

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS  
CÂMPUS CENTRAL SEDE ANÁPOLIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS  
MOLECULARES

ÍTALO NUTA RIBEIRO

**PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES E NÃO  
LINEARES DE UM DERIVADO DE BASE DE SCHIFF VIA DFT**

ANÁPOLIS  
2020

ÍTALO NUTA RIBEIRO

**PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS  
LINEARES E NÃO LINEARES DE UM  
DERIVADO DE BASE DE SCHIFF VIA DFT**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Clodoaldo Valverde

Anápolis-GO  
2020

## TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL (BDTD)

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Estadual de Goiás a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UEG), regulamentada pela Resolução, **CsA n.1087/2019** sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

### Dados do autor (a)

Nome Completo: Ítalo Nuta Ribeiro

E-mail: italonuta@gmail.com

### Dados do trabalho

Título: Predição das Propriedades Ópticas Lineares e Não Lineares de Um Derivado de Base de Schiff Via DFT

Data da Defesa 01/06/2020

### Tipo

( ) Tese ( X ) Dissertação

Programa de Mestrado em Ciências Moleculares

Concorda com a liberação documento

[ X ] SIM

[ ] NÃO **Casos de impedimento:** Período de embargo por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo necessita de justificativa junto à coordenação do curso.

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

Anápolis, 08/10/2022  
Local Data



Assinatura do autor (a)

CLODOALDO  
VALVERDE:83172793168

Assinado de forma digital por  
CLODOALDO  
VALVERDE:83172793168  
Dados: 2022.03.29 21:06:47 -03'00'

Assinatura do orientador (a)

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

RR484p Ribeiro, Ítalo Nuta  
PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES E NÃO LINEARES  
DE UM DERIVADO DE BASE DE SCHIFF VIA DFT / Ítalo Nuta Ribeiro;  
orientador Clodoaldo Valverde. -- Anápolis - GO, 2020.  
158 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação Mestrado Acadêmico em  
Ciências Moleculares) -- Câmpus Central - Sede: Anápolis - CET,  
Universidade Estadual de Goiás, 2020.

1. Óptica Não Linear. 2. Modelagem Molecular. 3. Propriedades Elétricas. I.  
Valverde, Clodoaldo, orient. II. Título.

**PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES E NÃO LINEARES DE  
UM DERIVADO DE BASE DE SCHIFF VIA DFT**

**ÍTALO NUTA RIBEIRO**

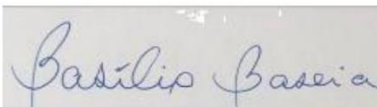
Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 01/06/2020 por:



---

Prof. Clodoaldo Valverde (Orientador/UEG)



---

Prof. Dr. Basílio Baseia (UFPB/UFG)



---

Profa. Dra. Anna Paula Bechepeche (PUCGO/UEG)

*“ Quero a certeza dos loucos que brilham.  
Pois se o louco persistir na sua loucura,  
acabará sábio.”*

*Raul Seixas*

## **AGRADECIMENTOS**

- A minha família por sempre me apoiar durante todos esses anos de estudos e pesquisas.
- A minha namorada Bárbara Lima Oliveira pelo amor, carinho e paciência e pelo incentivo e apoio para ingressar no programa de mestrado.
- Ao professor e hoje amigo Clodoaldo Valverde pela dedicação, orientação e cobrança que me ajudaram em meu crescimento.
- Ao grupo de pesquisa LAMMAS, ao qual faço parte e aprendi grande partes dos conceitos desta pesquisa.
- Ao meu amigo João Soares, que conheço desde o início da graduação e desde então, sempre compreendeu e ajudou com os meus estudos.
- A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás que contribuíram efetivamente com a minha formação acadêmica.
- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

## RESUMO

A busca por materiais orgânicos com altas não linearidades tem aumentado nos últimos anos para aplicações tecnológicas, tal como a fotônica e comunicações ópticas ultrarrápidas. Neste trabalho, o cálculo da teoria do funcional de densidade (DFT) combinado com um modelo de polarização contínua (PCM) foi usado para estudar os efeitos do meio solvente sobre os comportamentos elétricos e geométricos do derivado de base de Schiff, (E)-4-[(4-(piridin-2-ilmetilideno) amino) fenil] amino -metil] fenol (EPAF). Os parâmetros ópticos lineares e não-lineares, como o momento de dipolo, polarizabilidade linear, primeira e segunda hiperpolarizabilidades foram calculados no nível DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d), para a molécula EPAF em vários meios solventes. O comportamento dinâmico da primeira hiperpolarizabilidade do espalhamento de hiper-Rayleigh (HRS) foi estudado em função da frequência do campo elétrico. Os resultados apresentados para a primeira hiperpolarização do HRS sugerem que o cristal estudado apresenta boas propriedades ópticas não lineares. Além disso, a energia do gap foi calculada a partir da diferença de energia do HOMO-LUMO em vários meios solventes. As interações intermoleculares de cristal EPAF foram estudadas pela análise de superfície de Hirshfeld. A susceptibilidade elétrica de terceira ordem  $\chi^{(3)}$  do cristal EPAF também foi calculada, indicando que o cristal EPAF é um candidato promissor para aplicações NLO em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos.

**Palavras-chaves:** Base de Schiff, susceptibilidade, polarizabilidade, hiperpolarizabilidade, DFT.

## Abstract

The search for organic materials with high non-linearities has increased in recent years for technological applications, such as photonics and ultra-fast optical communications. In this work the density functional theory (DFT) calculation combined with a polarizable continuum model (PCM) were used to study the solvent media effects on the electrical and geometrical behaviors of the Schiff-base derivative, (E)-4-[(4-[(piridin-2-ilmetilideno)amino]fenil)amino)-metil]fenol (EPAF). The linear and nonlinear optics parameters, as the dipole moment, linear polarizability, first and second hyperpolarizabilities were calculated at DFT/B3LYP/6-311+G(d) level, for the EPAF molecule in several solvent media. The dynamic behavior of the Hyper-Rayleigh Scattering (HRS) first hyperpolarizability was studied as function of the electric field frequency. The results presented for HRS first hyperpolarizability suggest that the studied crystal has good nonlinear optical properties. In addition, the gap energy was calculated from the HOMO-LUMO energies difference in several solvent media. The EPAF crystal intermolecular interactions were studied by the Hirshfeld surface analysis. The third-order electric susceptibility  $\chi^{(3)}$  of the crystal EPAF was also calculated, indicating the EPAF crystal as a promising candidate for NLO applications in photonic and optoelectronic devices.

**Keywords:** Schiff Base, susceptibility, polarizability, hyperpolarizability, DFT.

## Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemática do modelo de cavidade do método PCM. ...	32
Figura 2. Representação do modelo de cavidade esférica de Onsager. ....	33
Figura 3. Esquema do espalhamento da luz $2\omega$ da radiação incidente. ....	40
Figura 4. Estrutura do cristal EPAF obtida por Faizi e colaboradores. ....	47
Figura 5. Cella unitária do Cristal EPAF contendo as quatro unidades assimétricas. .....	47
Figura 6. Sobreposição entre a estrutura molecular determinada por raios X (em vermelho) e em clorofórmio (em azul). O anel (a) foi utilizado como ancoragem.	50
Figura 7. Distribuição das cargas ChelpG da estrutura EPAF.....	53
Figura 8. HOMO e LUMO em fase gás e meio solvente n-metilformamida-mistura. .....	55
Figura 9. Energia de GAP em função da constante dielétrica. ....	56
Figura 10. Resultados estáticos da DFT para o parâmetro elétrico EPAF em função do valor $\epsilon$ . ....	58
Figura 11. Resultados dinâmicos da primeira Hiperpolarizabilidade HRS em função da frequência $\omega$ . ....	60
Figura 12. Caso estático e dinâmico (1064nm) da primeira hiperpolarizabilidade em função da constante dielétrica $\epsilon$ . ....	61
Figura 13. Superfície $d_{\text{norm}}$ mostrando as interações $O1 - H1 \cdots N3$ e $C14 -$ $H14 \cdots C1$ (a); $N1 - H1A \cdots O1$ , $O1 - H1 \cdots N3$ e $C14 - H14 \cdots C1$ (b) e $C17 -$ $H17 \cdots C8$ (c).....	62

Figura 14. Superfície $d_{\text{norm}}$ mostrando as interações; (a) $C17 - H17 \cdots C8$ ; (b) $N1 - H1A \cdots O1$ ; (c) $C7 - H7A \cdots C9$ e $C7 - H7A \cdots C10$ .....	63
Figura 15. Superfície índice de forma do cristal EPAF onde destacou-se a interação $\pi \cdots \pi$ . .....	64
Figura 16. Impressão digital mostrando as interações 2D do cristal EPAF. ....	65
Figura 17. Esquema do volume representando a molécula destacada.....	66
Figura 18. Evolução dos valores do momento de dipolo do cristal EPAF com os respectivos números de iteração.....	66

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Parâmetro de polaridade em meio solvente e constante dielétrica estática. .....	29
Tabela 2. Coeficientes $\delta n$ da primeira hiperpolarizabilidade HRS. ....	43
Tabela 3. Resultados do RMSD entre as estruturas otimizadas e uma molécula EPAF. .....	51
Tabela 4. Ângulos de uma molécula da estrutura cristalina e calculadas via DFT / B3LYP / 6-311 + G (d). ....	52
Tabela 5. Resultados para o caso estático do composto EPAF utilizando DFT. ....	57
Tabela 6. Resultados da primeira hiperpolarizabilidade $\beta HRS$ para o caso estático. .....	59
Tabela 7. Os valores da polarizabilidade linear (em $10^{-24} \text{esu}$ ) e da segunda hiperpolarizabilidade em (em $10^{-36} \text{esu}$ ) foram calculados via CAM-B3LYP/6- 311++G(d,p) para o cristal EPAF envolvido ( $\lambda = 532 \text{nm}$ ). ....	67
Tabela 8. Resultados de DFT / CAM-B3LYP/6-311++G(d, p) do índice de refração linear e da suscetibilidade não linear de terceira ordem ( $10^{-22} \text{m}^2 \text{V}^{-2}$ ) para o caso dinâmico ( $\lambda = 532 \text{nm}$ ) do cristal EPAF. ....	67

## Lista de Abreviações e Siglas

EPAF – (E)-4-[(4-[(piridina-2-ilmetilideno)amino]fenil)amino]-metil]fenol

ONL – Ópticas não lineares

DFT – Teoria do Funcional da Densidade

HRS – Espalhamento de Hiper-Rayleigh

PCM – *Polarizable Continuum Model*

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

EM – Espectroscopia de Massas

IV – Infravermelho

SM - Supermolecular

## Sumário

<b>INTRODUÇÃO</b> -----	<b>16</b>
<b>Capitulo 1. Fundamentação Teórica</b> -----	<b>20</b>
<b>1.1. Teoria do Funcional da Densidade</b> -----	<b>20</b>
<b>1.1.1. Funcional B3LYP</b> -----	<b>22</b>
<b>1.1.2. Funcional CAM-B3LYP</b> -----	<b>24</b>
<b>1.1.3. Funções de Base</b> -----	<b>24</b>
<b>1.2. Solventes</b> -----	<b>26</b>
<b>1.3. Método do Contínuo Polarizável</b> -----	<b>30</b>
<b>1.4. Óptica Não Linear</b> -----	<b>34</b>
<b>1.4.1. Espalhamento Hiper-Rayleigh</b> -----	<b>39</b>
<b>1.4.2. Propriedades Ópticas Não Lineares Macroscópicas</b> -----	<b>43</b>
<b>1.5. Superfície de Hirshfeld</b> -----	<b>45</b>
<b>1.6. Composto EPAF</b> -----	<b>45</b>
<b>1.7. Metodologia do Trabalho</b> -----	<b>48</b>
<b>Capitulo 2. Resultados Utilizando Meio Solvente</b> -----	<b>50</b>
<b>2.1. Análise Estrutural</b> -----	<b>50</b>
<b>2.2. HOMO e LUMO</b> -----	<b>54</b>
<b>2.3. Propriedade Ópticas Não Lineares</b> -----	<b>56</b>
<b>Capitulo 3. Resultados na Cristal</b> -----	<b>62</b>
<b>3.1. Superfície de Hirshfeld</b> -----	<b>62</b>

<b>3.2. Propriedades Ópticas Não Lineares</b> -----	<b>65</b>
<b>CONCLUSÃO</b> -----	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> -----	<b>72</b>
<b>ANEXO 1</b> -----	<b>90</b>
<b>ANEXO 2</b> -----	<b>122</b>
<b>ANEXO 3</b> -----	<b>124</b>
<b>ANEXO 4</b> -----	<b>125</b>
<b>ANEXO 5.</b> -----	<b>127</b>

## Introdução

Com o passar dos anos a ciência e tecnologia foram evoluindo e a partir disso fontes de luz intensas, monocromáticas e com frequência mais elevada foram descobertas e receberam o nome de LASER (do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) (BRABEC; KRAUSZ, 2000). Os lasers possuem a capacidade de gerar campos eletromagnéticos com uma amplitude análoga à amplitude do campo elétrico entre o elétron e o núcleo de um átomo (BOYD, 2008). Em casos onde a radiação de alta intensidade interage com um meio material a resposta eletrônica do meio poderá ter um comportamento não previsto linearmente gerando, por exemplo, fenômenos de geração de segundo harmônico ou absorção de dois-fótons, entre outros (WEN et al., 2020). São esses tipos de fenômenos que denominamos efeitos ópticos não lineares.

A óptica não linear analisa as alterações nas propriedades ópticas de um determinado material após receber a incidência de radiação de alta intensidade sendo essas propriedades o índice de refração e o coeficiente de absorção por exemplo (BLOEMBERGEN, 1982; BOYD, 2008). Recentemente a óptica não linear está cada vez mais presente no campo do avanço tecnológico com um número que se torna cada vez mais elevado em aplicações em telecomunicações e dispositivos fotônicos (FONSECA et al., 2018; LIU et al., 2019). Quando um meio material é envolto de um campo elétrico de grande intensidade significa que o meio adquire uma resposta não linear, ou seja, a polarização induzida no meio material não é proporcional a amplitude do campo elétrico aplicado alterando assim o campo óptico emergente do material. Mas quando a radiação incidente é de baixa intensidade os elétrons que compõem o meio material são fracamente perturbados devido ao aparecimento de uma força elétrica (interação elétron núcleo) neste meio o que acarretará em

polarização linear que será proporcional ao campo elétrico aplicado (BRUS, 1991; FOSTER et al., 2008).

Um das primeiras evidências sobre óptica não linear registrada foi o efeito Kerr, um experimento realizado pelo físico escocês John Kerr no ano de 1875 onde ele observou que o índice de refração de um meio material sofre mudanças quando submetido a um campo elétrico de intensidade alta (STOLEN; ASHKIN, 1973; HO; ALFANO, 1979). Um outro experimento semelhante realizado na mesma época foi efeito Pockels ou eletro-óptico, em que o físico alemão Friedrich Pockels identificou que a mudança do índice de refração do meio material é proporcional ao campo elétrico aplicado (CHMIELAK et al., 2011). Mesmo após as descobertas de Kerr e Pockles, as pesquisas acerca da óptica não linear não obtiveram destaques devido à falta de tecnologia da época para que fossem criados dispositivos de alta intensidade luminosa. Mas essa situação mudou após a criação do laser em 1960. Quando a radiação intensa do laser interage com um material, este fornece respostas elétricas de características não lineares como, por exemplo, o fenômeno da geração do segundo harmônico (SHG), também conhecida como duplicação de frequência; em que dois fótons de mesma frequência  $\omega$  ao incidirem em um meio material são combinados para gerar um fóton com o dobro da frequência,  $2\omega$  (ZYSS; NICOUD; COQUILLAY, 1984; BUTCHER; COTTER, 1990).

A busca por materiais com elevadas propriedades ópticas não lineares (ONL) teve um crescimento acentuado recentemente devido ao avanço tecnológico aplicável da óptica não linear em diversas áreas como na fotônica (LU et al., 2017), em que se utiliza a luz para armazenar, transmitir, adquirir e processar informações, diferentemente da eletrônica que utiliza elétrons para essas ocasiões, ao invés de luz ou mesmo radiação eletromagnética fora do domínio óptico. Podemos citar também a espectroscopia como outra importante aplicação da óptica não linear (LUO et al.,

2018), onde é estudada a interação da radiação eletromagnética com a matéria, dispositivos moduladores eletro-ópticos que são utilizados para provocar interferência entre duas ondas, podendo gerar momentos de interferência construtiva ou destrutiva (SHI et al., 2017), comunicações ópticas ultrarrápidas que são sistemas de transmissão por fibras ópticas (LU et al., 2017), chaves ópticas que consiste em uma tecnologia capaz de atuar em um sinal de controle que atue em um circuito sem a existência de contato elétrico (NAKANO, 2016). No presente trabalho a primeira e segunda hiperpolarizabilidade foram investigadas. Materiais que resultam altos valores de primeira hiperpolarizabilidade apresentam aplicações em chaves ópticas, moduladores eletro-ópticos além da geração de segundo harmônico (SEIN; WEI; JANSEN, 2000a, 2000b; COSTA; PAVAO; MACHADO, 2013).

Nos últimos anos, pesquisas utilizando compostos orgânicos com o objetivo de possível aplicação em óptica não linear foram realizadas (DONG; ZHANG, 2016; LACROIX; MALFANT; LEPETIT, 2016; MINIEWICZ et al., 2019). Compostos orgânicos atraem o interesse devido a sua facilidade de manipulação e sintetização, podendo assim, ter maior controle das propriedades ONL (GORMAN; MARDER, 1993; VAZ et al., 2016; RAWN; OUELLETTE, 2018). Nestes compostos químicos podem ocorrer a conjugação  $\pi$ , onde ocorre a alternância de ligações simples e duplas nos átomos, gerando uma região de deslocalização da estrutura eletrônica, ou seja, um elétron pode estar livre no composto fazendo com que as nuvens eletrônicas desse composto sejam bastante deformadas se sobre elas é aplicado campo elétrico de alta intensidade (MANIVANNAN; TIWARI; DHANUSKODI, 2004; PAGNI, 2006). Esse fenômeno resulta em altas não linearidades, fazendo-se com que os materiais orgânicos sejam promissores em aplicações ONL.

Neste cenário, uma estrutura orgânica pertencente ao grupo das iminas (também conhecido como bases de Schiff) foram estudadas com o intuito de verificar

quanto o meio solvente afeta esta estrutura a nível microscópico. Dito isso, foram realizados cálculos para a estrutura pertencente a base de Schiff em fase gás e 19 meios solventes, sendo estes o argônio, heptano, tolueno, clorofórmio, clorobenzeno, tetrahidrofurano, diclorometano, dicloroetano, 2-metil-2-propanol, 1-butanol, acetona, etanol, metanol, acetonitrila, dmsol, ácido fórmico, água, formamida e n-metilformamida-mistura. Também foram realizados cálculos para propriedades elétricas macroscópicas com o objetivo de verificar se esta estrutura possui resultados melhores comparados a alguns resultados experimentais. A base de Schiff estudada neste trabalho foi a (E)-4-[(4-[(piridina-2-ilmetilideno)amino]fenil)amino)-metil]fenol nomeada de EPAF com fórmula molecular  $C_{19}H_{17}N_3O$ . Para todos os cálculos foi utilizada a teoria do funcional da densidade (DFT) combinada a funcional e funções de base para cada ocasião. A nível microscópico, utilizou-se o nível B3LYP/6-311+G(d) para o cálculo das propriedades geométricas e CAM-B3LYP/6-311+G(d) para as propriedades elétricas enquanto para o nível macroscópico utilizou-se o nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p).

Este trabalho está organizado da seguinte forma: No capítulo 1 serão descritos todos os referenciais teóricos utilizados para desenvolver a pesquisa, além do material e do método utilizado. No capítulo 2, apresentamos os resultados e discussão de todos os cálculos do composto EPAF envolvendo meio solvente. E por último, no capítulo 3, serão mostradas todas as análises do composto EPAF considerando sua estrutura cristalina.

## Capítulo 1. Fundamentação Teórica

O primeiro efeito óptico não linear observado foi o efeito Kerr eletro-óptico, em 1875, mas devido falta de dispositivos de alta intensidade luminosa, os estudos sobre esse efeito ficaram sem resultados significantes durante os anos subsequentes, devido à falta de tecnologia da época. As pesquisas sobre os fenômenos ópticos não lineares ficaram mais intensas apenas na década de 1960 quando entrou em operação o primeiro laser (MISOGUTI; AGNOL; ZILIO, 1999).

Nas últimas décadas, estudos experimentais e teóricos têm sido amplamente direcionados com a finalidade de se obter novas moléculas e cristais que possuem propriedades ópticas não lineares para aplicações em novas tecnologias ópticas como a fotônica (ALMEIDA et al., 2017; KWONG et al., 2017; FONSECA et al., 2018). Os programas computacionais, especialmente os que utilizam a DFT, têm sido empregados, com a finalidade de calcular propriedades ópticas (lineares e não lineares) como polarizabilidades e hiperpolarizabilidades de moléculas no estado sólido e gasoso (GEORG; COUTINHO; CANUTO, 2006).

### 1.1. Teoria do Funcional da Densidade

Nas últimas décadas, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) se apresentou como um ótimo mecanismo para a simulação de sistemas moleculares (XU; ZHU; XIAO, 2007; MOELLMANN; GRIMME, 2014). A DFT tem como princípio a definição da energia do sistema eletrônico em termos de sua densidade eletrônica (GRIMME et al., 2010). Em 1964, Hohenberg e Kohn mostraram um tratamento da mecânica quântica utilizando um formalismo dessa densidade eletrônica, mas a determinação dessa densidade eletrônica para sistemas com  $N$  elétrons era complexo e gerava incertezas quanto a aplicabilidade desses teoremas. Foi então em 1965 que Kohn e Lu Sham solucionaram as incertezas que surgiram sobre densidade eletrônica

(HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965; LAURENT; JACQUEMIN, 2013).

A DFT se sobressai bastante devido a sua metodologia ser aplicada a moléculas complexas fornecendo dados com boa precisão e baixo custo computacional se comparados a outros métodos como o de Born-Oppenheimer, teoria de perturbação e Hartree-Fock. A DFT mostra-se de uma grande simplicidade e possui uma notável precisão em simulações de sistemas moleculares. Com a evolução dos computadores as resoluções das equações que compõe o método DFT vem se tornando menos difíceis incentivando o meio científico para o uso dessa metodologia como ferramenta para soluções de problemas químicos e físicos (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

Um dos grandes diferenciais do método DFT está no modo em que os elétrons são tratados. Baseando-se em um formalismo de função de onda para analisar um sistema com  $N$  elétrons, a função de onda de cada elétron teria quatro coordenadas considerando sua rotação, ou seja, um total de  $4n$  coordenadas, enquanto na DFT utiliza-se uma abordagem de densidade eletrônica que depende apenas de três coordenadas não importando quantos elétrons interagem com o sistema (ALCÁCER, 2007). A DFT considera que a energia de um sistema com  $N$  elétrons pode ser demonstrada em termos da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  desse sistema e sendo considerado ainda um funcional de densidade onde o seu mínimo fornece a energia do estado fundamental do sistema estudado (DIGNE et al., 2002; ALCÁCER, 2007).

Em cálculos de energia da estrutura eletrônica de uma determinada molécula o objetivo central é a determinação da energia exata dos elétrons e dos núcleos no estado fundamental. A maior dificuldade na determinação dessa energia encontra-se nas interações elétron-elétron devida à repulsão que ocorre com eles. Com isso, nas equações que compõem a DFT aparece o termo de troca e correlação, que é um

funcional de densidade que considera todas as interações elétron-elétron (ATKINS; FRIEDMAN, 2005). Este termo de troca e correlação contém informações desconhecidas e não existem expressões analíticas o que tornaria este termo problemático exceto para os limites de alta e baixa densidade e, logo, o termo de troca de correlação seria uma desvantagem do método DFT pela sua natureza de aproximação (PARR; YANG, 1995).

Devido a esta desvantagem da DFT, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas ao longo do tempo na busca de funcionais com maior precisão (HAMMER; HANSEN; NØRSKOV, 1999; VAN CAILLIE; AMOS, 2000; KÖRZDÖRFER; BRÉDAS, 2014). Alguns desses funcionais elaborados, por exemplo, é o LDA (*Local Density Approximation*) que leva em consideração um ponto específico da molécula conhecido como densidade local. Outro funcional desenvolvido é a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA – *Generalized-Gradient Approximation*) no qual é utilizado o gradiente da densidade  $\nabla\rho(\vec{r})$  em cada ponto do sistema estudado (PARR; YANG, 1995), dentre outros funcionais como PW91, LYP (Lee-Yang-Parr) e P86 (Perdew86) (PERDEW, 1986; LEE; YANG; PARR, 1988). Efetivamente, os funcionais são aproximações e um dos mais utilizados e citados atualmente em conjunto com a DFT é o funcional B3LYP (MUSSO; UGLIENGO; SODUPE, 2011; HUANG; LEE, 2012; KUMAR et al., 2012; PEREIRA et al., 2017; SHEKHARA et al., 2017; HAYAT et al., 2019; PETRUSHENKO; PETRUSHENKO, 2019), o qual, é um funcional híbrido que contém em sua formulação funcionais GGAs de troca e correlação e ainda inclui uma contribuição derivada do uso do método de Hartree-Fock.

### **1.1.1. Funcional B3LYP**

Ao longo dos anos foram formulados os funcionais híbridos, que seriam a combinação entre os funcionais de troca e correlação, principalmente, funcionais que

fazem uso do termo de troca do método de Hartree-Fock e de funcionais de troca e correlação dos GGAs. Dentro os funcionais híbridos, um dos mais populares é o funcional B3LYP que foi desenvolvido por Becke incluindo o termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr além da inclusão de três parâmetros empíricos para ajustar a combinação do conjunto DFT/Hartree-Fock. Neste funcional B3LYP, o “B” representa Becke, 3 representa os parâmetros e o “LYP” o funcional de Lee-Yang-Parr (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980; BECKE, 1992; DICKSON; BECKE, 1993).

O funcional B3LYP consegue com eficiência obter elevados resultados para a energia de interação entre os elétrons, sendo essa a principal vantagem deste funcional. Isso se deve a esse funcional fazer uma mescla do termo de troca de Hartree-Fock com o termo de troca e correlação dos GGAs e ainda utilizar parâmetros empíricos que ajustam para uma melhor eficiência dos cálculos. Este funcional é bastante utilizado para cálculos de otimização de geometria molecular, onde se busca uma geração de uma estrutura tridimensional que tenha um mínimo de energia (KANG et al., 2011). O Funcional B3LYP também pode ser usado para cálculo de propriedades termodinâmicas como a entalpia  $H$ , a entropia  $S$  e a energia interna  $U$ , também pode ser usada em cálculos de parâmetros elétricos como orbitais de fronteira *HOMO-LUMO* e potencial eletrostático (BOUACIDA; BOUCHENE; BERRAH, 2019; KULINICH et al., 2019; OUESLATI et al., 2019).

Uma desvantagem deste funcional B3LYP seria a este não ser preciso para calcular longas distâncias entre átomos, ou seja, moléculas grandes, e discordância para modelar alguns processos que envolvem transferência de carga e polarizabilidade em longas cadeias. Esta desvantagem acontece devido aos termos dos funcionais de troca decrescerem rapidamente para as grandes distâncias intermoleculares (TOZER et al., 1999). Outro fator que aumenta essa não precisão

decorre da inclusão de apenas 20% do termo de troca de Hartree-Fock (YANAI; TEW; HANDY, 2004). Para solucionar este problema foi desenvolvido o funcional CAM-B3LYP.

### 1.1.2. Funcional CAM-B3LYP

Com o intuito de corrigir o problema da precisão que tem um decaimento muito rápido para grandes distâncias do funcional híbrido *B3LYP* foi proposto a utilização do método de Coulomb atenuado, denominado CAM (em inglês: *Coulomb-attenuating method*) que torna o funcional mais preciso em alguns cálculos como na polarizabilidade de cadeias longas. Com a adição deste método, o funcional adquiriu o nome de *CAM-B3LYP* que realiza uma mescla das qualidades híbridas de *B3LYP* e a correção de longo alcance definida por Tawada e colaboradores, ou seja, é uma extensão do funcional *B3LYP* (TAWADA et al., 2004; YANAI; TEW; HANDY, 2004). No funcional *CAM-B3LYP* a proporção de trocas entre Hartree-Fock e os funcionais de troca e correlação GGAs variam entre 19% para pequenas distâncias e 65% para longas distâncias (KOMJÁTI et al., 2016). É justamente esse aumento na quantidade de troca de Hartree-Fock que corrige a ineficácia dos cálculos para grandes distâncias do funcional *B3LYP* (SANTRA; MICHAELIDES; SCHEFFLER, 2007). A escolha dos funcionais utilizados ocorreu de acordo com as funções de base utilizadas em conjunto com esses funcionais.

### 1.1.3. Funções de Base

Roothan propôs, em 1951, representar os orbitais atômicos como uma combinação linear de um conjunto de funções conhecidas, ao qual foi nomeada funções de base (ATKINS; PAULA, 2006). Essas funções são bastante utilizadas nos métodos *ab initio* além de serem de grande importância para o detalhamento completo dos orbitais de Kohn-Sham e são utilizadas para a expansão de uma função desconhecida como um orbital atômico, por exemplo (JENSEN, 2007). A qualidade

da função de base está diretamente ligada ao custo computacional que terá, quanto maior for a base maior será o custo computacional e, logo, o cálculo demandará mais tempo. Em cálculos de estrutura eletrônica as funções de base mais utilizadas são as funções do tipo Gaussiana (GTF) e funções do tipo Slater (STF) (SLATER, 1930; BOYS, 1950). Para realizar uma aproximação simples é utilizada uma função de base mínima em que apenas uma única função descreve os orbitais ocupados e essa função é chamada de *single-zeta*. A função de base *single-zeta* possui a desvantagem de que seus resultados não são coerentes com os experimentais, ou seja, são resultados de pouca importância e esse caso pode ser melhorado utilizando duas funções para descrever cada orbital atômico. Estas duas funções utilizadas são denominadas *double-zeta* e existem casos que se utilizam três funções de base para cada orbital atômico associado, conhecidas como funções *triple-zeta* (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2009).

Outro ponto de grande importância é quando em interações moleculares os orbitais atômicos que participam da ligação química sofrem interferências causadas pelos átomos mais próximos. Para correção deste fato, funções de polarização são adicionadas com o intuito de melhorar os resultados do sistema molecular estudado. As funções de polarização são representadas através de alguns caracteres como por exemplo a letra “*d*” ou um asterisco (\*) que indica a adição de funções de polarização de simetria para o orbital *d*. Quando é colocado as letras “*d,p*” ou dois asterisco (\*\*) significa que duas funções de polarização foram adicionadas (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2009).

Em alguns sistemas estão presentes densidades eletrônicas significativas a grandes distâncias e para melhorar a representação desses sistemas são utilizadas funções difusas indicadas pelo algarismo “+”. Estas funções difusas ajudam a

descrever uma região mais ampla do que o espaço dos orbitais ocupados (MCLEAN; CHANDLER, 1980; ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2009).

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados a nível DFT o funcional híbrido *B3LYP* para os cálculos das propriedades geométricas e o funcional híbrido *CAM-B3LYP* para os cálculos das propriedades ópticas não lineares e parâmetros elétricos utilizando, para ambos os funcionais, o conjunto de função de base *6-311+G(d)*, em que o termo “6-311” representa o número de funções Gaussianas. O número “6” indica seis funções Gaussianas que descrevem os orbitais das camadas mais internas, já o número “3” corresponde a uma combinação linear de três funções Gaussianas que descrevem os orbitais da camada de valência e os dois termos “1” indicam que duas funções Gaussianas descrevem a parte externa. O caractere “+” representam a adição de funções difusas para todos os átomos do sistema e a letra “d” significa a introdução de funções de polarização para o orbital do tipo “d” (FRISCH et al., 2009). Todas essas funções presentes na base ajudam a caracterizar as moléculas quanto à distorção de suas nuvens eletrônicas.

## 1.2. Solventes

Solventes são componentes químicos com capacidade de dispersar outras substâncias (soluto) em seu meio de maneira que o produto seja homogêneo. Eles podem se apresentar no estado sólido líquido ou gasoso. Geralmente o solvente é a substância com maior quantidade de volume nas soluções. De todas os componentes químicos conhecidos, a água foi a primeira a ser considerada como solvente (REICHARDT, 2003).

A realização de uma mistura de água e sal de cozinha (cloreto de sódio) seria um exemplo bem simples de solução. Ao adicionar um pouco de cloreto de sódio em um recipiente contendo água percebe-se que, em um tempo relativamente curto ele é diluído na água, ou seja, nesse caso a água é considerada o solvente e o cloreto de

sódio o soluto. Os solventes orgânicos fazem parte de uma classe de compostos que possuem fácil evaporação cuja função, dentre outras, seria a de solubilizar, tratar e viabilizar uma reação química. Os meios solventes podem ser classificados em polares (próticos ou apróticos) e não polar (apolar) (REICHARDT, 2003; KUBELKA; HUANG; KEIDERLING, 2005).

O tipo de ligação existente entre os átomos de um composto está diretamente ligado a polaridade deste composto, ou seja, quanto maior a capacidade da ligação de atrair cargas elétricas em uma dada direção, maior será a polaridade do composto. Em determinadas regiões da molécula ocorre um acúmulo de cargas o que favorece a formação de polos. Sendo assim, as moléculas componentes dos solventes polares possuem regiões eletronicamente densas implicando em maiores momentos de dipolo e maiores constantes dielétricas. Quanto maior for a constante dielétrica do solvente maior será a capacidade de separação de cargas (polarização) e este fator pode ser intensificado de acordo com o momento de dipolo e a polarizabilidade da molécula (GRUNWALD; EFFIO, 1973; MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009).

Os solventes polares próticos ou apróticos são caracterizados pela presença, ou ausência, de átomos eletronegativos. Nos solventes polares próticos os átomos de hidrogênio estão ligados a elementos eletronegativos, como os átomos de oxigênio, nitrogênio, e flúor, podendo gerar ligações de hidrogênio. Já os solventes polares apróticos são caracterizados pela falta de átomos eletronegativos favorecendo somente as ligações entre átomos de carbono e hidrogênio (SOLOMONS; FRYHLE, 2001). Os solventes apolares possuem uma distribuição simétrica das cargas em suas moléculas, ou seja, anulando os vetores polares existentes nas moléculas do solvente.

A partir dos espectros UV/Vis, infravermelho, ESR e RMN, parâmetros empíricos do solvente têm sido propostos. Em 1951, Brooker sugeriu que as

mudanças espectrais de um soluto causadas pela mudança do solvente poderiam ser utilizadas como indicadores para caracterização (BROOKER; KEYES; HESELTINE, 1951). Mas somente anos mais tarde que realmente foi estabelecida uma escala com essa metodologia. Kosower, em 1958, foi quem estabeleceu esta escala tomando como referência o máximo de absorção na banda de transferência de carga, chamada escala Z (KOSOWER, 1958a, 1958b, 1958c). O parâmetro de polaridade da escala Z utiliza o iodeto de 1-etil-4-metoxcarbonilpiridínio como referência e tem definição em termos da energia de transição molar normalizada  $E_T^N$  dada por;

$$E_T^N = hcvN, \quad (1)$$

em que  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $\nu$  a frequência do fóton que produz excitação eletrônica e  $N$  o número de Avogadro. As limitações da escala Z devem-se a baixa solubilidade do composto de referência em solventes apolares e a união entre a banda de transferência de cargas e a banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  (CATALÁN et al., 1995).

Baseando-se no modelo de Kosower, a escala Z, Dimroth e Reichardt propuseram uma escala de polaridade baseado na absorção máxima da banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  para o corante betain (2) piridinium-N-fenóxido denominada escala  $E_T(30)$  de polaridade (REICHARDT, 2003). Esta escala mostra valores para as energias de transição molar deste corante em  $Kcal \cdot mol^{-1}$  em vários solventes Tabela 1. O corante utilizado por Dimroth e Reichardt é muito mais sensível a mudanças no meio além de estar a uma banda de comprimento de onda maiores ao composto utilizado por Kosower. A escala  $E_T(30)$  de polaridade entrega uma excelente caracterização para a polaridade do solvente devido ao grande deslocamento da banda de absorção do corante utilizado por Dimroth e Reichardt, no qual quanto maior o valor  $E_T^N$  maior

a polaridade da solução (REICHARDT; ASHARIN-;FARD; SCHÄFER, 1993; MASTERNAK et al., 2005). Além da energia de transição normalizada  $E_T^N$  do modelo de Dimroth e Reichadt também foi utilizado a constante dielétrica  $\epsilon$  do solvente para a descrição do solvente como polar ou apolar.

Tabela 1. Parâmetro de polaridade em meio solvente e constante dielétrica estática.

Meio Solvente	$E_T^N$	$\epsilon$	
Água	1,000	78,355	prótico
Formamida	0,775	108,940	prótico
Metanol	0,762	32,613	prótico
Ácido Fórmico	0,728	51,100	prótico
n-MetilFormamida-mistura	0,722	181,560	prótico
Etanol	0,654	24,852	prótico
1-Butanol	0,586	17,332	prótico
Acetonitrila	0,460	35,688	aprótico
DMSO	0,444	46,826	aprótico
2-Metil-2-Propanol	0,389	12,470	prótico
Acetona	0,355	20,493	aprótico
Dicloroetano	0,327	10,125	aprótico
Diclorometano	0,309	8,930	aprótico
Clorofórmio	0,259	4,711	apolar
Tetrahidrofurano	0,207	7,426	aprótico
Clorobenzeno	0,188	5,697	aprótico
Tolueno	0,099	2,374	apolar

Heptano	0,012	1,911	apolar
---------	-------	-------	--------

---

Assim, meios solventes com constante dielétrica ( $\epsilon$ ) menor que 5, serão considerados como apolares devido à falta ou baixa localidades de regiões eletricamente densas nas moléculas que constituem o meio solvente resultando em pequenos momentos de dipolo. No presente trabalho, para realizar as interações entre solvente e soluto utilizou-se o método do contínuo polarizável para simular o meio solvente.

### 1.3. Método do Contínuo Polarizável

Em processos químicos, moléculas de solvente podem estar diretamente, ou não, envolvidas nas reações. Mesmo que nem sempre participe da reação, essas moléculas de solvente podem afetar o comportamento das moléculas de soluto de forma geométrica, eletrostática e termodinâmica (ATKINS; PAULA, 2006). Para representar essas moléculas de solvente em simulações computacionais tem-se os métodos discretos onde o solvente é adicionado explicitamente e os métodos contínuos em que as moléculas de solvente são representadas por um meio contínuo dielétrico.

Em meios contínuos, o solvente é representado por um dielétrico com constante elétrica ( $\epsilon$ ) definida e não de maneira explícita. Os modelos contínuos são uma referência para descrever a influência do solvente sobre o soluto a nível quântico (REICHARDT, 2003; CRAMER, 2004; TOMASI; MENNUCCI; CAMMI, 2005a; MENNUCCI; CAMMI, 2007). Para um modelo de solvente ser considerado contínuo ele deve respeitar as seguintes características:

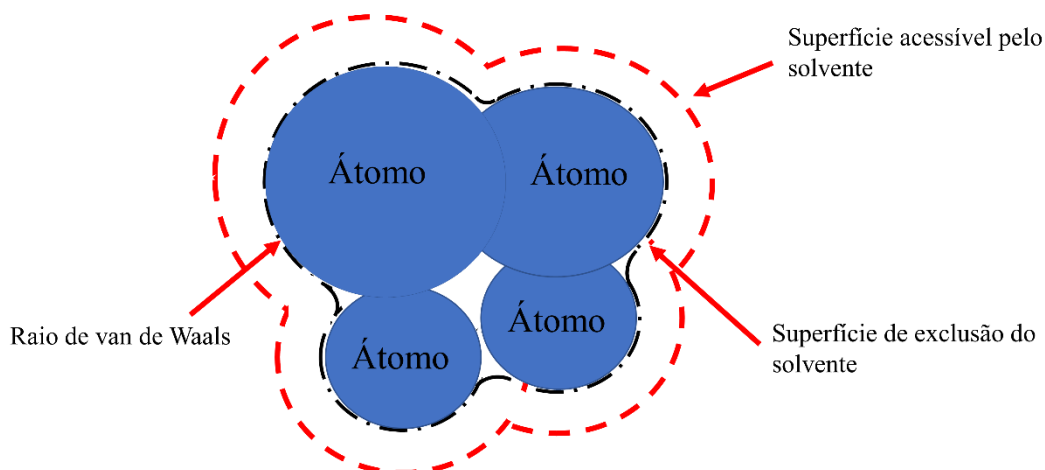
1. O soluto deverá ser descrito em nível quanto-mecânico;
2. Somente é considerado a interação eletrostática entre solvente e soluto e, se houver, outras formas de interação são descritas empiricamente;

3. Apenas uma molécula do soluto encontra-se dissolvida no solvente;
4. O solvente é isotrópico e está em equilíbrio térmico com o soluto;
5. Apenas o estado de menor energia do soluto é considerado;
6. Nenhum efeito dinâmico sobre a solução é considerado.

Para realizar uma solução utilizando modelos contínuos, é necessário abrir uma cavidade no interior do meio contínuo e incluir a molécula do soluto, um processo que gera um gasto de energia (TOMASI, 2004). Essa cavidade vazia representa o solvente e é o que diferencia os modelos contínuos disponíveis com suas formas e tamanhos, mas devem conter toda a distribuição de cargas do soluto.

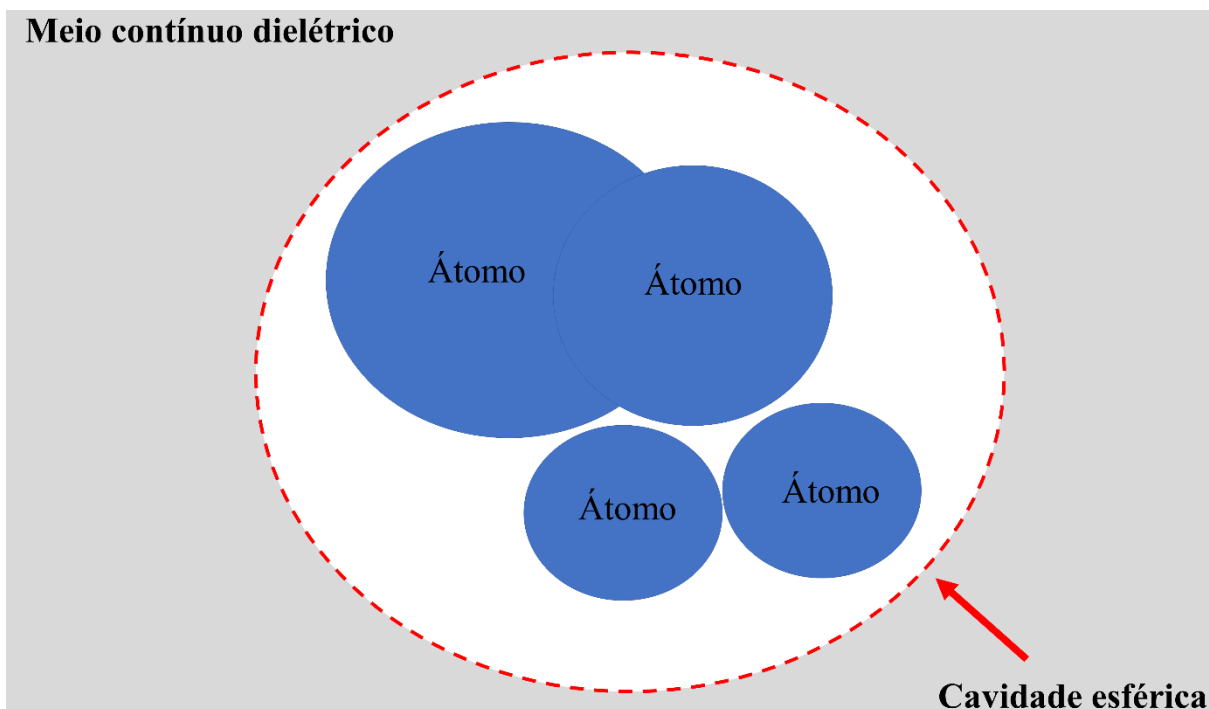
O Modelo Contínuo Polarizável (PCM) é um dos modelos mais difundidos dentre os contínuos possuindo uma cavidade mais realística, visto na Figura 1. Proposto originalmente por Miertus, Scrocco e Tomasi e aperfeiçoado posteriormente por Tomasi, Mennucci e colaboradores, o PCM simula o efeito do solvente de maneira implícita, em determinado soluto quantificando a interação solvente-soluto (MIERTUŠ; SCROCCO; TOMASI, 1981; TOMASI; MENNUCCI; CAMMI, 2005b). No PCM o solvente é representado como sendo um meio contínuo, macroscópico, isotrópico e homogêneo de constante dielétrica  $\epsilon$ . A cavidade no modelo PCM é formada de tal maneira que sob cada núcleo atômico da molécula do soluto é incluída uma esfera 1,2 vezes maior que o raio de van der Waals do determinado átomo.

Figura 1. Representação esquemática do modelo de cavidade do método PCM.



Quando uma molécula de soluto é introduzida na cavidade do meio contínuo dielétrico ocorre a formação de um campo elétrico ao redor da molécula de soluto, denominado campo de reação. Isto ocasionará uma nova distribuição de cargas no solvente e, portanto, irá alterar a polarização do soluto modificando o valor de seu momento de dipolo, logo, irá novamente alterar a distribuição de cargas do meio contínuo dielétrico (MENNUCCI; CAMMI, 2007). O modo como este campo de reação é tratado e a forma da cavidade são os motivos que tornam o modelo PCM mais realista que o modelo de Onsager. O campo de reação no PCM é tratado pelo método *IEF* (*Integral Equation Formalism*); já no modelo de Onsager (ONSAGER, 1936), este campo de reação é tratado pelo método *SCRF* (*Integral Equation Formalism*) e a cavidade é representada por apenas uma esfera que engloba toda a molécula do soluto como mostra a Figura 2 (FORESMAN; FRISH, 1996; DI REMIGIO et al., 2016).

Figura 2. Representação do modelo de cavidade esférica de Onsager.



As interações que acontecem entre o soluto e o solvente no modelo PCM são encontradas de maneira iterativa, ou seja, o processo irá se repetir até chegar a uma convergência na distribuição das cargas (BARONE; COSSI; TOMASI, 1998). Essas interações são de natureza eletrostáticas e tem solução via da equação de Poisson,

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{4\pi\rho(r)}{\epsilon}, \quad (2)$$

sendo  $\rho$  a distribuição de cargas,  $\phi$  o potencial eletrostático e  $\epsilon$  a constante dielétrica do solvente. Este cálculo de potencial eletrostático pela equação de Poisson deve atender as condições de contorno na superfície da cavidade.

Nos dias atuais o PCM é um método bastante utilizado para descrever as interações entre soluto e solvente por ter um baixo custo computacional por não envolver moléculas de solvente, somente o meio dielétrico interagindo com a molécula de soluto. Além dessa vantagem de baixo custo computacional, as interações entre soluto-solvente são tratadas quanticamente com o efeito do solvente

incluído na equação de Schrödinger através de um operador de perturbação a existência de uma perturbação que o solvente exerce no soluto a longas distâncias. Apesar disso, o método PCM não faz uso das moléculas reais do solvente, diferente dos modelos discretos, que aumenta o custo computacional, mas tem uma descrição mais realística.

#### **1.4. Óptica Não Linear**

Como mencionado anteriormente, em 1875 foi observado o primeiro fenômeno óptico não linear denominado efeito Kerr eletro-óptico onde nota-se uma mudança do índice de refração de um material devido a aplicação de um campo elétrico sobre ele (BREDAS, 1994; VALVERDE et al., 2018b). Nesse tipo de não linearidade, essa mudança no índice de refração é relacionada ao quadrado do campo elétrico aplicado no material, onde, para melhor observação do efeito Kerr eletro-óptico, o material deve ser centrossimétrico. Se o campo elétrico aplicado for de baixa intensidade apresentará respostas lineares e se este campo for de alta intensidade obtém-se respostas não lineares (RODRIGUES et al., 2017; KURUVILLA et al., 2018). Então a óptica não linear é o ramo da óptica que estuda as respostas não lineares proveniente da interação da luz com a matéria.

Por aproximadamente 100 anos os estudos sobre a óptica não linear ficaram sem grande relevância devido à falta de matéria prima capaz de emitir luz com alta intensidade. Mas em 1960 o físico Maiman construiu o primeiro laser (light amplification by the simulated emission of radiation) e dessa forma os estudos sobre a óptica não linear foram retomados devido ao fato de o laser possuir alta intensidade luminosa conseguindo assim mudar as propriedades ópticas não lineares dos materiais (ISHIKAWA et al., 2012; VIVAS et al., 2017). Os experimentos na era pós laser demonstraram que o índice de refração assim como a velocidade da luz em um meio óptico, dependem da intensidade da luz incidente nele. Notaram também que a

frequência da luz incidente é alterada quando ela atravessa um meio óptico não linear; a luz pode mudar do vermelho para o azul, por exemplo. A não linearidade não se encontra na própria luz, mas sim no meio em que a luz está propagando (SALEH; TEICH, 2019).

Ao observar a característica ondulatória da luz, nota-se que ela se comporta como uma onda eletromagnética. Quando essa radiação eletromagnética se propaga através de um meio material óptico, o vetor campo elétrico, variável no tempo e no espaço, interage com os elétrons constituintes do meio exercendo uma força nos mesmos que resultará em uma distorção na densidade eletrônica, gerando uma polarização que acarretará na origem de um campo elétrico no interior do material óptico (BOYD, 2008; BHAGAVANNARAYANA; RISCOB; SHAKIR, 2011). Ao incidir radiação em um material óptico onde a direção de polarização coincide com a direção do campo elétrico, ou seja, em meios isotrópicos, obtém-se então uma polarização que depende da intensidade do campo elétrico (BISHOP; DE KEE, 1996; ZHANG et al., 2016). Se o campo elétrico aplicado tiver pouca intensidade, resultará em uma polarização linear  $P_L$  no material, dado por,

$$P_L = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E, \quad (3)$$

em que  $\chi^{(1)}$  é a susceptibilidade de primeira ordem e  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo (MILLS, 1998). Quando o campo elétrico aplicado tiver alta intensidade, teremos respostas não lineares  $P_{NL}$  (MENDONÇA, CLEBER RENATO; MISOGUTI, LINO; DALL' AGNOL, F. F.; ZILIO, 1999; EL-GANAINY et al., 2007; BOYD, 2008) no material e a polarização será agora definida através de uma série de potências, dada por,

$$P_{NL} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots), \quad (4)$$

com  $\chi^{(2)}$  sendo a susceptibilidade de segunda ordem e  $\chi^{(3)}$  a susceptibilidade de terceira ordem. A polarização total  $P$  do sistema macroscópico é uma soma das respostas lineares e não lineares (BOYD, 2008); então tem-se que,

$$P = P_L + P_{NL}. \quad (5)$$

Quando é estudada a um nível microscópico, a não linearidade do material não é mais representada pela susceptibilidade de primeira  $\chi^{(1)}$ , segunda  $\chi^{(2)}$  e terceira ordem  $\chi^{(3)}$ , mas pela polarizabilidade linear  $\alpha$ , primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$  e pela segunda hiperpolarizabilidade  $\gamma$  (RODRIGUES et al., 2017), respectivamente, que podem ser estimadas através das relações:

$$\chi_{ij}^{(1)} = \frac{\alpha_{ij}}{\varepsilon_0 V}, \quad (6)$$

$$\chi_{ij}^{(2)} = \frac{\beta_{ijk}}{\varepsilon_0 V}, \quad (7)$$

$$\chi_{ij}^{(3)} = \frac{\gamma_{ijkl}}{\varepsilon_0 V}, \quad (8)$$

em que  $V$  está representando o volume ocupado pela cela unitária. Então pode-se reescrever a polarização não linear em uma nova série de potências, mas agora em uma região microscópica, dado por:

$$P_{NL} = \varepsilon_0(\alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots). \quad (9)$$

Estas propriedades  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são dependentes de um momento de dipolo  $\mu$ , mas este é independente da intensidade do campo elétrico (BOYD, 2007). O momento de dipolo total, a polarizabilidade linear média  $\langle \alpha \rangle$  do composto derivado de base de Schiff foi calculado utilizando a seguinte expressão,

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (11)$$

e

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (12)$$

em que  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  e  $\mu_z$  na equação 10 correspondem aos momentos de dipolo nas componentes x, y e z respectivamente. Os termos  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  e  $\alpha_{zz}$  presentes na equação 11 representam tensores que relacionam a componente do vetor campo elétrico nas direções x, y e z, com componentes do vetor polarização nas direções x, y e z respectivamente. Na equação 12, os coeficientes  $\beta_x$ ,  $\beta_y$  e  $\beta_z$  representam componentes microscópicos em x, y e z de primeira hiperpolarizabilidade e são definidos pela equação

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}), \quad (13)$$

e a segunda hiperpolarizabilidade média também foi calculada, através da equação;

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{15} \sum_{i,j=x,y,z} (\gamma_{iij} + \gamma_{ijj} + \gamma_{iji}). \quad (14)$$

Utilizando o método de matrizes é possível calcular os tensores de polarizabilidades e hiperpolarizabilidades  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ijk}$  e  $\gamma_{ijkl}$  das equações 6, 7 e 8 respectivamente. Para o tensor  $\alpha_{ij}$  é definida uma matriz 3 x 3, ou seja, possui 9 componentes, sendo essa matriz dada por,

$$\alpha_{ij} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} \quad (15)$$

e para o tensor  $\beta_{ijk}$  é ajustada uma matriz 3 x 3 x 3, significando que a primeira hiperpolarizabilidade é constituída de 27 termos, dados por,

$$\beta_{ijk} = \begin{vmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xxy} & \beta_{xyx} & \beta_{xyx} & \beta_{xyy} & \beta_{xyz} & \beta_{xzx} & \beta_{xzy} & \beta_{xzz} \\ \beta_{yxx} & \beta_{yxy} & \beta_{yyx} & \beta_{yyx} & \beta_{yyy} & \beta_{yyz} & \beta_{yzx} & \beta_{yzy} & \beta_{yzz} \\ \beta_{zxx} & \beta_{zxy} & \beta_{zxx} & \beta_{zyx} & \beta_{zyy} & \beta_{zyx} & \beta_{zxx} & \beta_{zzy} & \beta_{zzz} \end{vmatrix}. \quad (16)$$

Por fim, para o tensor  $\gamma_{ijkl}$  é definido uma matriz de ordem 3 x 3 x 3 x 3 resultando em 81 termos para a segunda hiperpolarizabilidade e o tamanho dessa matriz dificulta os estudos acerca desse parâmetro. Quando se trabalha com específica faixa de frequência é preciso desprezar algumas dispersões. Kleinman estabeleceu em 1962 que, para determinados processos ópticos, em que as frequências presentes estão distantes da frequência ressonante do material, a sua dispersão é desprezível. Com isso a energia é alterada pelos campos envolvidos e não são absorvidas pelo meio óptico, resultando em termos invariáveis por meio de uma permuta de índices dos componentes das hiperpolarizabilidades e das susceptibilidades ópticas não lineares (KLEINMAN, 1962; HWANG; WU; PARK, 2004). Esta simetria de Kleinman realiza uma redução considerável de termos do tensor  $\beta_{ijk}$  e do tensor  $\gamma_{ijkl}$ . Sendo assim, a primeira hiperpolarizabilidade é reduzida para 10 componentes devido aos seguintes termos invariáveis,

$$\beta_{xxy} = \beta_{xyx} = \beta_{yxx}, \quad (17)$$

$$\beta_{xxz} = \beta_{xzx} = \beta_{zxx}, \quad (18)$$

$$\beta_{xyy} = \beta_{yyx} = \beta_{yxy}, \quad (19)$$

$$\beta_{xzz} = \beta_{zxx} = \beta_{zzx}, \quad (20)$$

$$\beta_{zyy} = \beta_{yzy} = \beta_{yyz}, \quad (21)$$

$$\beta_{yzz} = \beta_{zyz} = \beta_{zzz}, \quad (22)$$

$$\beta_{xyz} = \beta_{xzy} = \beta_{yxz} = \beta_{yzx} = \beta_{zxy} = \beta_{zyx}. \quad (23)$$

As relações mostradas nas equações 17-23 descartam 17 componentes fazendo sobrar apenas os termos  $\beta_{xxx}$ ,  $\beta_{xxy}$ ,  $\beta_{xxz}$ ,  $\beta_{xyy}$ ,  $\beta_{xyz}$ ,  $\beta_{xzz}$ ,  $\beta_{yyy}$ ,  $\beta_{yyz}$ ,  $\beta_{yzz}$ ,  $\beta_{zzz}$ . Já a segunda hiperpolarizabilidade tem uma perda de 66 componentes ficando com apenas 15 termos em um processo análogo ao usado na primeira hiperpolarizabilidade (KLEINMAN, 1962; BOYD, 2008). Utilizando então a simetria de Kleinman para reduzir os termos da segunda hiperpolarizabilidade média (equação 14), resulta na nova equação,

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})]. \quad (24)$$

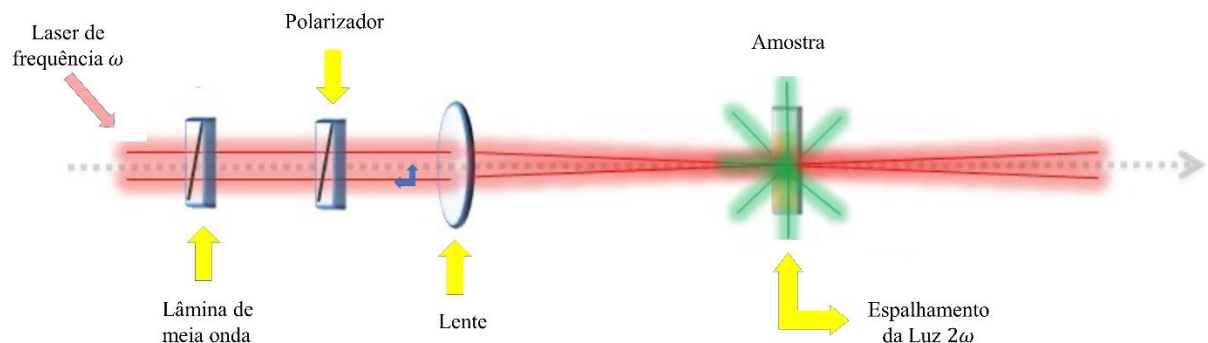
As hiperpolarizabilidades aqui apresentadas são as responsáveis pelas distorções que ocorrem nas nuvens eletrônicas e, além disso, também são responsáveis por controlar os processos ópticos não lineares com aplicações em computação óptica, absorção de dois fótons dentre outros já citados no trabalho (COSTA; PAVAO; MACHADO, 2013).

#### 1.4.1. Espalhamento Hiper-Rayleigh

Em 1991 Clays e Persoons propuseram uma técnica bastante eficaz para a determinação da primeira hiperpolarizabilidade experimentalmente em meios materiais denominada espalhamento Hiper-Rayleigh (HRS – do inglês *Hyper-Rayleigh Scattering*) (CLAYS; PERSOONS, 1992). A representação do fenômeno

do espalhamento hiper-Rayleigh pode ser visualizado na Figura 3. Esta é uma técnica que consiste em verificar se as respostas obtidas da interação após a incidência de um feixe de laser de frequência  $\omega$  em uma amostra imersa em solução, provoca um espalhamento da luz com o dobro da frequência ( $2\omega$ ) da radiação incidente, ou seja, é uma técnica para verificar geração do segundo harmônico (CASTET et al., 2013).

Figura 3. Esquema do espalhamento da luz  $2\omega$  da radiação incidente.



Adaptado de (ABEGÃO, 2017)

A técnica HRS foi desenvolvida com a intenção de determinar a primeira hiperpolarizabilidade em meios materiais não lineares diluídos em solvente, coletando através de um detector, a intensidade do segundo harmônico emitido em uma direção perpendicular à direção da radiação laser incidente, visto na Figura 3 (VERBIEST et al., 1994). Esta técnica foi desenvolvida como uma alternativa à técnica de *Geração de segundo harmônico induzido por campo elétrico* denominada EFISH (do inglês: *Electric Field Induced Second Harmonic*) onde se utiliza um campo elétrico estático com o objetivo de induzir uma polarização macroscópica em um meio isotrópico efetuando assim a geração do segundo harmônico. A vantagem do método de espalhamento Hiper-Rayleigh em relação a técnica EFISH seria a obtenção da primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$  não necessitando, primeiramente, obter o conhecimento do momento de dipolo  $\mu$  do composto estudado, da segunda

hiperpolarizabilidade  $\gamma$  e a não necessidade de estimar os campos locais, excluindo a aplicação de um elevado campo elétrico estático (BURLAND et al., 1991; BOSSHARD et al., 1992). Outra vantagem é que a técnica *EFISH* não pode ser realizada em espécies iônicas, devido as cargas migrarem no interior do campo elétrico diferentemente do espalhamento Hiper-Rayleigh que permite ser aplicado a compostos iônicos, assim como para sistemas polares e não polares (VALDÉS, 2007).

O método HRS consiste em calcular a primeira hiperpolarizabilidade a partir da determinação da intensidade do segundo harmônico. Devido à não determinação das moléculas que compõem o meio, o número de moléculas orientadas em um determinado sentido pode ser desigual ao número de moléculas orientadas em sentido oposto fazendo com que o meio espalhe a luz em todas as direções, ou seja, de forma anisotrópica. A intensidade da radiação do segundo harmônico espalhada  $I_{2\omega}$  em uma determinada direção é dada pela equação

$$I_{2\omega} = gN\beta^2 I_{\omega}^2 = g\left(\sum_{i=1}^M N_i \beta_i^2\right) I_{\omega}^2, \quad (25)$$

em que, dentro do termo  $g$  são incluídos os fatores geométricos e fatores de correção de campo local para as frequências  $\omega$  e  $2\omega$ ,  $I_{\omega}$  é a intensidade da luz incidente com frequência  $\omega$ ,  $N_i$  é o número de elementos espalhadores e  $\beta_i$  é o coeficiente não linear em um determinada direção. Para uma interação solvente-soluto a equação 25 pode ser reescrita e sua nova formulação é dada por;

$$I_{2\omega} = g(N_{soluto}\beta_{soluto}^2 + N_{solvente}\beta_{solvente}^2)I_{\omega}^2. \quad (26)$$

Lembrando que a intensidade da radiação espalhada  $I_{2\omega}$  é coletada perpendicularmente a radiação incidente  $I_{\omega}$ . Considerando  $B^2 = (N_{soluto}\beta_{soluto}^2 + N_{solvente}\beta_{solvente}^2)$  pode-se reescrever a equação 26, tornando-a em,

$$I_{2\omega} = gB^2I_{\omega}^2. \quad (27)$$

Os componentes  $\beta$  do termo  $B^2$  podem ser substituídas pelos termos macroscópicos  $\beta_{ZZZ}$  e  $\beta_{XZZ}$ , e a nova formulação de  $B^2$  é dada por,

$$B^2 = (N_{soluto}(\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle + \langle\beta_{XZZ}^2\rangle) + N_{solvente}(\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle + \langle\beta_{XZZ}^2\rangle)), \quad (28)$$

sendo  $\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle$  e  $\langle\beta_{XZZ}^2\rangle$ , presentes no primeiro termo da equação 28, as médias macroscópicas do tensor primeira hiperpolarizabilidade HRS ( $\beta_{HRS}$ ) do soluto em que os subscritos (X e Z) está se referindo ao estado de polarização da radiação de frequência  $2\omega$  (BERSOHN; PAO; FRISCH, 1966; SILVA et al., 2015).

Sendo assim, a primeira hiperpolarizabilidade  $\beta_{HRS}$  obtida da técnica do espalhamento de Hiper-Rayleigh é calculada de acordo com a equação,

$$\langle\beta_{HRS}\rangle = \sqrt{\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle + \langle\beta_{XZZ}^2\rangle}. \quad (29)$$

As componentes  $\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle$  e  $\langle\beta_{XZZ}^2\rangle$  que são componentes macroscópicas podem assumir a forma de termos microscópicos (termos moleculares) utilizando a simetria de Kleinman. Os componentes  $\beta_{HRS}$  foram calculadas através das expressões,

$$\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle = \frac{1}{210} (30\delta_1 + 12(\delta_2 + \delta_3 + \delta_5) + 6(\delta_4 + \delta_6) + 2(\delta_7 + \delta_8 + \delta_{11}) + 4\delta_9 + \delta_{10}), \quad (30)$$

e

$$\langle\beta_{XZZ}^2\rangle = \frac{1}{210} (6(\delta_1 - \delta_3 - \delta_5 + \delta_7) + 8\delta_2 + 18\delta_4 + 4\delta_6 - \delta_8 - 2\delta_9 + 3\delta_{10} - \delta_{11}), \quad (31)$$

em que os coeficientes  $\delta_n$  são definidos na Tabela 2. Neste caso, adotou-se o sistema de referência de laboratório para as coordenadas X, Y e Z e o sistema de referência

molecular para coordenadas x, y e z (FRISCH, 1966; VERBIEST; CLAYS; RODRIGUEZ, 2009).

Tabela 2. Coeficientes  $\delta_n$  da primeira hiperpolarizabilidade HRS.

$\delta_1 = \sum_i \beta_{iii}^2,$	$\delta_7 = \sum_{i,j,k} \beta_{ijj} \beta_{ikk},$
$\delta_2 = \sum_{i,j} \beta_{iii} \beta_{ijj},$	$\delta_8 = \sum_{i,j,k} (\beta_{jij} + \beta_{jji}) (\beta_{kik} + \beta_{kki}),$
$\delta_3 = \sum_{i,j} \beta_{iii} (\beta_{jij} + \beta_{jji}),$	$\delta_9 = \sum_{i,j,k} \beta_{ijj} (\beta_{kik} + \beta_{kki}),$
$\delta_4 = \sum_{i,j} \beta_{ijj}^2,$	$\delta_{10} = \sum_{i,j,k} (\beta_{ijk} + \beta_{ikj})^2,$
$\delta_5 = \sum_{i,j} \beta_{ijj} (\beta_{jij} + \beta_{jji}),$	$\delta_{11} = \sum_{i,j,k} (\beta_{ijk} + \beta_{ikj}) (\beta_{jjk} + \beta_{jki}).$
$\delta_6 = \sum_{i,j} (\beta_{jij} + \beta_{jji})^2$	

A análise dos resultados obtidos no presente trabalho da primeira hiperpolarizabilidade  $\beta_{HRS}$  foi realizada através de comparação com uma estrutura de referência com resultados experimentais. Neste caso o composto de referência é a para-Nitroanilina (pNA) que possui fórmula molecular  $C_6H_6N_2O_2$ , e os resultados comparados foram em meio solvente clorofórmio.

#### 1.4.2. Propriedades Ópticas Não Lineares Macroscópicas

Quando se fala em propriedades macroscópicas, isso significa que o cristal está sendo tratado como um todo e não uma única molécula da cela unitária como

acontece nas propriedades microscópicas. A partir disso, foi utilizado o método supermolecular (SM) para a simulação do cristal EPAF. Uma dessas propriedades macroscópicas é o índice de refração linear ( $n$ ) do cristal, e este pode ser relacionado a polarizabilidade linear média  $\langle\alpha\rangle$  sendo calculado através da relação de Clausius-Massotti (SENTHIL et al., 2014), dado por,

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N}{3} \langle\alpha\rangle, \quad (32)$$

onde  $N$  representa o número de moléculas do volume da cela unitária. Experimentalmente a susceptibilidade elétrica de terceira ordem  $\chi^{(3)}$ , está relacionada à segunda hiperpolarizabilidade através da equação

$$\chi^{(3)} = \frac{f^4 N \langle\gamma\rangle}{\epsilon_0 V}, \quad (33)$$

em que  $V$  é o volume da cela unitária e  $f$  é o fator correção de campo local de Lorentz, dado por,

$$f = \frac{(n_o^2 + 2)}{3}, \quad (34)$$

sendo  $n_o^2$  uma constante dielétrica linear. Resultados experimentais que demonstram a influência dos efeitos do campo local na resposta óptica linear e não linear foram apresentadas por Maki e colaboradores (MAKI et al., 1991).

No presente estudo, todas as propriedades ONL foram calculadas utilizando DFT e o funcional CAM-B3LYP. A única diferença na realização dos cálculos foi a função de base utilizada, sendo a função de base “6-311+G(d)” utilizada a nível microscópico e CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) para o nível macroscópico.

### 1.5. Superfície de Hirshfeld

A análise da superfície de Hirshfeld serve como uma ferramenta poderosa para obter informações cruciais sobre a interação intermolecular de cristais moleculares. O tamanho e a forma da superfície de Hirshfeld permitem a visualização e a investigação de ligações cristalinas intermoleculares qualitativas e quantitativas (MCKINNON; JAYATILAKA; SPACKMAN, 2007). Após a obtenção superfície de Hirshfeld, duas distâncias são definidas, a distância do ponto ao átomo externo mais próximo da superfície ( $d_e$ ) e a distância ao átomo mais próximo dentro da superfície ( $d_i$ ). A identificação das regiões de particular importância para as interações intermoleculares é obtida pelo mapeamento da distância de contato normalizada ( $d_{norm}$ ), definida por

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}, \quad (35)$$

em que  $r_i^{vdW}$  e  $r_e^{vdW}$  são os raios de van der Waals dos átomos (SPACKMAN; JAYATILAKA, 2009). Estudos das interações  $\pi \cdots \pi$  foram realizados analisando o índice de forma  $S$  (shape index) da superfície dada por,

$$S = \frac{2}{\pi} \arctan \left( \frac{K_1 + K_2}{K_1 - K_2} \right), \quad (36)$$

com  $K_1$  e  $K_2$  definidos como as curvaturas principais locais (SPACKMAN; JAYATILAKA, 2009). Esse tipo de interação pode ser identificado através do triângulo vermelho e azul, um em frente para o outro.

### 1.6. Composto EPAF

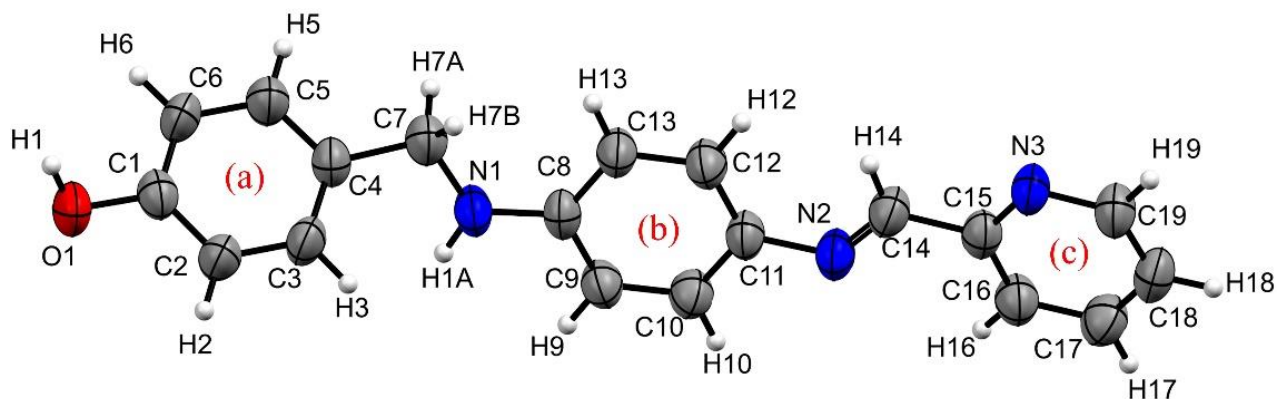
O composto EPAF analisado neste trabalho pertence a um grupo de moléculas orgânicas denominadas bases de Schiff ou iminas, e são caracterizadas por possuir em sua estrutura molecular uma dupla ligação entre o nitrogênio e o carbono ( $C =$

N). Moléculas deste grupo foram sintetizadas primeiramente em 1864 por Hugo Schiff, um químico alemão. Moléculas pertencentes as bases de Schiff são relativamente fáceis de serem sintetizadas, pois não precisam de avançados equipamentos tecnológicos (COLLINSON; FENTON, 1996; COZZI, 2004; TAO et al., 2012).

Apesar das bases de Schiff serem simples, este grupo orgânico apresenta ser de grande interesse em campos inorgânicos, orgânicos e biológicos (BUDIGE et al., 2011). Este grupo de moléculas também pode ser utilizada na medicina (NARAYAN et al., 2014), tendo função antifúngica (GUO et al., 2007), antibacteriana (DE SOUZA et al., 2007), antialérgica (SINHA et al., 2008), antidiabética (GUL et al., 2012), antiviral (HERNÁNDEZ-TÉLLEZ et al., 2016) dentre outras funcionalidades para combater doenças (VERMA et al., 2004; CHEN et al., 2008; CHOHAN et al., 2010). Além dessa variedade de aplicações medicinais, as bases de Schiff tem algumas aplicações em dispositivos eletrônicos como, por exemplo, em células solares (PALEWICZ et al., 2011; SÁNCHEZ et al., 2014).

O composto pertencente as bases de Schiff estudado no presente trabalho, o EPAF, visto na Figura 4, foi sintetizado, cristalizado e estruturalmente caracterizado por Faizi e colaboradores (FAIZI; ISKENDEROV, 2018). Estes pesquisadores também utilizaram a DFT à nível B3LYP/ 6-311G(d, p) para calcular os parâmetros geométricos da molécula EPAF e compararam com os resultados experimentais obtidos pelo método de raios X e verificaram uma boa concordância entre os resultados.

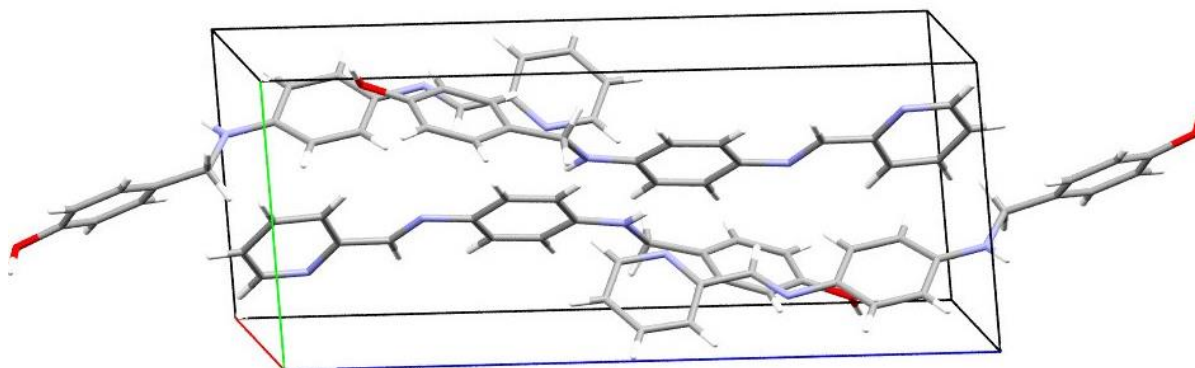
Figura 4. Estrutura do cristal EPAF obtida por Faizi e colaboradores.



Esta estrutura foi determinada por difração de raios  $X$  e confirmado por técnicas espectroscópicas de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de massas (EM) e infravermelho (IV).

O composto EPAF foi cristalizado no sistema Monoclínico no grupo espacial  $P2_1/c$ , possui os parâmetros de cela unitária  $a = 10,55652 (7) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,9136 (6) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,8153 (13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  e  $\beta = 118,408^\circ$  e a cela unitária possui volume de  $1530.77 \text{ \AA}^3$  e quatro unidades assimétricas como visualizado na Figura 5 (FAIZI; ISKENDEROV, 2018).

Figura 5. Cela unitária do Cristal EPAF contendo as quatro unidades assimétricas.



No estudo presente a estrutura do EPAF foi tratada de duas maneiras distintas. Primeiramente uma única molécula da cela unitária foi isolada para serem realizados os cálculos computacionais em fase gás e vários meios solventes apresentados no

capítulo 2 e, no capítulo 3, um volume com as celas unitárias de configuração  $9 \times 9 \times 9$  foi utilizado para representar o cristal EAPF para serem calculados o índice de refração linear e a susceptibilidade elétrica de terceira ordem.

### 1.7. Metodologia do Trabalho

No presente trabalho foram realizadas várias simulações utilizando o composto EAPF. Primeiramente, uma única molécula da cela unitária foi isolada com ajuda do software *Mercury*. Em seguida foram calculadas (otimizadas) as propriedades geométricas desse composto em fase gás e diversos meios solventes a um nível de teoria DFT / B3LYP / 6-311+G(d). Posteriormente foi analisado se o meio solvente modificou significativamente a estrutura molecular do composto EAPF através dos ângulos, das torções, das sobreposições entre a molécula que foi isolada e a calculada em fase gás e meios solventes e da transferência de cargas que ocorreu no composto EAPF. Após essas análises foram estudados os orbitais de fronteira e observados se estes também sofreram alterações do meio solvente.

Após realizar todos os estudos acerca das propriedades geométricas da molécula EAPF, foram calculadas as propriedades ONL deste composto a um nível de teoria DFT / CAM-B3LYP / 6-311+G(d). Sendo estas propriedades o momento de dipolo  $\mu$ , a polarizabilidade linear média  $\langle\alpha\rangle$ , a primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$ , a segunda hiperpolarizabilidade média  $\langle\gamma\rangle$ , e a primeira hiperpolarizabilidade pelo método de Hiper-Rayleigh  $\beta_{HRS}$ . Em seguida foram feitas análises sobre os dados coletados verificando como o meio solvente alterou os resultados fazendo comparações com resultados obtidos no próprio estudo e com resultados experimentais.

Por fim, foram feitas análises considerando o cristal EAPF, onde foram observadas as interações fortes e fracas assim como as interações mais presentes no cristal. Estas observações foram feitas através da superfície de Hirshfeld e das

impressões digitais (*fingerprint*) com o suporte do software *Crystal explorer 7.5*. Em seguida, através do método de supermolécula (SM), foram calculados o índice de refração linear  $n$  e a susceptibilidade elétrica de terceira ordem  $\chi^{(3)}$  com o nível de teoria DFT / CAM-B3LYP / 6-311++G(d,p). Após o término dos cálculos foram comparados os resultados com resultados experimentais presentes na literatura.

## Capítulo 2. Resultados Utilizando Meio Solvente

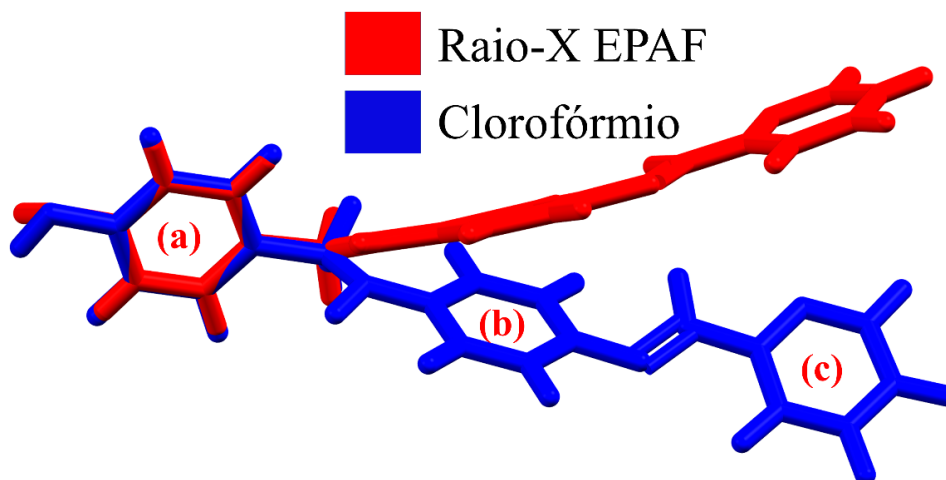
Após realizar todos os cálculos computacionais para a molécula EPAF, nesta seção será apresentado os resultados e discussão da estrutura em fase gás e em meios solventes do presente composto. Primeiramente será discutido as propriedades geométricas e como as cargas podem ter alterado alguma dessas propriedades e em seguida serão feitas análises das propriedades ONL.

### 2.1. Análise Estrutural

A geometria otimizada em fase gasosa e em vários meios solventes da estrutura EPAF foi analisada através do desvio médio quadrático (RMSD) da sobreposição entre a geometria molecular determinada por raios X e os resultados teóricos obtidos na presença de meios solventes, os átomos de hidrogênio foram desconsiderados em vista de suas incertezas no refinamento da posição dos raios X. Todas as moléculas otimizadas nesse estudo encontram-se no ANEXO 1.

O resultado da geometria otimizada em meio clorofórmio usando o anel (A) como ancoragem é apresentado Figura 6, o RMSD é 0,5460 a.u.

Figura 6. Sobreposição entre a estrutura molecular determinada por raios X (em vermelho) e em clorofórmio (em azul). O anel (a) foi utilizado como ancoragem.



A Tabela 3 mostra o RMSD para a geometria otimizada nos vários meios solventes utilizados. Como pode ser observado, os valores RMSD para os meios solventes não polares (argônio, heptanos e tolueno) são aproximadamente 0,50 a.u. e para o restante dos solventes de 0,54 a.u. A presença do meio solvente causa um desvio do parâmetro RMSD entre os dados da geometria de raios-X e os resultados teóricos, como pode ser visto na Figura 6 para o clorofórmio (RMSD = 0,544).

Tabela 3. Resultados do RMSD entre as estruturas otimizadas e uma molécula EPAF.

	$\epsilon$	RMSD
Fase Gás	1,000	0,498
Argônio	1,430	0,502
Heptano	1,911	0,502
Tolueno	2,374	0,501
Clorofórmio	4,711	0,546
Clorobenzeno	5,697	0,542
Tetrahidrofurano	7,426	0,544
Diclorometano	8,930	0,544
Dicloroetano	10,125	0,544
2-Metil-2-Propanol	12,470	0,543
1-Butanol	17,332	0,543
Acetona	20,493	0,543
Etanol	24,852	0,543
Metanol	32,613	0,543
Acetonitrila	35,688	0,543
DMSO	46,826	0,543
Ácido Fórmico	51,100	0,543
Água	78,355	0,543
Formamida	108,940	0,543
n-MetilFormamida-mistura	181,560	0,542

Os resultados da DFT para a geometria otimizada da molécula EPAF em fase gasosa e em vários meios solventes são mostrados na Tabela 4. O ângulo  $C7 - N1 - C8$  apresenta uma redução de 0,59% para o solvente polar ou não polar. Nos meios solventes, o ângulo  $C6 - C1 - O1$  aumentou em torno de 2,0% e o ângulo  $N1 - C7 - C4$  permanece invariável em fase gasosa, tolueno, heptano e argônio. Este ângulo aumentou 0,08% e 0,16% em clorofórmio e em meio solvente polar, respectivamente. Além disso, o ângulo  $C14 - N2 - C11$  aumentou 0,08% e 0,16% para meios solventes com  $\epsilon < 37$  e  $\epsilon > 37$ , respectivamente. Para os ângulos  $N2 - C14 - C15$  e  $N3 - C15 - C14$ , a estrutura do raio-X e os resultados teóricos nos meios solventes, são praticamente os mesmos.

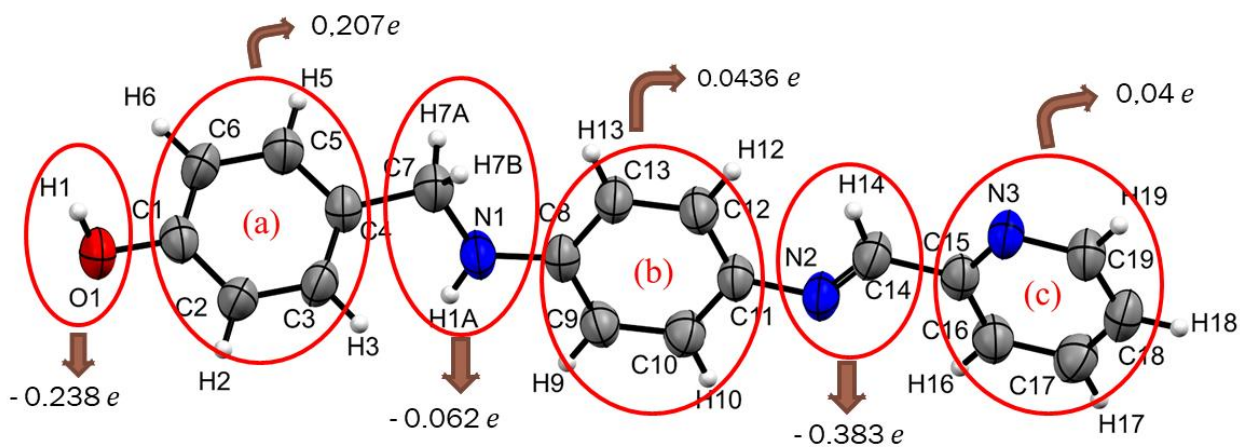
Tabela 4. Ângulos de uma molécula da estrutura cristalina e calculadas via DFT / B3LYP / 6-311 + G (d).

$\epsilon$	C6-C1- O1	C8-N1- C7	N1-C7- C4	C14-N2- C11	N2-C14- C15	N3-C15- C14
Raio-x	120,3	123,4	112,3	121,5	122,2	115,9
1.000	122,9	122,7	110,8	121,5	122,1	115,4
1.430	122,8	122,7	110,8	121,6	122,1	115,4
1.911	122,8	122,8	110,8	121,6	122,2	115,4
2.374	122,8	122,8	110,8	121,6	122,2	115,4
4.711	122,8	122,7	110,8	121,6	122,3	115,3
5.697	122,8	122,7	110,8	121,6	122,3	115,3
7.426	122,8	122,7	110,7	121,6	122,4	115,3
8.930	122,7	122,8	110,7	121,6	122,4	115,3
10.125	122,7	122,8	110,7	121,6	122,4	115,3
12.470	122,7	122,7	110,7	121,6	122,4	115,3
17.332	122,7	122,7	110,7	121,6	122,4	115,3
20.493	122,7	122,7	110,7	121,6	122,4	115,3
24.852	122,7	122,7	110,7	121,6	122,4	115,3

32.613	122,7	122,7	110,7	121,6	122,4	115,3
35.688	122,7	122,7	110,7	121,7	122,4	115,3
46.826	122,7	122,7	110,7	121,7	122,4	115,2
51.100	122,7	122,7	110,7	121,7	122,4	115,2
78,355	122,7	122,7	110,7	121,7	122,4	115,2
108,940	122,7	122,7	110,7	121,7	122,4	115,2
181,560	122,7	122,7	110,7	121,7	122,4	115,2

As torções  $C4 - C7 - N1 - C8$  e  $C11 - N2 - C14 - C15$  variam devido aos efeitos do meio solvente indo de  $-166,3^\circ$  (dados de raios X) para  $+176,24$  e  $+176,4$  (dados de raios X) para  $-177,72^\circ$  respectivamente, ambos para o meio solvente clorofórmio. Este efeito ocorre devido à transferência da carga negativa para a ligação hidroxila no anel fenólico terminal ( $C1 - C6$ ), como é visto na Figura 7.

Figura 7. Distribuição das cargas ChelpG da estrutura EPAF.



As cargas provenientes de ChelpG da molécula EPAF em meio clorofórmio do anel de piridina e hidroxila são de  $0,04e$  e  $-0,238e$  respectivamente. O anel benzênico central obteve uma carga de  $0,0436e$  e o anel benzênico próximo a hidroxila possui uma carga de  $0,207e$ . As regiões entre todos os anéis da molécula mostraram valores de cargas negativas sendo os valores de  $-0,062e$  e  $-0,383e$  vistos na Figura 7. Este fato também é observado em todos os outros meios solventes,

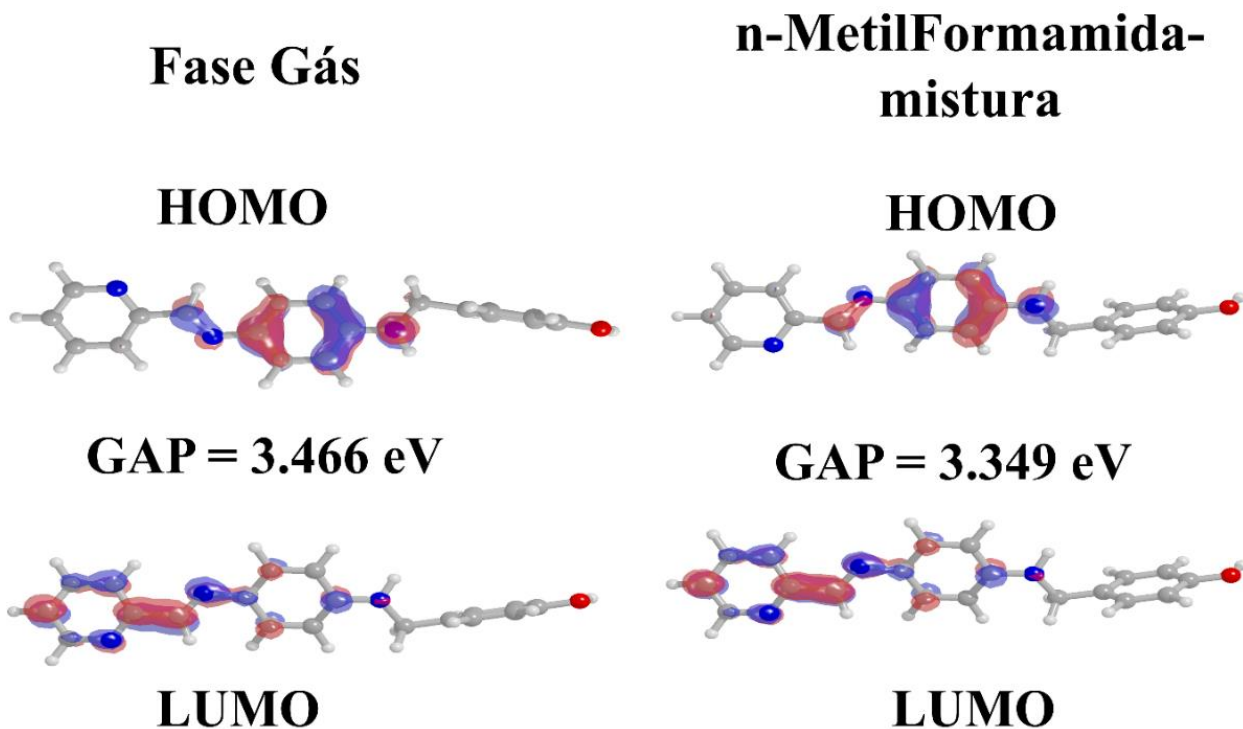
visualizados no ANEXO 2. Claramente nota-se a transferência de carga do anel piridina para o grupo hidroxila do composto EPAF em meio clorofórmio.

## 2.2. HOMO e LUMO

Serão discutidos nesta seção, os resultados dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para a molécula EPAF em fase gás e nos meios solventes. A energia do orbital HOMO estima a condição de doador de elétrons de um composto enquanto o orbital LUMO estima a condição de aceitador de elétrons. A partir dessas definições, quanto maior a energia do HOMO maior será a capacidade de doar elétrons e quanto menor a energia do LUMO maior será a capacidade de aceitar elétrons. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, denomina-se energia de gap, e é de suma importância para a estabilidade química (CONTRERAS et al., 1999; HEATON; MILLER; POWELL, 2001; TERNAVISK et al., 2014). Uma alta lacuna HOMO-LUMO significa uma elevada estabilidade em relação a reações químicas e pouco polarizáveis, precisando de grande energia para excitação (ZHOU; PARR, 1990). Então compostos com pequena energia de gap precisam de pouca energia para atingir o estado de excitação, logo, são mais polarizáveis.

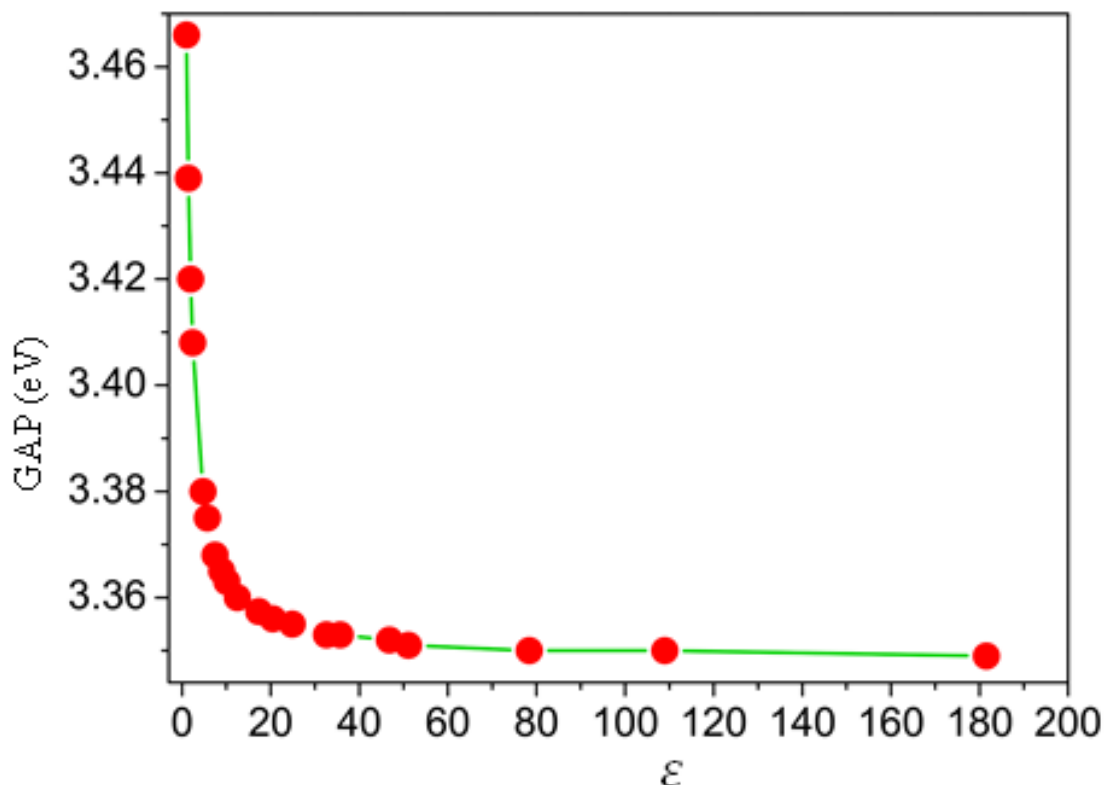
A localidade dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO e o valor da energia de gap no meio solvente n-metilformamida-mistura e na fase gás são mostrados na Figura 8.

Figura 8. HOMO e LUMO em fase gás e meio solvente n-metilformamida-mistura.



A energia do gap diminui com o aumento do valor da constante dielétrica do meio solvente como pode ser visto na Figura 9. A energia de gap  $E_G$  passa de  $3.466\text{eV}$  ( $\epsilon = 1.0$ ) para  $3.349\text{eV}$  ( $\epsilon = 182.4$ ) indicando que a máxima absorção do comprimento de onda caem na região do ultravioleta, como pode ser provado com relação ( $\lambda_{max} = hc/E_G$ ) (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2009). As energias dos orbitais HOMO e LUMO são mostradas no ANEXO 3.

Figura 9. Energia de GAP em função da constante dielétrica.



A energia do gap é um parâmetro importante que determina as propriedades químicas e físicas de uma molécula como a estabilidade cinética, reatividade química, polarizabilidade óptica dentre outros (ARROIO; HONÓRIO; DA SILVA, 2010; ADITYA PRASAD et al., 2015). Quanto menor o valor da energia de gap maiores serão os valores das propriedades ópticas não lineares.

### 2.3. Propriedade Ópticas Não Lineares

Nesta seção serão apresentados os resultados teóricos das propriedades ópticas não lineares para o caso estático e com a frequência  $\omega$  variando entre 0.002 a.u. e 0.1 a.u.

A Tabela 5 mostra os resultados estáticos DFT / B3LYP / 6-311 + G (d) para o momento de dipolo total  $\mu_{tot}$ , a polarizabilidade linear média  $\langle\alpha(0; 0)\rangle$ , a primeira hiperpolarizabilidade paralela ao momento de dipolo ( $\beta_{||}z(0; 0,0)$ ) e a segunda

hiperpolarizabilidade média  $\langle\gamma(0; 0,0,0)\rangle$  tanto na fase gasosa como em vários meios solventes.

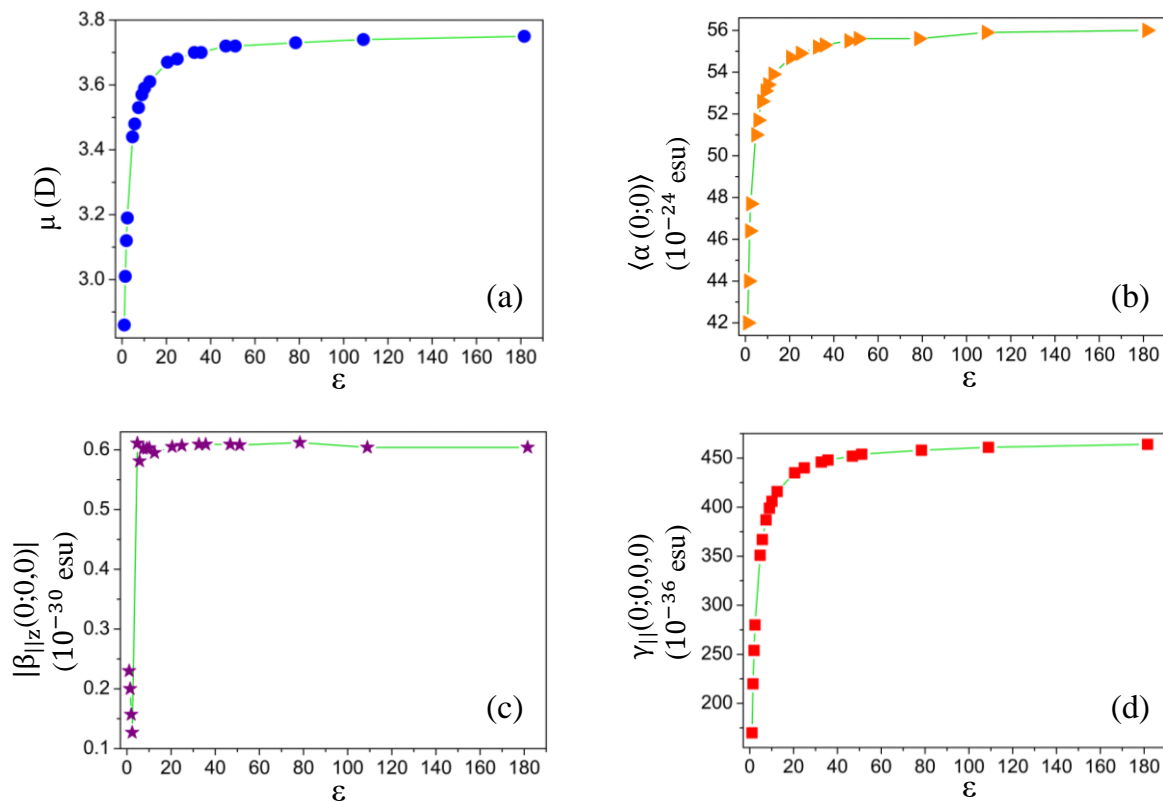
Tabela 5. Resultados para o caso estático do composto EPAF utilizando DFT.

$\varepsilon$	$\langle\gamma(0; 0,0,0)\rangle$ $10^{-36}\text{esu}$	$\beta_{\parallel z}(0; 0,0)$ $10^{-30}\text{esu}$	$\langle\alpha(0; 0)\rangle$ $10^{-24}\text{esu}$	$\mu$ (D)
1,000	170	-0,230	42	2,86
1,430	220	-0,200	44	3,01
1,911	254	-0,157	46,4	3,12
2,374	280	-0,127	47,7	3,19
4,711	351	-0,611	51	3,44
5,697	367	-0,581	51,7	3,48
7,426	387	-0,602	52,6	3,53
8,930	399	-0,602	53,1	3,57
10,125	406	-0,603	53,4	3,59
12,470	416	-0,595	53,9	3,61
17,332	435	-0,605	54,7	3,67
20,493	440	-0,607	54,9	3,68
24,852	446	-0,609	55,2	3,70
32,613	448	-0,609	55,3	3,70
35,688	452	-0,609	55,5	3,72
46,826	454	-0,608	55,6	3,72
51,100	458	-0,612	55,6	3,73
78,355	461	-0,604	55,9	3,74
108,940	464	-0,604	56,0	3,75

Os valores para todas as propriedades ONL, para o caso estático, é diretamente proporcional aos valores da constante dielétrica  $\varepsilon$ , como pode ser observado na

Figura 10. Estes resultados ajudam a comprovar que a energia de gap e os valores das propriedades ONL são inversamente proporcionais. Em todos os meios solventes, os valores de  $\beta_{||z}(0;0,0)$  são negativos e, para  $\varepsilon \geq 5$ , oscilam em torno de  $0,6 \times 10^{-30} esu$  esu; no entanto, o  $|\beta_{||z}(0;0,0)|$  aumenta com o aumento dos valores da constante dielétrica, como mencionado no início deste parágrafo.

Figura 10. Resultados estáticos da DFT para o parâmetro elétrico EPAF em função do valor  $\varepsilon$ .



Os resultados do caso estático de DFT para os valores de  $\beta_{HRS}$ , obtidos da equação (10) em um meio solvente são maiores que os valores de  $\beta_{||z}(0;0,0)$ , mostrando que o método de Hiper-Rayleigh tem melhores resultados que o método de EFISH. Como mostrado na Tabela 5 para os meios solventes os valores obtidos de  $\beta_{||z}(0;0,0)$  vão de 0,2 a 0,6 (em unidades de  $10^{-30} esu$ ) e os valores de  $\beta_{HRS}(0,0,0)$  vai de 24,4 a 53,0 (em unidades de  $10^{-30} esu$ ) mostrados na Tabela 6.

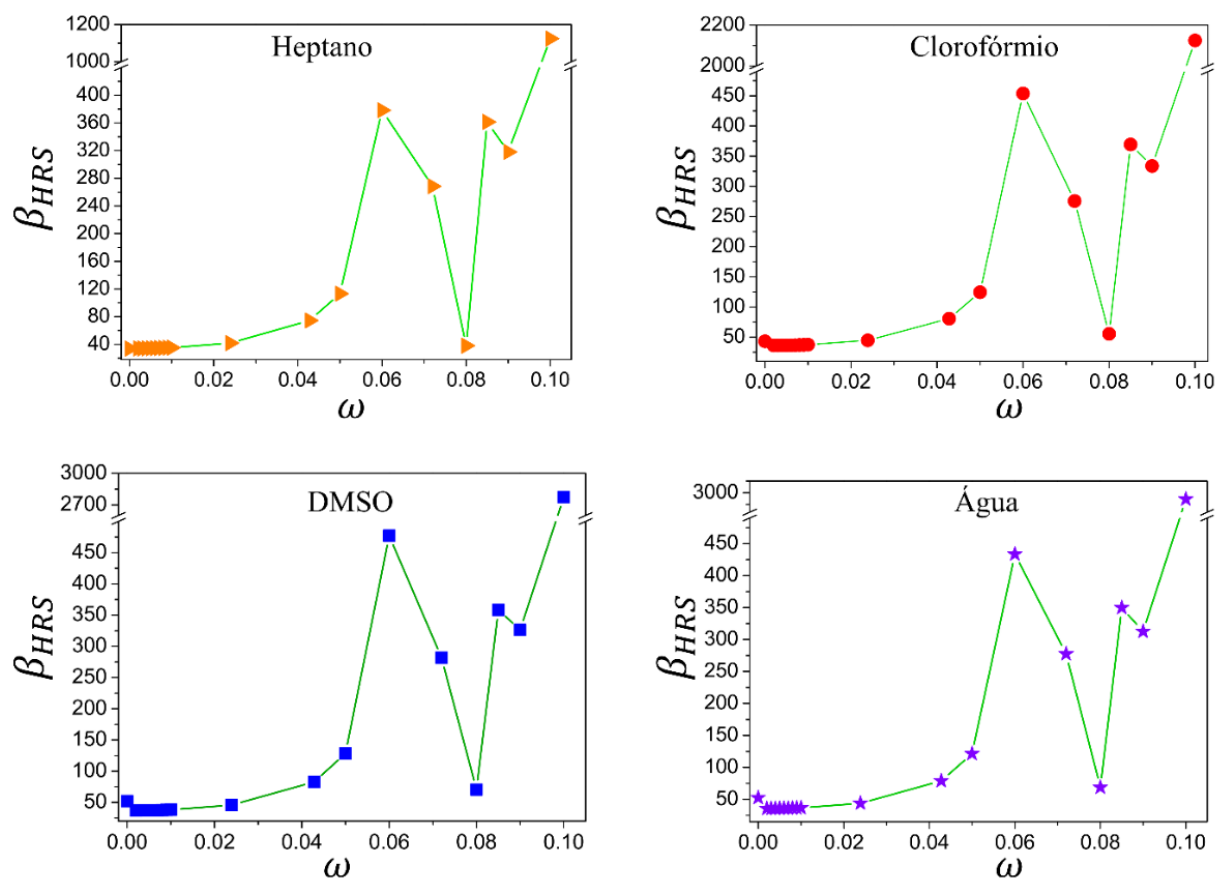
Tabela 6. Resultados da primeira hiperpolarizabilidade  $\beta_{HRS}$  para o caso estático.

Meio Solvente	$\epsilon$	$\beta_{HRS}(0,0,0)$
Fase Gás	1	24,39
Argônio	1,43	29,66
Heptano	1,91	33,74
Tolueno	2,37	36,56
Clorofórmio	4,71	43,11
Clorobenzeno	5,70	44,55
Tetrahidrofurano	7,43	46,38
Diclorometano	8,93	47,44
Dicloroetano	10,13	48,07
2-Metil-2-Propanol	12,47	48,87
1-Butanol	17,33	50,05
Acetona	20,49	50,51
Etanol	24,85	50,97
Metanol	32,61	51,50
Acetonitrila	35,69	51,65
DMSO	46,83	52,03
Ácido Fórmico	51,10	52,14
Água	78,36	52,52
Formamida	108,94	52,77
n-MetilFormamida-mistura	181,56	53,00

O comportamento da primeira hiperpolarizabilidade HRS estática e dinâmica nos meios solventes é semelhante até certo ponto, portanto na Figura 11 os resultados para  $\beta_{HRS}$  em função da frequência ( $\omega$ ) são mostrados para apenas quatro solventes, sendo eles o heptano ( $\epsilon = 1,911$ ) e Clorofórmio ( $\epsilon = 4,71$ ) que são apolares, DMSO

( $\varepsilon = 46,8$ ) e água ( $\varepsilon = 78,4$ ) que são polares. A partir da Figura 11, duas regiões ressonantes podem ser identificadas na região  $0.06a.u. < \omega < 0.09a.u.$ . Então o resultado foi analisado longe da região de transição, pois é complexo realizar estudos experimentais em regiões ressonantes. Essas regiões ressonantes são encontradas em todos meios solventes presentes no ANEXO 4. Dito isso, foi estudado o  $\beta_{HRS}$  para uma frequência de  $\omega = 0,0428 a.u.$  (1064nm) que é muito utilizada experimentalmente (DU et al., 2018; FERNANDES et al., 2018; SANTOS et al., 2019), e não está na região ressonante da molécula EPAF.

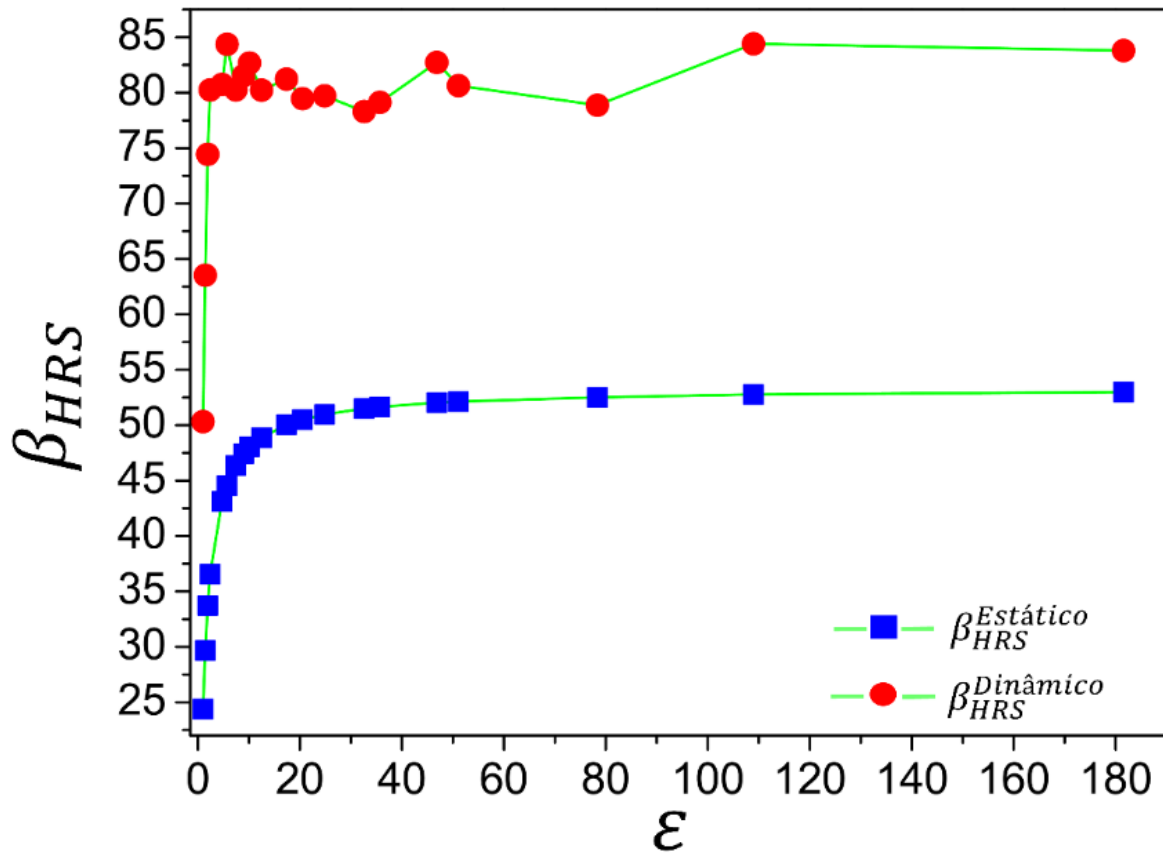
Figura 11. Resultados dinâmicos da primeira Hiperpolarizabilidade HRS em função da frequência  $\omega$ .



Podemos ainda destacar que o caráter prótico ou aprótico e também a polaridade dos solventes utilizados no trabalho não alteraram o comportamento da primeira hiperpolarizabilidade HRS em função da frequência. Os valores de  $\beta_{HRS}$

também são diretamente proporcionais a constante dielétrica como pode ser visto na Figura 12.

Figura 12. Caso estático e dinâmico (1064nm) da primeira hiperpolarizabilidade em função da constante dielétrica  $\epsilon$ .



O aumento dos valores de  $\beta_{HRS}$  podem ser explicados pelo aumento da carga do grupo hidroxila, que atua como um receptor de elétrons do anel benzênico, diminuindo a densidade eletrônica e a estabilidade ressonante, dificultando o ataque eletrofílico. Nesse caso, o grupo OH atua como um desativador ou meta-gerenciador. Um outro fator que influencia no aumento dos valores de  $\beta_{HRS}$  é a diminuição da energia de gap da molécula EPAF. Os valores calculados de  $\beta_{HRS}$  em clorofórmio da molécula EPAF são 3 a 5 vezes superiores aos derivados de 2,4,6-tris (benzilamino) -1,3,5-triazina (SRINIVAS et al., 2005) também medidos em clorofórmio.

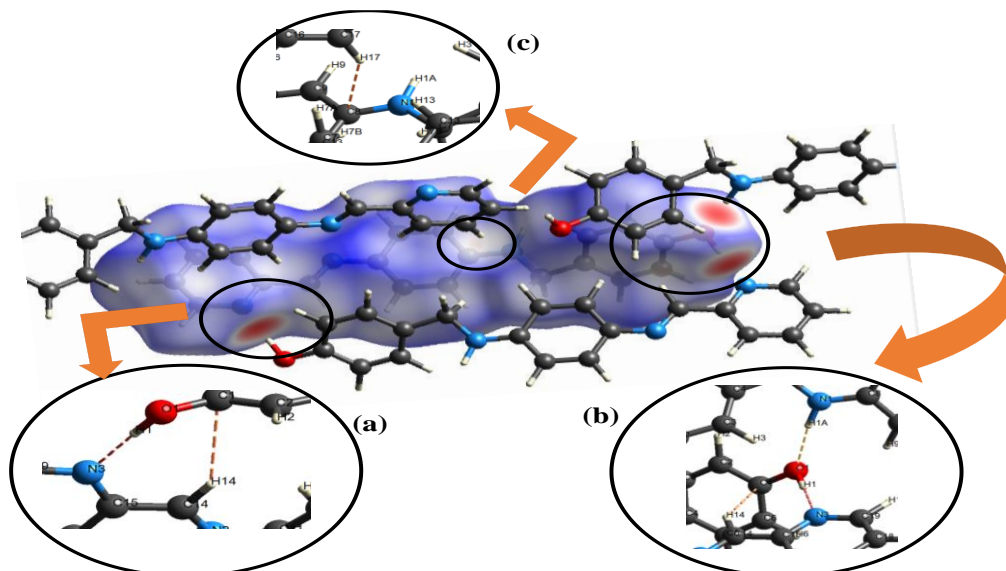
## Capítulo 3. Resultados na Cristal

Nesta seção serão tratados todos os resultados do composto EPAF em sua forma cristalina. Começando com a análise da superfície de Hirshfeld e em seguida as propriedades ONL macroscópicas.

### 3.1. Superfície de Hirshfeld

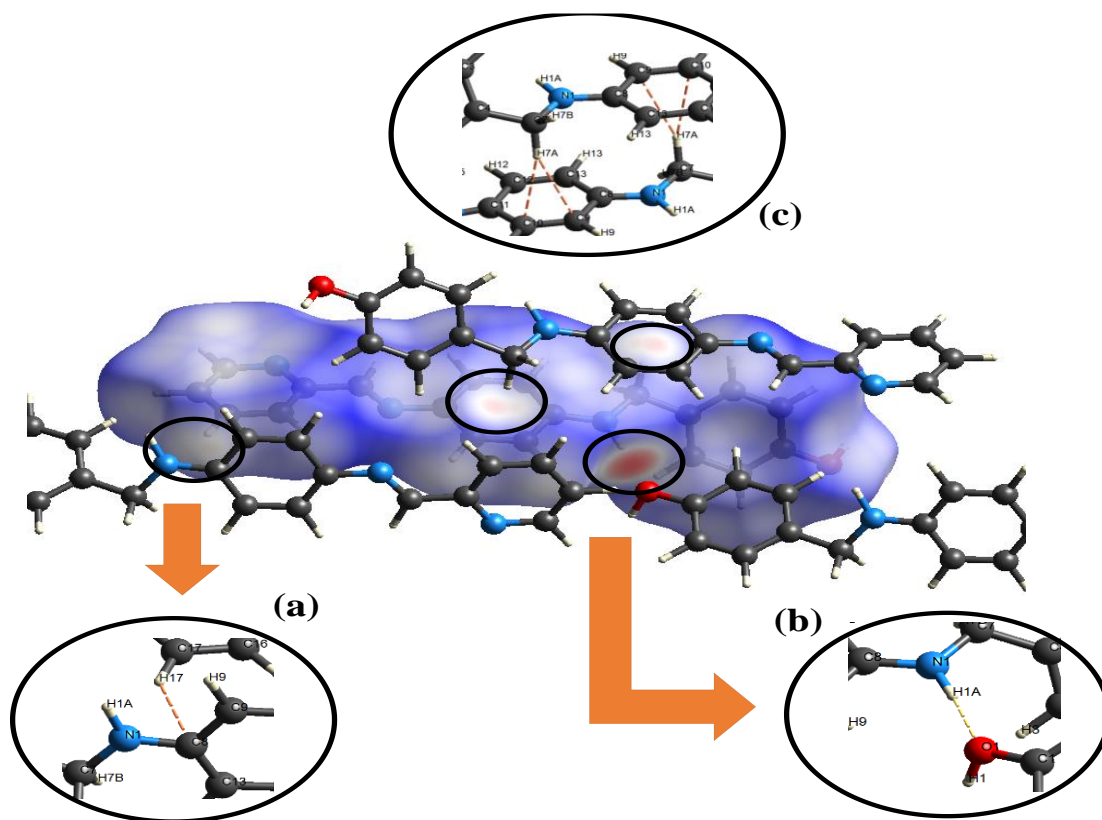
A estrutura molecular do do cristal EPAF ( $C_{19}H_{17}N_3O$ ) mostra ligações H do tipo  $\pi - \pi$ ,  $C - H \cdots \pi$ ,  $C - H \cdots C$ ,  $O - H \cdots N$  e  $N - H \cdots O$  que contribuem para a estabilidade da estrutura. A figura 10 mostra a superfície de Hirshfeld normalizada. A Figura 13(a) mostra as interações  $O1 - H1 \cdots N3$  ( $D \cdots A = 2,796\text{\AA}$ ,  $D - H \cdots A = 178,75^\circ$ ) e  $C14 - H14 \cdots C1$  ( $D \cdots A = 3,640\text{\AA}$ ,  $D - H \cdots A = 146,17^\circ$ ). A Figura 13(b) identifica as interações  $N1 - H1A \cdots O1$  ( $D \cdots A = 2,982\text{\AA}$ ,  $D - H \cdots A = 170,07^\circ$ ),  $O1 - H1 \cdots N3$  ( $D \cdots A = 2,796\text{\AA}$ ,  $D - H \cdots A = 178,75^\circ$ )  $C14 - H14 \cdots C1$  ( $D \cdots A = 3,640\text{\AA}$ ,  $D - H \cdots A = 146,17^\circ$ ). A Figura 13(c) mostra as interações  $C17 - H17 \cdots C8$  ( $D \cdots A = 3,655\text{\AA}$ ,  $D - H \cdots A = 144,90^\circ$ ).

Figura 13. Superfície  $d_{\text{norm}}$  mostrando as interações  $O1 - H1 \cdots N3$  e  $C14 - H14 \cdots C1$  (a);  $N1 - H1A \cdots O1$ ,  $O1 - H1 \cdots N3$  e  $C14 - H14 \cdots C1$  (b) e  $C17 - H17 \cdots C8$  (c).



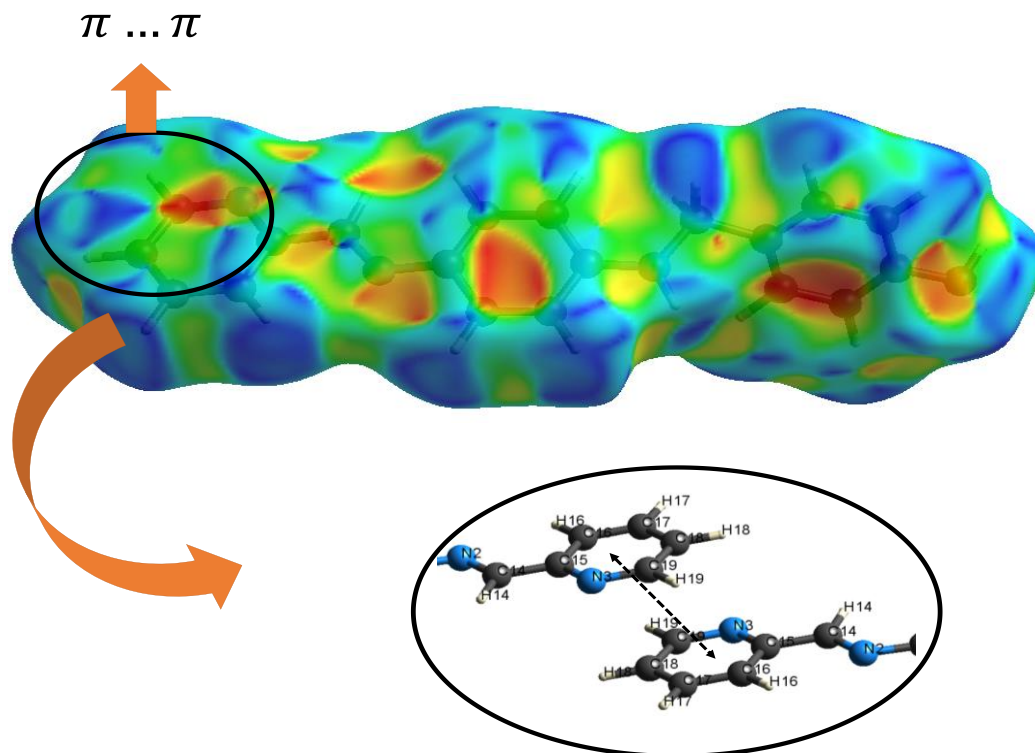
A Figura 14(a) mostra a interação  $C17 - H17 \cdots C8$  ( $D \cdots A = 3,655\text{\AA}$ ,  $D - H \cdots A = 144,90^\circ$ ) a mesma mostrada na Figura 14(c). A interação  $N1 - H1A \cdots O1$  ( $D \cdots A = 2,982\text{\AA}$ ,  $D - H \cdots A = 170,07^\circ$ ) é mostrada na Figura 14(b) e as interações  $C7 - H7A \cdots C9$  ( $D \cdots A = 3,723\text{\AA}$ ,  $D - H \cdots A = 151,80^\circ$ ) e  $C7 - H7A \cdots C10$  ( $D \cdots A = 3,681\text{\AA}$ ,  $D - H \cdots A = 156,93^\circ$ ) são mostrados na Figura 14(c).

Figura 14. Superfície  $d_{\text{norm}}$  mostrando as interações; (a)  $C17 - H17 \cdots C8$ ; (b)  $N1 - H1A \cdots O1$ ; (c)  $C7 - H7A \cdots C9$  e  $C7 - H7A \cdots C10$ .



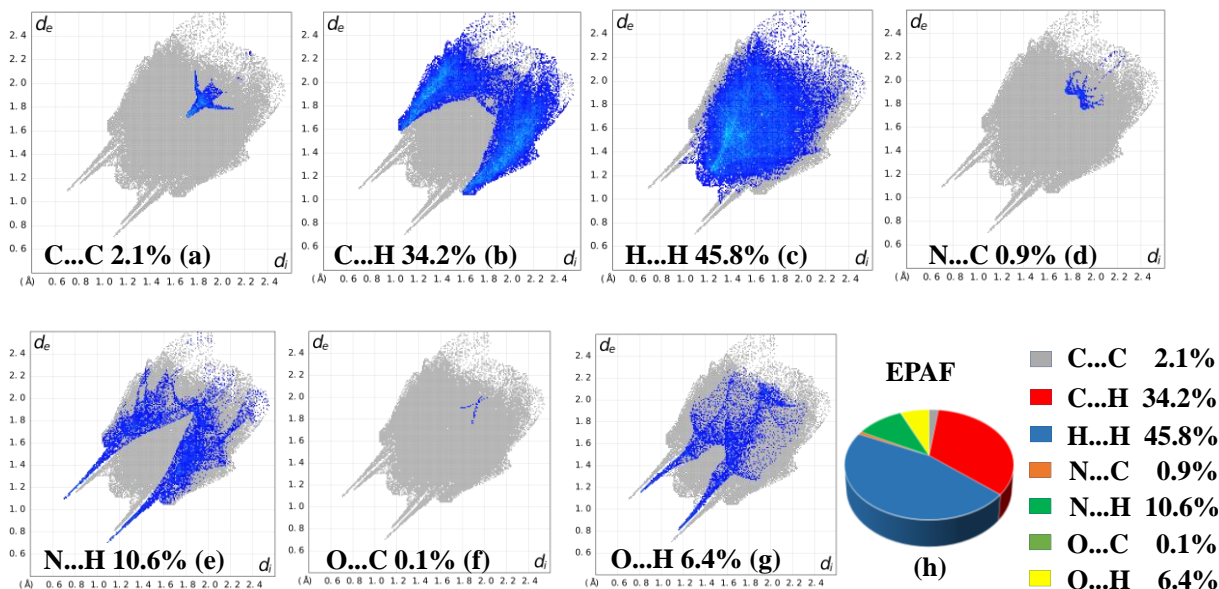
A Figura 15 mostra a superfície do índice de forma (shape index) para o EPAF, onde é possível ver dois triângulos, um azul e outro vermelho um frente ao outro, representando a interação  $\pi - \pi$  ( $\pi \cdots \pi = 3,779\text{\AA}$ ).

Figura 15. Superfície índice de forma (shape index) do cristal EPAF onde destacou-se a interação  $\pi \cdots \pi$ .



A partir das superfícies de Hirshfeld geradas, obteve-se as impressões digitais (fingerprints), que foram utilizadas para analisar a quantidade de interações intermoleculares de acordo com a natureza e porcentagem da interação. A Figura 16(a - g) mostra as impressões digitais para o EPAF, como podemos ver, a interação com maior porcentagem em todo o cristal é o  $H \cdots H$  com 45,8% das interações seguidas pelo  $C \cdots H$  com 34,2% das interações.

Figura 16. Impressão digital mostrando as interações 2D do cristal EPAF.

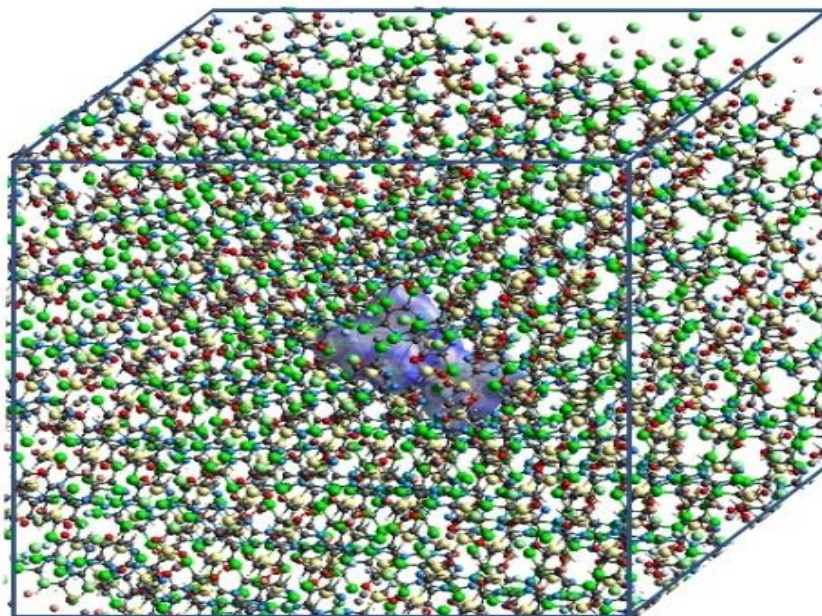


Na Figura 16(e) e Figura 16(g) pode ser visto na impressão digital alguns picos grandes. Estes picos simbolizam as interações clássicas do tipo  $N \cdots H$  e  $O \cdots H$ .

### 3.2. Propriedades Ópticas Não Lineares

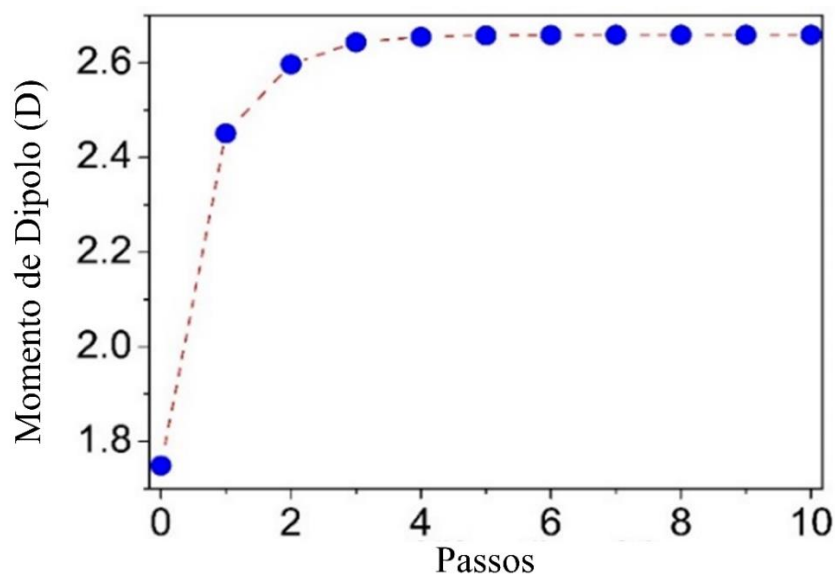
O método supermolecular (SM) foi usado para simular o cristal EPAF. Neste método o cristal é modelado através de um arranjo molecular constituído do método direto para incluir efeitos intermoleculares (CASTET et al., 2013; VALVERDE et al., 2018a). Para empregar a abordagem SM, usamos a geometria experimental da unidade assimétrica do EPAF. Os efeitos de empacotamento do EPAF foram modelados construindo um volume com as células unitárias em uma configuração  $9 \times 9 \times 9$ . Cada célula unitária contém quatro unidades assimétricas, totalizando 2916 moléculas no sistema monoclinico, cada átomo que envolve a molécula EPAF (azul) sendo tratado como uma carga pontual como visto o esquema da Figura 17.

Figura 17. Esquema do volume representando a molécula destacada.



O cristal EPAF apresenta uma convergência rápida no momento de dipolo através da abordagem SM, como mostra a Figura 18.

Figura 18. Evolução dos valores do momento de dipolo do cristal EPAF com os respectivos números de iteração.



Os cálculos moleculares quânticos foram realizados com o pacote de programas Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009). Para o cálculo de  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$

utilizou-se uma pequena frequência (BISHOP; DE KEE, 1996; MARQUES et al., 2016), no qual, é considerando a segunda hiperpolarizabilidade dependente da frequência ( $\langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle \cong 2\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle - \langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle$ ) associado a um processo óptico não-linear, o índice de refração dependente da intensidade (IDRI) dos resultados de dc-K (MALDONADO et al., 2017). A Tabela 7 mostra os valores do EPAF quando consideramos o ambiente através do método supermolecular.

Tabela 7. Os valores da polarizabilidade linear (em  $10^{-24}$  esu) e da segunda hiperpolarizabilidade em (em  $10^{-36}$  esu) foram calculados via CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) para o cristal EPAF envolvido ( $\lambda = 532$  nm).

$\langle \alpha(-\omega, \omega) \rangle$	$\langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle$	$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	$\langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle$
46.50	174.00	628.195	1082.39

A Tabela 8 apresenta os resultados de DFT para o cristal EPAF e os resultados experimentais das grandezas macroscópicas estudadas. Os valores de cristal EPAF são, portanto, 24,51, 2953, 3413 e 2866 vezes maiores, respectivamente, do que os valores encontrados experimentalmente por Prabhu et al. (PRABHU et al., 2017), mostrando então que a estrutura EPAF derivada das bases de Schiff é promissora em aplicações ópticas não lineares.

Tabela 8. Resultados de DFT / CAM-B3LYP/6-311++G(d, p) do índice de refração linear e da suscetibilidade não linear de terceira ordem ( $10^{-22}$  m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup>) para o caso dinâmico ( $\lambda = 532$  nm) do cristal EPAF.

Estruturas	$n(\omega)$	$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$
EPAF	2.02	6793.08
(2E)-3-(3-metilfenol)-1-(4-nitrofenil)prop-2-en-1-one (3MPNP) (PRABHU et al., 2017)	1.41 8	277.1
(2E)-1-(4-bromofenil)-3-[4-metilsulfanol)fenol]prop-2-en-1-one (4Br4MSP) (PRABHU et al., 2017)	1.36 3	2.30
(2E)-1-(3-bromofenol)-3-[4(metilsulfanol) phenyl]prop-2-en-1-one (3Br4MSP) (PRABHU et al., 2017)	1.36 5	1.99
(2E)-3[4(metilsulfanol)fenol]-1-(4-nitrofenol)prop-2-en-1-one (4N4MSP) (PRABHU et al., 2017)	1.36 0	2.37

O alto valor da suscetibilidade elétrica de terceira ordem  $\chi^{(3)}$  indica que o cristal EPAF é um candidato promissor para aplicações ONL em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos.

## Conclusão

Neste trabalho, usando o nível de cálculo DFT/B3LYP/6-311++G(d), os efeitos de vários meios solventes sobre os parâmetros geométricos de um derivado de base de Schiff (E)-4-[(4-[(piridin-2-ilmetilideno)amino]fenil)amino]-metil]fenol (EPAF) (FAIZI; ISKENDEROV, 2018) foram estudados. A otimização da geometria foi realizada na fase gasosa e em vários meios solventes. A sobreposição entre os dados de raios X para o EPAF com o DFT resulta em vários meios solventes mostrando um desvio significativo do parâmetro RMSD. Em meio solvente clorofórmio, os ângulos de torção  $C4 - C7 - N1 - C8$  e  $C11 - N2 - C14 - C15$  mudam de  $-166,3^\circ$  (dados de raios X) para  $+176,24^\circ$  e de  $+176,4^\circ$  (dados de raios X) para  $-177,72^\circ$  respectivamente. Este efeito ocorre para todos os solventes aqui estudados devido à transferência negativa de carga para a ligação hidroxila ao anel fenólico terminal (C1-C6).

As energias de gap foram calculadas a partir da diferença de energia HOMO-LUMO em vários meios solventes e os valores vão de  $3.466 \text{ eV}$  ( $\epsilon = 1.0$ ) a  $3.349 \text{ eV}$  ( $\epsilon = 182,4$ ), indicando uma diminuição dos valores de acordo com o aumento da constante dielétrica. As propriedades ONL da molécula EPAF em vários meios solventes foram estudadas, e os valores dos parâmetros elétricos estáticos do momento de dipolo total, polarizabilidade linear, primeira hiperpolarizabilidade e a segundas hiperpolarizabilidade são inversamente proporcionais a energia de gap da molécula otimizada. Os resultados da primeira hiperpolarizabilidade obtida pelo método HRS também mostraram ser inversamente proporcionais a energia de gap. A relação de dispersão da primeira hiperpolarizabilidade pelo método HRS determinou duas regiões ressonantes para  $\omega > 0.06 \text{ a. u.}$ .

Para a molécula EPAF observou-se que todas as propriedades ONL calculadas são diretamente proporcionais a constante dielétrica. O aumento mais significativo

que ocorreu foi na transição do solvente, saindo de apolar se tornando polar como pode ser visto na Figura 10 e na Figura 12. Então conclui-se que para esta estrutura meios solventes polares terão melhores resultados que meios solventes apolares.

A p-nitroanilina (pNA) é utilizada como parâmetro crítico para estudos comparativos, pois possui boas propriedades de ONL. A hiperpolarizabilidade dinâmica de primeira ordem da molécula p-nitroanilina dissolvida em clorofórmio é  $\beta_{HRS}^{PNA} = 17.5 \times 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{esu}$  em 1064nm (FRANZEN et al., 2008; FRANZEN; MISOGUTI; ZILIO, 2008), o EPAF em clorofórmio é  $\beta_{HRS}^{EPAF} = 80.75 \times 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{esu}$ , cerca de 5 vezes maior que o PNA.

Uma análise de superfície de Hirshfeld é apresentada para complementar o estudo do cristal EPAF. As impressões digitais informaram que a interação com maior porcentagem em todo o cristal é o  $H \cdots H$  com 45,8% das interações seguidas pelo  $C \cdots H$  com 34,2% das interações.

O valor da susceptibilidade elétrica de terceira ordem  $\chi^{(3)}$  do cristal EPAF é  $6793.08 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$  para o caso dinâmico ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), portanto é 24,51 vezes superior aos valores encontrados experimentalmente por Prabhu et al. (PRABHU et al., 2017).

Assim, com base na magnitude da primeira hiperpolarizabilidade dinâmica da HRS em clorofórmio e na suscetibilidade elétrica de terceira ordem do cristal EPAF, podemos concluir que a estrutura EPAF oferece potenciais aplicações para o desenvolvimento de materiais com propriedades ONL.

Devido à grande importância de estudos ópticos não lineares seria interessante continuidade de pesquisas que envolvam compostos derivados da bases de Schiff, pois são compostos de fácil manipulação, ou seja, é possível ter um melhor controle das propriedades ONL e também porque foi demonstrado no presente trabalho que a

estrutura EPAF possui excelentes resultados comparados a outros derivados, como por exemplo os derivados de chalconas, bastante estudados nesta área.

## Referências

- ABEGÃO, L. M. G. Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos: chalconas e corantes de oxazóis. **Universidade Federal de Sergipe**, 2017.
- ADITYA PRASAD, A. et al. Optical, vibrational, NBO, first-order molecular hyperpolarizability and Hirshfeld surface analysis of a nonlinear optical chalcone. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 140, p. 311–327, 2015.
- ALCÁCER, L. Introdução a Química Quântica Computacional. 1º edição **IST Press**, 2007.
- ALMEIDA, L. R. et al. Synthesis, structural characterization and computational study of a novel amino chalcone: a potential nonlinear optical material. **New J. Chem.**, v. 41, n. 4, p. 1744–1754, 2017.
- ARROIO, A.; HONÓRIO, K. M.; DA SILVA, A. B. F. Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade. **Quimica Nova**. 2010. .
- ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. Molecular Quantum Mechanics. Four Edition **Oxford University Press**, 2005.
- ATKINS, P.; PAULA, J. de. Physical Chemistry. 8º Edition **Oxford University Press**, 2006.
- ATKINS, P.; PAULA, J. de; FRIEDMAN, R. Quanta, Matter and Change: A molecular approach to physical chemistry. First Edition, **W. H. Freeman and Company**, 2009.
- BARONE, V.; COSSI, M.; TOMASI, J. Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model. **Journal of Computational Chemistry**, v. 19, p. 404–417, 1 mar. 1998.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. **Journal of Chemical Physics**, v. 96, p. 2155–2160, 1 fev. 1992.

BERSOHN, R.; PAO, Y.; FRISCH, H. L. Double-Quantum Light Scattering by Molecules. **The Journal of Chemical Physics** v. 3184, p. 3184-3198, 1966.

BHAGAVANNARAYANA, G.; RISCOB, B.; SHAKIR, M. Growth and characterization of l-leucine l-leucinium picrate single crystal: A new nonlinear optical material. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, p. 20–23, 15 mar. 2011.

BISHOP, D. M.; DE KEE, D. W. The frequency dependence of nonlinear optical processes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 104, p. 9876–9887, 1996.

BLOEMBERGEN, N. Nonlinear optics and spectroscopy. **Reviews of Modern Physics**, v. 54, p. 685–695, 1982.

BOSSHARD, C. et al. Second-order polarizabilities of nitropyridine derivatives determined with electric-field-induced second-harmonic generation and a solvatochromic method: A comparative study. **Journal of Applied Physics**, v. 71, p. 1594–1605, 1992.

BOUACIDA, S.; BOUCHENE, R.; BERRAH, F. Synthesis, crystal structure, hirshfeld surface analysis, DFT calculations and thermal properties of a new anilinium derivative chlorostannate(IV) hybrid compound. **Journal of Molecular Structure**, v. 1198, p. 126900, 2019.

BOYD, R. W. Nonlinear Optics. **Elsevier Inc.**, 2008.

BOYS, S. F. Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 200, p. 542–554, 22 fev. 1950.

BRABEC, T.; KRAUSZ, F. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics. **Reviews of Modern Physics**, v. 72, p. 545–591, 2000.

BREDAS, J. L. Third-order nonlinear optical response in organic materials theoretical and experimental aspects. **Chemical reviews**, p. 243–278, 1994.

BROOKER, L. G. S.; KEYES, G. H.; HESELTINE, D. W. Color and Constitution. XI.1 Anhydronium Bases of p-Hydroxystyryl Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 5350–5356, 1951.

BRUS, L. Quantum crystallites and nonlinear optics. **Applied Physics A Solids and Surfaces**, v. 53, p. 465–474, 1991.

BUDIGE, G. et al. Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Mononuclear Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pd(II) Complexes with New N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff Base Ligands. **CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN**, v. 59, p. 166–171, 2011.

BURLAND, D. M. et al. Comparison of hyperpolarizabilities obtained with different experimental methods and theoretical techniques. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 8, p. 2269, 1991.

BUTCHER, P. N.; COTTER, D. The Elements of Nonlinear Optics. **Cambridge University Press**, 1990.

CASTET, F. et al. Design and characterization of molecular nonlinear optical switches. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, p. 2656–2665, 2013.

CATALÁN, J. et al. Progress towards a generalized solvent polarity scale: The solvatochromism of 2-(dimethylamino)-7-nitrofluorene and its homomorph 2-fluoro-7-nitrofluorene. **Liebigs Annalen**, v. 1995, p. 241–252, 1995.

CHEN, Z. et al. A bench-stable homodinuclear Ni<sup>2+</sup>-Schiff base complex for catalytic asymmetric synthesis of  $\alpha$ -tetrasubstituted anti- $\alpha,\beta$ - diamino acid surrogates.

**Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 2170–2171, 2008.

CHMIELAK, B. et al. Pockels effect based fully integrated, strained silicon electro-optic modulator. **Optics Express**, v. 19, p. 17212, 2011.

CHOHAN, Z. H. et al. Metal based biologically active compounds: Design, synthesis, and antibacterial/antifungal/cytotoxic properties of triazole-derived Schiff bases and their oxovanadium(IV) complexes. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 45, p. 2739–2747, 2010.

CLAYS, K.; PERSOONS, A. HyperRayleigh scattering in solution. **Review of Scientific Instruments**, v. 63, p. 3285–3289, 1992.

COLLINSON, S. R.; FENTON, D. E. Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 103, p. 19-40, 1996. .

CONTRERAS, R. et al. Nonlocal (Pair Site) Reactivity from Second-Order Static Density Response Function: Gas-and Solution-Phase Reactivity of the Acetaldehyde Enolate as a Test Case. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, p. 1367–1375, 1999.

COSTA, M. B. S.; PAVAO, A. C.; MACHADO, A. E. de A. Nonlinear Optical Properties of Halogenated Aniline Oligomers. **Journal of Materials Science Research**, v. 2, 2013.

COZZI, P. G. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: Practical aspects. **Chemical Society Reviews**. v. 33, p. 410-421, 2004.

CRAMER, C. J. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. 2<sup>o</sup> edition, **John Wiley & Sons Ltd**, 2004.

DE SOUZA, A. O. et al. Antimycobacterial and cytotoxicity activity of synthetic and natural compounds. **Quimica Nova**, v. 30, p. 1563–1566, 2007.

- DI REMIGIO, R. et al. A polarizable continuum model for molecules at spherical diffuse interfaces. **Journal of Chemical Physics**, v. 144, p. 124103, 2016.
- DICKSON, R. M.; BECKE, A. D. Basis-set-free local density-functional calculations of geometries of polyatomic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, p. 3898–3905, 1993.
- DIGNE, M. et al. Hydroxyl Groups on  $\gamma$ -Alumina Surfaces: A DFT Study. **Journal of Catalysis**, v. 211, p. 1–5, 2002.
- DONG, J. X.; ZHANG, H. L. Azulene-based organic functional molecules for optoelectronics. **Chinese Chemical Letters**, v. 27, p. 1097–1104, 2016.
- DU, J. et al. Quadratic and cubic hyperpolarizabilities of nitro-phenyl/-naphthalenyl/-anthracenyl alkynyl complexes. **Dalton Transactions**, v. 47, p. 4560–4571, 2018.
- EL-GANAINY, R. et al. Soliton dynamics and self-induced transparency in nonlinear nanosuspensions. **Optics Express**, v. 15, p. 10207, 2007.
- FAIZI, S. H.; Dege, N.; ISKENDEROV, T. S. Crystal structure and DFT study of (E)-4-[(4-[pyridin-2-ylmethylidene)amino]phenyl]-methyl]phenol. **Acta Cryst.: Crystallographic Communications**. v. 74 p. 410–413, 2018.
- FERNANDES, S. S. M. et al. Theoretical and experimental studies of aryl-bithiophene based push-pull  $\pi$ -conjugated heterocyclic systems bearing cyanoacetic or rhodanine-3-acetic acid acceptors for SHG nonlinear optical applications. **Dyes and Pigments**, v. 149, p. 566–573, 2018.
- FONSECA, R. D. et al. First-Order Hyperpolarizability of Triphenylamine Derivatives Containing Cyanopyridine: Molecular Branching Effect. **J. Phys. Chem. C**. v. 122, p. 1770-1778, 2018.
- FORESMAN, J. B.; FRISH, E. Exploring Chemistry with Electronic Structure

Methods. Second Edition. **Gaussian Inc.** 1996.

FOSTER, M. A. et al. Nonlinear optics in photonic nanowires. **Optics Express**, v. 16, p. 1300, 2008.

FRANZEN, P. L. et al. Experimental and theoretical investigation of first hyperpolarizability in aminophenols. **Journal of Molecular Structure**, v. 892, p. 254–260, 2008.

FRANZEN, P. L.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C. Hyper-Rayleigh scattering with picosecond pulse trains. **Applied Optics**, v. 47, p. 1443, 2008.

FRISCH, H. L. Double-Quantum Light Scattering by Molecules. **J. Chem. Phys.** v. 45, p. 3184, 1966.

FRISCH, M. et al. Gaussian 09, revision D. 01. **Gaussian, Inc.**, 2009.

GEORG, H. C.; COUTINHO, K.; CANUTO, S. Converged electronic polarization of acetone in liquid water and the role in the  $n-\pi^*$  transition. **Chemical Physics Letters**, v. 429, p. 119–123, 2006.

GORMAN, C. B.; MARDER, S. R. An investigation of the interrelationships between linear and nonlinear polarizabilities and bond-length alternation in conjugated organic molecules. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 90, p. 11297–11301, 1993.

GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, p. 154104, 2010.

GRUNWALD, E.; EFFIO, A. Electric dipole moments in polar solvents. I. Audiofrequency measurement with slightly conducting solutions. **Journal of Solution Chemistry**, v. 2, p. 373–392, 1973.

GUL, A. et al. Synthesis, physicochemical studies and potential applications of high-molecular-weight ferrocene-based poly(azomethine)ester and its soluble terpolymers. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 719, p. 41–53, 2012.

GUO, Z. et al. Antifungal properties of Schiff bases of chitosan, N-substituted chitosan and quaternized chitosan. **Carbohydrate Research**, v. 342, p. 1329–1332, 2007.

HAMMER, B.; HANSEN, L. B.; NØRSKOV, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 59, p. 7413–7421, 1999.

HAYAT, A. et al. Synthesis and optimization of the trimesic acid modified polymeric carbon nitride for enhanced photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 548, p. 197–205, 2019.

HEATON, C. A.; MILLER, A. K.; POWELL, R. L. Predicting the reactivity of fluorinated compounds with copper using semi-empirical calculations. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 107, p. 1–3, 2001.

HERNÁNDEZ-TÉLLEZ, G. et al. Crystal structures of ten enantiopure Schiff bases bearing a naphthyl group. **Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications**, v. 72, p. 583–589, 2016.

HO, P. P.; ALFANO, R. R. Optical Kerr effect in liquids. **Physical Review A**, v. 20, p. 2170–2187, 1979.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. (CUL-ID:1483532) Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. 864–871, 1964.

HUANG, Y. W.; LEE, S. L. The B3LYP and BMK studies of CO adsorption on Pt(1 1 1): An insight through the chemical bonding analysis. **Chemical Physics Letters**,

v. 530, p. 64–70, 2012.

HWANG, J.; WU, J. W.; PARK, B. Determination of Hyperpolarizability Tensor Ratios in the Absence of Kleinman Symmetry by Depolarized Hyper-Rayleigh Scattering. v. 44, p. 730–735, 2004.

ISHIKAWA, T. et al. A compact X-ray free-electron laser emitting in the sub-ångström region. **Nature Photonics**, v. 6, p. 540–544, 2012.

JENSEN, F. Introduction to Computational Chemistry. 2<sup>o</sup> Edition. **John Wiley & Sons Ltd**, 2007.

KANG, R. et al. Assessment of theoretical methods for complexes of gold(I) and gold(III) with unsaturated aliphatic hydrocarbon: Which density functional should we choose? **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 7, p. 4002–4011, 2011.

KLEINMAN, D. A. Nonlinear dielectric polarization in optical media. **Physical Review**, v. 126, p. 1977–1979, 1962.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition. **Wiley-VCH**, 2001.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. 1133, 1965.

KOMJÁTI, B. et al. Systematic study on the TD-DFT calculated electronic circular dichroism spectra of chiral aromatic nitro compounds: A comparison of B3LYP and CAM-B3LYP. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 155, p. 95–102, 2016.

KÖRZDÖRFER, T.; BRÉDAS, J. L. Organic electronic materials: Recent advances in the dft description of the ground and excited states using tuned range-separated hybrid functionals. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, p. 3284–3291, 2014.

KOSOWER, E. M. The Effect of Solvent on Spectra. I. A New Empirical Measure of Solvent Polarity: Z-Values. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 3253–3260, 1958a.

KOSOWER, E. M. The Effect of Solvent on Spectra. II. Correlation of Spectral Absorption Data with Z-Values. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 3261–3267, 1958b.

KOSOWER, E. M. The Effect of Solvent on Spectra. III. The Use of Z-Values in Connection with Kinetic Data. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 3267–3270, 1958c.

KUBELKA, J.; HUANG, R.; KEIDERLING, T. A. Solvent effects on IR and VCD spectra of helical peptides: DFT-based static spectral simulations with explicit water. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 8231–8243, 2005.

KULINICH, A. V. et al. Structure and redox properties of polymethine dyes: Electrochemical and DFT/TD-DFT study. **Dyes and Pigments**, v. 161, p. 24–33, 2019.

KUMAR, R. M. et al. On the perturbation of the H-Bonding Interaction in ethylene glycol clusters upon hydration. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, p. 4239–4247, 2012.

KURUVILLA, T. K. et al. Quantum mechanical and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman) study, NBO analysis, HOMO-LUMO, first order hyperpolarizability and molecular docking study of methyl[(3R)-3-(2-methylphenoxy)-3-phenylpropyl]amine by density functional method. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 188, p. 382–393, 2018.

KWONG, H. C. et al. Structure – property relation and third-order nonlinear optical studies of two new halogenated chalcones. **Zeitschrift für Kristallographie -**

**Crystalline Materials**. v. 233, 2017.

LACROIX, P. G.; MALFANT, I.; LEPETIT, C. Second-order nonlinear optics in coordination chemistry: An open door towards multi-functional materials and molecular switches. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 308. p. 381-394, 2016.

LAURENT, A. D.; JACQUEMIN, D. TD-DFT benchmarks: A review. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 113, p. 2019–2039, 2013.

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, p. 785–789, 1988.

LIU, Y. et al. Periodic transmission and control of pulses in solid mechanics and nonlinear optics. **Optik**, v. 198, p. 163236, 2019.

LU, L. et al. Few-layer Bismuthene : Sonochemical Exfoliation , Nonlinear Optics and Applications for Ultrafast Photonics with Enhanced Stability. **Laser & Photonics Reviews**. v. 1700221, p. 1–10, 2017.

LUO, M. et al. M<sub>2</sub>B<sub>10</sub>O<sub>14</sub>F<sub>6</sub> ( M = Ca , Sr ): The First Two Noncentrosymmetric Alkaline-Earth Fluorooxoborates as the Promising Next- Generation Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials. **Journal of the American Chemical Society**. v. 140, p. 3884-3887, 2018.

MAKI, J. J. et al. Linear and nonlinear optical measurements of the lorentz local field. **Physical Review Letters**, v. 67, p. 972–975, 1991.

MALDONADO, M. et al. Coupled-plasmon induced optical nonlinearities in anisotropic arrays of gold nanorod clusters supported in a polymeric film. **Journal of Applied Physics**, v. 121, p. 143103, 2017.

MANIVANNAN, S.; TIWARI, S. K.; DHANUSKODI, S. Spectral, thermal and SHG studies on phase matchable organic NLO material EDMP for blue-green laser

generation. **Solid State Communications**, v. 132, p. 123–127, 2004.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p. 6378–6396, 2009.

MARQUES, S. et al. Second hyperpolarizability of the calcium-doped lithium salt of pyridazine  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$ . **Chemical Physics Letters**, v. 659, p. 76–79, 2016.

MASTERNAK, A. et al. Solvatochromism of a novel betaine dye derived from purine. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, p. 759–766, 2005.

MCKINNON, J. J.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M. A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. **Chemical Communications**, n. 37, p. 3814, 2007.

MCLEAN, A. D.; CHANDLER, G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z=11-18$ . **The Journal of Chemical Physics**, v. 72 p. 5639–5648, 1980.

MENDONÇA, CLEBER RENATO; MISOGUTI, LINO; DALL'AGNOL, F. F.; ZILIO, S. C. Demonstração de um efeito óptico não-linear utilizando a técnica de varredura-Z em uma amostra de chá chinês. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 21, p. 272–279, 1999.

MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications. First Edition. **John Wiley & Sons Ltd**, 2007.

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, p. 117–129, 1981.

MILLS, D. L. *Nonlinear Optics: Basic Concepts*. 2<sup>o</sup> edition. **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, 1998.

MINIEWICZ, A. et al. Second harmonic generation in nonlinear optical crystals formed from propellane-type molecules. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, p. 1255–1262, 2019.

MISOGUTI, L.; AGNOL, F. F. D.; ZILIO, S. C. **Revista Brasileira de Ensino de Física** v. 21, p. 272–279, 1999.

MOELLMANN, J.; GRIMME, S. DFT-D3 study of some molecular crystals. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 7615–7621, 2014.

MUSSO, F.; UGLIENGO, P.; SODUPE, M. Do H-bond features of silica surfaces affect the H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> adsorption? Insights from periodic B3LYP calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, p. 11221–11228, 2011.

NAKANO, M. Open-Shell-Character-Based Molecular Design Principles: Applications to Nonlinear Optics and Singlet Fission. **The Chemical Record**. p. 1–36, 2016.

NARAYAN, R. et al. Catalytic enantioselective 1,3-dipolar cycloadditions of azomethine ylides for biology-oriented synthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, p. 1296–1310, 2014.

ONSAGER, L. Electric Moments of Molecules in Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 58, p. 1486–1493, 1936.

OUESLATI, Y. et al. Synthesis, crystal structure, DFT calculations, Hirshfeld surface, vibrational and optical properties of a novel hybrid non-centrosymmetric material (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. **Journal of Molecular Structure**, v. 1196, p. 499–507, 2019.

PAGNI, R. *Modern Physical Organic Chemistry* (Eric V. Anslyn and Dennis A.

Dougherty). **Journal of Chemical Education**, v. 83, p. 387, 2006.

PALEWICZ, M. et al. Organic photovoltaic devices based on polyazomethine and fullerene. **Energy Procedia**. v. 3, p. 84-91, 2011.

PARR, R. G.; YANG, W. Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 46,, p. 701–728, 1995.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, p. 8822–8824, 1986.

PEREIRA, F. et al. Machine Learning Methods to Predict Density Functional Theory B3LYP Energies of HOMO and LUMO Orbitals. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 57, p. 11–21, 2017.

PETRUSHENKO, I. K.; PETRUSHENKO, K. B. Hydrogen physisorption on nitrogen-doped graphene and graphene-like boron nitride-carbon heterostructures: a DFT study. **Surfaces and Interfaces**, v. 17, 2019.

PRABHU, S. R. et al. Synthesis, growth, structural characterization, Hirshfeld analysis and nonlinear optical studies of a methyl substituted chalcone. **Journal of Molecular Structure**, v. 1136, p. 244–252, 2017.

RAWN, J. D.; OUELLETTE, R. J. Organic chemistry : structure, mechanism, synthesis. First Edition. **Elsevier**. 2018

REICHARDT, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Third Edition. **WILEY-VCH**. 2003.

REICHARDT, C.; ASHARIN-;FARD, S.; SCHÄFER, G. PyridiniumN-Phenoxide Betaines and Their Application to the Characterization of Solvent Polarities, XIX. The Halochromism of PyridiniumN-Phenoxide Betaine Dyes in Acetonitrile Solution. **Chemische Berichte**, v. 126, p. 143–147, 1993.

RODRIGUES, R. F. N. et al. Solid state characterization and theoretical study of non-linear optical properties of a Fluoro-N-Acylhydrazide derivative. **Plos One**, v. 12, p. 175859, 2017.

SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. Fundamentals of Photonics. 3<sup>o</sup> edition **John Wiley & Sonsinc**, 2019.

SÁNCHEZ, C. O. et al. Schiff base polymer based on triphenylamine moieties in the main chain. Characterization and studies in solar cells. **Thin Solid Films**, v. 562, p. 495–500, 2014.

SANTOS, F. A. et al. Bromo-and chloro-derivatives of dibenzylideneacetone: Experimental and theoretical study of the first molecular hyperpolarizability and two-photon absorption. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 369, p. 70–76, 2019.

SANTRA, B.; MICHAELIDES, A.; SCHEFFLER, M. On the accuracy of density-functional theory exchange-correlation functionals for H bonds in small water clusters: Benchmarks approaching the complete basis set limit. **Journal of Chemical Physics**, v. 127, p. 184104, 2007.

SEIN, L. T.; WEI, Y.; JANSEN, S. A. Trimeric anilines as both donors and acceptors: An experimental and computational study. **Synthetic Metals**, v. 108, p. 101–106, 2000a.

SEIN, L. T.; WEI, Y.; JANSEN, S. A. Halogen-capped aniline trimers. Away from the polyaniline paradigm by isosteric replacement of amino groups: A theoretical study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, p. 11371–11374, 2000b.

SENTHIL, K. et al. Investigation of synthesis, crystal structure and third-order NLO properties of a new stilbazolium derivative crystal: a promising material for nonlinear optical devices. **RSC Adv.**, v. 4, p. 56112–56127, 2014.

SHEKHARA, T. C. et al. Optical nonlinearity of D-A- p -D and D-A- p -A type of new chalcones for potential applications in optical limiting and density functional theory studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 1143, p. 306–317, 2017.

SHI, G. et al. Finding the Next Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Material. **J. Am. Chem. Soc.** v. 139. p. 10645–10648, 2017.

SILVA, D. L. et al. Experimental and theoretical investigation of the first-order hyperpolarizability of a class of triarylamine derivatives Experimental and theoretical investigation of the first-order hyperpolarizability of a class of triarylamine derivatives. **J. Chem. Phys.** v. 142, 2015.

SINHA, D. et al. Synthesis, characterization and biological activity of Schiff base analogues of indole-3-carboxaldehyde. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 43, p. 160–165, 2008.

SLATER, J. C. Atomic shielding constants. **Physical Review**, v. 36, p. 57–64, 1930.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. Organic Chemistry. 7<sup>o</sup> Edition ed. **John Wiley & Sons Ltd**, 2001.

SPACKMAN, M. A.; JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. **CrystEngComm**, v. 11, p. 19–32, 2009.

SRINIVAS, K. et al. First hyperpolarizability of some nonconjugated donor–acceptor 3D molecules: noncentrosymmetric crystal through conformational flexibility. **J. Mater. Chem.**, v. 15, p. 965–973, 2005.

STOLEN, R. H.; ASHKIN, A. Optical Kerr effect in glass waveguide. **Applied Physics Letters**, v. 22, p. 294–296, 1973.

TAO, T. et al. Comparisons between azo dyes and Schiff bases having the same benzothiazole/phenol skeleton: Syntheses, crystal structures and spectroscopic properties. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 916–922, 2012.

TAWADA, Y. et al. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, p. 8425–8433, 2004.

TERNAVISK, R. R. et al. Synthesis, characterization, and computational study of a new dimethoxy-chalcone. **Journal of Molecular Modeling**, v. 20, p. 1–11, 2014.

TOMASI, J. Thirty years of continuum solvation chemistry: A review, and prospects for the near future. **Theoretical Chemistry Accounts**. v. 122, p. 184-203 2004.

TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum mechanical continuum solvation models. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 2999–3093, 2005a.

TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum mechanical continuum solvation models. **Chemical Review**. v. 105, p. 2999-3093, 2005b. .

TOZER, D. J. et al. Does density functional theory contribute to the understanding of excited states of unsaturated organic compounds? **Molecular Physics**, v. 97, p. 859–868, 1999.

VALDÉS, E. A. Caracterização óptica de materiais nanoestruturados por técnicas de geração de segundo e terceiro harmônico. **Universidade Federal de Pernambuco**, 2007.

VALVERDE, C. et al. DFT study of third-order nonlinear susceptibility of a chalcone crystal. **Chemical Physics Letters**, v. 706, p. 170–174, 2018a.

VALVERDE, C. et al. Third-Order Nonlinear Optical Properties of a Carboxylic Acid Derivative. **Acta Chimica Slovenica**, v. 65, p. 739–749, 2018b.

VAN CAILLIE, C.; AMOS, R. D. Geometric derivatives of density functional theory excitation energies using gradient-corrected functionals. **Chemical Physics Letters**, v. 317, p. 159–164, 2000.

VAZ, W. et al. Synthesis, characterization, and third-order nonlinear optical

properties of a new neolignane analogue. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, 79215–79227, 2016.

VERBIEST, T. et al. Investigations of the Hyperpolarizability in Organic Molecules from Dipolar to Octopolar Systems. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, p. 9320–9323, 1994.

VERBIEST, T.; CLAYS, K.; RODRIGUEZ, V. Second-order Nonlinear Optical Characterization Techniques. First Edition. **CRC Press**. 2009.

VERMA, M. et al. Anticonvulsant activity of Schiff bases of isatin derivatives. **Acta Pharmaceutica**, v. 54, p. 49–56, 2004.

VIVAS, M. G. et al. Femtosecond two-photon absorption spectroscopy of poly(fluorene) derivatives containing benzoselenadiazole and benzothiadiazole. **Materials**, v. 10, 2017.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, p. 1200–1211, 1980.

WEN, J. et al. Synthesis and Characterization of New Benzo[e]Indol Salts for Second-Order Nonlinear Optics. **Crystals**, v. 10, p. 242, 2020.

XU, X. J.; ZHU, W. H.; XIAO, H. M. DFT studies on the four polymorphs of crystalline CL-20 and the influences of hydrostatic pressure on  $\epsilon$ -CL-20 crystal. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 2090–2097, 2007.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393, p. 51–57, 2004.

ZHANG, R. et al. Nonlinear Optical Response of Organic-Inorganic Halide Perovskites. **ACS Photonics**, v. 3, p. 371–377, 2016.

ZHOU, Z.; PARR, R. G. Activation Hardness: New Index for Describing the Orientation of Electrophilic Aromatic Substitution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, p. 5720–5724, 1990.

ZYSS, J.; NICOUD, J. F.; COQUILLAY, M. Chirality and hydrogen bonding in molecular crystals for phase-matched second-harmonic generation: N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol (NPP). **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, p. 4160–4167, 1984.

## ANEXO 1

Tabela A 1.1. Molécula EPAF otimizada em fase gás via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,625	0,286	0,364
N2	-3,325	0,613	-0,072
N1	2,289	0,331	0,127
H1A	2,745	1,229	0,057
N3	-6,261	-1,367	0,349
C6	6,748	-0,032	-1,140
H6	7,374	0,128	-2,016
C1	7,300	0,030	0,138
C2	6,489	-0,177	1,257
H2	6,934	-0,131	2,244
C3	5,137	-0,444	1,086
H3	4,513	-0,604	1,960
C4	4,562	-0,510	-0,190
C5	5,388	-0,299	-1,295
H5	4,970	-0,344	-2,296
C8	0,906	0,359	0,038
C7	3,088	-0,790	-0,359
H7A	2,870	-1,010	-1,415
H7B	2,812	-1,684	0,211
C13	0,146	-0,782	-0,278
H13	0,637	-1,719	-0,516
C12	-1,243	-0,726	-0,310
H12	-1,792	-1,620	-0,585
C11	-1,931	0,467	-0,043

C10	-1,166	1,615	0,225
H10	-1,687	2,550	0,403
C9	0,215	1,563	0,283
H9	0,778	2,462	0,517
C14	-4,105	-0,372	0,157
H14	-3,756	-1,371	0,441
C15	-5,570	-0,245	0,080
C16	-6,196	0,966	-0,250
H16	-5,585	1,836	-0,458
C17	-7,581	1,009	-0,298
H17	-8,095	1,932	-0,548
C18	-8,302	-0,153	-0,019
H18	-9,386	-0,165	-0,046
C19	-7,592	-1,309	0,296
H19	-8,118	-2,235	0,519
H1	9,092	0,402	-0,472

Tabela A 1.2. Molécula EPAF otimizada em argônio via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,627	0,285	0,357
N2	-3,325	0,614	-0,062
N1	2,289	0,330	0,130
H1A	2,746	1,228	0,070
N3	-6,263	-1,373	0,322
C6	6,742	-0,001	-1,143
H6	7,361	0,182	-2,017

---

C1	7,301	0,030	0,134
C2	6,498	-0,207	1,252
H2	6,947	-0,184	2,238
C3	5,145	-0,474	1,083
H3	4,528	-0,659	1,957
C4	4,563	-0,511	-0,191
C5	5,381	-0,269	-1,295
H5	4,958	-0,292	-2,295
C8	0,908	0,358	0,043
C7	3,088	-0,790	-0,359
H7A	2,869	-1,007	-1,415
H7B	2,814	-1,686	0,209
C13	0,147	-0,782	-0,277
H13	0,638	-1,717	-0,518
C12	-1,242	-0,726	-0,307
H12	-1,791	-1,619	-0,586
C11	-1,930	0,466	-0,035
C10	-1,165	1,613	0,238
H10	-1,685	2,548	0,421
C9	0,216	1,562	0,294
H9	0,780	2,460	0,530
C14	-4,107	-0,375	0,149
H14	-3,757	-1,379	0,414
C15	-5,571	-0,245	0,075
C16	-6,197	0,972	-0,231
H16	-5,588	1,847	-0,422
C17	-7,583	1,016	-0,278
H17	-8,097	1,944	-0,510
C18	-8,304	-0,151	-0,022

---

H18	-9,388	-0,162	-0,049
C19	-7,595	-1,314	0,270
H19	-8,121	-2,243	0,474
H1	9.090	0.422	-0.479

Tabela A 1.3. Molécula EPAF otimizada em heptano via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,628	0,282	0,360
N2	-3,325	0,615	-0,057
N1	2,290	0,331	0,128
H1A	2,747	1,229	0,074
N3	-6,263	-1,377	0,305
C6	6,741	0,017	-1,141
H6	7,358	0,215	-2,013
C1	7,302	0,029	0,136
C2	6,500	-0,227	1,251
H2	6,951	-0,220	2,237
C3	5,148	-0,493	1,081
H3	4,533	-0,693	1,953
C4	4,564	-0,511	-0,194
C5	5,380	-0,250	-1,295
H5	4,955	-0,258	-2,295
C8	0,909	0,360	0,042
C7	3,089	-0,789	-0,364
H7A	2,871	-1,001	-1,420
H7B	2,813	-1,686	0,201

C13	0,147	-0,780	-0,280
H13	0,638	-1,715	-0,524
C12	-1,241	-0,724	-0,309
H12	-1,790	-1,617	-0,589
C11	-1,930	0,467	-0,033
C10	-1,164	1,614	0,243
H10	-1,683	2,548	0,429
C9	0,217	1,562	0,297
H9	0,780	2,461	0,534
C14	-4,107	-0,376	0,143
H14	-3,758	-1,383	0,395
C15	-5,572	-0,246	0,073
C16	-6,200	0,975	-0,216
H16	-5,592	1,853	-0,396
C17	-7,586	1,019	-0,260
H17	-8,100	1,950	-0,479
C18	-8,306	-0,151	-0,020
H18	-9,390	-0,163	-0,046
C19	-7,596	-1,318	0,256
H19	-8.121	-2.250	0.448
H1	9.089	0.431	-0.474

Tabela A 1.4. Molécula EPAF otimizada em tolueno via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z

---

O1	8,628	0,279	0,363
N2	-3,325	0,616	-0,053
N1	2,290	0,331	0,126
H1A	2,747	1,230	0,077
N3	-6,263	-1,379	0,295
C6	6,740	0,029	-1,139
H6	7,357	0,237	-2,009
C1	7,302	0,028	0,137
C2	6,502	-0,241	1,251
H2	6,952	-0,244	2,237
C3	5,149	-0,506	1,078
H3	4,536	-0,717	1,949
C4	4,564	-0,510	-0,196
C5	5,380	-0,237	-1,295
H5	4,954	-0,235	-2,294
C8	0,909	0,361	0,041
C7	3,089	-0,787	-0,368
H7A	2,872	-0,996	-1,425
H7B	2,813	-1,686	0,194
C13	0,147	-0,779	-0,283
H13	0,638	-1,713	-0,529
C12	-1,241	-0,723	-0,310
H12	-1,789	-1,616	-0,592
C11	-1,930	0,467	-0,031
C10	-1,164	1,614	0,246
H10	-1,683	2,547	0,436
C9	0,217	1,563	0,299
H9	0,781	2,461	0,537
C14	-4,108	-0,377	0,139

---

H14	-3,758	-1,386	0,382
C15	-5,572	-0,246	0,071
C16	-6,201	0,977	-0,206
H16	-5,595	1,857	-0,380
C17	-7,587	1,021	-0,249
H17	-8,102	1,953	-0,459
C18	-8,307	-0,152	-0,018
H18	-9,391	-0,164	-0,043
C19	-7,596	-1,320	0,248
H19	-8,121	-2,254	0,432
H1	9,089	0,439	-0,470

Tabela A 1.5. Molécula EPAF otimizada em Clorofórmio via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,629	0,253	0,362
N2	-3,323	0,622	0,012
N1	2,290	0,294	0,191
H1A	2,751	1,190	0,255
N3	-6,266	-1,392	0,177
C6	6,699	0,295	-1,109
H6	7,286	0,703	-1,927
C1	7,301	0,024	0,121
C2	6,541	-0,505	1,167
H2	7,021	-0,716	2,116
C3	5,188	-0,759	0,975

---

H3	4,607	-1,173	1,794
C4	4,564	-0,495	-0,251
C5	5,340	0,035	-1,284
H5	4,884	0,246	-2,247
C8	0,912	0,339	0,102
C7	3,089	-0,757	-0,441
H7A	2,859	-0,835	-1,513
H7B	2,824	-1,718	0,011
C13	0,146	-0,760	-0,337
H13	0,633	-1,667	-0,671
C12	-1,242	-0,695	-0,365
H12	-1,792	-1,553	-0,735
C11	-1,928	0,466	0,028
C10	-1,158	1,576	0,421
H10	-1,672	2,490	0,700
C9	0,223	1,514	0,475
H9	0,789	2,381	0,803
C14	-4,109	-0,382	0,107
H14	-3,760	-1,410	0,259
C15	-5,573	-0,244	0,043
C16	-6,201	0,996	-0,142
H16	-5,597	1,888	-0,246
C17	-7,588	1,044	-0,186
H17	-8,101	1,989	-0,327
C18	-8,308	-0,143	-0,048
H18	-9,392	-0,153	-0,077
C19	-7,599	-1,329	0,130
H19	-8,126	-2,273	0,241
H1	9,060	0,609	-0,425

---

Tabela A 1.6. Molécula EPAF otimizada em clorobenzeno via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	1,348	4,608	-7,098
N2	1,612	7,079	4,604
N1	1,415	5,792	-0,869
H1A	1,911	6,444	-1,460
N3	0,819	5,776	7,832
C6	0,167	5,717	-5,292
H6	-0,344	6,381	-5,984
C1	1,064	4,761	-5,768
C2	1,713	3,907	-4,872
H2	2,405	3,164	-5,254
C3	1,460	4,017	-3,510
H3	1,968	3,347	-2,822
C4	0,562	4,970	-3,010
C5	-0,076	5,814	-3,921
H5	-0,779	6,560	-3,563
C8	1,407	6,101	0,478
C7	0,311	5,092	-1,526
H7A	-0,643	5,610	-1,352
H7B	0,216	4,095	-1,085
C13	0,494	5,520	1,382

H13	-0,272	4,842	1,025
C12	0,549	5,816	2,739
H12	-0,189	5,368	3,395
C11	1,500	6,711	3,254
C10	2,379	7,324	2,342
H10	3,101	8,040	2,720
C9	2,348	7,018	0,993
H9	3,053	7,494	0,317
C14	1,205	6,311	5,543
H14	0,797	5,310	5,369
C15	1,270	6,700	6,961
C16	1,767	7,944	7,376
H16	2,115	8,652	6,634
C17	1,799	8,234	8,733
H17	2,179	9,188	9,083
C18	1,333	7,279	9,637
H18	1,338	7,463	10,706
C19	0,854	6,071	9,134
H19	0,483	5,304	9,808
H1	0,843	5,239	-7,627

Tabela A 1.7. Molécula EPAF otimizada em tetrahidrofurano via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,628	0,247	0,378
N2	-3,322	0,622	0,017
N1	2,291	0,295	0,184

---

H1A	2,751	1,191	0,255
N3	-6,265	-1,394	0,163
C6	6,700	0,321	-1,094
H6	7,288	0,750	-1,901
C1	7,300	0,022	0,129
C2	6,540	-0,535	1,161
H2	7,018	-0,769	2,105
C3	5,188	-0,786	0,961
H3	4,606	-1,222	1,768
C4	4,565	-0,493	-0,260
C5	5,342	0,063	-1,278
H5	4,887	0,297	-2,236
C8	0,913	0,340	0,097
C7	3,090	-0,751	-0,457
H7A	2,863	-0,817	-1,530
H7B	2,822	-1,716	-0,015
C13	0,146	-0,756	-0,348
H13	0,633	-1,661	-0,690
C12	-1,242	-0,691	-0,373
H12	-1,792	-1,548	-0,748
C11	-1,927	0,467	0,028
C10	-1,157	1,574	0,428
H10	-1,670	2,486	0,714
C9	0,224	1,512	0,479
H9	0,790	2,378	0,810
C14	-4,109	-0,383	0,100
H14	-3,760	-1,413	0,236
C15	-5,573	-0,245	0,042
C16	-6,203	0,997	-0,126

---

H16	-5,601	1,891	-0,221
C17	-7,590	1,044	-0,166
H17	-8,104	1,991	-0,294
C18	-8,310	-0,144	-0,040
H18	-9,393	-0,154	-0,067
C19	-7,599	-1,332	0,121
H19	-8,125	-2,278	0,222
H1	9,059	0,625	-0,398

Tabela A 1.8. Molécula EPAF otimizada em diclorometano via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,627	0,245	0,383
N2	-3,322	0,622	0,019
N1	2,291	0,295	0,182
H1A	2,751	1,191	0,255
N3	-6,265	-1,395	0,158
C6	6,700	0,331	-1,089
H6	7,287	0,768	-1,892
C1	7,300	0,021	0,132
C2	6,540	-0,546	1,158
H2	7,018	-0,789	2,101
C3	5,188	-0,797	0,955
H3	4,607	-1,241	1,758
C4	4,565	-0,493	-0,262
C5	5,342	0,074	-1,276

---

H5	4,887	0,316	-2,231
C8	0,913	0,340	0,096
C7	3,090	-0,749	-0,462
H7A	2,864	-0,811	-1,535
H7B	2,822	-1,716	-0,024
C13	0,146	-0,755	-0,352
H13	0,633	-1,659	-0,696
C12	-1,242	-0,690	-0,376
H12	-1,791	-1,547	-0,752
C11	-1,927	0,466	0,029
C10	-1,157	1,573	0,430
H10	-1,670	2,485	0,719
C9	0,224	1,512	0,480
H9	0,791	2,377	0,813
C14	-4,109	-0,384	0,098
H14	-3,760	-1,414	0,228
C15	-5,573	-0,245	0,041
C16	-6,204	0,997	-0,121
H16	-5,602	1,893	-0,212
C17	-7,591	1,045	-0,159
H17	-8,105	1,992	-0,282
C18	-8,310	-0,144	-0,038
H18	-9,394	-0,154	-0,063
C19	-7,599	-1,333	0,117
H19	-8,125	-2,279	0,214
H1	9,058	0,633	-0,389

---

Tabela A 1.9. Molécula EPAF otimizada em dicloroetano via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,627	0,244	0,387
N2	-3,322	0,622	0,021
N1	2,291	0,295	0,180
H1A	2,751	1,191	0,255
N3	-6,265	-1,396	0,155
C6	6,700	0,338	-1,086
H6	7,287	0,780	-1,886
C1	7,300	0,021	0,134
C2	6,540	-0,554	1,156
H2	7,018	-0,802	2,097
C3	5,188	-0,804	0,952
H3	4,607	-1,254	1,751
C4	4,565	-0,492	-0,264
C5	5,342	0,081	-1,274
H5	4,887	0,329	-2,228
C8	0,913	0,341	0,095
C7	3,091	-0,748	-0,465
H7A	2,865	-0,807	-1,539
H7B	2,822	-1,716	-0,030
C13	0,147	-0,754	-0,355
H13	0,634	-1,658	-0,700
C12	-1,242	-0,690	-0,378
H12	-1,791	-1,545	-0,756
C11	-1,927	0,466	0,029

C10	-1,156	1,572	0,432
H10	-1,669	2,483	0,723
C9	0,225	1,511	0,481
H9	0,791	2,376	0,815
C14	-4,109	-0,384	0,096
H14	-3,760	-1,414	0,222
C15	-5,574	-0,245	0,041
C16	-6,204	0,998	-0,117
H16	-5,602	1,893	-0,207
C17	-7,591	1,045	-0,154
H17	-8,105	1,993	-0,275
C18	-8,310	-0,144	-0,036
H18	-9,394	-0,154	-0,061
C19	-7,599	-1,333	0,115
H19	-8,125	-2,279	0,209
H1	9,058	0,638	-0,383

Tabela A 1.10. Molécula EPAF otimizada em 2-metil-2-propanol via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,626	0,240	0,394
N2	-3,322	0,622	0,022
N1	2,292	0,296	0,178
H1A	2,751	1,193	0,253
N3	-6,265	-1,397	0,152
C6	6,702	0,345	-1,080

---

H6	7,290	0,792	-1,876
C1	7,300	0,018	0,137
C2	6,538	-0,564	1,154
H2	7,015	-0,819	2,095
C3	5,186	-0,812	0,947
H3	4,604	-1,267	1,742
C4	4,566	-0,491	-0,268
C5	5,344	0,089	-1,272
H5	4,890	0,345	-2,225
C8	0,914	0,342	0,092
C7	3,091	-0,744	-0,473
H7A	2,867	-0,797	-1,547
H7B	2,820	-1,713	-0,043
C13	0,147	-0,752	-0,359
H13	0,634	-1,655	-0,707
C12	-1,241	-0,688	-0,381
H12	-1,791	-1,543	-0,760
C11	-1,927	0,467	0,029
C10	-1,156	1,572	0,434
H10	-1,669	2,483	0,727
C9	0,225	1,512	0,482
H9	0,791	2,376	0,817
C14	-4,109	-0,384	0,094
H14	-3,759	-1,415	0,217
C15	-5,574	-0,245	0,041
C16	-6,205	0,997	-0,113
H16	-5,604	1,894	-0,200
C17	-7,592	1,044	-0,149
H17	-8,107	1,992	-0,266

---

C18	-8,310	-0,146	-0,034
H18	-9,394	-0,156	-0,058
C19	-7,599	-1,335	0,113
H19	-8,124	-2,282	0,205
H1	9,059	0,639	-0,372

Tabela A 1.11. Molécula EPAF otimizada em 1-butanol via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	Z
O1	8,626	0,238	0,399
N2	-3,322	0,622	0,025
N1	2,292	0,296	0,176
H1A	2,751	1,193	0,253
N3	-6,265	-1,398	0,145
C6	6,701	0,357	-1,074
H6	7,289	0,815	-1,865
C1	7,299	0,018	0,140
C2	6,539	-0,578	1,150
H2	7,016	-0,844	2,087
C3	5,187	-0,825	0,939
H3	4,606	-1,291	1,730
C4	4,566	-0,490	-0,271
C5	5,343	0,103	-1,269
H5	4,889	0,369	-2,219
C8	0,914	0,342	0,091
C7	3,091	-0,742	-0,478
H7A	2,868	-0,790	-1,553
H7B	2,820	-1,713	-0,053

C13	0,147	-0,750	-0,363
H13	0,634	-1,652	-0,714
C12	-1,241	-0,687	-0,384
H12	-1,791	-1,541	-0,765
C11	-1,927	0,467	0,030
C10	-1,156	1,571	0,438
H10	-1,669	2,481	0,733
C9	0,225	1,511	0,484
H9	0,791	2,374	0,821
C14	-4,109	-0,385	0,091
H14	-3,759	-1,416	0,207
C15	-5,574	-0,246	0,040
C16	-6,206	0,998	-0,106
H16	-5,605	1,895	-0,189
C17	-7,592	1,045	-0,140
H17	-8,108	1,993	-0,251
C18	-8,311	-0,146	-0,031
H18	-9,394	-0,156	-0,054
C19	-7,599	-1,336	0,109
H19	-8,124	-2,283	0,196
H1	9,057	0,649	-0,361

Tabela A 1.12. Molécula EPAF otimizada em acetona via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,625	0,237	0,401
N2	-3,322	0,622	0,026
N1	2,292	0,297	0,175

---

H1A	2,751	1,193	0,253
N3	-6,265	-1,398	0,143
C6	6,701	0,362	-1,071
H6	7,288	0,824	-1,860
C1	7,299	0,017	0,141
C2	6,539	-0,583	1,148
H2	7,016	-0,854	2,084
C3	5,187	-0,830	0,936
H3	4,607	-1,301	1,724
C4	4,566	-0,490	-0,272
C5	5,343	0,108	-1,267
H5	4,889	0,379	-2,216
C8	0,914	0,342	0,091
C7	3,091	-0,741	-0,481
H7A	2,868	-0,786	-1,555
H7B	2,820	-1,712	-0,057
C13	0,147	-0,750	-0,365
H13	0,634	-1,651	-0,717
C12	-1,241	-0,686	-0,386
H12	-1,790	-1,540	-0,768
C11	-1,927	0,467	0,030
C10	-1,156	1,571	0,439
H10	-1,669	2,480	0,736
C9	0,225	1,510	0,485
H9	0,791	2,374	0,823
C14	-4,109	-0,385	0,090
H14	-3,759	-1,416	0,203
C15	-5,574	-0,246	0,040
C16	-6,206	0,998	-0,103

---

H16	-5,605	1,895	-0,185
C17	-7,593	1,045	-0,137
H17	-8,108	1,994	-0,246
C18	-8,311	-0,146	-0,030
H18	-9,395	-0,157	-0,052
C19	-7,599	-1,336	0,107
H19	-8,124	-2,283	0,192
H1	9,057	0,652	-0,357

Tabela A 1.13. Molécula EPAF otimizada em etanol via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,625	0,236	0,403
N2	-3,322	0,622	0,027
N1	2,292	0,297	0,174
H1A	2,751	1,194	0,253
N3	-6,264	-1,398	0,140
C6	6,700	0,367	-1,069
H6	7,288	0,832	-1,855
C1	7,299	0,017	0,142
C2	6,539	-0,589	1,147
H2	7,016	-0,863	2,081
C3	5,188	-0,835	0,934
H3	4,607	-1,309	1,720
C4	4,566	-0,489	-0,273
C5	5,343	0,113	-1,266
H5	4,889	0,388	-2,213
C8	0,914	0,343	0,090

C7	3,091	-0,740	-0,483
H7A	2,869	-0,783	-1,558
H7B	2,819	-1,712	-0,061
C13	0,147	-0,749	-0,366
H13	0,634	-1,650	-0,720
C12	-1,241	-0,686	-0,387
H12	-1,790	-1,540	-0,769
C11	-1,927	0,467	0,031
C10	-1,156	1,571	0,440
H10	-1,669	2,479	0,738
C9	0,225	1,510	0,486
H9	0,791	2,374	0,824
C14	-4,109	-0,385	0,089
H14	-3,759	-1,417	0,199
C15	-5,574	-0,246	0,040
C16	-6,206	0,998	-0,101
H16	-5,606	1,896	-0,181
C17	-7,593	1,045	-0,134
H17	-8,109	1,994	-0,240
C18	-8,311	-0,146	-0,029
H18	-9,395	-0,157	-0,051
C19	-7,599	-1,336	0,105
H19	-8,124	-2,284	0,188
H1	9,056	0,655	-0,353

Tabela A 1.14. Molécula EPAF otimizada em metanol via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z

---

O1	8,625	0,234	0,405
N2	-3,322	0,622	0,028
N1	2,292	0,297	0,173
H1A	2,751	1,194	0,253
N3	-6,264	-1,399	0,138
C6	6,700	0,372	-1,066
H6	7,287	0,841	-1,850
C1	7,299	0,016	0,143
C2	6,539	-0,594	1,145
H2	7,017	-0,873	2,078
C3	5,188	-0,840	0,931
H3	4,608	-1,318	1,715
C4	4,566	-0,489	-0,274
C5	5,343	0,118	-1,264
H5	4,889	0,397	-2,210
C8	0,914	0,343	0,089
C7	3,092	-0,738	-0,485
H7A	2,869	-0,781	-1,560
H7B	2,819	-1,711	-0,064
C13	0,147	-0,748	-0,368
H13	0,634	-1,649	-0,722
C12	-1,241	-0,685	-0,388
H12	-1,790	-1,539	-0,771
C11	-1,926	0,467	0,031
C10	-1,156	1,570	0,441
H10	-1,668	2,479	0,740
C9	0,226	1,510	0,487
H9	0,792	2,373	0,825
C14	-4,109	-0,385	0,087

---

H14	-3,759	-1,417	0,195
C15	-5,574	-0,246	0,039
C16	-6,206	0,998	-0,098
H16	-5,606	1,896	-0,176
C17	-7,593	1,045	-0,130
H17	-8,109	1,994	-0,234
C18	-8,311	-0,146	-0,028
H18	-9,395	-0,157	-0,049
C19	-7,599	-1,337	0,103
H19	-8,124	-2,285	0,185
H1	9,056	0,658	-0,348

Tabela A 1. 15. Molécula EPAF otimizada em acetonitrila via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,625	0,234	0,406
N2	-3,322	0,622	0,028
N1	2,292	0,297	0,173
H1A	2,751	1,194	0,252
N3	-6,264	-1,399	0,137
C6	6,700	0,373	-1,065
H6	7,287	0,843	-1,849
C1	7,299	0,016	0,144
C2	6,539	-0,596	1,144
H2	7,017	-0,876	2,077

---

C3	5,188	-0,842	0,930
H3	4,608	-1,321	1,713
C4	4,566	-0,489	-0,275
C5	5,343	0,120	-1,264
H5	4,889	0,400	-2,209
C8	0,915	0,343	0,089
C7	3,092	-0,738	-0,486
H7A	2,869	-0,780	-1,561
H7B	2,819	-1,711	-0,066
C13	0,147	-0,748	-0,368
H13	0,634	-1,649	-0,723
C12	-1,241	-0,685	-0,388
H12	-1,790	-1,539	-0,771
C11	-1,926	0,467	0,031
C10	-1,156	1,570	0,442
H10	-1,668	2,479	0,741
C9	0,226	1,510	0,487
H9	0,792	2,373	0,825
C14	-4,109	-0,385	0,087
H14	-3,759	-1,417	0,193
C15	-5,574	-0,246	0,039
C16	-6,206	0,998	-0,097
H16	-5,607	1,896	-0,175
C17	-7,593	1,045	-0,129
H17	-8,109	1,994	-0,233
C18	-8,311	-0,146	-0,027
H18	-9,395	-0,157	-0,049
C19	-7,599	-1,337	0,103
H19	-8,124	-2,285	0,183

---

H1	9,056	0,659	-0,347
----	-------	-------	--------

Tabela A 1.16. Molécula EPAF otimizada em dmso via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,625	0,233	0,408
N2	-3,322	0,622	0,029
N1	2,292	0,298	0,172
H1A	2,751	1,195	0,251
N3	-6,264	-1,399	0,135
C6	6,700	0,376	-1,063
H6	7,287	0,848	-1,846
C1	7,299	0,015	0,145
C2	6,539	-0,599	1,144
H2	7,017	-0,882	2,076
C3	5,188	-0,845	0,928
H3	4,608	-1,327	1,710
C4	4,566	-0,489	-0,275
C5	5,343	0,123	-1,263
H5	4,889	0,406	-2,208
C8	0,915	0,344	0,088
C7	3,092	-0,737	-0,487
H7A	2,870	-0,778	-1,562
H7B	2,819	-1,711	-0,068
C13	0,147	-0,748	-0,369
H13	0,634	-1,648	-0,724
C12	-1,241	-0,685	-0,388
H12	-1,790	-1,538	-0,772
C11	-1,926	0,467	0,031

C10	-1,156	1,570	0,442
H10	-1,668	2,478	0,742
C9	0,226	1,510	0,486
H9	0,792	2,373	0,825
C14	-4,109	-0,385	0,086
H14	-3,759	-1,418	0,190
C15	-5,574	-0,246	0,039
C16	-6,207	0,998	-0,095
H16	-5,607	1,897	-0,172
C17	-7,594	1,045	-0,126
H17	-8,109	1,994	-0,228
C18	-8,311	-0,147	-0,026
H18	-9,395	-0,157	-0,048
C19	-7,599	-1,337	0,101
H19	-8,124	-2,285	0,181
H1	9,056	0,661	-0,344

Tabela A 1.17. Molécula EPAF otimizada em ácido fórmico via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,625	0,233	0,408
N2	-3,322	0,622	0,029
N1	2,292	0,298	0,172
H1A	2,751	1,195	0,251
N3	-6,264	-1,399	0,134
C6	6,700	0,377	-1,063
H6	7,287	0,850	-1,845
C1	7,299	0,015	0,145
C2	6,539	-0,600	1,143

---

H2	7,017	-0,883	2,075
C3	5,188	-0,846	0,928
H3	4,608	-1,328	1,709
C4	4,566	-0,488	-0,276
C5	5,343	0,124	-1,262
H5	4,889	0,407	-2,207
C8	0,915	0,344	0,088
C7	3,092	-0,737	-0,488
H7A	2,870	-0,777	-1,563
H7B	2,819	-1,710	-0,069
C13	0,147	-0,748	-0,369
H13	0,634	-1,648	-0,725
C12	-1,241	-0,685	-0,389
H12	-1,790	-1,538	-0,772
C11	-1,926	0,467	0,031
C10	-1,156	1,570	0,442
H10	-1,668	2,478	0,742
C9	0,226	1,511	0,486
H9	0,792	2,374	0,825
C14	-4,109	-0,386	0,086
H14	-3,759	-1,418	0,190
C15	-5,574	-0,246	0,039
C16	-6,207	0,998	-0,095
H16	-5,607	1,897	-0,171
C17	-7,594	1,045	-0,126
H17	-8,109	1,994	-0,227
C18	-8,311	-0,147	-0,026
H18	-9,395	-0,157	-0,047
C19	-7,599	-1,337	0,101

---

H19	-8,124	-2,285	0,180
H1	9,056	0,661	-0,343

Tabela A 1.18. Molécula EPAF otimizada em água via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,625	0,232	0,409
N2	-3,322	0,622	0,029
N1	2,292	0,298	0,172
H1A	2,751	1,195	0,251
N3	-6,264	-1,400	0,133
C6	6,700	0,379	-1,061
H6	7,287	0,855	-1,842
C1	7,299	0,015	0,145
C2	6,540	-0,604	1,142
H2	7,017	-0,889	2,073
C3	5,188	-0,849	0,926
H3	4,609	-1,333	1,706
C4	4,566	-0,488	-0,276
C5	5,343	0,127	-1,261
H5	4,888	0,413	-2,205
C8	0,915	0,344	0,088
C7	3,092	-0,737	-0,488
H7A	2,870	-0,776	-1,564
H7B	2,818	-1,710	-0,070
C13	0,148	-0,747	-0,370
H13	0,634	-1,647	-0,726
C12	-1,241	-0,685	-0,389
H12	-1,789	-1,538	-0,773

C11	-1,926	0,467	0,031
C10	-1,156	1,570	0,443
H10	-1,668	2,478	0,743
C9	0,226	1,511	0,487
H9	0,792	2,374	0,826
C14	-4,109	-0,386	0,085
H14	-3,759	-1,418	0,187
C15	-5,574	-0,246	0,039
C16	-6,207	0,998	-0,093
H16	-5,608	1,897	-0,168
C17	-7,594	1,045	-0,124
H17	-8,110	1,994	-0,224
C18	-8,312	-0,147	-0,026
H18	-9,395	-0,158	-0,046
C19	-7,599	-1,338	0,100
H19	-8,124	-2,286	0,178
H1	9,055	0,663	-0,341

Tabela A 1.19. Molécula EPAF otimizada em formamida via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,625	0,231	0,411
N2	-3,322	0,621	0,030
N1	2,293	0,299	0,170
H1A	2,750	1,196	0,249
N3	-6,265	-1,400	0,131
C6	6,700	0,381	-1,060
H6	7,288	0,857	-1,840
C1	7,299	0,015	0,147

---

C2	6,539	-0,605	1,142
H2	7,016	-0,892	2,073
C3	5,188	-0,850	0,926
H3	4,608	-1,336	1,704
C4	4,566	-0,488	-0,277
C5	5,343	0,128	-1,261
H5	4,889	0,416	-2,204
C8	0,915	0,344	0,087
C7	3,092	-0,736	-0,490
H7A	2,871	-0,775	-1,565
H7B	2,818	-1,709	-0,072
C13	0,148	-0,747	-0,370
H13	0,634	-1,647	-0,726
C12	-1,241	-0,685	-0,389
H12	-1,789	-1,539	-0,772
C11	-1,926	0,467	0,031
C10	-1,156	1,570	0,442
H10	-1,668	2,478	0,742
C9	0,226	1,511	0,485
H9	0,791	2,374	0,824
C14	-4,110	-0,386	0,084
H14	-3,759	-1,419	0,185
C15	-5,574	-0,246	0,039
C16	-6,207	0,998	-0,091
H16	-5,608	1,897	-0,165
C17	-7,594	1,046	-0,121
H17	-8,110	1,995	-0,219
C18	-8,312	-0,147	-0,024
H18	-9,395	-0,158	-0,045

---

C19	-7,599	-1,338	0,099
H19	-8,124	-2,286	0,175
H1	9,056	0,664	-0,338

Tabela A 1.20. Molécula EPAF otimizada em n-metilformamida-mistura via DFT-B3LYP/6-311+G(d).

	Coordenadas		
	x	y	z
O1	8,625	0,231	0,412
N2	-3,322	0,621	0,030
N1	2,293	0,299	0,169
H1A	2,750	1,197	0,248
N3	-6,265	-1,400	0,130
C6	6,701	0,382	-1,058
H6	7,288	0,860	-1,838
C1	7,299	0,014	0,147
C2	6,539	-0,607	1,142
H2	7,016	-0,896	2,072
C3	5,188	-0,852	0,925
H3	4,608	-1,339	1,703
C4	4,567	-0,488	-0,277
C5	5,343	0,130	-1,260
H5	4,889	0,419	-2,203
C8	0,915	0,345	0,086
C7	3,092	-0,735	-0,491
H7A	2,871	-0,774	-1,566
H7B	2,818	-1,709	-0,074
C13	0,148	-0,747	-0,371
H13	0,635	-1,647	-0,727

---

C12	-1,240	-0,685	-0,389
H12	-1,789	-1,539	-0,773
C11	-1,926	0,467	0,031
C10	-1,156	1,570	0,442
H10	-1,668	2,478	0,742
C9	0,226	1,511	0,485
H9	0,791	2,375	0,823
C14	-4,110	-0,386	0,084
H14	-3,759	-1,419	0,183
C15	-5,574	-0,246	0,039
C16	-6,207	0,999	-0,089
H16	-5,608	1,897	-0,163
C17	-7,594	1,046	-0,119
H17	-8,110	1,995	-0,217
C18	-8,312	-0,147	-0,024
H18	-9,395	-0,158	-0,044
C19	-7,599	-1,338	0,098
H19	-8,124	-2,286	0,174
H1	9,056	0,665	-0,336

---



---

H7B	0.03	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01
C13	-0.21	-0.22	-0.22	-0.23	-0.24	-0.24	-0.25	-0.24	-0.24	-0.23	-0.23	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.23	-0.23	
H13	0.13	0.13	0.14	0.14	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
C12	-0.26	-0.27	-0.27	-0.27	-0.27	-0.28	-0.27	-0.28	-0.28	-0.29	-0.29	-0.31	-0.31	-0.31	-0.31	-0.31	-0.31	-0.31	-0.31	-0.30	
H12	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.18	0.17	
C11	0.44	0.45	0.45	0.45	0.46	0.47	0.46	0.46	0.45	0.46	0.46	0.48	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	
C10	-0.19	-0.19	-0.20	-0.20	-0.23	-0.23	-0.23	-0.23	-0.22	-0.23	-0.23	-0.24	-0.23	-0.23	-0.23	-0.23	-0.23	-0.22	-0.23	-0.23	
H10	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
C9	-0.29	-0.30	-0.30	-0.30	-0.29	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.31	-0.31	-0.31	-0.31	-0.31	-0.31	
H9	0.14	0.15	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	
C14	0.22	0.22	0.22	0.23	0.25	0.25	0.25	0.24	0.24	0.24	0.24	0.25	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	
H14	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
C15	0.51	0.51	0.52	0.52	0.50	0.50	0.50	0.51	0.51	0.51	0.51	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.52	0.52	
C16	-0.31	-0.31	-0.32	-0.32	-0.29	-0.29	-0.29	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.34	-0.34	-0.34	-0.34	-0.34	-0.34	-0.34	-0.33	-0.33	
H16	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	
C17	0.13	0.13	0.14	0.15	0.12	0.13	0.14	0.15	0.15	0.15	0.14	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.17	0.18	
H17	0.07	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	
C18	-0.35	-0.35	-0.36	-0.37	-0.35	-0.35	-0.37	-0.37	-0.38	-0.37	-0.37	-0.40	-0.40	-0.40	-0.40	-0.40	-0.40	-0.39	-0.39	-0.39	
H18	0.13	0.13	0.13	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	
C19	0.43	0.43	0.44	0.45	0.43	0.43	0.45	0.45	0.45	0.46	0.45	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.47	0.48	0.48	
H19	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
H1	0.45	0.46	0.46	0.47	0.48	0.48	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.50	0.50	0.50	

---

## ANEXO 3

Tabela A 3.1. Resultados dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO calculados via DFT/B3LYP/6-311+G(d).

	HOMO	LUMO	GAP
Fase gás	-5,351666	-1,886022	3,466
Argônio	-5,372347	-1,93337	3,439
Heptano	-5,392211	-1,97201	3,42
Tolueno	-5,407449	-1,999222	3,408
Clorofórmio	-5,448811	-2,068883	3,38
Clorobenzeno	-5,459967	-2,084665	3,375
Tetrahidrofurano	-5,471124	-2,10262	3,368
Diclorometano	-5,478471	-2,113237	3,365
Dicloroetano	-5,482825	-2,119768	3,363
2-metil-2-propanol	-5,490444	-2,129564	3,36
1-Butanol	-5,498608	-2,141265	3,357
Acetona	-5,502145	-2,146163	3,356
Etanol	-5,505683	-2,151061	3,355
Metanol	-5,509492	-2,156503	3,353
Acetonitrila	-5,510581	-2,157864	3,353
DMSO	-5,513302	-2,161674	3,352
Ácido fórmico	-5,514118	-2,162762	3,351
Água	-5,517111	-2,166844	3,35
Formamida	-5,518744	-2,169021	3,35
n-metilformamida-mistura	-5,520377	-2,171198	3,349

## ANEXO 4

Tabela A 4.1. Valores da primeira hiperpolarizabilidade  $\beta_{\beta HRS}$  em diversas frequências e vários meios solventes.

$\omega$ in a.u.	$\epsilon$									
	<b>1.00</b>	<b>1.43</b>	<b>1.91</b>	<b>2.37</b>	<b>4.71</b>	<b>5.70</b>	<b>7.43</b>	<b>8.93</b>	<b>10.13</b>	<b>12.47</b>
<b>0.000</b>	24.39	29.66	33.74	36.56	43.11	44.55	46.38	47.44	48.07	48.87
<b>0.002</b>	24.55	29.86	34.05	36.20	36.22	37.54	36.03	36.50	36.91	36.01
<b>0.003</b>	24.58	29.91	34.10	36.26	36.29	37.61	36.09	36.56	36.98	36.08
<b>0.004</b>	24.64	29.98	34.19	36.35	36.38	37.70	36.18	36.65	37.07	36.17
<b>0.005</b>	24.71	30.07	34.29	36.46	36.49	37.82	36.30	36.77	37.18	36.28
<b>0.006</b>	24.80	30.18	34.42	36.60	36.63	37.97	36.44	36.91	37.33	36.42
<b>0.007</b>	24.90	30.31	34.58	36.77	36.80	38.15	36.60	37.08	37.50	36.59
<b>0.008</b>	25.02	30.46	34.76	36.97	37.00	38.35	36.80	37.28	37.70	36.78
<b>0.009</b>	25.16	30.64	34.97	37.19	37.22	38.59	37.02	37.50	37.93	37.01
<b>0.010</b>	25.32	30.84	35.20	37.44	37.47	38.85	37.27	37.76	38.19	37.26
<b>0.0239</b>	29.73	36.48	41.86	44.64	44.73	46.44	44.48	45.09	45.62	44.46
<b>0.0428</b>	50.33	63.53	74.45	80.24	80.75	84.38	80.26	81.54	82.68	80.24
<b>0.050</b>	73.06	94.64	113.17	123.25	124.57	130.99	123.75	126.00	128.02	123.73
<b>0.060</b>	194.49	284.30	378.26	437.67	453.82	496.22	449.04	463.58	476.87	448.97
<b>0.072</b>	236.70	254.32	268.37	275.76	275.61	280.69	276.10	278.03	279.64	277.27
<b>0.080</b>	21.76	29.94	38.01	42.69	55.57	60.18	60.37	62.67	64.37	64.76
<b>0.085</b>	333.34	346.75	361.44	368.76	369.40	374.76	363.41	364.21	365.50	359.72
<b>0.090</b>	243.05	283.63	318.02	335.89	333.77	344.45	327.40	330.17	333.11	323.36
<b>0.10</b>	606.87	1014.39	1124.70	1419.25	2124.84	2390.60	2376.58	2509.11	2663.00	2363.81

Tabela A 4.2. Continuação da Tabela A 4.1.

$\omega$ in a.u.	$\epsilon$									
	<b>17,33</b>	<b>20,49</b>	<b>24,85</b>	<b>32,61</b>	<b>35,69</b>	<b>46,83</b>	<b>51,10</b>	<b>78,36</b>	<b>108,94</b>	<b>181,56</b>
<b>0.000</b>	50,05	50,51	50,97	51,50	51,65	52,03	52,14	52,52	52,77	53,00
<b>0.002</b>	36,38	35,73	35,82	35,30	35,60	36,93	36,16	35,51	37,54	37,32
<b>0.003</b>	36,44	35,79	35,89	35,36	35,67	37,00	36,22	35,57	37,61	37,39
<b>0.004</b>	36,53	35,88	35,98	35,45	35,75	37,09	36,31	35,66	37,70	37,48

---

<b>0.005</b>	36,65	35,99	36,09	35,56	35,87	37,21	36,43	35,77	37,82	37,60
<b>0.006</b>	36,79	36,13	36,23	35,70	36,01	37,35	36,57	35,91	37,97	37,75
<b>0.007</b>	36,96	36,30	36,40	35,86	36,17	37,52	36,74	36,07	38,14	37,92
<b>0.008</b>	37,16	36,49	36,59	36,05	36,36	37,72	36,93	36,27	38,35	38,13
<b>0.009</b>	37,38	36,71	36,81	36,27	36,58	37,95	37,16	36,48	38,58	38,36
<b>0.010</b>	37,63	36,96	37,06	36,51	36,83	38,21	37,41	36,73	38,85	38,62
<b>0.0239</b>	44,93	44,09	44,22	43,54	43,93	45,65	44,65	43,81	46,44	46,16
<b>0.0428</b>	81,23	79,46	79,73	78,30	79,12	82,74	80,63	78,87	84,40	83,80
<b>0.050</b>	125,47	122,37	122,83	120,34	121,77	128,14	124,42	121,32	131,07	129,99
<b>0.060</b>	460,04	440,27	443,12	427,58	436,39	477,18	452,90	433,39	496,56	489,08
<b>0.072</b>	278,96	277,08	277,63	276,19	277,27	281,80	279,33	277,44	284,20	283,63
<b>0.080</b>	66,96	66,53	67,35	67,09	67,81	70,59	69,30	68,77	72,16	71,91
<b>0.085</b>	359,47	354,95	354,64	350,64	352,02	358,64	354,07	349,73	360,19	358,38
<b>0.090</b>	324,78	318,05	318,13	312,47	314,93	326,28	319,03	312,54	330,47	328,01
<b>0.10</b>	2586,84	2640,75	2686,72	2734,96	2749,79	2773,83	2791,62	2835,72	2795,92	2843,35

---

## ANEXO 5.

Hindawi  
 Advances in Condensed Matter Physics  
 Volume 2019, Article ID 8148392, 12 pages  
<https://doi.org/10.1155/2019/8148392>



## Research Article

## Prediction of the Linear and Nonlinear Optical Properties of a Schiff Base Derivatives via DFT

Clodoaldo Valverde<sup>1,2</sup>, Ítalo Nuta Ribeiro,<sup>1</sup> João Victor B. Soares,<sup>1</sup>  
 Basílio Baseia,<sup>3,4</sup> and Francisco A. P. Osório<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Modelagem Molecular Aplicada e Simulação (LaMMAS), Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, 75001-970 Anápolis, GO, Brazil

<sup>2</sup>Universidade Paulista, 74845-090 Goiânia, GO, Brazil

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, 58.051-970 João Pessoa, PB, Brazil

<sup>4</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74.690-900 Goiânia, GO, Brazil

<sup>5</sup>Escola de Ciências Exatas e da Computação, Pontifícia Universidade Católica de Goiás, 74605-220 Goiânia, GO, Brazil

Correspondence should be addressed to Clodoaldo Valverde; valverde@ueg.br

Received 9 December 2018; Revised 20 February 2019; Accepted 21 February 2019; Published 1 April 2019

Academic Editor: Charles Rosenblatt

Copyright © 2019 Clodoaldo Valverde et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

In this work, the density functional theory (DFT) calculation combined with a polarizable continuum model (PCM) was used to study the solvent media effects on the electrical and geometrical behaviors of the Schiff-base derivative, (E)-4-[(4-[(pyridin-2-ilmetilideno)amino]fenil)amino]-metil]fenol (EPAF). The linear and nonlinear optics parameters, as the dipole moment, linear polarizability, and first and second hyperpolarizabilities, were calculated at DFT/B3LYP/6-311+G(d) level, for the EPAF molecule in several solvent media. The dynamic behavior of the Hyper-Rayleigh Scattering (HRS) first hyperpolarizability was studied as function of the electric field frequency. The results presented for HRS first hyperpolarizability suggest that the studied crystal has good nonlinear optical properties. In addition, the gap energy was calculated from the HOMO-LUMO energies difference in several solvent media. The EPAF crystal intermolecular interactions were studied by the Hirshfeld surface analysis. The third-order electric susceptibility  $\chi^{(3)}$  of the crystal EPAF was also calculated, indicating the EPAF crystal as a promising candidate for NLO applications in photonic and optoelectronic devices.

### 1. Introduction

In recent years, the use of organic crystals as nonlinear optical (NLO) materials has been growing motivated by the easy manipulation of these crystals, which allow controlling the material NLO properties [1]. Studies of nonlinear optical processes contribute significantly to the development of photonics [2, 3], spectroscopy [4, 5], fiber optic lines [4], optical switches [6], frequency converters [7], electrooptic modulators [8], and data transmission network, among others [9] and still in numerous applications in the medical and pharmacological sectors [10–12]. The compounds that have a high nonlinearity are of great interest for the field of nonlinear optics, since they make up the manufacture of devices that operate with high speed [9, 13].

Schiff bases are aldehyde or ketone-like compounds in which the carbonyl group is replaced by an imine or azomethine group. They are widely used for industrial purposes and also exhibit a broad range of biological activities, as antibacterial, anticancer, anti-inflammatory, and antitoxic properties as stated by Lozier et al. [14]. The compounds of this group have a potential for use in optical memory device, because they form coordinating or grid polymers. Recently, a Schiff base derivative (E)-4-[(4-[(pyridin-2-ilmetilideno)amino]fenil)amino]-metil]fenol (EPAF) with molecular formula  $C_{19}H_{17}N_3O$  has been synthesized, crystallized, and structurally characterized by Faizi et al. [15]. Also, these authors used the density functional theory (DFT) at B3LYP/6-311G(d,p) level to calculate geometrical parameters of the EPAF single molecule and compare them with the

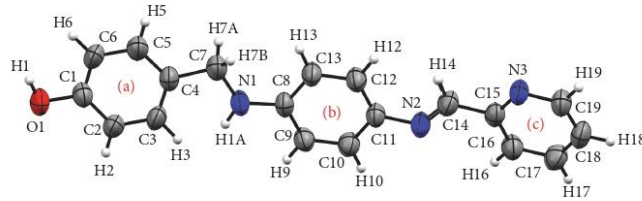


FIGURE 1: A view of the EPAP molecule showing the atom labeling scheme.

obtained X-ray results and verified a good agreement with the experimental data.

In this work, we study the effect of several solvent media on geometry and the electrical parameters of the EPAP molecule. The EPAP geometry optimization was performed in the gas phase and in various solvent media using DFT at level CAM-B3LYP/6-311+G(d). The overlap between the X-ray data for EPAP molecules with the DFT results in several solvent media has shown a big variation of the torsion angles between the rings. The solvent media effects on EPAP molecule static electrical parameters as dipole moment, linear polarizability, first hyperpolarizability, and the second hyperpolarizability are studied. The behaviors of the EPAP Hyper-Rayleigh Scattering (HRS) first hyperpolarizability in several solvent media as function of the electric field frequencies and of the static dielectric constant value were analyzed. Also the energies of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), as the gap energies in several solvent media, have been calculated. Also a Hirshfeld surface analysis is presented to complement the EPAP crystal study of [15].

## 2. Methodology

The EPAP compound was crystallized in a monoclinic space group  $P2_1/c$  [15] (see Figure 1) with the following crystallographic data:  $a = 10.55652$  (7),  $b = 7.9136$  (6),  $c = 20.8153$  (13),  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , and  $\beta = 118.408^\circ$ , unit cell volume  $1530.77$  Å<sup>3</sup>, with four molecules in the unit cell ( $Z = 4$ ). The EPAP molecule is nonplanar, with the phenolic ((a)) and pyridine rings ((c)) being inclined to the central benzene ring ((b)).

**2.1. Hirshfeld Surface.** Hirshfeld surface (HS) analysis serves as a powerful tool for obtaining crucial information about the intermolecular interaction of molecular crystals. The size and shape of the Hirshfeld surface allow the visualization and investigation of both qualitative and quantitative intermolecular crystal bonds. Thus, the HS surface is obtained and two distances are defined, the distance from the point to the nearest atom off the surface ( $d_e$ ) and the distance to the nearest atom within the surface ( $d_i$ ). The identification of the regions of particular importance to intermolecular interactions is obtained by mapping normalized contact distance ( $d_{norm}$ ), defined by

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}, \quad (1)$$

where  $r_i^{vdW}$  and  $r_e^{vdW}$  are the van der Waals radii of the atoms. Studies of the  $\pi \dots \pi$  interactions were performed analyzing the surface shape index, where this interaction type can be identified through the red and blue triangle, one facing the other [18].

**2.2. Computational Details.** The solvent media effects on the electric parameters of the EPAP molecule were studied employing the polarizable continuum model (PCM). First the geometry optimization calculations were performed in gas phase and after in nineteen solvent media, both method using the DFT at B3LYP/6-311+G(d) level.

In the present study, the total dipole moment, average linear polarizability  $\langle \alpha \rangle$ , and anisotropy of the linear polarizability  $\Delta \alpha$  of the title compounds have been calculated using the following expression:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}, \quad (2)$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}, \quad (3)$$

$$\Delta \alpha = 2^{-1/2} \left[ (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xz}^2 + \alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2) \right]^{1/2}. \quad (4)$$

The total and HRS (Hyper Rayleigh Scattering) molecular first hyperpolarizabilities are given by

$$\beta_{total} = \left[ (\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zxx} + \beta_{zyy} + \beta_{zzz})^2 \right]^{1/2}, \quad (5)$$

and

$$\langle \beta_{HRS} \rangle = \sqrt{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XXX}^2 \rangle}, \quad (6)$$

where  $X$ -direction is assumed as the fundamental light beam propagation and polarized in the  $Z$ -direction and  $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$  and  $\langle \beta_{XXX}^2 \rangle$  are macroscopic averages calculated from the first hyperpolarizability components ( $\beta_{ijk}$ ) [19, 20] through the

TABLE 1: The HRS first hyperpolarizability  $\delta_n$  coefficients.

$\delta_1 = \sum_i \beta_{iii}^2$ ,	$\delta_7 = \sum_{i,j,k} \beta_{ijj} \beta_{ikk}$ ,
$\delta_2 = \sum_{i,j} \beta_{iii} \beta_{jjj}$ ,	$\delta_8 = \sum_{i,j,k} (\beta_{jjj} + \beta_{jji}) (\beta_{kik} + \beta_{kki})$ ,
$\delta_3 = \sum_{i,j} \beta_{iii} (\beta_{jij} + \beta_{jji})$ ,	$\delta_9 = \sum_{i,j,k} \beta_{ijj} (\beta_{kik} + \beta_{kki})$ ,
$\delta_4 = \sum_{i,j} \beta_{ijj}^2$ ,	$\delta_{10} = \sum_{i,j,k} (\beta_{ijk} + \beta_{ikj})^2$ ,
$\delta_5 = \sum_{i,j} \beta_{ijj} (\beta_{jjj} + \beta_{jji})$ ,	$\delta_{11} = \sum_{i,j,k} (\beta_{ijk} + \beta_{ikj}) (\beta_{jjk} + \beta_{jki})$ .
$\delta_6 = \sum_{i,j} (\beta_{jjj} + \beta_{jji})^2$	

expressions. Hyper-Rayleigh Scattering (HRS) components ( $\beta_{ijk}$ ) [19, 20] were calculated through the expressions

$$\begin{aligned} \langle \beta_{zzz}^2 \rangle &= \frac{1}{210} (30\delta_1 + 12(\delta_2 + \delta_3 + \delta_5) + 6(\delta_4 + \delta_6) \\ &\quad + 2(\delta_7 + \delta_8 + \delta_{11}) + 4\delta_9 + \delta_{10}), \\ \langle \beta_{xxx}^2 \rangle &= \frac{1}{210} (6(\delta_1 - \delta_3 - \delta_5 + \delta_7) + 8\delta_2 + 18\delta_4 \\ &\quad + 4\delta_6 - \delta_8 - 2\delta_9 + 3\delta_{10} - \delta_{11}), \end{aligned} \quad (7)$$

in which the coefficients  $\delta_n$  are defined in Table 1. In this case, we adopted the laboratory system of reference by the X, Y, and Z coordinates, and the molecular system of reference by the x, y, and z coordinates.

The average second molecular hyperpolarizability is given by

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{15} \sum_{i,j=x,y,z} (\gamma_{ijj} + \gamma_{jij} + \gamma_{jji}). \quad (8)$$

Using the Kleymann symmetry, the  $\langle \gamma \rangle$ -value can be calculated through the following expression:

$$\begin{aligned} \langle \gamma \rangle &= \frac{1}{5} [\gamma_{xxx} + \gamma_{yyy} + \gamma_{zzz} \\ &\quad + 2(\gamma_{xyy} + \gamma_{xzz} + \gamma_{yyz})]. \end{aligned} \quad (9)$$

All computational calculations related to the linear and nonlinear electric parameters of the compounds were performed in the GAUSSIAN 09 program [21].

**2.3. Frontiers Molecular Orbital.** In order to verify the EPAF molecule stability in the several solvent media, the highest occupied orbital energy (HOMO), which has an electron-donor character, and the lowest unoccupied molecular orbital energy (LUMO), which has an electron-acceptor character, were calculated. The molecule ability to donate or receive electrons is greater as the HOMO-value or the LUMO-value, respectively [22]. The energy difference between HOMO and LUMO gives the GAP energy, a parameter which is directly related to the stability of the compound [23].

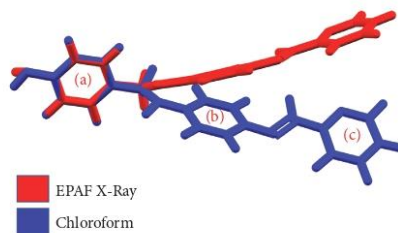


FIGURE 2: Overlap between the molecular structure determined by X-ray (in red) and in Chloroform (in blue). The ring (a) was used as anchorage.

**2.4. Solvent Media.** The solvent medium polarity is related to its solvability. Defining the polarity concept quantitatively is very difficult, and controversial; in this work, we will use the concept of polarity defined by the scale  $E_T^N$  (normalized transition energy) of Dimroth and Reichardt [16]. The  $E_T^N$ -value is based on the transition energy for the longest-wavelength solvatochromic absorption band of the pyridinium N-phenolate betaine dye (see Table 2). Here, solvent media with static dielectric constant ( $\epsilon$ ) value smaller than 5 will be considered as nonpolar.

All computational calculations related to the linear and nonlinear electric parameters of the compounds were performed in the GAUSSIAN 09 program [21].

### 3. Results and Discussions

**3.1. Structural Commentary.** The optimized geometry in gas phase and in several solvent media of the EPAF structure was analyzed through the root mean square deviation (RMSD) of the overlap between the molecular geometry determined by X-ray and the theoretical results obtained in the presence of solvent media; the H-atoms were disregarded in view of their uncertainties in X-ray position refinement. All the optimized geometries of the EPAF molecule calculated in various solvent media are in the Supplementary Materials (see Tables S1 – S20). The optimized geometry results in chloroform using the ring (a) as anchorage are presented in Figure 2; the RMSD is 0.5460 a.u. Table 3 shows the RMSD for the optimized geometry in several solvent media; as can be observed, the RMSD-values for nonpolar solvent media (argon, heptane, and toluene) are approximately 0.50 a.u. and for the others it is 0.54 a.u.

The solvent media presence causes a significant deviation of the RMSD parameter between the X-ray geometry data and the theoretical results, as can be seen in Figure 2 for the chloroform (RMSD=0.544). The  $C4 - C7 - N1 - C8$  and  $C11 - N2 - C14 - C15$  torsion angles change due to the solvent medium effects (chloroform) from  $-166.3^\circ$  (X-ray data) to  $+176.24$  and  $+176.4$  (X-ray data) to  $-177.72^\circ$ , respectively. This effect occurs due to the negative charge transfer to the hydroxyl bond to the terminal phenolic ring (C1-C6). Table S21 (Supplementary Materials) shows the

TABLE 2: Solvent media polarity parameter and static dielectric constant, as in ref. [16].

Solvent medium	$E_T^N$	$\epsilon$	
Water	1.00	78.355	protic
Formamide	0.775	108.940	protic
Methanol	0.762	32.613	protic
FormicAcid	0.728	51.100	protic
n-MethylFormamide-mixture	0.722	181.560	protic
Ethanol	0.654	24.852	protic
1-Butanol	0.586	17.332	protic
Acetonitrile	0.460	35.688	aprotic
DMSO	0.444	46.826	aprotic
2-Methyl-2-Propanol	0.389	12.470	protic
Acetone	0.355	20.493	aprotic
DiChloroEthane	0.327	10.125	aprotic
DichloroMethane	0.309	8.930	aprotic
Chloroform	0.259	4.711	nonpolar
Tetrahydrofuran	0.207	7.426	aprotic
ChloroBenzene	0.188	5.697	aprotic
Toluene	0.099	2.374	nonpolar
Heptane	0.012	1.911	nonpolar

TABLE 3: Comparison of selected geometric data for EPAF ( $^\circ$ ) from calculated DFT-Solvent and X-ray data.

	$\epsilon$	RMSD	C6-C1-O1	C8-N1-C7	N1-C7-C4	C14-N2-C11	N2-C14-C15	N3-C15-C14
EPAF-X-Ray			120.3	123.4	112.3	121.5	122.2	115.9
Gas-phase	1.000	0.498	122.9	122.7	110.8	121.5	122.1	115.4
Argon	1.430	0.502	122.8	122.7	110.8	121.6	122.1	115.4
Heptane	1.911	0.502	122.8	122.8	110.8	121.6	122.2	115.4
Toluene	2.374	0.501	122.8	122.8	110.8	121.6	122.2	115.4
Chloroform	4.711	0.546	122.8	122.7	110.8	121.6	122.3	115.3
ChloroBenzene	5.697	0.542	122.8	122.7	110.8	121.6	122.3	115.3
Tetrahydrofuran	7.426	0.544	122.8	122.7	110.7	121.6	122.4	115.3
DichloroMethane	8.930	0.544	122.7	122.8	110.7	121.6	122.4	115.3
DiChloroEthane	10.125	0.544	122.7	122.8	110.7	121.6	122.4	115.3
2-Methyl-2-Propanol	12.470	0.543	122.7	122.7	110.7	121.6	122.4	115.3
1-Butanol	17.332	0.543	122.7	122.7	110.7	121.6	122.4	115.3
Acetone	20.493	0.543	122.7	122.7	110.7	121.6	122.4	115.3
Ethanol	24.852	0.543	122.7	122.7	110.7	121.6	122.4	115.3
Methanol	32.613	0.543	122.7	122.7	110.7	121.6	122.4	115.3
Acetonitrile	35.688	0.543	122.7	122.7	110.7	121.7	122.4	115.3
DMSO	46.826	0.543	122.7	122.7	110.7	121.7	122.4	115.2
FormicAcid	51.100	0.543	122.7	122.7	110.7	121.7	122.4	115.2
Water	78.355	0.543	122.7	122.7	110.7	121.7	122.4	115.2
Formamide	108.940	0.543	122.7	122.7	110.7	121.7	122.4	115.2
n-MethylFormamide-mixture	181.560	0.542	122.7	122.7	110.7	121.7	122.4	115.2

charges of the atoms of the molecule under the effect of several solvent media using the PCM method calculated via DFT (CAM-B3LYP/6-311+G(d)) using the electrostatic model ChelpG. The ChelpG fit of the pyridine ring and hydroxyl charges are  $0.04e$  and  $-0.238e$  both in chloroform medium (see the ChelpG charges for all atoms in Table S21 of the Supplementary Materials).

DFT results for the EPAF optimized geometry in gas phase and in several solvent media are shown in Table 3. The C7—N1—C8 angle presents a reduction of 0.59% for both polar and nonpolar solvent. In the solvent media, the C6—C1—O1 angle increased around 2.0% and the N1—C7—C4 angle remains invariable in gas phase, toluene, heptane, and argon. This angle has increased 0.08% and

TABLE 4: DFT static results for the EPAF electrical parameters.

$\epsilon$	$\langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle$ $10^{-36}$ esu	$\beta_{1z}(0; 0, 0)$ $10^{-30}$ esu	$\langle \alpha(0; 0) \rangle$ $10^{-24}$ esu	$\mu$ (D)
1.000	170	-0.230	42	2.86
1.430	220	-0.200	44	3.01
1.911	254	-0.157	46.4	3.12
2.374	280	-0.127	47.7	3.19
4.711	351	-0.611	51	3.44
5.697	367	-0.581	51.7	3.48
7.426	387	-0.602	52.6	3.53
8.930	399	-0.602	53.1	3.57
10.125	406	-0.603	53.4	3.59
12.470	416	-0.595	53.9	3.61
17.332	435	-0.605	54.7	3.67
20.493	440	-0.607	54.9	3.68
24.852	446	-0.609	55.2	3.70
32.613	448	-0.609	55.3	3.70
35.688	452	-0.609	55.5	3.72
46.826	454	-0.608	55.6	3.72
51.100	458	-0.612	55.6	3.73
78.355	461	-0.604	55.9	3.74
108.940	464	-0.604	56.0	3.75

0.16% and in chloroform and in the polar solvent medium, respectively. Also the C14—N2—C11 angle increased 0.08% and 0.16% for solvent media with  $\epsilon < 37$  and  $\epsilon > 37$ , respectively. The X-ray and theoretical results in the solvent media for the angles, N2—C14—C15 and N3—C15—C14, are practically the same.

3.2. *HOMO-LUMO*. In this section, the HOMO and LUMO results for the EPAF molecule in several solvent media are presented. The HOMO and LUMO orbital and the gap energy values in the solvent medium n-methyl formamide mixture and in gas phase are shown in Figure 3. All HOMO-LUMO figures are in the Supplementary Materials (see Figures S1 – S18).

As can be seen in Figure 4, the gap energy decreases with the increasing of the dielectric constant value of the solvent medium. The gap energy ( $E_G$ ) goes from 3.466 eV ( $\epsilon=1.0$ ) to 3.349 eV ( $\epsilon=182.4$ ) indicating that the maximum absorption wavelengths ( $\lambda_{max}=hc/E_G$ ) fall into the ultra violet (UV) region. The gap energy is an important parameter that determines the chemical properties of a molecule as the kinetic stability, chemical reactivity, optical polarizability, etc. Larger values of the gap energy are directly related to greater stability of the molecule.

All values of HOMO-LUMO and gap energy of the EPAF molecule calculated in various solvent media are in the Supplementary Materials (see Tables S22).

3.3. *Nonlinear Optical Properties in Solvent Medium*. Table 4 shows the DFT/B3LYP/6-311+G(d) static results for the total dipole moment ( $\mu_{tot}$ ), the isotropic linear polarizability ( $\alpha(0; 0)$ ), the first hyperpolarizability parallel to the dipole

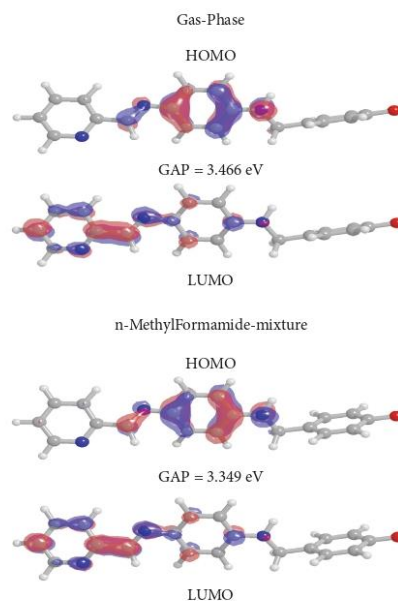


FIGURE 3: HOMO and LUMO in n- methyl formamide mixture.

moment ( $\beta_{1z}(0; 0, 0)$ ), and the second hyperpolarizability ( $\gamma(0; 0, 0, 0)$ ) both in gas-phase and in several solvent media. As can be noted, the values of  $\mu$ ,  $\langle \alpha(0; 0) \rangle$  and  $\langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle$  increase with the increasing of the  $\epsilon$ -values (Figures 5(a), 5(b),

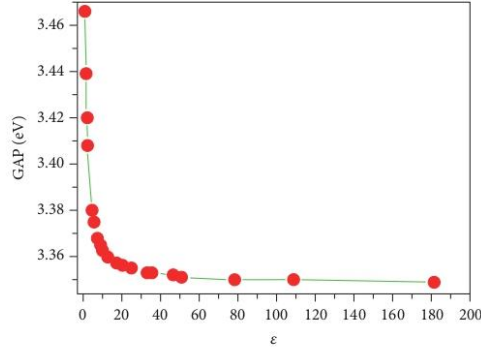


FIGURE 4: Gap energy as function of the dielectric constant values.

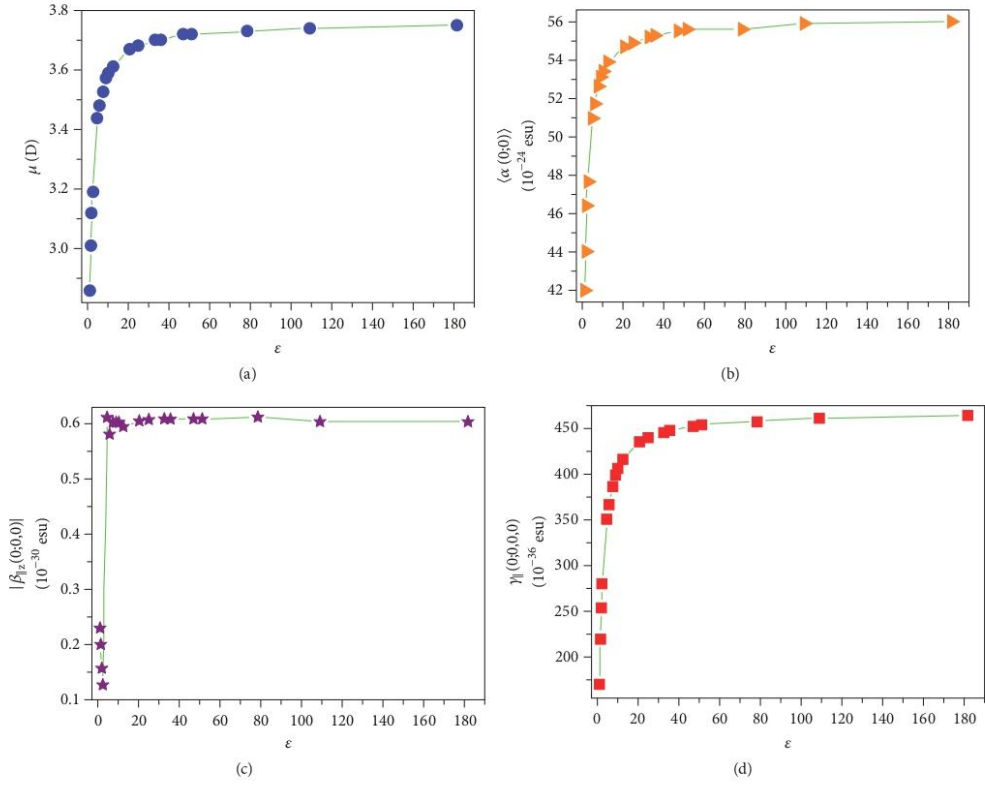


FIGURE 5: DFT static results for the EPAF electric parameter as function of the ε-value.

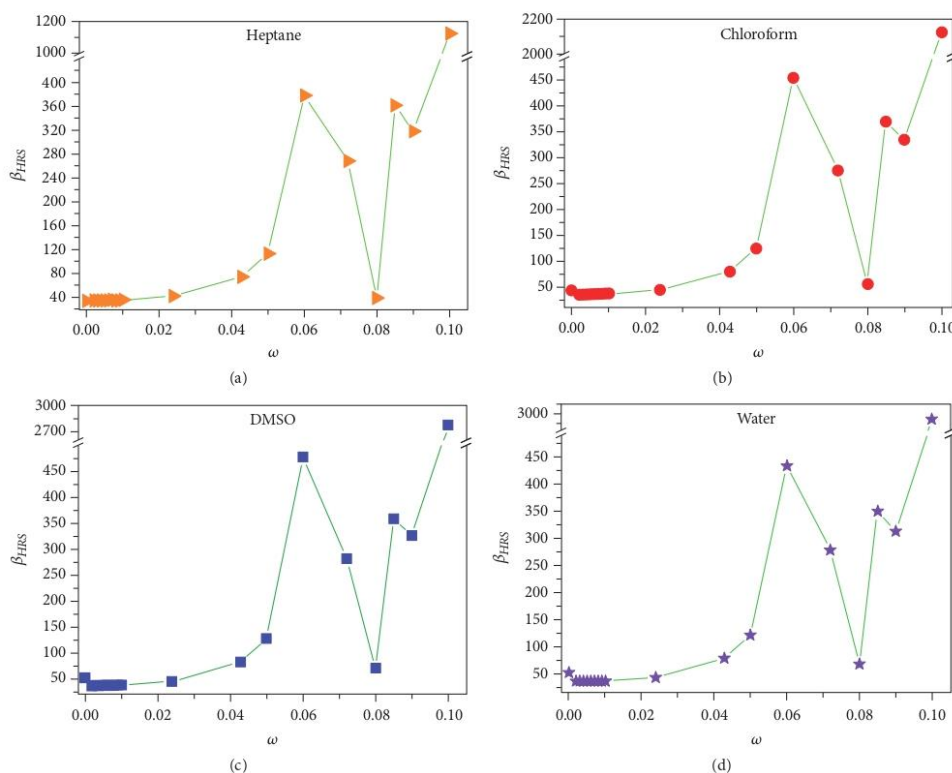


FIGURE 6: Dynamic HR Scattering first hyperpolarizability as function of the field frequency ( $\omega$ ) in a.u..

and 5(d)). In all solvent media, the  $\beta_{||z}(0;0,0)$ -values are negative, and for  $\epsilon \geq 5$  they oscillate around  $0.6 \times 10^{-30} \text{ esu}$ ; however, the  $|\beta_{||z}(0;0,0)|$  increases with the increasing of the  $\epsilon$ -values, as can be seen in Figure 5(c).

From Table 4, it can be verified that the first and second hyperpolarizabilities present the greater variation due to the solvent medium presence, from heptane ( $\epsilon=1.911$ ) to n-methyl formamide mixture ( $\epsilon=181.56$ ); the values of  $|\beta_{||z}(0;0,0)|$  and  $\langle \gamma(0;0,0,0) \rangle$  present a percentage increasing of 285% and 83% (see Figures 5(c) and 5(d)). However, the character, protic or aprotic, seems to not influence the results, but the nonpolar solvent media present a smaller value of the total dipole moment, and this can be understood taking into account that the polar solvent media the OH present greater increasing of the negative charge, and similar effect can be verified for other electric parameters (Figure 5).

The DFT static results for the  $\beta_{HRS}$ -values obtained from (6) in a solvent medium are several orders of magnitude higher than the values of  $\beta_{||z}(0;0,0)$ . While as shown in Table 3 for the solvent media the absolute values of  $\beta_{||z}(0;0,0)$  go from 0.2 to 0.6 (in units of  $10^{-30} \text{ esu}$ ),  $\beta_{HRS}(0,0,0)$  go from 24.4 to 53.0 (in units of  $10^{-30} \text{ esu}$ ). Table S23 of the

Supplementary Material shows the static and dynamic  $\beta_{HRS}$ -values for the gas phase and all the solvent media. The behaviors of the static and dynamic HRS first hyperpolarizability in the solvent media are similar; therefore, in Figure 6, the results for  $\beta_{HRS}$  as function of the field frequency ( $\omega$ ) are shown for only four solvents, namely, heptane ( $\epsilon=1.911$ , nonpolar), chloroform ( $\epsilon=4.71$ ; larger RMSD parameter), DMSO ( $\epsilon=46.8$ ; aprotic), and water ( $\epsilon=78.4$ ;  $E_T^N=1$ ). From Figure 6 and from Table S23, two resonant regions can be identified in the region  $0.06 a.u. < \omega < 0.09 a.u.$ . So we will work away from the transition region, because in this region it would be complicated for the experiment to work due to deleterious effects. We will study  $\beta_{HRS}$  on the frequency of  $\omega=0.0428 \text{ a.u.}$  (1064 nm).

We can also highlight that the protic or aprotic character and also the polarity of the solvent did not alter the HRS first hyperpolarizability behavior as a function of the frequency. The  $\beta_{HRS}$ -values increase with the increasing of the dielectric constant value (or with the decreasing of the gap energy) as can be seen in Figure 7. This effect can be explained by the increase of the hydroxyl group charge, which acts as an electrons receptor of the benzene ring, decreasing the

8

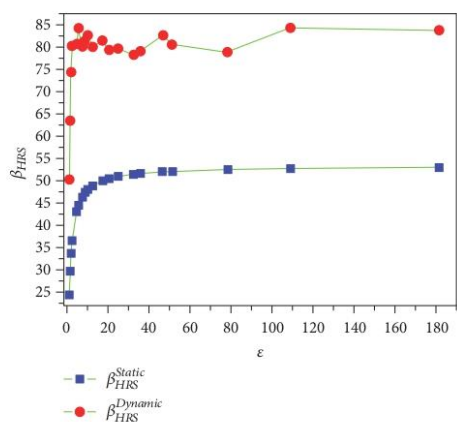


FIGURE 7: Static and dynamic (1064nm) HRS first hyperpolarizability as function of the  $\epsilon$ -value.

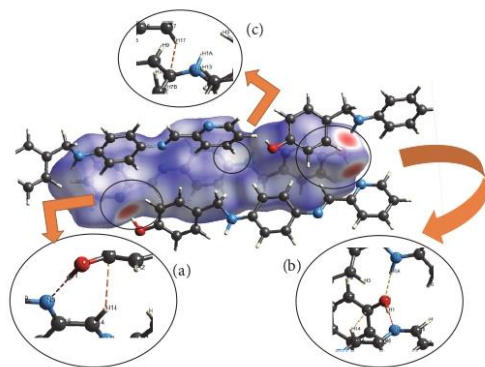


FIGURE 8: View of EPAP  $d_{norm}$  surface showing the interactions O1-H1...N3 e C14-H14...Cl (a), N1-H1A...O, O1-H1...N3, and C14-H14...Cl (b), and C17-H17...C8 (c).

electron density and the resonant stability, making it difficult to the electrophilic attack. In this case, the OH group acts as a disabling or metamanager. The values of  $\beta_{HRS}$  in chloroform are 3 to 5 times higher than the 2,4,6-tris(benzylamino)-1,3,5-triazine [24] derivatives also measured in chloroform.

**3.4. Hirshfeld Surface Analyses.** The molecular structure of (E)-4-[(4-[(piridin-2-ilmetilideno) amino]fenil]amino)-metil]fenol (EPAP),  $C_{19}H_{17}N_3O$ , shows H bonds of the type  $\pi$ - $\pi$ , C-H... $\pi$ , C-H...C, O-H...N e N-H...O which contribute to the structure stability. Figure 8 shows the normalized Hirshfeld surface. Figure 8(a) shows the interactions O1-H1...N3 (D...A = 2.796 Å, D-H...A = 178.75°) and C14-H14...Cl (D...A = 3.640 Å, D-H...A = 146.17°). Figure 8(b) identifies the interactions N1-H1A...O1 (D...A = 2.982 Å,

Advances in Condensed Matter Physics

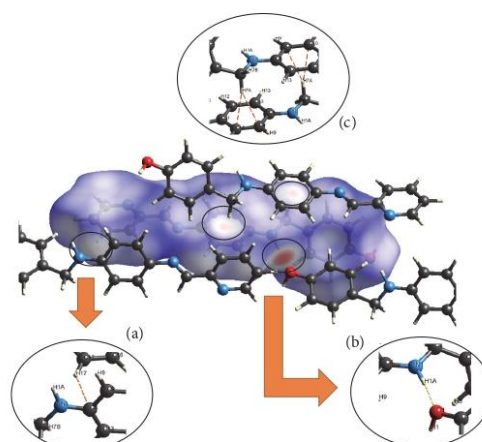


FIGURE 9: View of EPAP  $d_{norm}$  surface showing the interactions (a) O1-H1...N3 and C14-H14...Cl, (b) N1-H1A...O, O1-H1...N3, and C14-H14...Cl, and (c) C17-H17...C8.

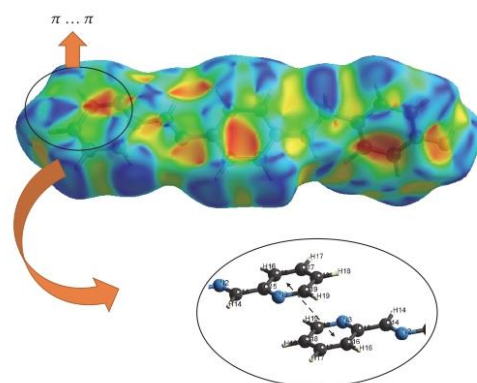


FIGURE 10: View of the shape index surface for EPAP showing the highlighted  $\pi$ ... $\pi$  interaction.

D-H...A = 170.07°), O1-H1...N3 (D...A = 2.796 Å, D-H...A = 178.75°), and C14-H14...Cl (D...A = 3.640 Å, D-H...A = 146.17°). Figure 8(c) shows the interactions C17-H17...C8 (D...A = 3.655 Å, D-H...A = 144.90°).

Figure 9(a) shows the interaction C17-H17...C8 (D...A = 3.655 Å, D-H...A = 144.90°), the same shown in Figure 9(c). The interaction N1-H1A...O1 (D...A = 2.982 Å, D-H...A = 170.07°) is shown in Figure 9(b) and the interactions C7-H7A...C9 (D...A = 3.723 Å, D-H...A = 151.80°) and C7-H7A...C10 (D...A = 3.681 Å, D-H...A = 156.93°) are shown in Figure 9(c).

Figure 10 shows the shape index surface for the EPAP, where it is possible to see two triangles, one blue and the other

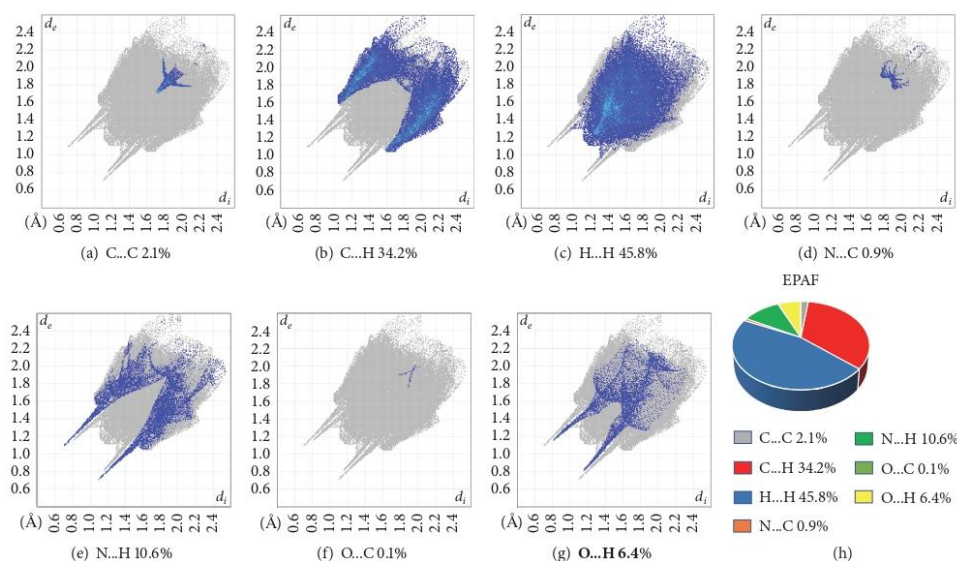


FIGURE 11: Fingerprint showing the 2D interactions of EPAF crystal.

red, one facing the other, representing the  $\pi$ - $\pi$  interaction ( $\pi \dots \pi = 3,779 \text{ \AA}$ ).

The fingerprints plots were used to analyze the amount of intermolecular interactions according to the nature and percentage of the interaction. Figures 11(a)–11(g) show the fingerprints for the EPAF; as we can see, the interaction with greater percentage in the whole crystal is the H...H with 45.8% of the interactions followed by the C...H with 34.2% of the interactions.

**3.5. Nonlinear Optical Properties of the EPAF Crystal.** The supermolecular (SM) method was used to simulate the EPAF crystal; details of the SM approach are given in the work of C. Valverde et al. [25]. To employ the SM approach, we have used the (x-ray) experimental geometry of the asymmetric unit of the EPAF. The packaging effects of the EPAF were modeled by constructing a bulk with the unit cells in a  $9 \times 9 \times 9$  configuration. Each unit cell contains four asymmetric units, totaling 2916 molecules in the monoclinic system, each atom surrounding the EPAF molecule (blue) being treated as a point charge (see scheme in Figure 12).

For the calculation, the average linear polarizability  $\langle \alpha \rangle$  can be related to the linear refractive index ( $n$ ) of the crystal via the Clausius-Mossotti relation, given by [26]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N}{3} \langle \alpha \rangle, \quad (10)$$

where  $N$  stands for the number of molecules per unit cell volume. The experimental quantity, the third-order electric

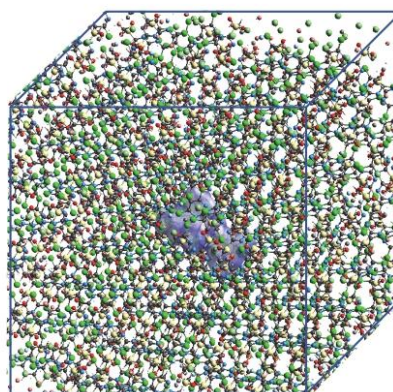


FIGURE 12: Scheme of the bulk representing the embedded molecule.

susceptibility  $\chi^{(3)}$ , is related to the second hyperpolarizability by

$$\chi^{(3)} = \frac{f^4 N \langle \gamma \rangle}{\epsilon_0 V}, \quad (11)$$

where  $N$  is the number of molecules per unit cell volume ( $V$ ) and  $f$  is the Lorentz local field correction factor given by

$$f = \frac{(n^2 + 2)}{3}. \quad (12)$$

TABLE 5: The values of the linear polarizability (in  $10^{-24}$  esu) were calculated CAM – B3LYP/6 – 311 + +G(d, p) and for values of the second hyperpolarizability in (in  $10^{-36}$  esu) we used CAM – B3LYP/6 – 311 + +G(d, p) for EPAF embedded molecule ( $\lambda = 532$  nm).

$\langle\alpha(-\omega, \omega)\rangle$	$\langle\gamma(0; 0, 0, 0)\rangle$	$\langle\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)\rangle$	$\langle\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)\rangle$
46.50	174.00	628.195	1082.39

TABLE 6: DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d, p) results for the linear refractive index and third-order nonlinear susceptibility ( $10^{-22}$   $m^2/V^2$ ) for the case dynamic ( $\lambda = 532$  nm) of the EPAF crystal.

Sample	$n(\omega)$	$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$
EPAF (this work)	2.02	6793.08
(2E)-3-(3-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one (3MPNP) [17]	1.418	2771
(2E)-1-(4-bromophenyl)-3-[4-methylsulfanyl phenyl]prop-2-en-1-one (4Br4MSP) [17]	1.363	2.30
(2E)-1-(3-bromophenyl)-3-[4(methylsulfanyl phenyl]prop-2-en-1-one (3Br4MSP) [17]	1.365	1.99
(2E)-3[4(methylsulfanyl)phenyl]-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one (4N4MSP) [17]	1.360	2.37

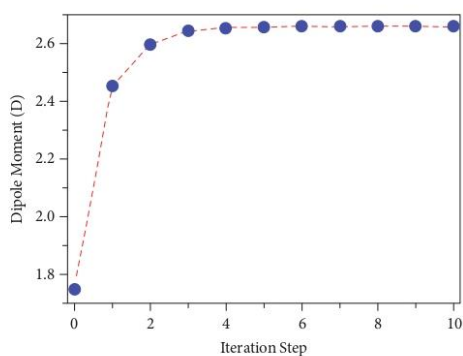


FIGURE 13: Evolution of values of the dipole moment of the EPAF crystal with the respective iteration numbers.

The EPAF crystal presents a rapid convergence in the dipole moment through the SM approach [25] (see Figure 13).

The quantum molecular calculations were performed with the Gaussian 09 program package [21]. For the calculation of  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ , we used a small frequency [27, 28], estimate of the second frequency-dependent hyperpolarizability ( $\langle\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)\rangle \cong 2\langle\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)\rangle - \langle\gamma(0; 0, 0, 0)\rangle$ ) associated to a nonlinear optical process [29] of the intensity dependent refractive index (IDRI) from dc-K results. Table 5 shows the values of the EPAF when we consider the environment via the SM.

Table 6 presents the DFT prediction and the experimental results of the macroscopic quantities studied. The values of EPAF crystal are therefore 24.51, 2953, 3413, and 2866 times higher, respectively, than the values found experimentally by Prabhu et al. [17] (see Table 6).

The high value of the third-order electric susceptibility  $\chi^{(3)}$  indicates the crystal as a promising candidate for NLO applications in photonic and optoelectronic devices.

#### 4. Conclusions

In this work, using the DFT/B3LYP/6-311+G(d) calculation level, the effects of several solvent media on the geometric and the electric parameters of a Schiff base derivative (E)-4-((4-((piridin-2-ilmetilideno)amino)fenil)amino)-metil]fenol (EPAF) [15] were studied. A Hirshfeld surface analysis is presented to complement the EPAF crystal study of [15]. The fingerprints plots show that the interaction with greater percentage in the whole crystal is the H..H with 45.8% of the interactions followed by the C..H with 34.2% of the interactions. The geometry optimization was performed in the gas phase and in various solvent media. The overlap between the X-ray data for the EPAF and the DFT results in several solvent media showed a significant deviation of the RMSD parameter. Also in chloroform, the torsion angles C4 – C7 – N1 – C8 and C11 – N2 – C14 – C15 change from -166.3 (X-ray data) to +176.24 and of +176.4 (X-ray data) to -177.72°, respectively. This effect occurs for all solvents studied here and was due to the negative charge transfer to the hydroxyl bond to the terminal phenolic ring (C1–C6).

The NLO properties of the EPAF molecule in several solvent media were studied, and the static electric parameters values of the total dipole moment, linear polarizability, first hyperpolarizability, and the second hyperpolarizability increase with the increasing of the dielectric constant value of the solvent medium. The dispersion relation of the HRS first hyperpolarizability showed two resonant regions for  $\omega > 0.06$  a.u.. The gap energies were calculated from the HOMO-LUMO energy difference in several solvent media calculated and the values go from 3.466 eV ( $\epsilon=1.0$ ) to 3.349 eV ( $\epsilon=182.4$ ).

The p-nitroaniline (pNA) is used as a critical parameter for comparative studies because it has good NLO properties. The first-order dynamic hyperpolarizability of the molecule p-nitroaniline dissolved in chloroform is  $\beta_{HRS}^{pNA} = 17.5 \times 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{esu}$  at 1064 nm [30, 31]; the EPAF in chloroform is  $\beta_{HRS}^{EPAF} = 80.75 \times 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{esu}$ , about 5 times greater than PNA.

The value of the third-order electric susceptibility  $\chi^{(3)}$  of the EPAF crystal is ( $6793.08 \times 10^{-22} \text{ m}^2/V^2$ ) for the dynamic

case ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), thus 24.51 times higher than the values found experimentally by Prabhu et al. [17].

Thus, based on the magnitude of the dynamic HRS first hyperpolarizability in chloroform and the third-order electric susceptibility of the EPAF crystal, we can conclude that the EPAF offers potential applications to the development of materials with NLO properties.

### Data Availability

No data were used to support this study.

### Conflicts of Interest

The authors declare that they have no conflicts of interest.

### Acknowledgments

The authors would like to thank the following Brazilian agencies for financial support: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES); Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da PUC-GO (Prope) and Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG). Research was developed with support of the High Performance Computing Center at the Universidade Estadual de Goiás (UEG).

### Supplementary Materials

All Tables S1 - S23 are in the Supplementary Materials. (*Supplementary Materials*)

### References

- [1] E. Timurdogan, C. V. Poulton, M. J. Byrd, and M. R. Watts, "Electric field-induced second-order nonlinear optical effects in silicon waveguides," *Nature Photonics*, vol. 11, no. 3, pp. 200–206, 2017.
- [2] L. Lu, Z. Liang, L. Wu et al., "Few-layer bismuthene: sonochemical exfoliation, nonlinear optics and applications for ultrafast photonics with enhanced stability," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 12, no. 1, Article ID 1700221, pp. 1–10, 2018.
- [3] R. Salvi, C. Cerqueira-Coutinho, E. Ricci-Junior et al., "Diagnosing lung cancer using etoposide microparticles labeled with  $^{99m}\text{Tc}$ ," *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, vol. 46, no. 2, pp. 341–345, 2017.
- [4] M. Luo, F. Liang, Y. Song et al., " $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{O}_{14}\text{F}_6$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ): two noncentrosymmetric alkaline earth fluorooxoborates as promising next-generation deep-ultraviolet nonlinear optical materials," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 11, pp. 3884–3887, 2018.
- [5] H. Zhao, S. Han, and R. Hui, "Nonlinear optical spectroscopy of two-dimensional materials qianan cui," 2017.
- [6] M. Nakano, "Open-shell-character-based molecular design principles: applications to nonlinear optics and singlet fission," *The Chemical Record*, vol. 17, no. 1, pp. 27–62, 2017.
- [7] G. Shi, Y. Wang, F. Zhang et al., "Finding the next deep-ultraviolet nonlinear optical material:  $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ ," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 31, pp. 10645–10648, 2017.
- [8] R. Mallah, M. C. Sreenath, S. Chitrambalam, I. H. Joe, and N. Sekar, "Excitation energy transfer processes in BODIPY based donor-acceptor system - Synthesis, photophysics, NLO and DFT study," *Optical Materials*, vol. 84, pp. 795–806, 2018.
- [9] A. N. Castro, L. R. Almeida, M. M. Anjos et al., "Theoretical study on the third-order nonlinear optical properties and structural characterization of 3-Acetyl-6-Bromocoumarin," *Chemical Physics Letters*, vol. 653, pp. 122–130, 2016.
- [10] R. Medishetty, J. K. Zareba, D. Mayer, M. Samoć, and R. A. Fischer, "Nonlinear optical properties, upconversion and lasing in metal-organic frameworks," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 16, pp. 4976–5004, 2017.
- [11] Y. B. Rasal, R. N. Shaikh, M. D. Shirsat, S. Kalainathan, and S. S. Hussaini, "The investigation of potassium tetra thiourea chloride on linear-nonlinear optical, electrical and mechanical properties of KDP crystal for NLO applications," *Ferroelectrics*, vol. 520, no. 1, pp. 59–74, 2017.
- [12] M. Anis, G. G. Muley, V. G. Pahrurkar, M. I. Baig, and S. R. Dagdale, "Influence of  $\text{Nd}^{3+}$  on zinc tris-thiourea sulphate single crystal: a comparative crystal growth, structural, linear-nonlinear optical and dielectric study to explore NLO device applications," *Materials Research Innovations*, vol. 22, no. 2, pp. 99–106, 2016.
- [13] P. K. Johansson, L. Schmäser, and D. G. Castner, "Nonlinear optical methods for characterization of molecular structure and surface chemistry," *Topics in Catalysis*, vol. 61, no. 9–11, pp. 1101–1124, 2018.
- [14] R. Lozier, R. Bogomolni, and W. Stoeckenius, "Bacteriorhodopsin: a light-driven proton pump in Halobacterium Halobium," *Biophysical Journal*, vol. 15, no. 9, pp. 955–962, 1975.
- [15] M. S. Faizi, N. Dege, and T. S. Iskenderov, "Crystal structure and DFT study of (E)-4-[(4-[(pyridin-2-ylmethylidene)amino]phenyl)amino]methyl]phenol," *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, vol. 74, no. 3, pp. 410–413, 2018.
- [16] C. Reichardt, *Solvents and Related Titles from WILEY-VCH Organic Synthesis Workbook II Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, 2003.
- [17] S. R. Prabhu, A. Jayarama, K. Chandrasekharan, V. Upadhyaya, and S. W. Ng, "Synthesis, growth, structural characterization, Hirshfeld analysis and nonlinear optical studies of a methyl substituted chalcone," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1136, pp. 244–252, 2017.
- [18] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, and M. A. Spackman, "Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces," *Chemical Communications*, no. 37, p. 3814, 2007.
- [19] R. Bersohn, Y. Pao, and H. L. Frisch, "Double-quantum light scattering by molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 45, no. 9, pp. 3184–3198, 1966.
- [20] T. Verbiest, K. Clays, and V. Rodriguez, *Second-Order Nonlinear Optical Characterization Techniques An Introduction*, CRC Press, 2009.
- [21] M. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., "Gaussian 09, revision D. 01," 2009.
- [22] S. R. Wang, M. Arrowsmith, J. Böhnke et al., "Engineering a small HOMO-LUMO gap and intramolecular C–H borylation by diborene/anthracene orbital intercalation," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 27, pp. 8009–8013, 2017.

- [23] I. T. Lima, L. Sousa, L. Antonio, R. Junior, R. Tim, and S. Filho, "A DFT study of a set of natural dyes for organic electronics," *Journal of Molecular Modeling*, pp. 1–9, 2017.
- [24] K. Srinivas, S. Sitha, V. J. Rao et al., "First hyperpolarizability of some nonconjugated donor–acceptor 3D molecules: non-centrosymmetric crystal through conformational flexibility," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 9, pp. 965–973, 2005.
- [25] C. Valverde, F. A. Osório, T. L. Fonseca, and B. Baseia, "DFT study of third-order nonlinear susceptibility of a chalcone crystal," *Chemical Physics Letters*, vol. 706, pp. 170–174, 2018.
- [26] K. Senthil, S. Kalainathan, A. R. Kumar, and P. G. Aravindan, "Investigation of synthesis, crystal structure and third-order NLO properties of a new stilbazolium derivative crystal: a promising material for nonlinear optical devices," *RSC Advances*, vol. 4, no. 99, pp. 56112–56127, 2014.
- [27] S. Marques, M. A. Castro, S. A. Leão, and T. L. Fonseca, "Second hyperpolarizability of the calcium-doped lithium salt of pyridazine Li–H 3 C 4 N 2 ··· Ca," *Chemical Physics Letters*, vol. 659, pp. 76–79, 2016.
- [28] D. M. Bishop and D. W. De Kee, "The frequency dependence of nonlinear optical processes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 24, pp. 9876–9887, 1996.
- [29] M. Maldonado, H. T. Baltar, A. S. Gomes et al., "Coupled-plasmon induced optical nonlinearities in anisotropic arrays of gold nanorod clusters supported in a polymeric film," *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 14, Article ID 143103, 2017.
- [30] P. Franzen, S. Zilio, A. Machado et al., "Experimental and theoretical investigation of first hyperpolarizability in aminophenols," *Journal of Molecular Structure*, vol. 892, no. 1-3, pp. 254–260, 2008.
- [31] P. L. Franzen, L. Misoguti, and S. C. Zilio, "Hyper-Rayleigh scattering with picosecond pulse trains," *Applied Optics*, vol. 47, no. 10, Article ID 1443, 2008.

## A Comprehensive Topological Analysis on a New Bromine-Chalcone with Potential Nonlinear Optical Properties

Renata Layse G. de Paula,<sup>\*,†</sup> Vitor S. Duarte,<sup>†,‡</sup> Fernanda S. Fernandes,<sup>§</sup> Wesley F. Vaz,<sup>†</sup> Italo N. Ribeiro,<sup>†</sup> Francisco A. P. Osório,<sup>||,⊥</sup> Clodoaldo Valverde,<sup>\*,†,¶</sup> Guilherme R. Oliveira,<sup>§</sup> and Hamilton B. Napolitano<sup>\*,†,||</sup>

<sup>†</sup>Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, 75132-40 Anápolis, Goiás, Brazil

<sup>‡</sup>Centro de Pesquisa e Eficiência Energética, CAO Montadora de Veículos- LTDA, 75184-000 Anápolis, Goiás, Brazil

<sup>§</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 74001-970 Goiânia, Goiás, Brazil

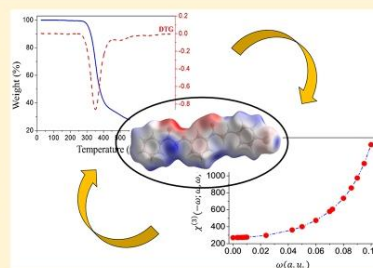
<sup>||</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74690-900 Goiânia, Goiás, Brazil

<sup>⊥</sup>Pontifícia Universidade Católica de Goiás, 74175-120 Goiânia, Goiás, Brazil

<sup>¶</sup>Laboratório de Modelagem Molecular Aplicada e Simulação, Universidade Paulista, 74845-090 Goiânia, Goiás, Brazil

<sup>¶</sup>Laboratório de Novos Materiais, Centro Universitário de Anápolis, 75075-010 Anápolis, Goiás, Brazil

**ABSTRACT:** The application of organic crystals on nonlinear optical (NLO) materials has been increasing in recent years, and compounds like chalcones are interesting due to their significant third-order nonlinear properties. Hereof, we describe the synthesis, molecular structure, supramolecular arrangement, and theoretical calculations for a bromine-chalcone 3-(4-bromophenyl)-1-[3-(2-oxo-2-phenylethoxy)phenyl]-propenone (BC), which crystallized into noncentrosymmetric space group *Pc*. Also, a comprehensive topological analysis performed by QTAIM highlights the observed halogen bonds on solid state. In addition, the thermal stability was studied in temperatures smaller than 800 °C showing BC crystal as potential optical devices at temperatures up to 250 °C. Finally, the NLO properties indicate a photonic application based on strong third-order nonlinear response.



### 1. INTRODUCTION

The application of organic crystals in nonlinear optical (NLO) materials has been increasing in recent years due to such materials showing easy manipulation and thus being able to control their NLO properties.<sup>1,2</sup> The organic crystals are of great interest in application of the deep-ultraviolet,<sup>3,4</sup> photonics,<sup>5,6</sup> frequency modulators,<sup>7</sup> spectroscopy,<sup>8,9</sup> and data transmission. They generally have high nonlinear characteristics and have versatile synthetic routes for the production of materials with high nonlinearity.<sup>10</sup> The chalcones, being organic compounds of easy manipulation, allow us to change their molecular structure in order to improve the NLO properties. These compounds have a significant balance between optical transparency and optical power limitation performance due to their considerable third-order nonlinear properties.<sup>11,12</sup> Several researchers found the third-order optical nonlinearities of different chalcone materials.<sup>13–18</sup> The nonlinear susceptibility in these molecules was found to be of the order of  $10^{-22}$  (m/V)<sup>2</sup>.

In the present work, we described the synthesis, molecular structure, supramolecular arrangement, and theoretical calculations for a new bromine-chalcone 3-(4-bromo-phenyl)-1-[3-(2-oxo-2-phenylethoxy)phenyl]-propenone (BC) with the

molecular formula  $C_{23}H_{17}BrO_3$ . The molecular interactions, crystalline packing, and supramolecular arrangement were evaluated by Hirshfeld surfaces (HS).<sup>27,28–32</sup> The topological interaction analysis was performed by quantum theory of atoms in molecules (QTAIM).<sup>33–35</sup> Also, the thermal stability of the BC crystal was studied at temperatures smaller than 800 °C, and NLO properties were calculated via density functional density (DFT).<sup>36</sup>

### 2. EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL PROCEDURES

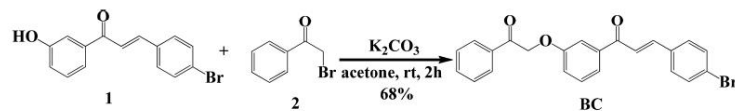
**Synthesis and Crystallization.** In a solution of hydroxy-chalcone 1 (0.1 mmol) in acetone (1.2 mL) was added  $K_2CO_3$  (0.2 mmol), and the system was cooled to 0 °C. Subsequently, phenacyl bromide 2 (0.14 mmol) was added in a single portion, and the mixture was stirred at room temperature for 2 h. The reaction was monitored by TLC and quenched with distilled water (1.2 mL), and the product was extracted with  $CH_2Cl_2$  ( $3 \times 10$  mL). The organic phase

Received: June 25, 2019

Revised: September 3, 2019

Published: September 16, 2019

Scheme 1. Synthetic Route of BC



was dried with anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered, and concentrated in vacuum. After recrystallization by slow evaporation of methanol the bromine-chalcone BC was obtained as a yellow crystalline solid in 68% yield (Scheme 1).  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.40 (s, 2H), 7.23 (ddd, 1H,  $J = 8.24, 2.75$  e 0.92), 7.44 (m, 2H), 7.53 (m, 7H), 7.65 (m, 2H), 7.73 (d, 1H,  $J = 15.87$ ), 8.02 (dd, 2H,  $J = 8.55$  e 1.22).

**Single-Crystal X-ray Data Collection.** BC molecule crystallized in monoclinic crystalline system and noncentrosymmetric  $Pc$  space group. The data collection was performed by X-ray diffraction, at low temperature ( $-153.15$  °C), on a Bruker APEX-II CCD diffractometer, with Mo  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å) and collection interval  $2.682^\circ \leq \theta \leq 28.273^\circ$ . The crystalline structure was undertaken throughout WinGX platform<sup>37</sup> (SHELXS<sup>38</sup> for resolution and SHELXL<sup>39</sup> for refinement). Once the refined model approached considerably to the theoretical model calculated by SHELXL, there was no need to refine the weight factor. The graphic representations for crystalline structure of BC were obtained by Ortep accomplished in Olex2<sup>40</sup> and Mercury<sup>41</sup> software. All crystallographic information are available in Table 1, and all data were deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)<sup>42</sup> (code: 1935001).

Table 1. Crystallography Data and Structure Refinement for BC

chemical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{BrO}_3$
temperature	$-153.15$ °C
wavelength	0.71073 Å
crystal system, space group	monoclinic, $Pc$
unit cell dimensions	$a = 15.2731$ (13) Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 5.0193$ (4) Å, $\beta = 96.1090$ (10) $^\circ$ $c = 11.8850$ (10) Å, $\gamma = 90^\circ$
volume	905.93 (13) Å <sup>3</sup>
Z, Z'	2, 2
density (calculated)	1.544 mg/m <sup>3</sup>
absorption coefficient	2.290 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	428
crystal size	0.228 mm $\times$ 0.199 mm $\times$ 0.114 mm
theta range for data collection	$2.682^\circ$ – $28.273^\circ$
limiting indices	$-19 \leq h \leq 20$ , $-6 \leq k \leq 6$ , $-15 \leq l \leq 15$
reflections collected/unique	18855/4412 ( $R_{int} = 0.0303$ )
Refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$
data/restraints/parameters	4412/2/259
goodness-of-fit	0.937
final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0193$ , $wR_2 = 0.0378$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.0224$ , $wR_2 = 0.0386$

**Hirshfeld Surfaces.** HS provided us with information about the interactions between molecules in a crystal through the partitioning of crystalline space into volumes corresponding to each molecule. From this partitioning, the analysis of the local electronic density, and the position of the atoms closest to the HS of each volume (inside and outside), it is possible to

observe unique details of this environment.<sup>32</sup> From the distance of the nearest internal ( $d_i$ ) and outer ( $d_e$ ) HS atoms, the mapping of surfaces can be performed,<sup>30</sup> and it also allows the construction of a 2D graphic, called the fingerprint, which visually represents all interactions intermolecular together, being unique for each crystalline structure.<sup>43</sup> For the analysis of the halogen bonds, the molecular electrostatic potential (MESP) mapped on HS was used since it provides a better visualization of the region where the halogen atoms are located and, consequently, the possible interactions.<sup>30,44</sup> HS was generated with software CrystalExplorer17.<sup>45</sup>

**QTAIM Analysis.** The topological analysis can be realized by QTAIM methodology. According to the mechanical-quantum concepts for this methodology, the observable properties are present in its molecular electron density [ $\rho(\mathbf{r})$ ] that is used for the execution of numerical integrations with the gradient vector [ $\nabla\rho(\mathbf{r})$ ] as the basic condition for determining molecular topology.<sup>46,47</sup> The binding energies of the C–Br $\cdots\pi$ , C–H $\cdots$ Br, and C–H $\cdots$ O interactions were calculated at the B3LYP/6-311++G(d,p) theory level using the DFT<sup>36</sup> coupled in the Gaussian09 package,<sup>48</sup> and from the generated wave function was performed the topological analysis of the interactions<sup>33–35</sup> by Multiwfn software.<sup>49</sup>

**NLO Properties.** The supermolecule (SM) method was used to simulate the crystalline environment polarization effect on the BC molecule,<sup>11</sup> in a bulk formed with 2 197 unit cells, each with two asymmetric units, totaling 193 336 atoms. The SM method is an interactive process calculated via DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) level which is finalized with the convergence of the total dipole moment.<sup>10–12,50–59</sup> Several theoretical works show that the SM method is efficient to simulate the third-order nonlinear susceptibility ( $\chi^{(3)}$ ), and the calculated values are close to the experimental results.<sup>11,60</sup> In order to obtain the NLO properties of the BC crystal, the linear refractive index ( $n$ ) and the third-order nonlinear susceptibility as a function of the applied electric field frequency were calculated. The refractive index is obtained through the Clausius–Mossotti relation, defined by

$$\frac{n(\omega)^2 - 1}{n(\omega)^2 + 2} = \frac{4\pi}{3V} \langle \alpha(-\omega; \omega) \rangle \quad (1)$$

where  $V$  is the unit cell volume and  $\langle \alpha(-\omega; \omega) \rangle$  is the average linear polarizability, given by the relationship

$$\langle \alpha(-\omega; \omega) \rangle = \frac{1}{3} \sum_{i=x,y,z} \alpha_i(-\omega; \omega) \quad (2)$$

The first hyperpolarizability component parallel to the dipole moment (take as  $z$ -direction) is given by

$$\beta_{||z} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^3 (\beta_{zii} + \beta_{izi} + \beta_{izz}) \quad (3)$$

The third-order nonlinear susceptibility is associated with the average second hyperpolarizability  $\langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle$  that is related to the intensity-dependent refractive index (IDRI)

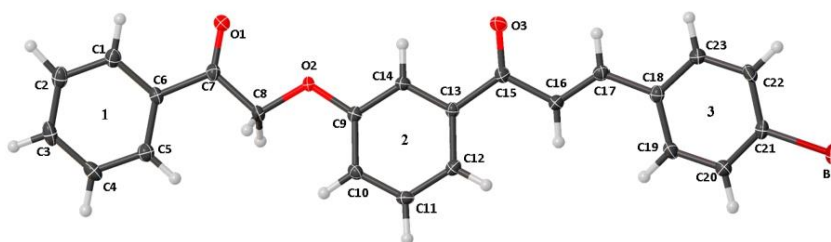


Figure 1. Ortep representation of BC with thermal ellipsoids at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented as circles of arbitrary radii.

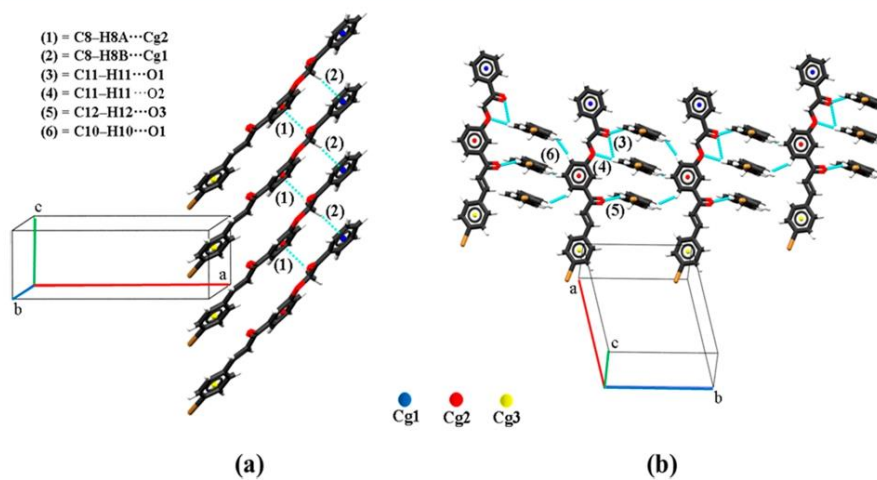


Figure 2. Intermolecular interactions C8–H8A···Cg2, C8–H8B···Cg1, C11–H11···O2, C12–H12···O3, and C10–H10···O1 for BC, along the *c* and *b* axes.

that is a special case of the optical Kerr effect. It occurs when an intense optical beam propagates in a medium thereby changing its refractive index. This self-induced refractive index change influences the propagation of the beam. The average second hyperpolarizability IDRI for small frequencies<sup>61,62</sup> is given by

$$\langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle \cong 2\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle - \langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle \quad (4)$$

where  $\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$  is the average second hyperpolarizability corresponding to the dc-Kerr effects defined by

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

From the average second hyperpolarizability IDRI (eq 3), the third-order nonlinear susceptibility can be estimated by the expression

$$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = f^4 \frac{N \langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle}{\epsilon_0 V} \quad (6)$$

where  $\epsilon_0$  is the vacuum permittivity,  $N$  is the number of molecules in the unit cell, and  $f$  is the Lorentz local field correction factor, which is given by

$$f = \frac{(n^2 + 2)}{3} \quad (7)$$

All the computational calculations were performed using the DFT at CAM-B3LYP level with 6-311++G(d,p) basis set in the Gaussian 09 program package.<sup>48</sup>

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**Solid State Characterization.** The BC compound crystallized in the monoclinic  $Pc$  space group, with two independent molecules into unit cell and cell parameters  $a = 15.2731$  (13) Å,  $b = 5.0193$  (4) Å,  $c = 11.8850$  (10) Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ , and  $\beta = 96.1090$  (10) $^\circ$  (Table 1). BC molecule has three aromatic rings, with a bromine atom attached to ring 3 and C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> group attached to ring 2 (Figure 1).

The BC crystal can be regarded by long-range patterned three-dimensional assembly of atoms, and the observed

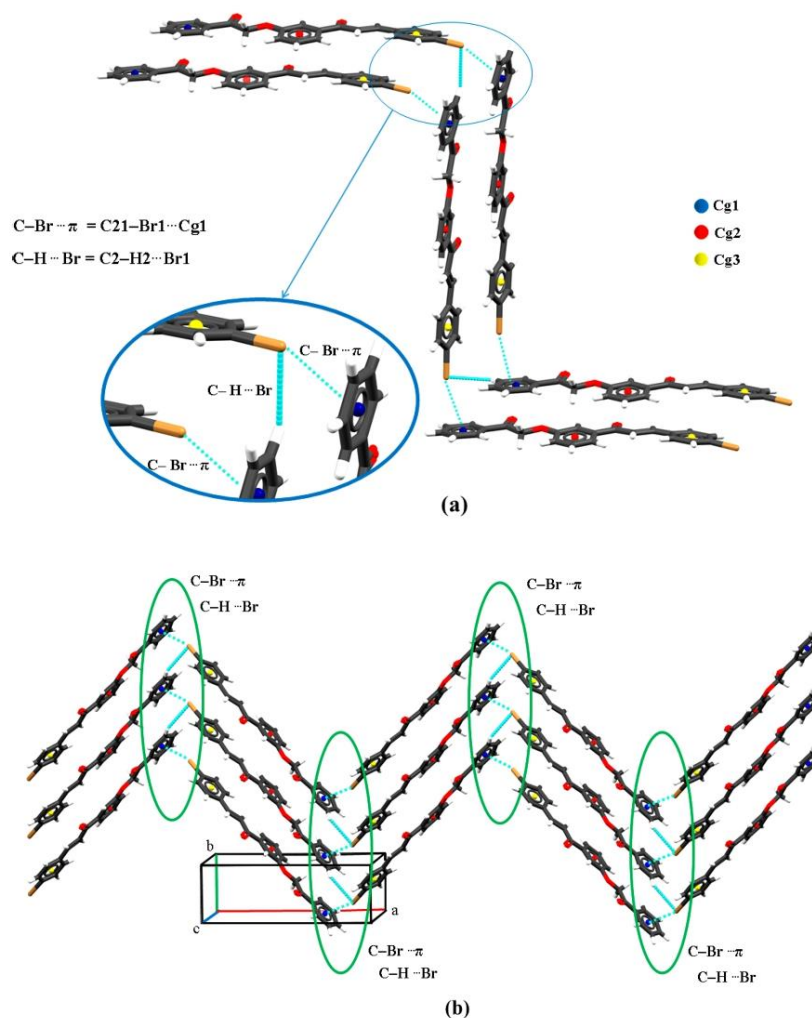
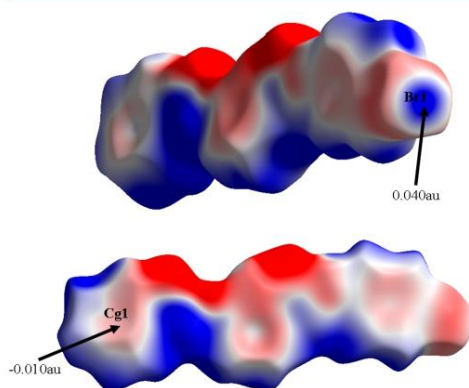


Figure 3. Intermolecular interactions  $C21-Br1 \cdots Cg1$  and  $C2-H2 \cdots Br1$  for BC along the  $a$  axis.

Table 2. Intermolecular Interactions of BC

D-X...A	$d(D-X)$ (Å)	$d(X \cdots A)$ (Å)	$d(D \cdots A)$ (Å)	$d(D-X \cdots A)$ (deg)	symmetry code
$C21-Br1 \cdots Cg1$	1.902	3.679	5.476	156.52	$-1 + x, 1 - y, -1/2 + z$
$C8-H8B \cdots Cg1$	1.012	2.626	3.459	139.62	$x, -1 + y, z$
$C8-H8A \cdots Cg2$	0.931	2.582	3.379	143.84	$x, -1 + y, z$
$C2-H2 \cdots Br1$	1.026	3.139	3.950	136.71	$1 + x, 1 - y, 1/2 + z$
$C10-H10 \cdots O1$	0.950	2.780	3.690	160.88	$x, 3 - y, -1/2 + z$
$C11-H11 \cdots O1$	0.968	2.768	3.236	110.47	$x, 2 - y, -1/2 + z$
$C11-H11 \cdots O2$	0.968	2.378	3.290	145.26	$x, 2 - y, -1/2 + z$
$C12-H12 \cdots O3$	0.941	2.407	3.198	141.60	$x, 1 - y, -1/2 + z$

molecular interactions drove the molecular packing and crystalline stability.<sup>63,64</sup> BC presents on its molecular packing the interactions C8–H8A...Cg2 and C8–H8B...Cg1 contributing to growth and stability along the *c* axis (Figure 2a). In contrast, C12–H12...O3, C11–H11...O1, C11–H11...O2, and C10–H10...O1 contribute along the *b* axis (Figure 2b), while C2–H2...Br1, C21–Br1...Cg1 contribute to growth and stability along the *a* axis (Figure 3). The geometric parameters of these interactions are shown in Table 2.



**Figure 4.** Hirshfeld surface with two views, representing the MESP. Range [−0.03 au (red)–0.03 au (blue)].

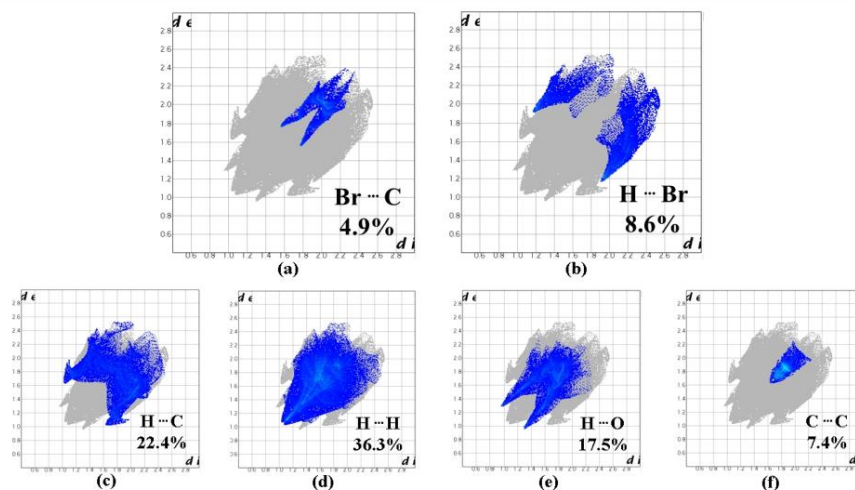
The interactions C–H...O and C–H... $\pi$  are described in the literature and appear frequently in organic compounds.<sup>65–73</sup> However, the interactions C–H...Br and C–Br... $\pi$  are less frequently observed and are related to biological poten-

tial,<sup>74–78</sup> protein–ligand interaction,<sup>79–82</sup> crystal engineering and materials science,<sup>78,83–86</sup> and NLO materials.<sup>19–26</sup> In the BC crystal structure, the interactions C2–H2...Br1 and C21–Br1...Cg1 are plainly evident and explain the growth along the *a* axis (Figure 3). In the absence of strong hydrogen bonds, the weak hydrogen bonds can contribute all together to crystalline packing and stability of the BC molecule.<sup>85</sup>

**Topological Analysis.** The halogen bonds of BC molecule can be described concerning the electrostatic potential considering the surface of the halogen atom.<sup>88–92</sup> The halogen bond is a noncovalent interaction between an electrophilic region associated with a halogen atom and a nucleophilic region. These interactions were introduced as the  $\sigma$ -hole concept<sup>93</sup> that represents a region of positive electrostatic potential over halogen atoms.<sup>94</sup> MESP carried out by the HS (Figure 4) indicates a positive electrostatic potential over the bromine atom ( $\sigma$ -hole) and an electronegative region over aromatic ring 1 (Cg1), with the magnitudes of 0.040 au for Br1 and 0.010 au for Cg1, respectively. The positive electrostatic regions described for Br1 interact with the negative electrostatic region of Cg1, indicating the existence of the C21–Br1...Cg1 interaction. Additionally, the presence of an electronegative region perpendicular to (or around) C–Br suggests the interaction of the H2 atom with Br1 to form C2–H2...Br1 interaction.

The fingerprint plot (Figure 5) generated from *de* and *di* distribution represents the contacts present in a molecule and percentage contribution to the stability of the crystalline structure.<sup>43</sup> The interactions involving halogen atoms represent 4.9% for Br...C (C21–Br1...Cg1) and 8.6% for H...Br (C2–H2...Br1). The pair of spikes referencing a Br...C (Figure 5a) shows the *de* + *di* distance of approximately 3.6 Å while the pair of spikes referencing H...Br (Figure 5b) is approximately 3.1 Å.

The interactions C2–H2...Br1 and C21–Br1...Cg1 originate through the geometric parameters and electronic density by HS. QTAIM analysis has been used to describe classical



**Figure 5.** Fingerprints plot with quantitative values of the contacts for BC. These contacts represent 97.1% of the total of the interactions.

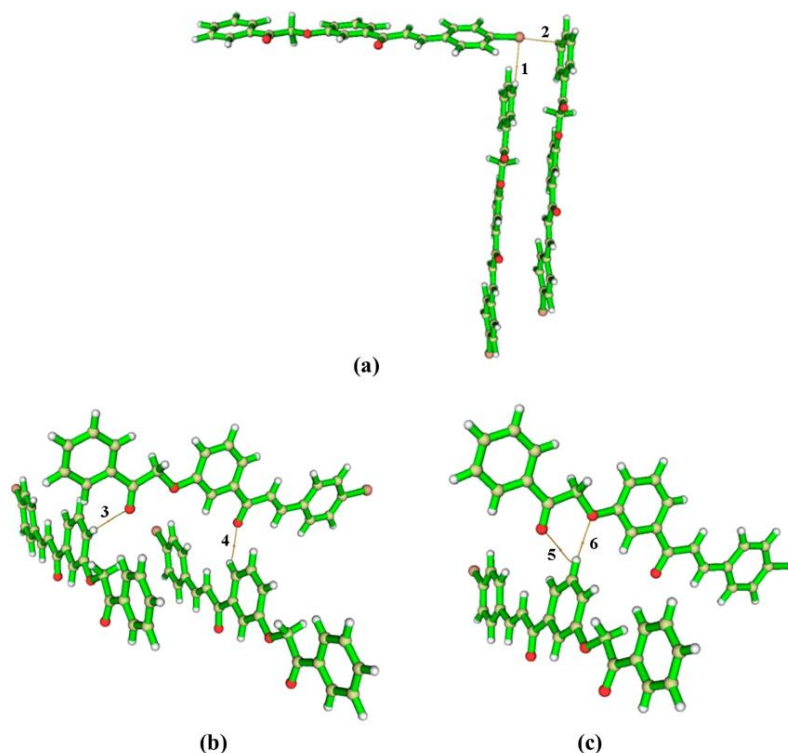


Figure 6. Representation of bond critical points (BCP) for BC.

Table 3. Data from the Topological Analysis Performed by the QTAIM Methodology with All Data in au

BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	E	$V(r_{\text{rcp}})$	$G(\text{rcp})$	$H(r)$	interactions
1	0.00627	0.01803	-0.00476	-0.00449	0.05995	-0.00281	0.00366	0.00085	C2–H2'·Br1
2	0.00745	0.02351	-0.00389	-0.00262	0.48069	-0.00359	0.00473	0.00114	C21–Br1'·Cg1
3	0.00399	0.01388	-0.00325	-0.00305	0.06638	-0.00235	0.00291	0.00056	C10–H10'·O1
4	0.00946	0.03609	-0.00898	-0.00820	0.09480	-0.00580	0.00741	0.00161	C12–H12'·O3
5	0.00639	0.02387	-0.00532	-0.00350	0.51773	-0.00385	0.00491	0.00106	C11–H11'·O1
6	0.01050	0.03793	-0.01062	-0.01017	0.04462	-0.00633	0.00791	0.00158	C11–H11'·O2

hydrogen bonds,<sup>95–98</sup> C–H···O interactions,<sup>99–103</sup> Se···O and Se···N interactions,<sup>104,105</sup> interactions involving  $\pi$ -systems (C–H··· $\pi$ , N–H··· $\pi$ , O–H··· $\pi$ , and  $\pi$ ··· $\pi$ ),<sup>106–108</sup> dihydrogen bond,<sup>109–114</sup> and halogen bond.<sup>84,115–121</sup> Popelier and Koch,<sup>100,109</sup> Carroll and Bader,<sup>122</sup> and Rozas et al.<sup>123</sup> have proposed some criteria to characterize an interaction based on a set of topological properties on electronic density. These properties have been determined for BC and were used to analyze and to compare hydrogen and halogen bonds.

Figure 6 shows the existence of bond critical point (BCP) for interactions present in BC compound. Table 3 shows the observables for each BCP: electron density [ $\rho(r)$ ], Laplacian of electron density [ $\nabla^2\rho(r)$ ], eigenvalues of Hessian matrix  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ , ellipticity ( $\epsilon$ ), potential energy density [ $V(r)$ ], Lagrangian kinetic energy [ $G(r)$ ], and electronic energy

density [ $H(r)$ ] obtained from the equation  $H(r) = G(r) + V(r)$ . For hydrogen bonds  $\rho(r)$  is small and  $\nabla^2\rho(r)$  is positive and the character of interaction can be measured by the following indicators:  $\nabla^2\rho(r) < 0$  and  $H(r) < 0$ , strong interactions with covalent character;  $\nabla^2\rho(r) > 0$  and  $H(r) < 0$ , medium strength; and  $\nabla^2\rho(r) > 0$  and  $H(r) > 0$ , weak interactions with electrostatic character.<sup>35,123</sup> For both hydrogen and halogen bonds interactions, the  $\nabla^2\rho(r)$  and  $H(r)$  are according to the electrostatic character. For the hydrogen bonds interactions, the  $\rho(r)$  are between 0.003 99 and 0.010 50 au while halogen bond interactions are between 0.006 27 and 0.007 450, both according to specific range (0.002–0.035 au) proposed by Popelier for the existence of an interaction.<sup>109</sup> In terms of ellipticity ( $\lambda_1/\lambda_2 - 1$ ) can measure the extent to which density is preferentially accumulated. For  $|\lambda_1| = |\lambda_2|$ ;  $\epsilon =$

0, indicating a bond cylindrically symmetrical, and then structural instability is related to substantial bond ellipticities.<sup>109,124,125</sup> Note that, for bifurcated interactions, the  $\epsilon(\text{C11-H11}\cdots\text{O1})$  is larger than  $\epsilon(\text{C11-H11}\cdots\text{O2})$  confirming that C11-H11 $\cdots$ O1 is stronger. This is according to geometric parameters because it has smaller interaction distance ( $\text{D}\cdots\text{A} = 3.236 \text{ \AA}$ ) than C11-H11 $\cdots$ O2 ( $\text{D}\cdots\text{A} = 3.690 \text{ \AA}$ ). The  $\epsilon(\text{C21-Br1}\cdots\text{Cg1})$  is close to  $\epsilon(\text{C11-H11}\cdots\text{O1})$ , indicating that C21-Br1 $\cdots$ Cg1 is a relevant interaction. The small values of  $\rho(r)$  and positive values  $H(r)$  indicate the existence of hydrogen bonds with electrostatic nature, and the results are similar for the halogen bonds; these are good indicators for the existence of these interactions.

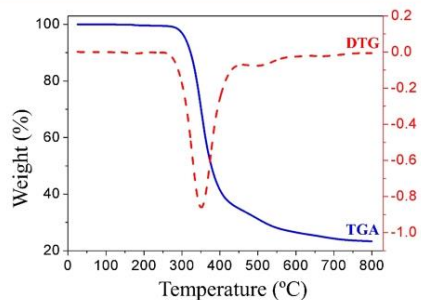


Figure 7. TGA/DTG data for BC compound.

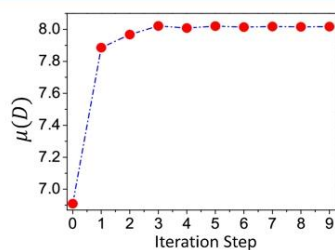


Figure 8. Dipole moment values as a function of the iteration steps for BC crystal.

**Thermal Analyses.** In order to observe the thermal stability of the chalcone derivative BC, thermogravimetric

analysis was performed on the Perkim Elmer Pyris 1TGA equipment located at the Universidade Estadual de Goiás (UEG). The heating rate was  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  with a nitrogen flow at  $20 \text{ mL}/\text{min}$ , and the temperature range was from  $25$  to  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . As can be seen in Figure 7, the mass loss starts at  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  and increases softly to reach  $2\%$  at  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . In the temperature range of  $300\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$  occurs the largest mass loss of approximately  $55.5\%$ , and in the range of  $400\text{--}540 \text{ }^\circ\text{C}$  a less expressive mass loss of approximately  $12.9\%$  can be observed. The BC residual mass was  $23.3\%$  at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . From the DTG curve it is possible to identify the step where the thermal decomposition occurs at temperature range of  $325\text{--}375 \text{ }^\circ\text{C}$ . The present TGA/DTG study shows that the BC crystal can be used in optical devices at temperatures up to  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**NLO Properties.** In this section the DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) results for the electrical parameters of the BC crystal, as the linear polarizability and the second hyperpolarizabilities, are presented as a function of the electric field frequency. First, Figure 8 shows the convergence, after 10 steps, of the total dipole moment ( $\mu$ ) of the BC crystal.

Figure 9 shows the dynamic average linear polarizability ( $\langle\langle\alpha(-\omega; \omega)\rangle\rangle$ ), the average second hyperpolarizability originating from the dc-Kerr effect ( $\langle\langle\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)\rangle\rangle$ ), and the average second hyperpolarizability IDRI ( $\langle\langle\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)\rangle\rangle$ ) of the BC embedded molecule, which increases monotonically with the electric field frequency increasing. It is noted an increase of  $11.5\%$  for the average linear polarizability ( $\langle\langle\alpha(-\omega; \omega)\rangle\rangle$ ) and an increase of  $108.3\%$  and  $216.6\%$  for the dc-Kerr ( $\langle\langle\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)\rangle\rangle$ ) and IDRI ( $\langle\langle\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)\rangle\rangle$ ) of the molecule embedded, respectively, when comparing the static case with the dynamic at frequency  $\omega = 0.086 \text{ au}$ .

The first hyperpolarizability component parallel to the dipole moment (take as  $z$ -direction) was calculated, and the results as a function of the electric field frequency are included in Figure 10. Figure 10 shows the first hyperpolarizability (in units of  $10^{-30} \text{ esu}$ ) as a function of the electric field frequency, as it can be seen that the  $\beta_{||z}$  values increase with the increasing of the frequency from the static value  $4.26 \times 10^{-30} \text{ esu}$  up to  $13.97 \times 10^{-30} \text{ esu}$  ( $\omega = 0.10 \text{ au}$ ).

The increasing of the linear refractive index ( $n(\omega)$ ) with the increasing of the electric field frequency ( $\omega$ ) of the BC crystal can be seen in Figure 11. The increase in refraction index ( $n(\omega)$ ) in the frequency range of  $0 < \omega < 0.086 \text{ au}$  was  $7.1\%$ ; this increasing is directly related to the  $\langle\langle\alpha(-\omega; \omega)\rangle\rangle$  value increasing (Figure 9).

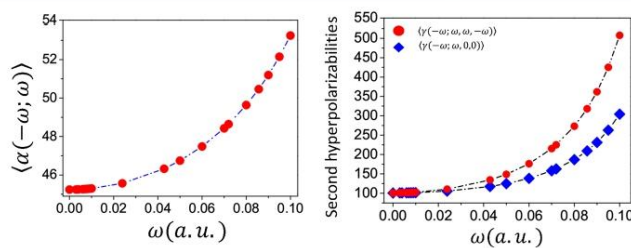


Figure 9. Dynamic results for average linear polarizability ( $\langle\langle\alpha(-\omega; \omega)\rangle\rangle$  in  $10^{-24} \text{ esu}$ ), average second hyperpolarizability dc-Kerr effect ( $\langle\langle\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)\rangle\rangle$  in  $10^{-36} \text{ esu}$ ), and average second hyperpolarizability IDRI ( $\langle\langle\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)\rangle\rangle$  in  $10^{-36} \text{ esu}$ ) for the BC molecule embedded.

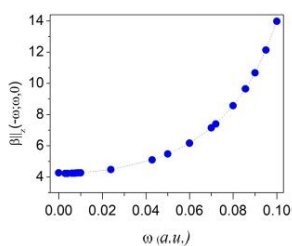


Figure 10. First hyperpolarizability (in units of  $10^{-30}$  esu) as a function of the electric field frequency.

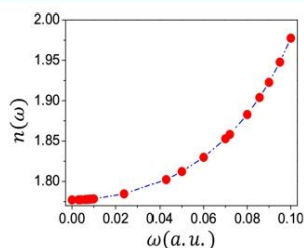


Figure 11. Linear refractive index ( $n(\omega)$ ) as a function of frequency ( $\omega$ ).

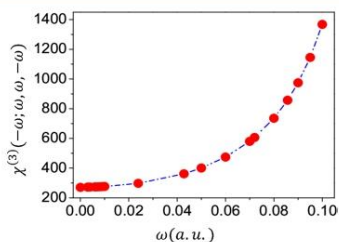


Figure 12. Third-order macroscopic susceptibility ( $\chi^{(3)}$  in  $10^{-22}$  (m/V) $^2$ ) as a function of electric field frequency ( $\omega$ ).

The third-order nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  of the BC crystal was obtained from the  $\langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle$  value according to eq 4. The DFT/CAM-B3LYP/6-311+G-(d,p) results for  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  as a function of the electric field frequency are presented in Figure 12, and a monotonic increasing of the  $\chi^{(3)}$  values with the increasing of the frequency can be observed. Comparing the static value of  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  with the value at  $\omega = 0.086$  au ( $\lambda = 532$  nm) an increasing of 216.6% is found.

Tables 4 and 5 show the values of the refractive index  $n(\omega)$  and the third-order nonlinear susceptibility ( $\chi^{(3)} = 857.102 \times 10^{-22}$  m $^2$ /V $^2$ ) at  $\omega = 0.086$  au for the BC crystal and experimental results obtained for other structures. As can be seen the  $n(\omega)$  values and the  $\chi^{(3)}$  values for BC crystal are greater than the experimental results shown in Table 4. The BC crystal presents a third-order nonlinear susceptibility 3.09 times greater than the crystal (2E)-3-(3-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one<sup>126</sup> and 361.64 times greater than crystal (2E)-3-[4 (methylsulfanyl) phenyl]-1-(4-nitrophenyl)-

Table 4. Comparison of Linear Refraction Index Results ( $n(\omega)$ ) and Third-Order Nonlinear Optical Susceptibility  $\chi^{(3)}$  ( $\times 10^{-22}$  (m/V) $^2$ ) with Experimental Results

	$n(\omega)$	$\chi^{(3)}$
BC (this work)	1.904	857.102
(2E)-3-(3-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one <sup>126</sup>	1.418	277.100
1-(5-chlorothiophen-2-yl)-3-(2,3-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one <sup>127</sup>	1.594	23.830
(2E)-1-(4-bromophenyl)-3-[4-methylsulfanyl] phenyl]prop-2-en-1-one <sup>127</sup>	1.363	2.300
(2E)-1-(3-bromophenyl)-3-[4 (methylsulfanyl) phenyl]prop-2-en-1-one <sup>127</sup>	1.365	1.990
(2E)-3 [4 (methylsulfanyl)phenyl]-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one <sup>127</sup>	1.360	2.370

Table 5. Comparison of Linear Refraction Index Results ( $n(\omega)$ ) and Third-Order Nonlinear Optical Susceptibility  $\chi^{(3)}$  ( $\times 10^{-22}$  (m/V) $^2$ ) with Theoretical Results

	$n(\omega)$	$\chi^{(3)}$
BC (this work)	1.904	857.102
(7E,8E)-2-(3-methoxy-4-hydroxybenzylidene)-1-(4-nitrobenzylidene) <sup>52</sup>	1.82	756.45
(2E)-3-(3-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one <sup>11</sup>	2.002	176.400
4,6-dichloro-2-(methylsulfanyl)pyrimidine <sup>128</sup>	1.613	56.740
(E)-3-(2-bromophenyl)-1-(2-((phenylsulfanyl)amine)-phenyl)prop-2-en-1-one <sup>31</sup>	1.680	25.700

prop-2-en-1-one.<sup>127</sup> In addition we can highlight that the compound BC shows third-order nonlinear susceptibility greater than two recent works; see refs 51 and 52.

#### 4. CONCLUSIONS

BC molecule was crystallized in the noncentrosymmetric space group  $Pc$ . Crystalline solid state stability is ensured by interactions C–H $\cdots$ O, C–H $\cdots$ Br, and C–Br $\cdots$  $\pi$ , as confirmed by HS and QTAIM. The results show that the interactions involving halogen atoms (halogen bonds) are essential for the stability and crystalline packing of BC. Using the SM approach and the DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) level, the NLO properties of the BC crystal were investigated. The total dipole moment, the average linear polarizability, and the average second hyperpolarizabilities, related with the dc-Kerr effect and with the IDRI process, were calculated. From these values the linear refractive index and the third-order macroscopic susceptibility were calculated as a function of the electric field frequency. Additionally, the values of the third-order macroscopic susceptibility ( $\chi^{(3)} = 857.102 \times 10^{-22}$  m $^2$ /V $^2$ ) at  $\omega = 0.086$  au ( $\lambda = 532$  nm) of the BC crystal presented values varying from 3 to 361 times higher than the experimental results founded in the literature (Table 4). Compound BC has a donor–acceptor system, so the charge can be transferred throughout phenyl rings from the bromine group, which is responsible for determining the properties of the NLO. Phenyl rings essentially act as a bridge in the presence of strong donor–acceptor substituents, and this is one reason for obtaining nonzero values of static and dynamic hyperpolarizabilities as microscopic NLO responses.

The optical nonlinearity showed strong dependence upon the wavelength highlighting the material as potential for use in nonlinear photonics, in particular at technologically relevant wavelengths, such as the telecommunications C band. Also, the

TGA/DTG study of BC crystal shows that it can be used in optical devices at temperatures up to 250 °C. Finally, BC crystal shows a strong third-order nonlinear response and could be promising for practical nonlinear photonic applications.

#### AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Authors

\*E-mail: renata.fisicaueg@gmail.com.

\*E-mail: valverde@ueg.br.

\*E-mail: hbnapolitano@gmail.com. Phone: +55 (62) 3328-1156.

##### ORCID

Clodoaldo Valverde: 0000-0002-1656-4981

Hamilton B. Napolitano: 0000-0002-6047-9995

##### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful for thank the financial support of Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). X-ray data collection was undertaken at the Department of Chemistry and Biochemistry of the University of Notre Dame. Theoretical Calculations were developed with support of the High Performance Computing Center of UEG.

#### REFERENCES

- (1) Kamanina, N. V.; Serov, S. V.; Shurpo, N. A.; Likhomanova, S. V.; Timonin, D. N.; Kuzhakov, P. V.; Rozhkova, N. N.; Kityk, I. V.; Plucinski, K. J.; Uskokovic, D. P. Polyimide-Fullerene Nanostructured Materials for Nonlinear Optics and Solar Energy Applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2012**, *23*, 1538.
- (2) Likhomanova, S. V.; Kamanina, N. V. COANP-Fullerenes System for Optical Modulation. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2016**, *741*, 012146.
- (3) Mutailipu, M.; Zhang, M.; Zhang, B.; Wang, L.; Yang, Z.; Zhou, X.; Pan, S. SrB5O7F3 Functionalized with [B5O9F3]6- Chromophores: Accelerating the Rational Design of Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57* (21), 6095–6099.
- (4) Wang, X.; Wang, Y.; Zhang, B.; Zhang, F.; Yang, Z.; Pan, S. CsB4O6F: A Congruent-Melting Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Material by Combining Superior Functional Units. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56* (45), 14119–14123.
- (5) Lu, L.; Liang, Z.; Wu, L.; Chen, Y.; Song, Y.; Dhanabalan, S. C.; Ponraj, J. S.; Dong, B.; Xiang, Y.; Xing, F.; et al. Few-Layer Bismuthene: Sonochemical Exfoliation, Nonlinear Optics and Applications for Ultrafast Photonics with Enhanced Stability. *Laser Photon. Rev.* **2018**, *12* (1), 1700221.
- (6) Salvi, R.; Cerqueira-Coutinho, C.; Ricci, E., Jr.; Santos, N.; Pinto, S. R.; Bernardes, E. S.; Lopes, P.; Araujo, B. D.; Santos-Oliveira, R.; Salvi, R.; et al. Diagnosing Lung Cancer Using Etoposide Microparticles Labeled with Tc. *Artif. Cells Nanomed Biotechnol.* **2017**, *1401* (March), DOI: 10.1080/21691401.2017.1307848.
- (7) Shi, G.; Wang, Y.; Zhang, F.; Zhang, B.; Yang, Z.; Hou, X.; Pan, S.; Poeppelmeier, K. R. Finding the Next Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Material: NH4B4O6F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10645.
- (8) Luo, M.; Liang, F.; Song, Y.; Zhao, D.; Xu, F.; Ye, N.; Lin, Z. M 2 B 10 O 14 F 6 (M = Ca, Sr): Two Noncentrosymmetric Alkaline Earth Fluorooxoborates as Promising Next-Generation Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (11), 3884–3887.
- (9) Zhao, H.; Han, S.; Hui, R.; Cui, Q. *Nonlinear Optical Spectroscopy of Two-Dimensional Materials*. Ph.D. Thesis, University of Kansas, 2017.

(10) Castro, A. N.; Almeida, L. R.; Anjos, M. M.; Oliveira, G. R.; Napolitano, H. B.; Valverde, C.; Baseia, B. Theoretical Study on the Third-Order Nonlinear Optical Properties and Structural Characterization of 3-Acetyl-6-Bromocoumarin. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *653*, 122.

(11) Valverde, C.; Osório, F. A. P.; Fonseca, T. L.; Baseia, B. DFT Study of Third-Order Nonlinear Susceptibility of a Chalcone Crystal. *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *706*, 170.

(12) Murthy, P. K.; Valverde, C.; Suneetha, V.; Armarković, S.; Armarković, S. J.; Rani, N. U.; Naidu, N. V. An Analysis of Structural and Spectroscopic Signatures, the Reactivity Study of Synthesized 4,6-Dichloro-2-(Methylsulfonyl)pyrimidine: A Potential Third-Order Nonlinear Optical Material. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1186*, 263–275.

(13) Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T.-H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, *26* (4), 760–769.

(14) Kiran, A. J.; Chandrasekharan, K.; Nooji, S. R.; Shashikala, H. D.; Umesh, G.; Kalluraya, B.  $\chi^{(3)}$  Measurements and Optical Limiting in Dibenzylideneacetone and Its Derivatives. *Chem. Phys.* **2006**, *324* (2–3), 699–704.

(15) Gu, B.; Ji, W.; Patil, P. S.; Dharmaprakash, S. M. Ultrafast Optical Nonlinearities and Figures of Merit in Acceptor-Substituted 3,4,5-Trimethoxy Chalcone Derivatives: Structure-Property Relationships. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103* (10), 103511.

(16) Ravindra, H. J.; Chandrasekharan, K.; Harrison, W. T. A.; Dharmaprakash, S. M. Structure and NLO Property Relationship in a Novel Chalcone Co-Crystal. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2009**, *94* (3), 503–511.

(17) Prabhu, A. N.; Upadhyaya, V.; Jayarama, A.; Subrahmanya Bhat, K. Synthesis, Growth and Characterization of  $\pi$  Conjugated Organic Nonlinear Optical Chalcone Derivative. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 179.

(18) Maidur, S. R.; Patil, P. S.; Rao, S. V.; Shkir, M.; Dharmaprakash, S. M. Experimental and Computational Studies on Second- and Third-Order Nonlinear Optical Properties of a Novel D- $\pi$ -A Type Chalcone Derivative: 3-(4-Methoxyphenyl)-1-(4-Nitrophenyl) Prop-2-En-1-One. *Opt. Laser Technol.* **2017**, *97*, 219–228.

(19) Xue, D.; Zhang, S. Chemical Bond Analysis of the Correlation between Crystal Structure and Nonlinear Optical Properties of Complex Crystals. *Phys. B* **1999**, *262* (1–2), 78–83.

(20) Katritzky, A. R.; Lobanov, V. S.; Karelson, M. QSPR: The Correlation and Quantitative Prediction of Chemical and Physical Properties from Structure. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24* (4), 279.

(21) Katritzky, A. R.; Kuanar, M.; Slavov, S.; Hall, C. D.; Karelson, M.; Kahn, I.; Dobchev, D. A. Quantitative Correlation of Physical and Chemical Properties with Chemical Structure: Utility for Prediction. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (10), 5714–5789.

(22) Katritzky, A. R.; Maran, U.; Lobanov, V. S.; Karelson, M. Structurally Diverse Quantitative Structure–Property Relationship Correlations of Technologically Relevant Physical Properties. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2000**, *40* (1), 1–18.

(23) Caronna, T.; Liantonio, R.; Logothetis, T. A.; Metrangolo, P.; Pilati, T.; Resnati, G. Halogen Bonding and  $\Pi \cdots \pi$  Stacking Control Reactivity in the Solid State. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (14), 4500–4501.

(24) Sarma, J. A. R. P.; Allen, F. H.; Hoy, V. J.; Howard, J. A. K.; Thaimattam, R.; Biradha, K.; Desiraju, G. R. Design of an SHG-Active Crystal, 4-Iodo-4'-Nitrobiphenyl: The Role of Supramolecular Synthons. *Chem. Commun.* **1997**, *1*, 101–102.

(25) Saha, B. K.; Nangia, A.; Nicoud, J.-F. Using Halogen–Halogen Interactions to Direct Noncentrosymmetric Crystal Packing in Dipolar Organic Molecules. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6* (6), 1278–1281.

(26) Riley, K. E.; Hobza, P. Investigations into the Nature of Halogen Bonding Including Symmetry Adapted Perturbation Theory Analyses. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (2), 232–242.

(27) Virkki, M.; Tuominen, O.; Forni, A.; Saccone, M.; Metrangolo, P.; Resnati, G.; Kauranen, M.; Priimagi, A. Halogen Bonding

- Enhances Nonlinear Optical Response in Poled Supramolecular Polymers. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (13), 3003–3006.
- (28) Cariati, E.; Forni, A.; Biella, S.; Metrangolo, P.; Meyer, F.; Resnati, G.; Righetto, S.; Tordin, E.; Ugo, R. Tuning Second-Order NLO Responses through Halogen Bonding. *Chem. Commun.* **2007**, *25*, 2590.
- (29) Wang, Y.; Pan, S. Recent Development of Metal Borate Halides: Crystal Chemistry and Application in Second-Order NLO Materials. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *323*, 15–35.
- (30) Spackman, M. A.; Jayatilaka, D. Hirshfeld Surface Analysis. *CrystEngComm* **2009**, *11* (1), 19–32.
- (31) McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. Towards Quantitative Analysis of Intermolecular Interactions with Hirshfeld Surfaces. *Chem. Commun.* **2007**, *37*, 3814.
- (32) McKinnon, J. J.; Spackman, M. A.; Mitchell, A. S. Novel Tools for Visualizing and Exploring Intermolecular Interactions in Molecular Crystals. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2004**, *60* (6), 627–668.
- (33) Bader, R. F. W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (5), 893–928.
- (34) Bader, R. F. W. Atoms in Molecules. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18* (1), 9–15.
- (35) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press, Oxford, U.K., 1990.
- (36) Burke, K. Perspective on Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 150901.
- (37) Farrugia, L. J. WinGX Suite for Small-Molecule Single-Crystal Crystallography. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- (38) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX; 2008; pp 112–122.
- (39) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71* (1), 3–8.
- (40) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program; 2009; pp 2008–2010. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
- (41) Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; Van De Streek, J. Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39* (3), 453–457.
- (42) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 171.
- (43) Spackman, M. A.; McKinnon, J. J. Fingerprinting Intermolecular Interactions in Molecular Crystals. *CrystEngComm* **2002**, *4* (66), 378–392.
- (44) Spackman, M. A.; McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D. Electrostatic Potentials Mapped on Hirshfeld Surfaces Provide Direct Insight into Intermolecular Interactions in Crystals. *CrystEngComm* **2008**, DOI: 10.1039/b715227b
- (45) Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; McKinnon, J. J.; Turner, M. J.; Jayatilaka, D.; M. A. S.; Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; Spackman, P. R.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. *CrystalExplorer17*; University of Western Australia, 2012.
- (46) Duarte, V.; Custodio, J.; dos Anjos, M.; Borges, N.; Oliveira, G.; Napolitano, H. Benzodioxol Group Driving Supramolecular Arrangement of Two Tri-Methoxy Chalcones onto B-Secretase 1 Enzyme Active Site. *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, DOI: 10.21577/0103-5053.20190101
- (47) Bader, R. F. W. The Quantum Mechanical Basis of Conceptual Chemistry. *Monatsh. Chem.* **2005**, *136* (6), 819–854.
- (48) Frisch, M.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*, revision D. 01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (49) Lu, T.; Chen, F. *Multwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer*; 2011. DOI: 10.1002/jcc.22885.
- (50) Valverde, C.; de Lima e Castro, S. A.; Vaz, G. R.; de Almeida Ferreira, J. L.; Baseia, B.; Osório, F. A. P. Third-Order Nonlinear Optical Properties of a Carboxylic Acid Derivative. *Acta Chim. Slov.* **2018**, *65* (3), 739–749.
- (51) Custodio, J. M. F.; D'Oliveira, G. D. C.; Gotardo, F.; Cocca, L. H. Z.; De Boni, L.; Perez, C. N.; Maia, L. J. Q.; Valverde, C.; Osório, F. A. P.; Napolitano, H. B. Chalcone as Potential Nonlinear Optical Material: A Combined Theoretical, Structural, and Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 5931.
- (52) Custodio, J. M. F.; Ternavisk, R. R.; Ferreira, C. J. S.; Figueredo, A. S.; Aquino, G. L. B.; Napolitano, H. B.; Valverde, C.; Baseia, B. Using the Supermolecule Approach To Predict the Nonlinear Optics Potential of a Novel Asymmetric Azine. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (1), 153–162.
- (53) Baseia, B.; Osório, F.; Lima, L.; Valverde, C. Effects of Changing Substituents on the Non-Linear Optical Properties of Two Coumarin Derivatives. *Crystals* **2017**, *7* (6), 158.
- (54) Almeida, L. R.; Anjos, M. M.; Ribeiro, G. C.; Valverde, C.; Machado, D. F. S.; Oliveira, G. R.; Napolitano, H. B.; de Oliveira, H. C. B. Synthesis, Structural Characterization and Computational Study of a Novel Amino Chalcone: A Potential Nonlinear Optical Material. *New J. Chem.* **2017**, *41* (4), 1744–1754.
- (55) Valverde, C.; Rodrigues, R. F. N.; Machado, D. F. S.; Baseia, B.; de Oliveira, H. C. B. Effect of the Crystalline Environment on the Third-Order Nonlinear Optical Properties of L-Arginine Phosphate Monohydrate: A Theoretical Study. *J. Mol. Model.* **2017**, *23* (4), 122.
- (56) Rodrigues, R. F. N.; Almeida, L. R.; Santos, F. G. d.; Carvalho, P. S.; Souza, W. C. de; Moreira, K. S.; Aquino, G. L. B. de; Valverde, C.; Napolitano, H. B.; Baseia, B. Solid State Characterization and Theoretical Study of Non-Linear Optical Properties of a Fluoro-N-Acylhydrazide Derivative. *PLoS One* **2017**, *12* (4), e0175859.
- (57) Castro, A. N.; Osório, F. A. P.; Ternavisk, R. R.; Napolitano, H. B.; Valverde, C.; Baseia, B. Theoretical Investigations of Nonlinear Optical Properties of Two Crystalline Acetamides Structures Including Polarization Effects of Their Environment. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *681*, 110–123.
- (58) Valverde, C.; Vaz, W. F.; Custodio, J. M. F.; Duarte, V. S.; Carvalho, P. S., Jr.; Figueredo, A. S.; de Aquino, G. L. B.; Baseia, B.; Napolitano, H. B. The Solid State Structure and Environmental Polarization Effect of a Novel Asymmetric Azine. *New J. Chem.* **2017**, *41* (19), 11361–11371.
- (59) Custodio, J. M. F.; Santos, F. G.; Vaz, W. F.; Cunha, C. E. P.; Silveira, R. G.; Anjos, M. M.; Campos, C. E. M.; Oliveira, G. R.; Martins, F. T.; da Silva, C. C.; et al. Molecular Structure of Hybrid Imino-Chalcone in the Solid State: X-Ray Diffraction, Spectroscopy Study and Third-Order Nonlinear Optical Properties. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1157*, 210–221.
- (60) Santos, O. L.; Fonseca, T. L.; Sabino, J. R.; Georg, H. C.; Castro, M. A. Polarization Effects on the Electric Properties of Urea and Thiourea Molecules in Solid Phase. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143* (23), 234503.
- (61) Marques, S.; Castro, M. A.; Leão, S. A.; Fonseca, T. L. Second Hyperpolarizability of the Calcium-Doped Lithium Salt of Pyridazine Li–H<sub>3</sub>C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> ... Ca. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *659*, 76.
- (62) Maldonado, M.; Baltar, H. T. M. C. M.; Gomes, A. S. L.; Vaia, R.; Park, K.; Che, J.; Hsiao, M.; De Araújo, C. B.; Baev, A.; Prasad, P. N. Coupled-Plasmon Induced Optical Nonlinearities in Anisotropic Arrays of Gold Nanorod Clusters Supported in a Polymeric Film. *J. Appl. Phys.* **2017**, *121*, 143103.
- (63) Giacovazzo, C. *Fundamentals of Crystallography*; Oxford University Press: New York, 2011.
- (64) Glusker, J. P.; Trueblood, K. N. *Crystal Structure Analysis—A Primer*, third ed.; Oxford University Press: New York, 2010.
- (65) Munshi, P.; Guru Row, T. N. Evaluation of Weak Intermolecular Interactions in Molecular Crystals via Experimental and Theoretical Charge Densities. *Crystallogr. Rev.* **2005**, *11* (3), 150–153.
- (66) Nishio, M. The CH/π Hydrogen Bond in Chemistry. Conformation, Supramolecules, Optical Resolution and Interactions Involving Carbohydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (31), 13873.
- (67) Nishio, M. CH/π Hydrogen Bonds in Crystals. *CrystEngComm* **2004**, *6* (27), 130.

- (68) Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchimaru, T.; Mikami, M.; Tanabe, K. The Magnitude of the CH/ $\pi$  Interaction between Benzene and Some Model Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3746.
- (69) Gu, Y.; Kar, T.; Scheiner, S. Fundamental Properties of the CH $\cdots$ O Interaction: Is It a True Hydrogen Bond? *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (40), 9411–9422.
- (70) Lavanya, P.; Ramaiah, S.; Anbarasu, A. Influence of C-H $\cdots$ O Interactions on the Structural Stability of  $\beta$ -Lactamases. *J. Biol. Phys.* **2013**, *39* (4), 649–663.
- (71) Derewenda, Z. S.; Lee, L.; Derewenda, U. The Occurrence of C-H $\cdots$ O Hydrogen Bonds in Proteins. *J. Mol. Biol.* **1995**, *252* (2), 248–262.
- (72) Dragej, J. L.; Janjić, G. V.; Veljković, D. Ž.; Zarić, S. D. Crystallographic and Ab Initio Study of Pyridine CH $\cdots$ O Interactions: Linearity of the Interactions and Influence of Pyridine Classical Hydrogen Bonds. *CrystEngComm* **2013**, *15* (48), 10481.
- (73) Ramanathan, K.; Shanthi, V.; Sethumadhavan, R. C-H $\cdots$ O Interactions Stabilize the Structure of the Therapeutic Proteins: A Computational Study. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2011**, *3* (3), 324–329.
- (74) Wilcken, R.; Zimmermann, M. O.; Lange, A.; Joerger, A. C.; Boeckler, F. M. Principles and Applications of Halogen Bonding in Medicinal Chemistry and Chemical Biology. *J. Med. Chem.* **2013**, *56* (4), 1363–1388.
- (75) Ford, M. C.; Ho, P. S. Computational Tools To Model Halogen Bonds in Medicinal Chemistry. *J. Med. Chem.* **2016**, *59* (5), 1655–1670.
- (76) Scholfield, M. R.; Zanden, C. M. V.; Carter, M.; Ho, P. S. Halogen Bonding (X-Bonding): A Biological Perspective. *Protein Sci.* **2013**, *22* (2), 139–152.
- (77) Jorgensen, W. L.; Schyman, P. Treatment of Halogen Bonding in the OPLS-AA Force Field: Application to Potent Anti-HIV Agents. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8* (10), 3895–3901.
- (78) Beale, T. M.; Chudzinski, M. G.; Sarwar, M. G.; Taylor, M. S. Halogen Bonding in Solution: Thermodynamics and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (4), 1667–1680.
- (79) Riley, K.; Tran, K.-A. Strength and Character of R-X $\cdots$  $\pi$  Interactions Involving Aromatic Amino Acid Sidechains in Protein-Ligand Complexes Derived from Crystal Structures in the Protein Data Bank. *Crystals* **2017**, *7* (9), 273.
- (80) Matter, H.; Nazare, M.; Güssregen, S.; Will, D. W.; Schreuder, H.; Bauer, A.; Urmann, M.; Ritter, K.; Wagner, M.; Wehner, V. Evidence for C-Cl/C-Br $\cdots$  $\pi$  Interactions as an Important Contribution to Protein-Ligand Binding Affinity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48* (16), 2911–2916.
- (81) Sirimulla, S.; Bailey, J. B.; Vegesna, R.; Narayan, M. Halogen Interactions in Protein-Ligand Complexes: Implications of Halogen Bonding for Rational Drug Design. *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53* (11), 2781–2791.
- (82) Riley, K. E.; Hobza, P. Strength and Character of Halogen Bonds in Protein-Ligand Complexes. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (10), 4272–4278.
- (83) Meyer, F.; Dubois, P. Halogen Bonding at Work: Recent Applications in Synthetic Chemistry and Materials Science. *CrystEngComm* **2013**, *15* (16), 3058–3071.
- (84) Metrangolo, P.; Resnati, G. Halogen Bonding: A Paradigm in Supramolecular Chemistry. *Chem. - Eur. J.* **2001**, *7* (12), 2511–2519.
- (85) Metrangolo, P.; Resnati, G.; Pilati, T.; Biella, S. Halogen Bonding in Crystal Engineering. In *Halogen Bonding*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; pp 105–136. DOI: 10.1007/430\_2007\_060.
- (86) Mukherjee, A.; Tothadi, S.; Desiraju, G. R. Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (8), 2514–2524.
- (87) Sureshan, K. M.; Gonnade, R. G. Weak Becomes Strong: Remarkable Strength of C-H $\cdots$  $\pi$  Hydrogen Bond in the Presence of O-H $\cdots$ O Hydrogen Bonds in the Crystal Stabilization. *CrystEngComm* **2013**, *15* (9), 1676.
- (88) Brinck, T.; Murray, J. S.; Politzer, P. Molecular Surface Electrostatic Potentials and Local Ionization Energies of Group V-VII Hydrides and Their Anions: Relationships for Aqueous and Gas-Phase Acidities. *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *48* (2), 73–88.
- (89) Auffinger, P.; Hays, F. A.; Westhof, E.; Ho, P. S. Halogen Bonds in Biological Molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101* (48), 16789–16794.
- (90) Politzer, P.; Lane, P.; Concha, M. C.; Ma, Y.; Murray, J. S. An Overview of Halogen Bonding. *J. Mol. Model.* **2007**, *13* (2), 305–311.
- (91) Esrafil, M. D. A. Theoretical Investigation of the Characteristics of Hydrogen/Halogen Bonding Interactions in Dibromo-Nitroaniline. *J. Mol. Model.* **2013**, *19* (3), 1417–1427.
- (92) Shukla, R.; Panini, P.; McAdam, C. J.; Robinson, B. H.; Simpson, J.; Tagg, T.; Chopra, D. Characterization of Non-Classical C-Br $\cdots$  $\pi$  Interactions in (E)-1,3-Dibromo-5-(2-(Ferrocenyl)Vinyl)-Benzene and Related Derivatives of Ferrocene. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1131*, 16–24.
- (93) Clark, T.; Hennemann, M.; Murray, J. S.; Politzer, P. Halogen Bonding: The  $\sigma$ -Hole. *J. Mol. Model.* **2007**, *13* (2), 291–296.
- (94) Murray, J. S.; Lane, P.; Politzer, P. Expansion of the  $\sigma$ -Hole Concept. *J. Mol. Model.* **2009**, *15* (6), 723–729.
- (95) Osmialowski, B. Substituent Effects in Hydrogen Bonding: DFT and QTAIM Studies on Acids and Carboxylates Complexes with Formamide. *J. Mol. Model.* **2014**, *20* (8), 2356.
- (96) Nikolaienko, T. Y.; Bulavin, L. A.; Hovorun, D. M. Bridging QTAIM with Vibrational Spectroscopy: The Energy of Intramolecular Hydrogen Bonds in DNA-Related Biomolecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (20), 7441.
- (97) Vener, M. V.; Manaev, A. V.; Egorova, A. N.; Tsirelson, V. G. QTAIM Study of Strong H-Bonds with the O-H $\cdots$ A Fragment (A = O, N) in Three-Dimensional Periodical Crystals. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (6), 1155–1162.
- (98) Gatti, C.; Saunders, V. R.; Roetti, C. Crystal Field Effects on the Topological Properties of the Electron Density in Molecular Crystals: The Case of Urea. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101* (12), 10686–10696.
- (99) Vashchenko, A. V.; Afonin, A. V. Comparative Estimation of the Energies of Intramolecular C-H $\cdots$ O, N-H $\cdots$ O, and O-H $\cdots$ O Hydrogen Bonds According to the QTAIM Analysis and NMR Spectroscopy Data. *J. Struct. Chem.* **2014**, *55* (4), 636–643.
- (100) Koch, U.; Popelier, P. L. A. Characterization of C-H $\cdots$ O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (24), 9747–9754.
- (101) Yurenko, Y. P.; Zhurakivsky, R. O.; Samijlenko, S. P.; Hovorun, D. M. Intramolecular CH $\cdots$ O Hydrogen Bonds in the AI and BI DNA-like Conformers of Canonical Nucleosides and Their Watson-Crick Pairs. Quantum Chemical and AIM Analysis. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2011**, *29* (1), 51–65.
- (102) Wojtulewski, S.; Grabowski, S. J. Blue-Shifting C-H $\cdots$ Y Intramolecular Hydrogen Bonds – DFT and AIM Analyses. *Chem. Phys.* **2005**, *309* (2–3), 183–188.
- (103) Baryshnikov, G. V.; Minaev, B. F.; Minaeva, V. A.; Baryshnikova, A. T.; Pittelkow, M. DFT and QTAIM Study of the Tetra-Tert-Butyltetraoxa[8]Circulene Regioisomers Structure. *J. Mol. Struct.* **2012**, *1026*, 127–132.
- (104) Iwaoka, M.; Komatsu, H.; Katsuda, T.; Tomoda, S. Nature of Nonbonded Se $\cdots$ O Interactions Characterized by  $^{17}$ O NMR Spectroscopy and NBO and AIM Analyses. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (16), 5309–5317.
- (105) Sarma, B. K.; Mughesh, G. Theoretical Investigation on the Effect of Different Nitrogen Donors on Intramolecular Se $\cdots$ N Interactions. *ChemPhysChem* **2009**, *10* (17), 3013–3020.
- (106) Dom, J. J.; Michielsens, B.; Maes, B. U. W.; Herrebout, W. A.; van der Veken, B. J. The C-H $\cdots$  $\pi$  Interaction in the Halothane/Ethene Complex: A Cryosolution Infrared and Raman Study. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469* (1–3), 85–89.
- (107) Mohan, N.; Vijayalakshmi, K. P.; Koga, N.; Suresh, C. H. Comparison of Aromatic NH $\cdots$  $\pi$ , OH $\cdots$  $\pi$ , and CH $\cdots$  $\pi$  Interactions of

Alanine Using MP2, CCSD, and DFT Methods. *J. Comput. Chem.* **2010**, *28*, DOI: 10.1002/jcc.21582.

(108) Grabowski, S. J.; Lipkowski, P. Characteristics of X-H... $\pi$  Interactions: Ab Initio and QTAIM Studies. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (18), 4765–4773.

(109) Popelier, P. L. A. Characterization of a Dihydrogen Bond on the Basis of the Electron Density. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1873–1878.

(110) Lipkowski, P.; Grabowski, S. J.; Robinson, T. L.; Leszczynski, J. Properties of the C–H...H Dihydrogen Bond: An Ab Initio and Topological Analysis. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (49), 10865–10872.

(111) Yu, W.; Lin, Z.; Huang, Z. Coexistence of Dihydrogen, Blue- and Red-Shifting Hydrogen Bonds in an Ultrasmall System: Valine. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (4), 828–830.

(112) Matta, C. F.; Hernández-Trujillo, J.; Tang, T.-H.; Bader, R. F. W. Hydrogen–Hydrogen Bonding: A Stabilizing Interaction in Molecules and Crystals. *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9* (9), 1940–1951.

(113) Calhorda, M. J.; Lopes, P. E. An 'Atoms in Molecules' (AIM) Analysis of the Dihydrogen Bond in Organometallic Compounds. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609* (1–2), 53–59.

(114) de Almeida, L. R.; Carvalho, P. S.; Napolitano, H. B.; Oliveira, S. S.; Camargo, A. J.; Figueredo, A. S.; de Aquino, G. L. B.; Carvalho-Silva, V. H. Contribution of Directional Dihydrogen Interactions in the Supramolecular Assembly of Single Crystals: Quantum Chemical and Structural Investigation of C 17 H 17 N 3 O 2 Azine. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17* (10), 5145–5153.

(115) Grabowski, S. J. QTAIM Characteristics of Halogen Bond and Related Interactions. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (7), 1838–1845.

(116) Syzgantseva, O. A.; Tognetti, V.; Joubert, L. On the Physical Nature of Halogen Bonds: A QTAIM Study. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (36), 8969–8980.

(117) Amezcaga, N. J. M.; Pamiés, S. C.; Peruchena, N. M.; Sosa, G. L. Halogen Bonding: A Study Based on the Electronic Charge Density. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (1), 552–562.

(118) Esrafilí, M. D. Investigation of H-Bonding and Halogen-Bonding Effects in Dichloroacetic Acid: DFT Calculations of NQR Parameters and QTAIM Analysis. *J. Mol. Model.* **2012**, *18* (12), 5005–5016.

(119) Wang, Y.-H.; Zou, J.-W.; Lu, Y.-X.; Yu, Q.-S.; Xu, H.-Y. Single-Electron Halogen Bond: Ab Initio Study. *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107* (2), 501–506.

(120) Esrafilí, M. D.; Hadipour, N. L. Characteristics and Nature of Halogen Bonds in Linear Clusters of NCX (X = Cl, and Br): An Ab Initio, NBO and QTAIM Study. *Mol. Phys.* **2011**, *109* (20), 2451–2460.

(121) Jabłoński, M.; Palusiak, M. Nature of a Hydride–Halogen Bond. A SAPT-, QTAIM-, and NBO-Based Study. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (9), 2322–2332.

(122) Carroll, M. T.; Bader, R. F. W. An Analysis of the Hydrogen Bond in BASE-HF Complexes Using the Theory of Atoms in Molecules. *Mol. Phys.* **1988**, *65* (3), 695–722.

(123) Rozas, I.; Alkorta, I.; Elguero, J. Behavior of Ylides Containing N, O, and C Atoms as Hydrogen Bond Acceptors. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (45), 11154–11161.

(124) Hilal, R.; Aziz, S. G.; Alyoubi, A. O.; Elroby, S. Quantum Topology of the Charge Density of Chemical Bonds. QTAIM Analysis of the C-Br and O-Br Bonds. *Procedia Comput. Sci.* **2015**, *51*, 1872–1877.

(125) López, C. S.; Faza, O. N.; Cossío, F. P.; York, D. M.; De Lera, A. R. Ellipticity: A Convenient Tool To Characterize Electrocyclic Reactions. *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 1734.

(126) Prabhu, S. R.; Jayarama, A.; Chandrasekharan, K.; Upadhyaya, V.; Ng, S. W. Synthesis, Growth, Structural Characterization, Hirshfeld Analysis and Nonlinear Optical Studies of a Methyl Substituted Chalcone. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1136*, 244.

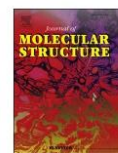
(127) D'Silva, E. D.; Podagatapalli, G. K.; Venugopal Rao, S.; Dharmaprakash, S. M. Study on Third-Order Nonlinear Optical Properties of 4-Methylsulfanyl Chalcone Derivatives Using Picosecond Pulses. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 3552.

(128) Murthy, P. K.; Valverde, C.; Suneetha, V.; Armakovic, S.; Rani, N. U.; Naidu, N. V.; Armakovic, S. J. An Analysis of Structural and Spectroscopic Signatures, the Reactivity Study of Synthesized 4, 6-Dichloro-2- (Methylsulfonyl) Pyrimidine : A Potential Third-Order. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1186*, 263.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/molstruc>

## Growth and characterization of a new chlorine substituted chalcone: A third order nonlinear optical material



Italo N. Ribeiro<sup>a,\*</sup>, Renata Layse G. de Paula<sup>a</sup>, Patricia Rafaella S. Wenceslau<sup>a</sup>,  
Fernanda S. Fernandes<sup>c</sup>, Vitor S. Duarte<sup>a,b</sup>, Wesley F. Vaz<sup>a</sup>, Guilherme R. Oliveira<sup>c</sup>,  
Clodoaldo Valverde<sup>a,d,\*\*</sup>, Hamilton B. Napolitano<sup>a,g</sup>, Basilio Baseia<sup>e,f</sup>

<sup>a</sup> Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, GO, Brazil

<sup>b</sup> Centro de Pesquisa e Eficiência Energética, CAO Montadora de Veículos LTDA, Anápolis, GO, Brazil

<sup>c</sup> Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, Brazil

<sup>d</sup> Laboratório de Modelagem Molecular Aplicada e Simulação (LaMMAS), Universidade Paulista (UNIP), Goiânia, GO, Brazil

<sup>e</sup> Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brazil

<sup>f</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, Brazil

<sup>g</sup> Laboratório de Novos Materiais, Centro Universitário de Anápolis, 75075-010 Anápolis, Goiás, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 10 July 2019

Received in revised form

21 September 2019

Accepted 25 September 2019

Available online 26 September 2019

### ABSTRACT

In this present study, the structural, molecular, electronic, thermal studies, and the nonlinear optical (NLO) properties of a newly synthesized chalcone derivative 3-(2-chloro-phenyl)-1-[3-(2-oxo-2-phenylethoxy)-phenyl]-propan-1-one (CPPPO) were performed. The molecular structure of titled compound was described by single crystal X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR) and thermal analysis (TGA-DTG analysis). The supramolecular arrangement in solid state was confirmed by Hirshfeld surface analysis and 2D-fingerprint plots. The CPPPO compound was crystallized on non-centrosymmetric monoclinic space group *P2*<sub>1</sub> and the supermolecule approach (SM) at DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) level was used to analyze the nonlinear optical properties in crystalline environment. The total moment of dipole, the averages of linear polarizability  $\alpha(-\omega;\omega)$  and first and second hyperpolarizabilities, linear refractive index and the third-order nonlinear susceptibility ( $\chi^{(3)}$ ) were calculated as function of the electric field frequency. The  $\chi^{(3)}$ -value of the CPPPO crystal at 532 nm is 266 times greater than the experimental result of organic crystal (2E)-1-(3-bromophenyl)-3-[4(methylsulfanyl)phenyl]prop-2-en-1-one [1], demonstrating that CPPPO crystal has good potential for use as NLO material.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

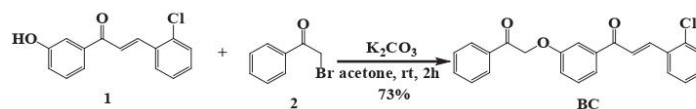
In recent years, many researches on organic crystals have been performed in view of their high optical nonlinearities and the rapid response time exhibited by these compounds [2–4]. Organic materials exhibit interesting physical and chemical properties and are widely used in linear electrooptic effect or Pockels effect [5] in the study of solutions using degenerate four wave mixing method [6,7] and in third harmonic generation [8,9]. Among the various classes of organic materials, chalcones have attracted a great attention due

to their high thermal stability, excellent second harmonic generation (SHG), including delocalized  $\pi$ -electrons that increase the nonlinear optical properties (NLO) as in case of two-photon absorption [10–13]. Chalcones are organic compounds obtained directly from plants or by synthetic route and exhibit possibilities of application in different areas [14,15]. The understanding of the crystalline structure assists in the process of chalcone application, as well as in new necessary syntheses. In addition, chalcones have high flexibility of synthetic manipulation and good optical transparency, properties that contribute in the change of NLO effects of interest in technological applications, such as in communication, computation, optical limitation, data storage and photonic applications [2,15–23]. Most of these applications come from the fact that these materials are promising to exhibit third order nonlinear optical properties when they operate at wavelength 532 nm [10,24]. Several researchers found the third order optical

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author. Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, GO, Brazil.

E-mail addresses: [italonuta@gmail.com](mailto:italonuta@gmail.com) (I.N. Ribeiro), [valverde@ueg.br](mailto:valverde@ueg.br) (C. Valverde).



Scheme 1. Synthetic route of chlorine chalcone CPPO.

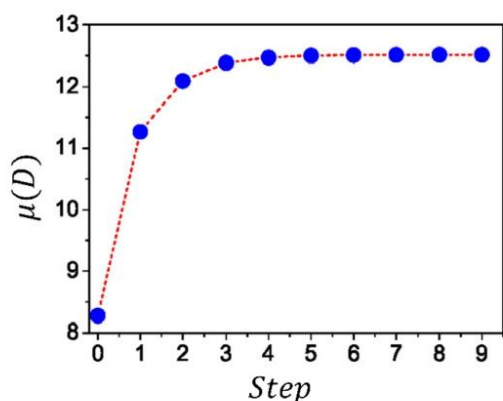


Fig. 1. Convergence of the dipole moment after performing ten steps.

nonlinearities of different chalcone materials [25–30]. The nonlinear susceptibility in these molecules was found to be of the order of  $10^{-22}(\text{m/V})^2$ .

In this work, we present the synthesis of chalcone 3-(2-chlorophenyl)-1-[3-(2-oxo-2-phenyl-ethoxy)-phenyl]-propan-1-one (CPPO) and also the characterization of its structural analysis through the crystallographic methodology and Hirshfeld surfaces (HS) in order to better understand the molecular interactions, crystalline packing and supramolecular arrangement. Moreover, this new chalcone was investigated via the DFT/CAM-B3LYP method in combination with basis set 6-311++G(d,p); these two associated ingredients allow one to predict nonlinear optical (NLO) properties of the compound after the convergence of the dipole moment. The behaviour of the crystal mass with increasing temperature was also object of our analysis.

This work deals with the synthesis, growth, crystal structure, linear refractive index, third-order nonlinear susceptibility for degenerate four wave mixing, and comprehensive description of a novel chlorine substituted chalcone 3-(2-chloro-phenyl)-1-[3-(2-oxo-2-phenyl-ethoxy)-phenyl]-propan-1-one (CPPO).

## 2. Experimental and computational procedures

### 2.1. Synthesis and crystallization

In a solution of hydroxychalcone **1** (0.1 mmol) in acetone (1.2 mL) was added  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.2 mmol) and the system cooled to  $0^\circ\text{C}$ . Subsequently, phenacyl bromide **2** (0.14 mmol) was added in a single portion and the mixture stirred at room temperature for 2 h. The reaction was monitored by TLC, quenched with distilled water (1.2 mL) and the product extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 10$  mL). The organic phase was dried with anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and concentrated in vacuum. After recrystallization by slow evaporation of methanol the CPPO was obtained as a white crystalline solid

Table 1

Crystallography and structure refinement information for CPPO.

Chemical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ClO}_3$
Temperature	120 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, Space group	Monoclinic, $P2_1$
Unit cell dimensions	$a = 5.0789$ (6) Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 25.675$ (3) Å, $\beta = 91.370$ (2) $^\circ$ $c = 6.7127$ (8) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volume	875.09 (18) Å <sup>3</sup>
Z, Z'	2, 2
Density (calculated)	1.430 mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.240 mm <sup>-1</sup>
F(000)	392
Crystal size	0.323 × 0.184 × 0.117 mm
Theta range for data collection	1.586 $^\circ$ to 30.359 $^\circ$
Limiting indices	$-7 \leq h \leq 7$ , $-36 \leq k \leq 35$ , $-9 \leq l \leq 9$
Reflections collected/unique	14929/5114 [R(int) = 0.0403]
Completeness to theta = 25.242 $^\circ$	100.0%
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	5114/1/244
Goodness-of-fit	1.047
Final R indices [I > 2σ(I)]	$R_1 = 0.0491$ , $wR_2 = 0.0892$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0675$ , $wR_2 = 0.0949$

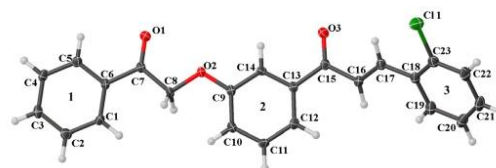


Fig. 2. Ortep representation of thermal ellipsoids at 50% probability level for the compound CPPO. Hydrogen atoms are represented by circles of arbitrary radii.

in 73% yield (Scheme 1).  $^1\text{H}$  NMR 5.40 (s, 2H); 7.23 (ddd, 1H,  $J = 8.24$ , 2.75 and 0.92), 7.44 (m, 2H), 7.53 (m, 7H), 7.65 (m, 2H), 7.73 (d, 1H,  $J = 15.87$ ), 8.02 (dd, 2H,  $J = 8.55$  and 1.22).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) = 5.40 (s, 2H); 7.24 (ddd, 1H,  $J = 8.24$ , 2.75 and 0.92), 7.34 (m, 2H), 7.45 (m, 3H), 7.53 (m, 2H), 7.59 (m, 1H), 7.65 (m, 2H), 7.75 (m, 1H), 8.02 (m, 2H), 8.18 (d, 1H,  $J = 15.8$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  70.6, 113.9, 120.2, 122.1, 124.7, 127.1, 127.8, 128.1, 128.9, 129.8, 130.3, 131.3, 133.2, 134.1, 134.4, 135.6, 139.4, 140.8, 158.4, 189.9, 193.8.

### 2.2. Single crystal X-ray data collection

The experimental data of X-ray diffraction was obtained on Bruker APEX-II CCD diffractometer using monochromatic  $\text{MoK}\alpha$  radiation with wavelength ( $\lambda$ ) = 0.71073 Å. The data collection was realized at low temperature 120 K and the dimension of the crystal used was  $0.323 \times 0.184 \times 0.117$  mm. The resolution of the structure was carried out with SHELXS [31] and the refinement with SHELXL [32], available on the WinGX platform [33]. For graphic representations we used Olex2 [34], Mercury [35] and Crystal explorer [36] softwares. The crystallographic information files were deposited in

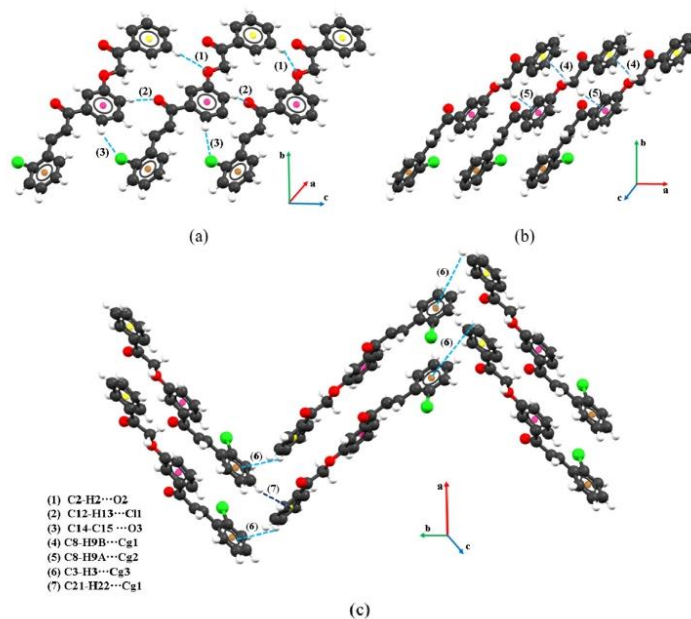


Fig. 3. Interactions present in the compound CPPO.

the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) [37] under code 1936977.

### 2.3. Hirshfeld surfaces

The HS is determined from the molecule itself and also by the proximity of the neighboring atoms (closest atom internally and externally to the molecule) [38–40]. Based on this information it is possible to obtain details on the molecular interactions. Hirshfeld proposed a partitioning of the electron density of the molecule, by defining a weight function  $w_A$  (equation (1)) for each atom of a molecule [41].

$$w_A(r) = \rho_A^{\text{at}}(r) / \sum_{i \in \text{molecule}} \rho_i^{\text{at}}(r) \quad (1)$$

where  $\rho_A^{\text{at}}(r)$  stands for the average electron density of the various atoms. Thus, the electron density of an atomic fragment is defined as

$$\rho_a^{\text{mol}}(r) = w_A(r) \rho^{\text{mol}}(r) \quad (2)$$

where  $\rho_a^{\text{mol}}(r)$  represents a molecular electron density.

The analysis of the intermolecular interactions was performed from the normalized distance between contacts,  $d_{\text{norm}}$ ; it is determined in terms of the distances  $d_e$  and  $d_i$  normalized by the van der Waals radius,

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}} \quad (3)$$

where  $d_e$  stands for the distance from the nucleus of the outermost atom nearest to the surface and  $d_i$  is the distance from the nucleus of the atom closest to the surface and  $r^{\text{vdW}}$  represents the van der Waals radius (vdW) [38]. The combination of  $d_i$  and  $d_e$  allows the generation of fingerprints, which are 2D graphics that visually represent all intermolecular interactions, being unique for each crystal structure [42]. HS was generated with CrystalExplorer17 [43].

**Table 2**  
Intermolecular interactions for CPPO.

D-X...A	d(D-X)Å	d(X...A)Å	d(D...A)Å	d(D-X...A)(°)	Symmetry code
C8–H9B...Cg1	0.990	2.615	3.414	137.82	–1+x,y,z
C8–H9A...Cg2	0.990	2.591	3.429	142.39	1+x,y,z
C21–H22...Cg1	0.950	3.098	3.809	132.90	1–x,1/2+y,2–z
C3–H3...Cg3	0.950	3.266	3.909	126.74	2–x,1/2+y,2–z
C2–H2...O2	0.950	2.674	3.570	157.56	–1+x,y,–1+z
C12–H13...C11	0.950	2.890	3.816	165.13	x,y,–1+z
C14–H15...O3	0.950	2.446	3.369	163.97	–1+x,y,–1+z

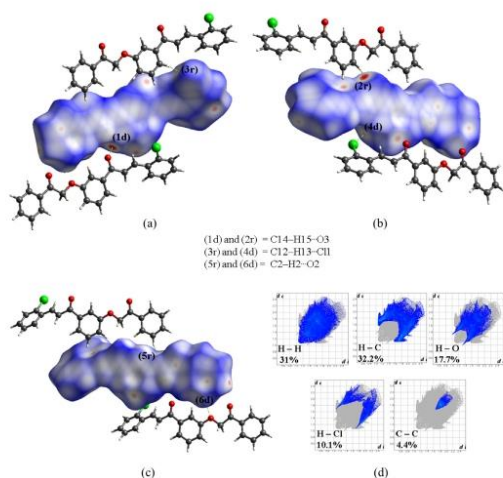


Fig. 4. The  $d_{norm}$  HS (a–c) and fingerprint (d) evidencing interactions present in the compound CPPO.

## 2.4. Computational details

In the present work, the Supermolecule (SM) method was employed to simulate the polarization effect of the crystalline environment of the CPPO molecule; details of the SM method can be found in Ref. [15], where a volume of 2197 unit cells is formed, each one of them having two asymmetric units, in a total of 193,336 atoms. The SM method is an iterative process calculated by the DFT method with functional CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) which ends with the convergence of the total dipole moment [44–56], see Fig. 1. Previous results of literature, using theoretical method of SM, are close to those obtained in experiments for the simulation of third order macroscopic nonlinear properties [17,45,47].

The first hyperpolarizability component parallel to the dipole moment, taken as z-direction, is defined by,

$$\beta_{||z} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^3 (\beta_{zii} + \beta_{izi} + \beta_{iiz}). \quad (4)$$

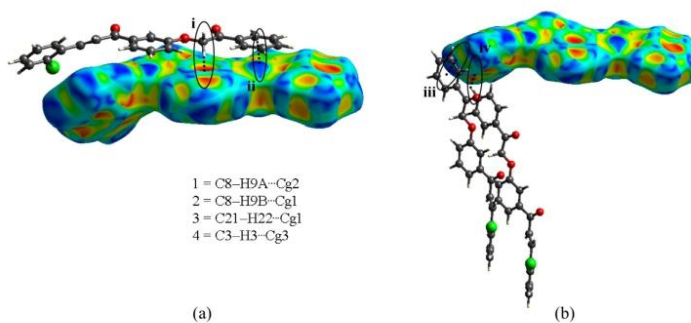


Fig. 5. Hirshfeld surface shape index evidencing C–H... $\pi$  interactions for CPPO. Representation C8–H9A...Cg2 and C8–H9B...Cg1 interactions (a). Representation C21–H22...Cg1 and C3–H3...Cg3 interactions (b).

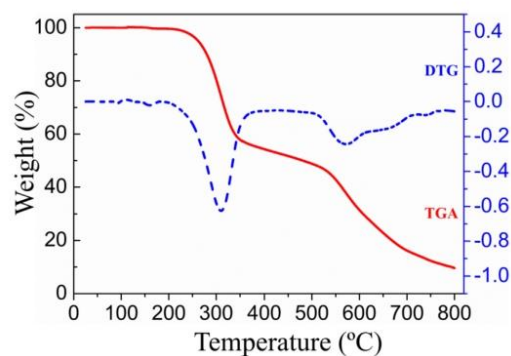


Fig. 6. Thermogravimetric analysis of crystalline compound CPPO.

In order to show the NLO properties of the crystal CPPO, the linear refraction index ( $n(\omega)$ ) was obtained through the relation

$$\frac{n(\omega)^2 - 1}{n(\omega)^2 + 2} = \frac{4\pi}{3V} \alpha(-\omega; \omega), \quad (5)$$

where  $\alpha(-\omega; \omega)$  is the average linear polarizability and  $V$  is the unit cell volume [57]. The third order nonlinear susceptibility ( $\chi^{(3)}$ ) is a macroscopic property [58–60], given by

$$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = f^4 \frac{N\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)}{\epsilon_0 V}, \quad (6)$$

which is dependent on the second average hyperpolarizability  $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  and results from the intensity-dependent refraction index (IDRI).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Solid state characterization

The monocrystal of compound CPPO crystallized in the monoclinic crystalline group under point group  $P2_1$ . The crystallographic data were obtained through the X-ray diffraction with unit cell parameters:  $a = 5.0789$  (6) Å,  $b = 25.675$  (3) Å,  $c = 6.7127$  (8) Å,

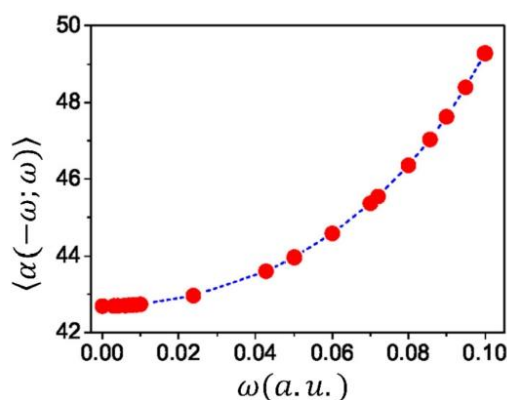


Fig. 7. Graph showing the increase of the average linear polarization  $\langle \alpha(-\omega; \omega) \rangle$  as a function of frequency  $\omega$ .

$\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 91.370$  ( $2^\circ$ ) and  $\gamma = 90^\circ$ . The crystallography and structure refinement information are shown in Table 1. The compound CPPO presents 3 aromatic rings and a Cl atom attached to C20 atom of the aromatic ring 3 (Fig. 2).

The C8–H9B...Cg1, C8–H9A...Cg2, C21–H22...Cg1, C3–H3...Cg3, C2–H2...O2, C12–H13...Cl1 and C14–H15...O3 interactions contribute for stability of the supramolecular arrangement of CPPO (Fig. 3). The interactions C2–H2...O2, C12–H13...Cl1 and C14–H15...O3 contribute to the expansion of the structure along the *c* axis (Fig. 3a), C8–H9B...Cg1 and C8–H9A...Cg2 contribute along the *b* axis (Fig. 3b) while C21–H22...Cg1 and C3–H3...Cg3 contribute for the *a* axis (Fig. 3c). The geometric parameters for these interactions are presented in Table 2.

The  $d_{norm}$  HS is based on the electron density and indicates regions of interactions present in CPPO (Fig. 4). The regions with more intense colors show sites of possible interactions. According to Fig. 4a–c, the interactions C14–H15...O3, C12–H13...Cl1 and C3–H3...O3 are confirmed by the donor regions (1d), (4d), (6d) and receptor regions (2r), (3r), (5r), respectively. Note that, C14–H15...O3 interaction has the most intense color region [(1d) and (2r)] and shorter distance between donor and acceptor atoms

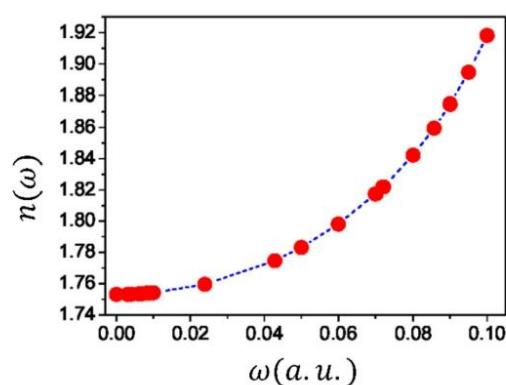


Fig. 8. Linear refraction index  $n(\omega)$  as a function of frequency  $\omega$ .

(D...A = 3.369 Å), indicating a stronger interaction. In addition, the fingerprint plot (Fig. 4d) generated from  $d_e$  and  $d_i$  distribution contributes to the analysis of total interactions present in CPPO. This representation is a graph plotted in two dimensions and indicates the percentage contribution of each interaction. The contacts involving hydrogen atoms (H...H) represent 31% of total of interactions for the compound CPPO, while C–H... $\pi$  interactions (H–C) represent 32.2%, C–H...O interactions (H–O) contribute with 17.7%, interactions involving Cl atoms (H–Cl) represent 10.1% and contacts between aromatics rings (C–C) indicate 4.4%. These contacts indicate about 95.4% of the total interactions present in compound CPPO.

The C–H... $\pi$  interactions present in CPPO can be analyzed by the shape index HS (Fig. 5). In Fig. 5a, the concave red region over aromatic ring 2 and the convex blue regions over C8–H9B atoms confirm the interactions C8–H9A...Cg2 (i) and C8–H9B...Cg1 (ii), respectively. Fig. 5b confirms the C21–H22...Cg1 (iii) interaction involving the center of gravity of aromatic ring 1 (Cg1) with convex region over C21–H22 atoms while C3–H3...Cg3 (iv) interaction is confirmed by concave red region over aromatic ring 3.

Table 3

Results of the second average hyperpolarizability  $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$  for the dc-Kerr effect and the second average hyperpolarizability  $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  IDRI.

$\omega$	$\beta_2(Z)(-2\omega; \omega, \omega)$	$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	$\langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle$
0.000	-2.59	69.30	69.30
0.003	-2.57	69.57	69.85
0.004	-2.57	69.61	69.92
0.006	-2.58	69.71	70.12
0.007	-2.58	69.77	70.25
0.008	-2.59	69.85	70.40
0.009	-2.59	69.94	70.57
0.010	-2.60	70.03	70.77
0.024	-2.75	72.51	75.71
0.043	-3.17	79.96	90.61
0.050	-3.35	84.45	99.59
0.060	-3.31	92.89	116.48
0.070	-34.52	104.93	140.55
0.072	-16.75	107.92	146.53
0.080	121.92	122.52	175.74
0.086	-113.17	136.18	203.07
0.090	-103.19	149.38	229.46
0.095	49.40	168.43	267.55
0.100	134.84	193.26	317.23

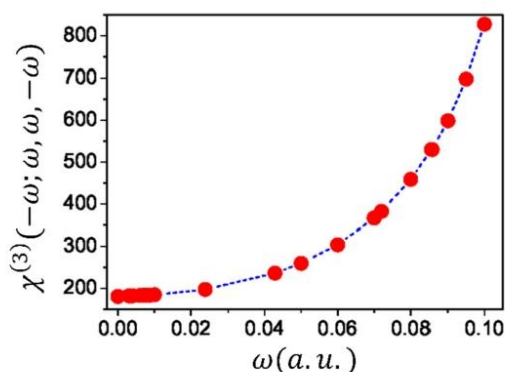


Fig. 9. Increase of the third order non-linear susceptibility in  $(\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega))$  in  $10^{-22} \text{ (m)}^2$  as function of the increase of frequency  $\omega$ .

### 3.2. Thermal analysis

The thermogravimetric analysis was performed on compound CPPO at an initial temperature of 25 °C reaching up to 800 °C, as can be seen in Fig. 6. It can be seen that the compound maintains its mass at temperatures close to 220 °C. After this temperature, two intervals of great mass loss occur. We found the first large mass loss of the compound between 220 °C and 325 °C, approximately 33.65%; on the other hand, between temperatures 540 °C and 680 °C the compound loses about 26.36% of its mass.

Considerable mass decrease also occurred in the interval 325 °C–540 °C, but on a smaller scale when compared with that mentioned above. The thermogravimetric analysis was performed using a heating rate of 10 °C/min together with a Nitrogen flow at 20 mL/min. This analysis was performed in the Perkim Elmer Pyris 1TGA equipment, installed in the State University of Goiás.

### 3.3. Nonlinear optical properties

The nonlinear optical properties of the CPPO crystal, obtained from the DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) method, are discussed below as a function of the electric field frequency. Fig. 7 shows the increase of the average linear polarization  $\alpha(-\omega; \omega)$  of the CPPO crystal. In it we can observe an increase of 15.44% ( $42.69 \times 10^{-24} \text{ esu}$  and  $49.28 \times 10^{-24}$ ) when the frequency goes from the (static) case  $\omega = 0$  to  $\omega = 0.1 \text{ a.u.}$

The first hyperpolarizability component parallel to the dipole moment, take as z-direction, was calculated as a function of

frequency and the results is included in Table 3; it shows the first hyperpolarizability (in units of  $10^{-30} \text{ esu}$ ) as function of the electric field frequency, it shows that the  $\beta_{||z}$ -values increases with the increasing of the frequency from the static value  $2.59 \times 10^{-30} \text{ esu}$  up  $134.84 \times 10^{-30} \text{ esu}$  ( $\omega = 0.10 \text{ a.u.}$ ). The second average hyperpolarizability  $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$  derived from the dc-Kerr effect and the second average hyperpolarizability IDRI  $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  of the crystal showed an increase of 178.88% and 357.76% respectively when the frequency varies from  $\omega = 0$  to  $\omega = 0.1 \text{ a.u.}$ , as displayed in Table 3.

According to results of all NLO properties of the present crystalline compound, the increase in their values with increasing frequency can be seen in Figs. 7–9 and also in Table 3.

The linear refraction index ( $n(\omega)$ ) of the crystal CPPO is shown in Fig. 8 as function of frequency  $\omega$ ; this index is obtained through Equation (4). When operating at the frequency of  $\omega = 0.1 \text{ a.u.}$  the linear refraction index increased by 9.4% in relation to the static case ( $\omega = 0$ ). Table 4 exhibits the refraction indexes of the CPPO crystal and other structures already studied for 532 nm ( $\omega = 0.086 \text{ a.u.}$ ), showing that the value of this property exhibited by the compound surpasses most of structures operating in wavelength 532 nm.

According to Equation (5), we obtain the third-order susceptibility  $(\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega))$  as function of the second hyperpolarizability  $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  IDRI. As occurs in other NLO properties, the susceptibility also increases with increasing frequency, as shown in Fig. 9. The increase of the  $(\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega))$  susceptibility for  $\omega = 0.1 \text{ a.u.}$ , was 357.76%, see Fig. 9, coinciding with the result obtained for the average of the second hyperpolarizability IDRI.

Comparing with other crystalline compounds, as shown in Table 5, we see that the value obtained for the third-order non-linear susceptibility  $(\chi^{(3)})$  for 532 nm wavelength of CPPO crystal resulted excellent. On the other hand, comparing our results with those obtained in experiments and also with those obtained from the DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) for the compound (2E)-3-(3-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one we see that the CPPO crystal is approximately 3 and 1.9 times higher respectively.

Compound CPPO has a donor-acceptor system, so the charge can be transferred through the phenyl rings from the chlorine group, which is responsible for determining the properties of the NLO. Phenyl rings essentially act as a bridge in the presence of strong donor-acceptor substituents and this is one reason for obtaining nonzero values of static and dynamic hyperpolarizabilities as microscopic NLO responses.

## 4. Conclusions

A potential new organic chlorine substituted chalcone 3-(2-chloro-phenyl)-1-[3-(2-oxo-2-phenyl-ethoxy)-phenyl]-propan-1-one single crystal was synthesized by slow evaporation technique. The

Table 4  
Comparison of results for linear refractive index  $n(\omega)$  for wavelength 532 nm.

	$n(\omega)$
CPPO (this work)	1.859
(2E)-3-(3-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one [61]	1.418
(2E)-3-(3-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one [15]	2.002
4,6-dichloro-2-(methylsulfonyl)pyrimidine [53]	1.613
(E)-3-(2-bromophenyl)-1-(2-((phenylsulfonyl)amine)-phenyl)prop-2-en-1-one [55]	1.680
1-(5-chlorothiophen-2-yl)-3-(2,3-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one [61,62]	1.594
(2E)-1-(4-bromophenyl)-3-[4-methylsulfonyl]phenyl]prop-2-en-1-one [1]	1.363
(2E)-1-(3-bromophenyl)-3-[4 (methylsulfonyl) phenyl]prop-2-en-1-one [1]	1.365
(2E)-3 [4 (methylsulfonyl)phenyl]-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one [1]	1.360

Table 5

Comparison of results of the third-order nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)} \left( \times 10^{-22} \frac{\text{m}^2}{\text{V}} \right)$  for wavelength 532 nm.

	$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$
CPPO (this work)	530.093
(2E)-3-(3-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one [61]	277.100
(2E)-3-(3-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one [15]	176.400
4,6-dichloro-2-(methylsulfonyl)pyrimidine [53]	56.740
(E)-3-(2-bromophenyl)-1-(2-((phenylsulfonyl)amine)-phenyl)prop-2-en-1-one [55]	25.700
1-(5-chlorothiophen-2-yl)-3-(2,3-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one [61,62]	23.830
1-(5-chlorothiophen-2-yl)-3-(2,3-dichlorophenyl)prop-2-en-1-one [10]	16.210
2-(4-methylphenoxy)-N0-[(1E)-(4-nitrophenyl)methylene]acetohydrazide [63]	10.240
1-(4-aminophenyl)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one [28]	8.700
(2E)-3-[4(methylsulfonyl)phenyl]-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one [1]	2.370
(2E)-1-(4-bromophenyl)-3-(4-methylsulfonyl)phenylprop-2-en-1-one [1]	2.300
(2E)-1-(3-bromophenyl)-3-[4(methylsulfonyl)phenyl]prop-2-en-1-one [1]	1.990

X-ray diffraction confirms grown CPPO crystal crystallizes on non-centrosymmetric, monoclinic space group  $P2_1$ . The presence of carbon and proton is confirmed by  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectral analyses. The thermal analyses reveal that the crystal has good stability and the melting point of CPPO is observed from TGA at 220 °C. Using the SM method in conjunction with DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) to calculate the total moment of dipole  $\mu$ , the averages linear polarizability  $\alpha(-\omega; \omega)$ , second hyperpolarizabilities DC-Kerr  $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$  and IDRI,  $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ , the linear refraction index  $n(\omega)$  and third order nonlinear macroscopic susceptibility  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ , all NLO properties of the crystalline structure CPPO increased according to the frequency used. The Crystal  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  CPPO exhibited values ranging from 1.9 to 266 times higher than the experimental results presented in the literature. Therefore, crystal CPPO reveals the suitability of the materials to be utilized in NLO properties with promising results, placing the crystal CPPO as a good candidate for applications in NLO.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank the financial support of Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ). X-ray data collection was undertaken at the Department of Chemistry and Biochemistry of the University of Notre Dame. Research developed with support of the High Performance Computing Center at the UEG.

#### References

- [1] E.D. D'silva, G.K. Podagatlapalli, S. Venugopal Rao, S.M. Dharmaprakash, Study on third-order nonlinear optical properties of 4-methylsulfonyl chalcone derivatives using picosecond pulses, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 3552–3557, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.06.063>.
- [2] T. Suresh, S. Vetrivel, S. Gopinath, R.A. Jothi, PT US CR, Chem. Data Collect. (2019) 100232, <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100232>.
- [3] B. Baseia, F. Osório, L. Lima, C. Valverde, Effects of changing substituents on the non-linear optical properties of two coumarin derivatives, *Crystals* 7 (2017) 158, <https://doi.org/10.3390/cryst7060158>.
- [4] E. Masunov, D. Lopez, A.A. Dyakov, L.D. Yushina, E.V. Bartashevich, Toward First-Principles Design of Organic Nonlinear Optical Materials: Crystal Structure Prediction and Halogen Bonding Impact on Hyperpolarizabilities of 2-Iodo-3-Hydroxypyridine, 2018, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00529>.
- [5] B. Sahraoui, I.V. Kityk, P. Hudhomme, A. Gorgues, Temperature-Pressure anomalies of electrooptic coefficients in C 60 – TTF derivatives, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6295–6299, <https://doi.org/10.1021/jp010593f>.
- [6] V. Smokal, B. Derkowska, R. Czapllicki, O. Krupka, A. Kolendo, B. Sahraoui, Nonlinear optical properties of thiazolidinone derivatives, *Opt. Mater.* 31 (2009) 554–557, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.10.019>.
- [7] K. Iliopoulos, R. Czapllicki, H. El Ouazzani, J.Y. Balandier, M. Chas, S. Goeb,

- M. Sallé, D. Gindre, B. Sahraoui, Physical origin of the third order nonlinear optical response of orthogonal pyrrolo-tetrahydrofuran derivatives, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 101104, <https://doi.org/10.1063/1.3482943>.
- [8] B. Kulyk, A.P. Kerasidou, L. Soumahoro, C. Moussallem, F. Gohier, P. Frère, B. Sahraoui, Optimization and diagnostic of nonlinear optical features of  $\pi$ -conjugated benzodifuran-based derivatives, *RSC Adv.* 6 (2016) 14439–14447, <https://doi.org/10.1039/C5RA25889H>.
- [9] B. Kulyk, D. Guichaoua, A. Ayadi, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui, Metal-induced efficient enhancement of nonlinear optical response in conjugated azo-based iminopyridine complexes, *Org. Electron.* 36 (2016) 1–6, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.05.028>.
- [10] A.N. Prabhu, V. Upadhyaya, A. Jayarama, K.S. Bhat, Third-order NLO property of thienyl chalcone derivative: physicochemical analysis and crystal structure determination, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 637 (2016) 76–86, <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1177921>.
- [11] H.C. Kwong, M.S. Rakesh, C.S.C. Kumar, S.R. Maidur, P.S. Patil, C.K. Quah, Y. Win, C. Parlak, Structure – Property Relation and Third-Order Nonlinear Optical Studies of Two New Halogenated Chalcones, 2017.
- [12] M. Sai Kiran, B. Anand, S. Siva Sankara Sai, G. Nageswara Rao, Second- and third-order nonlinear optical properties of bis-chalcone derivatives, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 290 (2014) 38–42, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.06.004>.
- [13] S. Ricardo, L. Adriano, S. Manoel, M. Alice, M. De Sousa, R. Dario, R. Silva, C. Noda-perez, P. Roberto, D.M. Reis, C. Gomes, E.D.P. Silveira-lacerda, M. Adriano, R. Souza, C. Renato, P. José, L. De Boni, T. Lima, N. Jorge, *Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy optical properties and antiangiogenic activity of a chalcone derivate*, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 204 (2018) 685–695, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.099>.
- [14] C. Diaz-Tielas, E. Graña, M.J. Reigosa, A.M. Sánchez-Moreiras, Biological activities and novel applications of chalcones | *Atividades Biológicas e Novas Aplicações das Chalconas*, Planta Daninha (2016), <https://doi.org/10.1590/S0100-83582016340300022>.
- [15] C. Valverde, F.A.P. Osório, T.L. Fonseca, B. Baseia, DFT study of third-order nonlinear susceptibility of a chalcone crystal, *Chem. Phys. Lett.* 706 (2018) 170–174, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.06.001>.
- [16] P. Shankaragouda, M. Shkir, S.R. Maidur, S. Alfaifi, M. Arora, S.V. Rao, H. Abbas, V. Ganesh, Key functions analysis of a novel nonlinear optical D- p -A bridge type chalcone: an experimental and theoretical approach, *Opt. Mater.* 72 (2017) 427–435, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.06.038>.
- [17] P.K. Murthy, C. Valverde, V. Suneetha, S. Armakovi, N.U. Rani, N.V. Naidu, An Analysis of Structural and Spectroscopic Signatures, the Reactivity Study of Synthesized 4 , 6-dichloro-2- ( Methylsulfonyl ) Pyrimidine: A Potential Third-Order Nonlinear Optical Material, 2019, p. 1186, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.03.021>.
- [18] P.P. Vinaya, A.N. Prabhu, K.S. Bhat, V. Upadhyaya, Synthesis , growth and characterization of a long-chain  $\pi$ -conjugation based methoxy chalcone derivative single crystal, a third order nonlinear optical material for optical limiting applications 89 (2019) 419–429, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.061>.
- [19] A.N. Castro, L.R. Almeida, M.M. Anjos, G.R. Oliveira, H.B. Napolitano, C. Valverde, B. Baseia, Theoretical study on the third-order nonlinear optical properties and structural characterization of 3-Acetyl-6-Bromocoumarin, *Chem. Phys. Lett.* 653 (2016) 122–130, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.04.070>.
- [20] M. Luo, F. Liang, Y. Song, D. Zhao, F. Xu, N. Ye, Z. Lin, M. Luo, F. Liang, Y. Song, D. Zhao, F. Xu, N. Ye, Z. Lin, M2B10014F6 ( M = Ca , Sr ): the First Two Noncentrosymmetric Alkaline-Earth Fluoroxyborates as the Promising Next-Generation Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials M 2 B 10 O 14 F 6 ( M = Ca , Sr ): the First Two Noncentrosymmetric Alka- Line-Eart, 2018, p. 6, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b01263>.
- [21] A.N. Castro, F.A.P. Osório, R.R. Ternavisk, H.B. Napolitano, C. Valverde,

- B. Baseia, Theoretical investigations of nonlinear optical properties of two crystalline acetamides structures including polarization effects of their environment, *Chem. Phys. Lett.* 681 (2017) 110–123, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.05.066>.
- [22] S. V. Likhomanova, N.V. Kamanina, COANP-fullerenes system for optical modulation, *J. Phys. Conf. Ser.* 741 (2016), 012146, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/741/1/012146>.
- [23] J.M.F. Custodio, J.J.A. Guimarães-Neto, R. Awad, J.E. Queiroz, G.M.V. Verde, M. Mottin, B.J. Neves, C.H. Andrade, G.L.B. Aquino, C. Valverde, F.A.P. Osório, B. Baseia, H.B. Napolitano, Molecular modelling and optical properties of a novel fluorinated chalcone, *Arab. J. Chem.* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2018.11.010>.
- [24] S.R. Mairdur, P.S. Patil, S.C. Opt. - Int. J. Light Electron Opt. (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jleo.2019.05.092>.
- [25] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.-H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam, *IEEE J. Quantum Electron.* 26 (1990) 760–769, <https://doi.org/10.1109/3.53394>.
- [26] A.J. Kiran, K. Chandrasekharan, S.R. Nooji, H.D. Shashikala, G. Umesh, B. Kalluraya,  $\gamma(3)$  measurements and optical limiting in dibenzylideneacetone and its derivatives, *Chem. Phys.* 324 (2006) 699–704, <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.12.006>.
- [27] B. Gu, W. Ji, P.S. Patil, S.M. Dharmaprakash, Ultrafast optical nonlinearities and figures of merit in acceptor-substituted 3,4,5-trimethoxy chalcone derivatives: structure-property relationships, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 103511, <https://doi.org/10.1063/1.2924419>.
- [28] H.J. Ravindra, K. Chandrasekharan, W.T.A. Harrison, S.M. Dharmaprakash, Structure and NLO property relationship in a novel chalcone co-crystal, *Appl. Phys. B* 94 (2009) 503–511, <https://doi.org/10.1007/s00340-008-3248-3>.
- [29] A.N. Prabhu, V. Upadhyaya, A. Jayarama, K. Subrahmanya Bhat, Synthesis, growth and characterization of  $\pi$  conjugated organic nonlinear optical chalcone derivative, *Mater. Chem. Phys.* 138 (2013) 179–185, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.041>.
- [30] S.R. Mairdur, P.S. Patil, S.V. Rao, M. Shkir, S.M. Dharmaprakash, Experimental and computational studies on second- and third-order nonlinear optical properties of a novel D- $\pi$ -A type chalcone derivative: 3-(4-methoxyphenyl)-1-(4-nitrophenyl) prop-2-en-1-one, *Opt. Laser. Technol.* 97 (2017) 219–228, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.07.003>.
- [31] G.M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 64 (2008) 112–122, <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- [32] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL 71 (2015) 3–8, <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [33] L.J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Crystallogr.* (1999), <https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>.
- [34] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 339–341, <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- [35] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 453–457, <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>.
- [36] M.A.S.S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, *CrystalExplorer17*, 2012.
- [37] C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, The Cambridge structural database, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 72 (2016) 171–179, <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>.
- [38] M.A. Spackman, Molecules in crystals, *Phys. Scr.* 87 (2013), 048103, <https://doi.org/10.1088/0031-8949/87/04/048103>.
- [39] J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 60 (2004) 627–668, <https://doi.org/10.1107/S0108768104020300>.
- [40] P.A. Wood, J.J. McKinnon, S. Parsons, E. Pidcock, M.A. Spackman, Analysis of the compression of molecular crystal structures using Hirshfeld surfaces, *CrystEngComm* 10 (2008) 368–376.
- [41] F.L. Hirshfeld, Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities, *Theor. Chim. Acta* 44 (1977) 129–138, <https://doi.org/10.1007/BF00549096>.
- [42] M. a Spackman, J.J. McKinnon, Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals 4 (2002) 378–392.
- [43] M.A.S.S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, P.R. Spackman, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *CrystalExplorer17*, Univ. West, 2012, Aust.
- [44] A.N. Castro, L.R. Almeida, M.M. Anjos, G.R. Oliveira, H.B. Napolitano, C. Valverde, B. Baseia, Theoretical study on the third-order nonlinear optical properties and structural characterization of 3-Acetyl-6-Bromocoumarin, *Chem. Phys. Lett.* 653 (2016) 122–130, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.04.070>.
- [45] G.C. Ribeiro, L.R. Almeida, H.B. Napolitano, C. Valverde, B. Baseia, Polarization effects on the third-order nonlinear optical properties of two polymorphs of enamine derivative, *Theor. Chem. Acc.* 135 (2016) 244, <https://doi.org/10.1007/s00214-016-1999-1>.
- [46] L.R. Almeida, M.M. Anjos, G.C. Ribeiro, C. Valverde, D.F.S. Machado, G.R. Oliveira, H.B. Napolitano, H.C.B. de Oliveira, Synthesis, structural characterization and computational study of a novel amino chalcone: a potential nonlinear optical material, *New J. Chem.* 41 (2017) 1744–1754, <https://doi.org/10.1039/C5NJ03214H>.
- [47] R.F.N. Rodrigues, L.R. Almeida, F.G. dos Santos, P.S. Carvalho, W.C. de Souza, K.S. Moreira, G.L.B. de Aquino, C. Valverde, H.B. Napolitano, B. Baseia, Solid state characterization and theoretical study of non-linear optical properties of a Fluoro-N-Acylhydrazide derivative, *PLoS One* 12 (2017), e0175859, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0175859>.
- [48] C. Valverde, R.F.N. Rodrigues, D.F.S. Machado, B. Baseia, H.C.B. de Oliveira, Effect of the crystalline environment on the third-order nonlinear optical properties of L-arginine phosphate monohydrate: a theoretical study, *J. Mol. Model.* 23 (2017) 122, <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3274-3>.
- [49] C. Valverde, W.F. Vaz, J.M.F. Custodio, V.S. Duarte, P.S. Carvalho-Jr, A.S. Figueredo, G.L.B. de Aquino, B. Baseia, H.B. Napolitano, The solid state structure and environmental polarization effect of a novel asymmetric azine, *New J. Chem.* 41 (2017) 11361–11371, <https://doi.org/10.1039/C7NJ00618G>.
- [50] J.M.F. Custodio, F.G. Santos, W.F. Vaz, C.E.P. Cunha, R.G. Silveira, M.M. Anjos, C.E.M. Campos, G.R. Oliveira, F.T. Martins, C.C. da Silva, C. Valverde, B. Baseia, H.B. Napolitano, Molecular structure of hybrid imino-chalcone in the solid state: X-ray diffraction, spectroscopy study and third-order nonlinear optical properties, *J. Mol. Struct.* 1157 (2018) 210–221, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.023>.
- [51] C. Valverde, S.A. de Lima e Castro, G.R. Vaz, J.L. de Almeida Ferreira, B. Baseia, F.A.P. Osório, Third-order nonlinear optical properties of a carboxylic acid derivative, *Acta Chim. Slov.* 65 (2018) 739–749, <https://doi.org/10.17344/acsl.2018.4462>.
- [52] C. Valverde, I.N. Ribeiro, J.V.B. Soares, B. Baseia, F.A.P. Osório, Prediction of the linear and nonlinear optical properties of a Schiff base derivatives via DFT, *Adv. Condens. Matter Phys.* 2019 (2019) 1–12, <https://doi.org/10.1155/2019/18148392>.
- [53] P.K. Murthy, C. Valverde, V. Suneetha, S. Armarković, S.J. Armarković, N.U. Rani, N.V. Naidu, An analysis of structural and spectroscopic signatures, the reactivity study of synthesized 4,6-dichloro-2-(methylsulfonyl)pyrimidine: a potential third-order nonlinear optical material, *J. Mol. Struct.* 1186 (2019) 263–275, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.03.021>.
- [54] J.M.F. Custodio, R.R. Ternavisk, C.J.S. Ferreira, A.S. Figueredo, G.L.B. Aquino, H.B. Napolitano, C. Valverde, B. Baseia, Using the supermolecule approach to predict the nonlinear optics potential of a novel asymmetric azine, *J. Phys. Chem. A* 123 (2019) 153–162, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b07872>.
- [55] J.M.F. Custodio, G.D.C. D'Oliveira, F. Gotardo, L.H.Z. Cozza, L. De Boni, C.N. Perez, L.J.Q. Maia, C. Valverde, F.A.P. Osório, H.B. Napolitano, Chalcone as potential nonlinear optical material: a combined theoretical, structural, and spectroscopic study, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 5931–5941, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01063>.
- [56] W.F. Vaz, J.M.F. Custodio, R.G. Silveira, A.N. Castro, C.E.M. Campos, M.M. Anjos, G.R. Oliveira, C. Valverde, B. Baseia, H.B. Napolitano, Synthesis, characterization, and third-order nonlinear optical properties of a new neolignane analogue, *RSC Adv.* 6 (2016) 79215–79227, <https://doi.org/10.1039/C6RA14961H>.
- [57] I. Journal, O.F. Quantum, Empirical Relationships for Predicting Nonlinear Refractive Index Changes in Optical Solids, vol. 3, 1978.
- [58] D.M. Bishop, D.W. De Kee, The frequency dependence of nonlinear optical processes, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 9876–9887, <https://doi.org/10.1063/1.471752>.
- [59] S. Marques, M.A. Castro, S.A. Leão, T.L. Fonseca, Second hyperpolarizability of the calcium-doped lithium salt of pyridazine Li–H 3 C 4 N 2 ... Ca, *Chem. Phys. Lett.* 659 (2016) 76–79, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.07.009>.
- [60] M. Maldonado, H.T.M.C.M. Baltar, A.S.L. Gomes, R. Vaia, K. Park, J. Che, M. Hsiao, C.B. de Araújo, A. Baev, P.N. Prasad, Coupled-plasmon induced optical nonlinearities in anisotropic arrays of gold nanorod clusters supported in a polymeric film, *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 143103, <https://doi.org/10.1063/1.4980027>.
- [61] S.R. Prabhu, A. Jayarama, K. Chandrasekharan, V. Upadhyaya, S.W. Ng, Synthesis, growth, structural characterization, Hirshfeld analysis and nonlinear optical studies of a methyl substituted chalcone, *J. Mol. Struct.* 1136 (2017) 244–252, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.069>.
- [62] A.N. Prabhu, V. Upadhyaya, A. Jayarama, K. Subrahmanya Bhat, Synthesis, Growth and characterization of  $\pi$  conjugated organic nonlinear optical chalcone derivative, *Mater. Chem. Phys.* 138 (2013) 179–185, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.041>.
- [63] K. Naseema, K. Sujith, K.B. Manjunatha, B. Kalluraya, G. Umesh, V. Rao, Synthesis, characterization and studies on the nonlinear optical parameters of hydrazones, *Opt. Laser. Technol.* 42 (2010) 741–748, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2009.11.019>.