



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL  
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALBANO NETO CARNEIRO NETO

**SOBRE O CÁLCULO E INTERPRETAÇÃO DA COVALÊNCIA  
NOS PARÂMETROS DE INTENSIDADE  $f-f$**

Recife

2016

ALBANO NETO CARNEIRO NETO

**SOBRE O CÁLCULO E INTERPRETAÇÃO DA COVALÊNCIA  
NOS PARÂMETROS DE INTENSIDADE  $f-f$**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de Concentração: Química Inorgânica / Química Teórica e Computacional.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta

Recife

2016

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4- 1758

C289s      Carneiro Neto, Albano Neto.  
              Sobre o cálculo e interpretação da covalência nos parâmetros de  
              intensidade  $f-f$  / Albano Neto Carneiro Neto. – 2016  
              94 f. fig., tab.

              Orientador: Oscar Manoel Loureiro Malta.  
              Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.  
              Química fundamental. Recife, 2016.  
              Inclui referências, apêndices e anexo.

              1. Química inorgânica. 2. Fator de carga. 3. Covalência. I. Malta, Oscar  
              Manoel Loureiro. (Orientador) II. Título

              546                              CDD (22. ed.)                              UFPE-FQ 2017-63

**ALBANO NETO CARNEIRO NETO**

**SOBRE O CÁLCULO E INTERPRETAÇÃO DA COVALÊNCIA  
NOS PARÂMETROS DE INTENSIDADE  $f-f$**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: 12/04/2016

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior**

Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Química Fundamental

---

**Prof. Wagner de Mendonça Faustino**

Universidade Federal da Paraíba  
Departamento de Química

---

**Dr. Júlio Cosme Santos da Silva**

Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Química Fundamental

Ao meu avô, Dr. Vital Maria Rodrigues (*in memorian*), pelo exemplo de caráter, alegria e por todo o amor que tinha por minha família.

## AGRADECIMENTOS

---

Aos meus pais (Dr. Carlos Machado e Sra. Kátia Carneiro) que me ensinaram valores que só os excelentes pais podem e conseguem passar.

Aos meus irmãos pelo companheirismo.

Aos meus avôs paternos por sempre oferecerem carinho aos netos.

À minha avó materna, que apesar das dificuldades, está sempre torcendo por mim.

À minha noiva (Flávia Araújo) pelo carinho e companheirismo.

Aos meus padrinhos (Laíse e Luiz Leão) por sempre estarem presentes em minha vida.

Ao Prof. Oscar Malta, pelos ensinamentos e, sobretudo, pela amizade.

Ao Prof. Ricardo Longo, por sua vasta experiência em química computacional.

Ao Prof. Renaldo Tenório Júnior, o meu irmão de pais diferentes, este trabalho não seria possível sem o seu conhecimento e amizade.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

## RESUMO

---

Os conceitos de polarizabilidade de recobrimento da ligação química ( $\alpha_{OP}$ ) e valência iônica específica ( $\nu$ ) foram utilizados para caracterizar as ligações  $TR^{3+}$ -átomo ligante em complexos ( $TR$  = Lantanídeos e Actinídeos). As propriedades fundamentais da ligação química, nomeadamente, distância de ligação  $R$ , integral de recobrimento  $\rho$ , constante de força  $k$ , e a energia de excitação  $\Delta\varepsilon$ , foram calculadas com sucesso para sistemas do tipo diatômico  $TR^{3+}$ -átomo ligante sob influência do ambiente molecular. As quantidades  $\alpha_{OP}$  e  $\nu$  foram utilizadas para reformular e reinterpretar as expressões dos mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico responsáveis pelos parâmetros de intensidades  $f$ - $f$ . Estes parâmetros foram calculados com este novo modelo para uma série de complexos de  $Eu^{3+}$  ( $[EuL_3L']$ ) com  $L$  = AIND, BIND, TTA, BTFA, FOD, ABSe, ABSeCl, DPM,  $NO_3^-$  e  $L'$  =  $H_2O$ , TPPO, DBSO, Phen e DPbpy, halogenetos de  $Er^{3+}$  ( $ErCl_3$ ,  $ErBr_3$  e  $ErI_3$ ) e íons  $An^{3+}$  em meio aquoso ( $An$  =  $U$ ,  $Bk$ ,  $Cf$  e  $Es$ ). Os cálculos das contribuições do  $\alpha_{OP}$  (covalência) para os parâmetros de intensidades de Judd-Ofelt  $\Omega_\lambda$ , mostraram que os indicadores de covalência são os parâmetros com  $\lambda$  = 4 e 6. Este resultado, em particular, vai de encontro com o conceito qualitativo (que vem desde a década de 80 se difundindo na literatura) que o parâmetro  $\Omega_2$  é o indicador de covalência. Comparações entre resultados teóricos e experimentais sugerem que este novo modelo é confiável e é um importante passo para calcular as intensidades  $f$ - $f$  livre de parâmetros ajustáveis.

**Palavras-chave:** Polarizabilidade de recobrimento. Parâmetros de intensidades. Covalência. Fator de carga. Acoplamento dinâmico.

## ABSTRACT

---

The concepts of chemical bond overlap polarizability ( $\alpha_{OP}$ ) and specific ionic valence ( $\nu$ ) were used to characterize the  $RE^{3+}$ -ligating atom bonds in complexes ( $RE =$  Lanthanides and Actinides). The underlying chemical bond properties, namely, bond distance  $R$ , overlap integral  $\rho$ , force constant  $k$ , and the excitation energy  $\Delta\epsilon$ , were successfully calculate for the  $RE^{3+}$ -ligating atom diatomic-like species under the influence of the molecular environment. The quantities  $\alpha_{OP}$  and  $\nu$  were used to reshape and reinterpret the expressions of the forced electric dipole and the dynamic coupling mechanisms responsible for the intensity parameters of  $f-f$  transitions. These parameters were calculated with this new model for a series of  $Eu^{3+}$  complexes ( $[EuL_3L']$ ) with  $L =$  AIND, BIND, TTA, BTFA, FOD, ABSe, ABSeCl, DPM,  $NO_3^-$  and  $L' =$   $H_2O$ , TPPO, DBSO, Phen and DPbpy,  $Er^{3+}$  halides ( $ErCl_3$ ,  $ErBr_3$  and  $Er_3$ ) and  $An^{3+}$  ions in in aqueous medium ( $An = U, Bk, Cf$  and  $Es$ ). The calculations of  $\alpha_{OP}$  (covalency) contributions to the Judd-Ofelt intensity parameters  $\Omega_\lambda$  showed that the indicator of covalence are the parameters with  $\lambda = 4$  and 6. This result, in particular, goes against the wualitative concept, since 80's literature, in which the parameter  $\Omega_2$  is na indicator of covalence. Comparisons between the theoretical and experimental results suggest that this new model is reliable and an important step towards na approach to calculate the  $f-f$  intensities free of adjustable parameters.

**Keywords:** Overlap polarizability. Intensity parameters. Covalency. Charge factor. Dynamic coupling.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |           |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figura 1</b> | Representação do modelo tradicional do mecanismo de acoplamento dinâmico. O campo total é dado pelas contribuições do campo incidente $\vec{E}_i$ e a soma sobre todos os campos AD até o j-ésimo ligante, $\vec{E}_{AD}(j)$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>9</b>  |
| <b>Figura 2</b> | Ilustração da modificação proposta para o mecanismo de acoplamento dinâmico. O íon central está sob efeito do dipolo induzido por parte da polarizabilidade do ligante ( $\alpha' \vec{E}_i$ ) e por parte do recobrimento ( $\alpha_{OP} \vec{E}_i$ ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | <b>13</b> |
| <b>Figura 3</b> | Modelo pseudo-diatômico para o cálculo da constante de força em complexos com $\text{Eu}^{3+}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <b>19</b> |
| <b>Figura 4</b> | Esquema de particionamento para o cálculo da constante de força envolvendo ligantes bidentados.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | <b>20</b> |
| <b>Figura 5</b> | Geometria dos ligantes usados nos complexos de $\text{Eu}^{3+}$ e a definição das regiões 1 e 2 para cada ligante.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>24</b> |
| <b>Figura 6</b> | Esquema de ordenação dos átomos na primeira esfera de coordenação dos complexos com $\text{Eu}^{3+}$ estudados. Os pares de esferas, que estão ligados entre si, representam um ligante bidentado. As esferas com rótulos (7) e (8) são os ligantes auxiliares, podendo ser monodentados ou bidentados (apenas nos casos dos complexos $[\text{Eu}(\text{FOD})_3\text{DPbpy}]$ e $[\text{Eu}(\text{DPM})_3\text{Phen}]$ ). Dentre os complexos estudados com $\text{Eu}^{3+}$ , apenas o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DBSO}]$ possui número de coordenação 7, não existindo a oitava esfera nessa representação. | <b>26</b> |
| <b>Figura 7</b> | Conformações do ligante x-mpa, (a) 3-mpa e (b) 4-mpa (TEOTONIO et al., 2002).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b>31</b> |
| <b>Figura 8</b> | A polarizabilidade dipolar $\alpha_L$ da estrutura do complexo sem o íon $\text{Eu}^{3+}$ (barras em azul) e a energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b>31</b> |

|                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |           |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|                  | (linhas em vermelho), este gráfico mostra que não há tendência de relação entre $\alpha_L$ e $E_{00}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |           |
| <b>Figura 9</b>  | Orbitais moleculares localizados (OMLs) nas regiões <b>1</b> e <b>2</b> para o conjunto de ligantes estudados com isosuperfícies de 0,1 e/a <sub>0</sub> <sup>3</sup> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <b>33</b> |
| <b>Figura 10</b> | Esquema dos três tipos de abordagens utilizadas nos cálculos dos $\Omega_\lambda$ na parte AD: Abordagem <b>A</b> foram ajustadas todas as polarizabilidades efetivas ( $\alpha'$ ); Abordagem <b>B</b> foi ajustada apenas as polarizabilidades efetivas dos ligantes auxiliares nos complexos; Na Abordagem <b>PI</b> (Pares Isolados) foram utilizado as polarizabilidades dos pares isolados dos ligantes auxiliares, com exceção do caso em que estes ligantes são H <sub>2</sub> O, que continuam ajustados. | <b>39</b> |
| <b>Figura 11</b> | Esquema de obtenção das contribuições relativas. Deve-se zerar toda a contribuição do mecanismo AD para obter a contribuição do mecanismo DEF, deve-se zerar todo o DEF para a obtenção do %AD, e assim por diante.                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <b>41</b> |
| <b>Figura 12</b> | Contribuição relativa (%) da polarizabilidade de recobrimento $\alpha_{OP}$ para o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>43</b> |
| <b>Figura 13</b> | Contribuição relativa (%) da polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ ) para o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD) nos halogenetos de Érbio III.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | <b>47</b> |
| <b>Figura 14</b> | Contribuição relativa (%) da polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ ) para o parâmetro de intensidade total (mecanismos DEF + AD) nos An <sup>3+</sup> em solução .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>49</b> |
| <b>Figura 15</b> | Relações entre o $\alpha_{OP}$ e $g$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | <b>50</b> |
| <b>Figura B1</b> | Gráficos de $\log_2 \langle r^k \rangle$ em função do número atômico Z. a) série dos Ln <sup>3+</sup> e b) série dos An <sup>3+</sup> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <b>61</b> |
| <b>Figura D1</b> | [Eu(AIND) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] – AIND: 2-acetil-1,3-indandiona.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>63</b> |
| <b>Figura D2</b> | [Eu(BIND) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] – BIND: 2-benzoi-1,3-indandiona                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | <b>63</b> |

|                   |                                                                                                                                                       |           |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figura D3</b>  | [Eu(TTA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] – TTA: 3-tenoiltrifluoroacetato.                                                              | <b>64</b> |
| <b>Figura D4</b>  | [Eu(BTFA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] – BTFA: 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona.                                             | <b>64</b> |
| <b>Figura D5</b>  | [Eu(FOD) <sub>3</sub> (DPbpy)]– DPbpy: 4,40-difenil-2,20-dipiridil.                                                                                   | <b>65</b> |
| <b>Figura D6</b>  | [Eu(FOD) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]– FOD: 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octadionato.                                  | <b>65</b> |
| <b>Figura D7</b>  | [Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen) <sub>2</sub> ] – Phen: ortofenantrolina.                                                                    | <b>66</b> |
| <b>Figura D8</b>  | [Eu(ABSe) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]– ABSe: ácido benzenoselenínico.                                                              | <b>66</b> |
| <b>Figura D9</b>  | [Eu(ABSeCl) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]– ABSeCl: ácido 4-cloro-benzenoselenínico.                                                  | <b>66</b> |
| <b>Figura D10</b> | [Eu(DPM) <sub>3</sub> Phen] – DPM: dipivaloilmetil.                                                                                                   | <b>67</b> |
| <b>Figura D11</b> | [Eu(TTA) <sub>3</sub> DBSO] – DBSO: dibenzilsulfóxido.                                                                                                | <b>67</b> |
| <b>Figura D12</b> | [Eu(TTA) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] – TPPO: trifenilfosfinóxido.                                                                              | <b>68</b> |
| <b>Figura D13</b> | Halogenetos de Er <sup>3+</sup> : ErCl <sub>3</sub> , ErBr <sub>3</sub> , ErI <sub>3</sub> .                                                          | <b>68</b> |
| <b>Figura D14</b> | An <sup>3+</sup> em solução aquosa, os átomos de hidrogênio das águas foram omitidos.                                                                 | <b>69</b> |
| <b>Figura E1</b>  | Integrais de recobrimento ρ para diatômicas Eu-X (X = O e N).                                                                                         | <b>70</b> |
| <b>Figura E2</b>  | Integrais de recobrimento ρ para diatômicas Er-X (X = O, Cl, Br e I).                                                                                 | <b>70</b> |
| <b>Figura E3</b>  | Integrais de recobrimento ρ para diatômicas An-O (An = U, Bk, Cf e Es).                                                                               | <b>71</b> |
| <b>Figura F1</b>  | Média da contribuição dos mecanismos de dipolo elétrico forçado (FED) e acoplamento dinâmico (DC) para os parâmetros de intensidades Ω <sub>λ</sub> . | <b>72</b> |

## LISTA DE TABELAS

---

|                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |           |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Tabela 1</b> | Cálculos dos elementos da diagonal e média da polarizabilidade isotrópica dipolar ( $\text{\AA}^3$ ) $\alpha_L$ dos complexos de $\text{Eu}^{3+}$ obtidos com o método B3LYP/6-311++G(d,p), e energias experimentais para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , $E_{00}$ (em $\text{cm}^{-1}$ ).                                                                                                                                                           | <b>29</b> |
| <b>Tabela 2</b> | Polarizabilidades dipolares calculadas ( $\text{\AA}^3$ ) dos ligantes isolados (não complexados) envolvidos nos complexos de $\text{Eu}^{3+}$ . Elementos diagonais $\alpha_{xx}$ , $\alpha_{yy}$ e $\alpha_{zz}$ , a polarizabilidade isotrópica média $\bar{\alpha}$ para as regiões <b>1</b> ou <b>2</b> e a polarizabilidade isotrópica média $\bar{\alpha}_{\text{mol}}$ do ligante . Todos os cálculos foram realizados com o método B3LYP/aug-cc-pVDZ. | <b>34</b> |
| <b>Tabela 3</b> | Polarizabilidade da recobrimento $\alpha_{OP}$ (em $10^{-3} \text{\AA}^3$ ), fator de carga $g$ , e a polarizabilidade de caroço do ligante $\alpha'$ (em $\text{\AA}^3$ ) obtidas com as duas abordagens, $\alpha'(A)$ e $\alpha'(B)$ , para cada átomo na primeira esfera de coordenação.                                                                                                                                                                    | <b>37</b> |
| <b>Tabela 4</b> | Parâmetros de intensidade $f$ - $f$ experimentais e os teóricos ( $10^{-20} \text{cm}^2$ ) calculados com as abordagens <b>A</b> , <b>B</b> e <b>PI</b> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>40</b> |
| <b>Tabela 5</b> | Contribuição relativa calculada dos mecanismos AD, DEF e a contribuição do $\alpha_{OP}$ para o AD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <b>42</b> |
| <b>Tabela 6</b> | Polarizabilidade de recobrimento $\alpha_{OP}$ (em $10^{-3} \text{\AA}^3$ ), fator de carga $g$ , polarizabilidade efetiva do ligante $\alpha'(A)$ (em $\text{\AA}^3$ ) e distância de ligação $R$ ( $\text{\AA}$ ), para cada átomo na primeira esfera de coordenação dos halogenetos de $\text{Er}^{3+}$ .                                                                                                                                                   | <b>46</b> |

|                 |                                                                                                                                                                                                                                                                       |           |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Tabela 7</b> | Parâmetros de intensidade $f\text{-}f$ experimentais e os teóricos ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> ) calculados com a abordagem <b>A</b> para os halogenetos de érbio III.                                                                                               | <b>47</b> |
| <b>Tabela 8</b> | Polarizabilidade da região de recobrimento $\alpha_{op}$ (em $10^{-3}$ Å <sup>3</sup> ), fator de carga $g$ , e a polarizabilidade efetiva do ligante H <sub>2</sub> O $\alpha'$ (em Å <sup>3</sup> ) obtidas com as duas abordagens, $\alpha'$ (A) e $\alpha'$ (PI). | <b>48</b> |
| <b>Tabela 9</b> | Parâmetros de intensidade $f\text{-}f$ experimentais e os teóricos ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> ) calculados apenas com as abordagens <b>A</b> e <b>PI</b>                                                                                                            | <b>49</b> |

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

---

|                                  |                                                                                                                                                                                                 |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>%AD</b>                       | Contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico                                                                                                                                               |
| <b>%DEF</b>                      | Contribuição do mecanismo de dipolo elétrico forçado                                                                                                                                            |
| <b>%<math>\alpha_{OP}</math></b> | Contribuição da polarizabilidade de recobrimento                                                                                                                                                |
| <b>6-311++G(d,p)</b>             | Conjunto de base de Pople (6 gaussianas contraídas para uma função de caroço, valência tripla- <i>split</i> , funções difusas em todos os átomos e função de polarização d e p)                 |
| <b>6-31G(d)</b>                  | Conjunto de base de Pople (6 gaussianas contraídas para uma função de caroço, 3 contraídas para uma da camada de valência interna, 1 para a camada de valência externa função de polarização d) |
| <b>ABSe</b>                      | Ácido benzenoselenínico.                                                                                                                                                                        |
| <b>ABSeCl</b>                    | Ácido 4-cloro-benzenoselenínico.                                                                                                                                                                |
| <b>AD</b>                        | Mecanismo de acoplamento dinâmico.                                                                                                                                                              |
| <b>AIND</b>                      | 2-acetil-1,3-indandiona.                                                                                                                                                                        |
| <b>An</b>                        | Actínídeo.                                                                                                                                                                                      |
| <b>aug-cc-pVDZ</b>               | Conjunto de base de Dunning: correlação consistente aumentada com expansão double zeta.                                                                                                         |
| <b>B3LYP</b>                     | Funcional híbrido: Becke (3 parâmetros) Lee-Yang-Parr.                                                                                                                                          |
| <b>BIND</b>                      | 2-benzoi-1,3-indandiona.                                                                                                                                                                        |
| <b>Bk</b>                        | Berkélio, $Z = 97$ .                                                                                                                                                                            |
| <b>BP86</b>                      | Funcional de aproximação gradiente generalizada: Becke                                                                                                                                          |
| <b>Br</b>                        | Bromo, $Z = 35$ .                                                                                                                                                                               |

|                       |                                                        |
|-----------------------|--------------------------------------------------------|
| <b>BTFA</b>           | 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona.               |
| <b>CASSCF</b>         | <i>Complete Active Space Self-Consistent Field.</i>    |
| <b>Cf</b>             | Califórnio, $Z = 98$ .                                 |
| <b>CIS</b>            | Interação de configurações com excitações simples.     |
| <b>Cl</b>             | Cloro, $Z = 17$ .                                      |
| <b>DBSO</b>           | Dibenzilsulfóxido.                                     |
| <b>DPbpy</b>          | 4,4'-difenil-2,2'-dipiridil.                           |
| <b>DPM</b>            | Dipivaloilmetil.                                       |
| <b>E<sub>00</sub></b> | Energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ .       |
| <b>Er</b>             | Érbio, $Z = 68$ .                                      |
| <b>Es</b>             | Einstênio, $Z = 99$ .                                  |
| <b>Eu</b>             | Európio, $Z = 63$ .                                    |
| <b>F</b>              | Flúor, $Z = 9$ .                                       |
| <b>DEF</b>            | Mecanismo de dipolo elétrico forçado.                  |
| <b>FOD</b>            | 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octadionato. |
| <b><i>g</i></b>       | Fator de carga.                                        |
| <b>H<sub>2</sub>O</b> | Água.                                                  |
| <b>I</b>              | Iodo, $Z = 53$ .                                       |
| <b><i>k</i></b>       | Constante de força.                                    |
| <b>LANL2DZ</b>        | <i>Los Alamos National Laboratory 2-double-zeta.</i>   |
| <b>Ln</b>             | Lantanídeo.                                            |

|                                   |                                                                |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| <b>MWB</b>                        | Conjunto de função de base com potencial efetivo de caroço.    |
| <b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> | Nitrato.                                                       |
| <b>OMC</b>                        | Orbital molecular canônicos.                                   |
| <b>OML</b>                        | Orbital molecular localizado.                                  |
| <b>Phen</b>                       | Ortofenantrolina.                                              |
| <b>STO</b>                        | Orbitais do tipo Slater.                                       |
| <b>TDDFT</b>                      | Teoria do funcional da densidade dependente do tempo.          |
| <b>TPPO</b>                       | Trifenilfosfinóxido.                                           |
| <b>TTA</b>                        | 3-tenoiltrifluoroacetato.                                      |
| <b>TZ2P</b>                       | Funções de base triplo-zeta com duas funções de polarização.   |
| <b>U</b>                          | Urânio, Z = 92                                                 |
| <b>VIE</b>                        | Valência iônica específica.                                    |
| <b>x-mpa</b>                      | N-[x-metil-piridil]acetamida                                   |
| <b>ZORA</b>                       | Aproximação regular de ordem zero para efeitos relativísticos. |
| <b><math>\alpha</math></b>        | Polarizabilidade isotrópica.                                   |
| <b><math>\alpha'</math></b>       | Polarizabilidade efetiva.                                      |
| <b><math>\alpha_L</math></b>      | Polarizabilidade do complexo sem o íon central.                |
| <b><math>\alpha_{OP}</math></b>   | Polarizabilidade de recobrimento.                              |

# SUMÁRIO

|                                                                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                     | <b>16</b> |
| <b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>                                                                           | <b>18</b> |
| 2.1. <i>Os Parâmetros de Intensidades Experimentais e Teóricos (<math>\Omega_\lambda</math>).....</i>          | 18        |
| 2.1.1. <i>O Mecanismo de Dipolo Elétrico Forçado (DEF) .....</i>                                               | 20        |
| 2.1.2. <i>O Mecanismo de Acoplamento Dinâmico (AD) .....</i>                                                   | 23        |
| 2.2. <i>O Conceito da Polarizabilidade de Recobrimento da Ligação Química (<math>\alpha_{OP}</math>) .....</i> | 25        |
| 2.3. <i>Valência Iônica Específica (VIE) .....</i>                                                             | 26        |
| 2.4. <i>A Introdução de um Novo Hamiltoniano de Acoplamento Dinâmico .....</i>                                 | 27        |
| 2.5. <i>Os Fatores de Carga no Mecanismo de Dipolo Elétrico Forçado .....</i>                                  | 30        |
| <b>3. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL .....</b>                                                                     | <b>31</b> |
| 3.1. <i>Cálculos das Energias de Excitações (<math>\Delta E</math>) .....</i>                                  | 31        |
| 3.2. <i>Cálculos da Polarizabilidade de Recobrimento da Ligação Química (<math>\alpha_{OP}</math>) .....</i>   | 32        |
| 3.3. <i>Cálculos das Constantes de Força (k) .....</i>                                                         | 34        |
| 3.4. <i>A Polarizabilidade Efetiva do Ligante (<math>\alpha'</math>) .....</i>                                 | 37        |
| 3.5. <i>Sistemas Estudados .....</i>                                                                           | 40        |
| 3.6. <i>Detalhes Computacionais.....</i>                                                                       | 42        |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                                                         | <b>43</b> |
| 4.1. <i>Complexos com Európio.....</i>                                                                         | 44        |
| 4.2. <i>Halogenetos de Érbio .....</i>                                                                         | 60        |
| 4.3. <i>Íons Actinídeos em Solução Aquosa .....</i>                                                            | 63        |
| <b>5. CONCLUSÕES.....</b>                                                                                      | <b>66</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                                        | <b>67</b> |
| <b>APÊNDICE A.....</b>                                                                                         | <b>72</b> |
| <b>APÊNDICE B.....</b>                                                                                         | <b>74</b> |
| <b>APÊNDICE C.....</b>                                                                                         | <b>77</b> |
| <b>APÊNDICE D.....</b>                                                                                         | <b>78</b> |
| <b>APÊNDICE E .....</b>                                                                                        | <b>85</b> |
| <b>APÊNDICE F .....</b>                                                                                        | <b>87</b> |
| <b>ANEXO A – HARMÔNICOS ESFÉRICOS .....</b>                                                                    | <b>88</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

A interação entre metal e ligante em compostos de coordenação com os elementos do bloco  $f$  da tabela periódica é um tipo de ligação química de considerável interesse. Para íons trivalentes  $\text{Ln}^{3+}$  (Lantanídeos), os elétrons  $4f$  têm fraca interação com o ambiente por conta da blindagem que os elétrons nas subcamadas  $5s$  e  $6p$  mais externas provocam. Esta blindagem também é responsável pelas linhas finas observadas nos espectros de emissão dos compostos com  $\text{Ln}^{3+}$ . Além disto, esta interação é responsável pelo desdobramento dos níveis de energia dos elétrons  $f$  nestes íons. Nos íons  $\text{An}^{3+}$  (Actinídeos), este efeito de blindagem nos elétrons  $5f$  é menos efetiva, por conta disto, os compostos com  $\text{An}^{3+}$  são mais covalentes em relação aos compostos com  $\text{Ln}^{3+}$ . Uma questão é frequentemente levantada sobre carácter covalente da ligação química entre o metal-átomo ligante, que pode ser muito importante para descrever a separação dos níveis de energia desses complexos que proporcionam propriedades luminescentes interessantes e úteis (BRITO et al., 2009; DE SÁ et al., 2000; GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1998; WYBOURNE, 1965). Sobre isto, um assunto de suma importância é como quantificar ou estimar os efeitos de covalência no sentido químico usual do compartilhamento de elétrons de valência.

A partir dos espectros de emissão ou absorção dos complexos, pode-se estimar os parâmetros de intensidades experimentais  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4$  e  $6$ ), também conhecidos como parâmetros de Judd-Ofelt. Teoricamente, dois mecanismos principais contribuem para a descrição das intensidades intraconfiguracionais  $f$ - $f$ : o mecanismo de dipolo eléctrico forçado (DEF) e o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD). Mais detalhes sobre os parâmetros  $\Omega_\lambda$  e os mecanismos serão apresentados na seção **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA** (seções terciárias 2.1.1. e 2.1.2.).

A associação do carácter covalente da ligação metal-ligante com o parâmetro de intensidade  $\Omega_2$  foi difundida a partir de 1983 com o artigo “*Judd-Ofelt Parameters and Chemical Bonding*” de C. K. Jørgensen e R. Reisfeld. Neste artigo, os autores fizeram uma análise dos parâmetros de intensidades em uma série de compostos com  $\text{Er}^{3+}$  em 17 ambientes químicos diferentes. Chegaram à conclusão que a covalência entre o  $\text{Er}^{3+}$  e o átomo ligante tem uma forte relação direta com o parâmetro  $\Omega_2$ , quanto maior o valor de  $\Omega_2$ , maior a covalência e vice-versa (JØRGENSEN; REISFELD, 1983). Desde então, o parâmetro de intensidade  $\Omega_2$  tem sido associado ao carácter covalente entre a ligação metal-ligante. A partir das expressões teóricas dos  $\Omega_\lambda$ , uma análise mais cuidadosa foi desenvolvida neste trabalho e uma

consequência disto é a demonstração que o  $\Omega_2$  não tem relação com a covalência. Judd, em 1979, já tinha chamado a atenção para este ponto (JUDD, 1979). Por exemplo, pequenas variações angulares afetam mais o parâmetro  $\Omega_2$ . Isto é certamente um dos motivos por trás das chamadas transições hipersensíveis. Um exame mais detalhado dos harmônicos esféricos nas expressões teóricas dos parâmetros  $\Omega_\lambda$  mostra que os parâmetros de postos mais altos ( $\lambda = 4$  e  $6$ ) são menos sensíveis à variações angulares. Contudo, por outro lado, são muito mais sensíveis à distância de ligação entre o íon metálico e o ligante doador.

Na tentativa de obter um melhor entendimento do conceito de covalência no caso especial de compostos com íons lantanídeos e actinídeos, o conceito de polarizabilidade de recobrimento de uma ligação ( $\alpha_{OP}$ ) e valência iônica específica (VIE) foram introduzidos (MALTA; BATISTA; CARLOS, 2002). Muitas consequências destes conceitos têm sido exploradas e testadas em diferentes sistemas, desde simples diatômicas à moléculas complexas (CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005; MALTA; MOURA; LONGO, 2010; MOURA JR.; MALTA; LONGO, 2011).

Com esta formulação é possível relacionar parâmetros de intensidade com quantificação da covalência e aspectos estruturais. Essas relações podem se tornar muito importantes nos casos em que o mecanismo de acoplamento dinâmico é dominante.

O objetivo deste trabalho é apresentar uma modificação no hamiltoniano AD, incluindo a polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ ) de maneira explícita. Como o  $\alpha_{OP}$  é interpretado como uma forma de quantificar a covalência, a proposta deste trabalho é que esta quantificação possa ser usada para inferir os efeitos de covalência sobre os parâmetros de intensidade. Para este fim, um método de Orbitais Moleculares Localizados (OML) foi utilizado, com a vantagem de que no nosso tratamento para cada átomo de ligação o OML leva em conta todo o ligante ao qual o átomo de ligação está inserido. Outro objetivo deste trabalho é apresentar uma metodologia para calcular analiticamente os fatores de carga que aparecem no hamiltoniano do campo ligante ( $H_{CL}$ ), ao invés de usar parâmetros ajustáveis. Espera-se que esta metodologia possa fornecer estimativas dos parâmetros de intensidade livres de parâmetros ajustáveis de maneira arbitrária.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Os Parâmetros de Intensidades Experimentais e Teóricos ( $\Omega_\lambda$ )

Os fundamentos da teoria (Judd-Ofelt) que descrevem as intensidades  $4f-4f$  estão bem estabelecidos (BRITO et al., 2009; DE SÁ et al., 2000; GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1998; JUDD, 1962; WYBOURNE, 1965)(OFELT, 1962)(JØRGENSEN; JUDD, 1964) e, neste trabalho, apenas uma pequena revisão será apresentada.

As intensidades  $4f-4f$  em complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  são expressas em termos das áreas sob as curvas em seus espectros de emissão. A partir destes espectros, os parâmetros de intensidades experimentais  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  podem ser estimados usando a seguinte equação (CARNALL; CROSSWHITE, 1977),

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0\lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi |\langle \Psi || U^{(\lambda)} || \Psi' \rangle|^2} \quad (1)$$

onde,  $\chi = n(n+2)^2/9$  é a correção de campo local de Lorentz e  $n$  é o índice de refração linear do meio ( $n \approx 1,5$  para a maioria das amostras de complexos com  $\text{Eu}^{3+}$ ).  $\omega$  é a frequência angular do campo da radiação incidente,  $A_{0\lambda}$  são os coeficientes de emissão espontânea (obtidos a partir da Eq. (2)) e  $U^{(\lambda)}$  são operadores tensoriais unitários, os valores dos quadrados dos elementos de matriz reduzidos para a série dos lantanídeos estão na referência (CARNALL; CROSSWHITE, 1977). No caso dos compostos com  $\text{Eu}^{3+}$  temos  $\Psi = {}^7F_\lambda$  e  $\Psi' = {}^5D_0$ , ou seja, para as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$  o quadrado do elementos de matrizes reduzidos  $|\langle {}^7F_\lambda || U^{(\lambda)} || {}^5D_0 \rangle|^2$  são numericamente iguais a 0,0032 e 0,0023 para  $\lambda = 2$  e 4, respectivamente (CARNALL; CROSSWHITE, 1977).

$$A_{0\lambda} = A_{01} \left( \frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} \right) \left( \frac{\nu_{01}}{\nu_{0\lambda}} \right) \quad (2)$$

Na Eq. (2), tendo como exemplo compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ , o  $A_{01}$  corresponde a transição permitida por dipolo magnético  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  tomada como referência,  $S_{0\lambda}$  são as áreas sob as curvas de emissão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4$  e 6) e  $\nu_{0\lambda}$  a sua respectiva energia do baricentro da transição. Importante ressaltar que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  não é facilmente detectável. Portanto,

os valores experimentais dos  $\Omega_6$  para compostos com  $\text{Eu}^{3+}$  não serão considerados neste trabalho.

No tratamento teórico, as intensidades das transições  $f-f$  são obtidas via parte ímpar do campo ligante, ou seja,  $t = 1, 3, 5$  e  $7$ . Na ausência de um centro de inversão, estas transições são dominadas por dois mecanismos que contribuem para a descrição dos coeficientes de emissão espontânea. Estes mecanismos são: o dipolo elétrico forçado (DEF) e o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD).

Os parâmetros de intensidades teóricos dependem do ambiente químico e do íon terra-rara de acordo com as seguintes expressões (BRITO et al., 2009; DE SÁ et al., 2000; GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1998; JUDD, 1962; WYBOURNE, 1965),

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{2t + 1} \quad \therefore B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}(\text{DEF}) + B_{\lambda tp}(\text{AD}) \quad (3)$$

onde,

$$B_{\lambda tp}(\text{DEF}) = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \Theta(t, \lambda) \gamma_p^t \quad (4)$$

$$B_{\lambda tp}(\text{AD}) = - \left[ \frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (5)$$

com  $t$  e  $p$  sendo os postos que definem os complexos conjugados dos harmônicos esféricos ( $Y_p^{t*}$ ) na expressão do  $B_{\lambda tp}$ . O  $\lambda$  assume os valores 2, 4 e 6. Estes valores são impostos pelas condições de triangularidade dos símbolos  $3j$  e  $6j$ , demonstração no **APÊNDICE A**.

### 2.1.1. O Mecanismo de Dipolo Elétrico Forçado (DEF)

O mecanismo DEF ocorre devido a uma pequena mistura de configurações eletrônicas com paridades opostas (configurações do tipo  $f-d$ ), relaxando a regra de Laporte como tratado originalmente na teoria Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962).

A Eq. (4) descreve o mecanismo DEF, o  $\Delta E$  é o valor médio da energia entre os estados  $4f^n - 4f^{n-1} 5d$  para o caso dos  $\text{Ln}^{3+}$ . As quantidades  $\langle r^{t+1} \rangle$  são as integrais radiais, como as intensidades  $f-f$  são tratadas via parte ímpar do campo ligante, as integrais de interesse para o mecanismo DEF são  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$ ,  $\langle r^6 \rangle$  e  $\langle r^8 \rangle$ . Os valores típicos destas quantidades, com exceção do  $\langle r^8 \rangle$ , podem ser encontrados na referência (FRAGA; KARWOSKI; SAXENE, 1976). A obtenção do  $\langle r^8 \rangle$  no presente trabalho foi feito por meio de uma extrapolação (**APÊNDICE B**).

$\Theta(t, \lambda)$  são fatores numéricos que dependem apenas do íon central e podem ser obtidos pela equação,

$$\Theta(t, \lambda) = \langle f \| C^{(1)} \| g \rangle \langle g \| C^{(t)} \| f \rangle \begin{Bmatrix} f & t & g \\ 1 & f & \lambda \end{Bmatrix} + (1 - 2\delta_t) \langle f \| C^{(1)} \| d \rangle \langle d \| C^{(t)} \| f \rangle \begin{Bmatrix} f & t & d \\ 1 & f & \lambda \end{Bmatrix} \quad (6)$$

os valores de  $\Theta(t, \lambda)$  contêm participações das excitações do tipo  $f \rightarrow g$  e  $f \rightarrow d$ . Os símbolos 6j de Wigner, que aparecem na Eq. (6), são uma maneira elegante para a obtenção dos coeficientes de Clebsch-Gordan (aplicações que envolvem a adição de momentos angulares na mecânica quântica). Os símbolos 6j são representados por  $\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{Bmatrix}$  e cada elemento deve ser inteiro ou semi-inteiro, cuja tríades  $(j_1, j_2, j_3)$ ,  $(J_1, J_2, J_3)$ ,  $(J_1, j_2, J_3)$  e  $(J_1, J_2, j_3)$  devem satisfazer as seguintes condições para a não nulidade (MESSIAH, 1962):

- 1) Cada tríade deve satisfazer a desigualdade triangular: O valor da soma de dois momentos angulares quaisquer na tríade deve ser maior ou igual que o momento angular remanescente.
- 2) A soma dos elementos de cada tríade é um número inteiro. Portanto, os membros de cada tríade são todos os números inteiros ou conter dois semi-inteiros e um número inteiro.

Como as intensidades  $f-f$  são dominadas via parte ímpar do campo ligante,  $t = 1, 3, 5$  e  $7$ , é fácil mostrar que as condições de triangularidade das tríades  $(l, t, \lambda)$  e  $(f, f, \lambda)$  nos símbolos

3j e 6j forçam que os  $\lambda$ 's sejam números naturais, pares, não nulos e com valores máximo igual a 6 ( $\lambda = 2, 4$  e 6).

O  $\delta_t$  é a fração de participações entre excitações de caroço 3d e 4d.

$$\delta_t = \frac{1}{\langle 4f|r^{t+1}|4f \rangle} \sum_{n'=3,4} \langle 4f|r|n'd \rangle \langle n'd|r^t|4f \rangle \quad (7)$$

Cálculos de estrutura eletrônica para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  (SMENTEK, 1998) fornecem valores de  $\delta_1 = 0,539$ ,  $\delta_3 = 0,223$ ,  $\delta_5 = 0,082$  e  $\delta_7 \cong 0$ . Percebe-se pela Eq. (7) que os  $\delta_t$  são obtidos por relações entre integrais radiais do íon, demonstração no **APÊNDICE C**. As integrais radiais de mesmo posto não sofrem grandes mudanças ao longo da série dos lantanídeos, logo, é esperado que os valores de  $\delta_t$ , não se diferenciem muito entre os íons  $\text{Ln}^{3+}$ .

É importante ter em mente que as contribuições de caroço possuem valores de energias maiores em comparação as excitações  $f \rightarrow g$ . Portanto, os fatores  $\Theta(t, \lambda)$  são sensíveis a segunda parcela da Eq. (6). Para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , estes valores são:  $\Theta(1,2) = -0,17$ ;  $\Theta(3,2) = 0,34$ ;  $\Theta(3,4) = 0,18$ ;  $\Theta(5,4) = -0,24$ ;  $\Theta(5,6) = -0,24$  e  $\Theta(7,6) = 0,24$ . Como mencionado que os valores de  $\delta_t$  não variam muito ao longo da série dos lantanídeos, consequentemente, os valores de  $\Theta(t, \lambda)$  também não devem diferir muito entre os mesmos pares  $t$  e  $\lambda$ . Portanto, estes valores de  $\Theta(t, \lambda)$  para o  $\text{Eu}^{3+}$  podem ser aplicados de maneira aproximada para toda a série dos  $\text{Ln}^{3+}$  sem que haja discrepância na obtenção dos  $\Omega_\lambda$ .

De acordo com o Modelo Simples de Recobrimento (*Simple Overlap Model, SOM*), o último termo da Eq. (4) ( $\gamma_p^t$ ) é dado por:

$$\gamma_p^t = \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \sum_j e^2 \rho_j g_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{Y_q^{t*}(\theta_j, \varphi_j)}{R_j^{t+1}} \quad (8)$$

Onde  $e$  é a carga elementar,  $\rho_j$  é a integral de recobrimento e  $g_j$  é o fator de carga entre o íon  $\text{Ln}^{3+}$  e a  $j$ -ésima espécie ligante da primeira esfera de coordenação.

O modelo SOM considera efeitos de covalência pelo produto  $-\rho_j g_j e$ . Como se o efeito do campo ligante estivesse sendo produzido de maneira localizada, próximo à meia distância

entre  $\text{Ln}^{3+}$ –Átomo ligante,  $(2\beta_j)^{t+1}$ . Por definição  $\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j}$ , usa-se o sinal + quando o raio iônico do  $\text{Ln}^{3+}$  é maior que o do raio iônico do ligante e o sinal – na situação inversa,  $\rho$  é integral de recobrimento entre os orbitais  $nf$  do metal ( $n = 4$  para os Ln e  $n = 5$  para os An) e os orbitais  $s$  e  $p$  dos ligantes, os valores de  $\rho$  são da ordem de  $\sim 0,05$ .

### 2.1.2. O Mecanismo de Acoplamento Dinâmico (AD)

O mecanismo de AD foi originalmente proposto por Jørgensen e Judd, em 1964, (JØRGENSEN; JUDD, 1964) para explicar a variação incomum das intensidades nas transições hipersensíveis (transições, em geral, dominadas pelo parâmetro de intensidade  $\Omega_2$ ) em compostos com íons lantanídeos. Este mecanismo leva em consideração a sensibilidade dos ligantes a perturbações externas, como a incidência de um campo eletromagnético. Em outras palavras, os ligantes que são afetados por campos incidentes produzem momentos de dipolo oscilantes que, por sua vez, induzem outros campos menos intensos, mas com elevados gradientes por conta da proximidade com o íon central. Podendo assim, promover transições  $f$ - $f$  com forças do oscilador da mesma ordem de grandeza ( $\sim 10^{-6}$ ) do mecanismo de dipolo elétrico forçado (JØRGENSEN; JUDD, 1964). Este efeito é expresso em termos da polarizabilidade isotrópica da espécie ligante, o dipolo induzido é descrito por  $\vec{\mu}_j = \alpha_j \vec{E}_i$ , onde  $\alpha_j$  é a polarizabilidade do  $j$ -ésimo ligante e  $\vec{E}_i$  é o campo incidente. A polarizabilidade do átomo ligante pode ser calculada como uma quantidade efetiva que leva em conta o ambiente ao qual o átomo ligante se encontra. Uma representação desse efeito é ilustrada na Figura 1. A modificação deste modelo é uma das propostas deste trabalho, por isso, o modelo original de Jørgensen e Judd será chamado durante o texto de modelo tradicional do mecanismo AD ou simplesmente modelo tradicional.

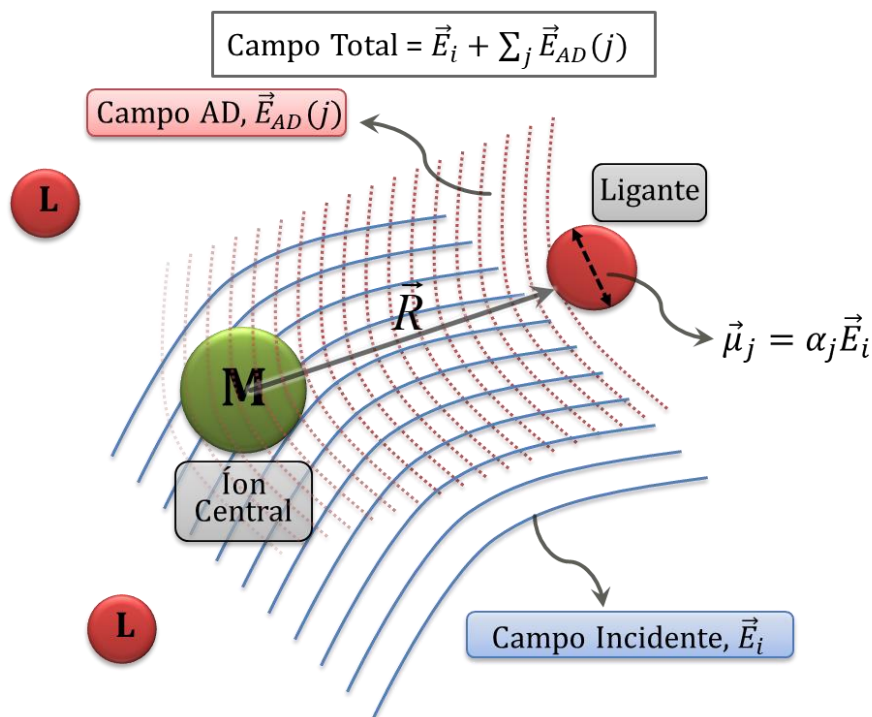
A contribuição do mecanismo AD para o  $\Omega_\lambda$  é dada pela Eq. (5). É importante ter atenção que no caso do acoplamento dinâmico, os valores de  $t$  são: 3, 5 e 7. O valor  $t=1$  não é incluído por conta da restrição imposta pelo delta de Kronecker,  $\delta_{t,\lambda+1}$ .

O termo dependente do ambiente químico  $\Gamma_p^t$  é dado pela Eq. (9),

$$\Gamma_p^t = \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta, \phi)_j \quad (9)$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade isotrópica do ligante,  $R$  a distância de ligação Ln-A ou An-A (A sendo o átomo do ligante que coordena diretamente no metal) e  $Y_p^{t*}(\theta, \phi)$  são os complexos conjugados dos harmônicos esféricos em função da parte angular das coordenadas esféricas (ANEXO A - HARMÔNICOS ESFÉRICOS).

Como veremos mais adiante, um dos objetivos deste trabalho é a modificação do modelo descrito neste tópico (2.1). Por isto, há a necessidade de chamar o modelo de acoplamento dinâmico de modelo tradicional afim de evitar futuras confusões na nomenclatura.



**Figura 1.** Representação do modelo tradicional do mecanismo de acoplamento dinâmico. O campo total é dado pelas contribuições do campo incidente  $\vec{E}_i$  e a soma sobre todos os campos AD até o  $j$ -ésimo ligante,  $\vec{E}_{AD}(j)$ .

## 2.2. O Conceito da Polarizabilidade de Recobrimento da Ligação Química ( $\alpha_{OP}$ )

A polarizabilidade de recobrimento de uma ligação química A-B pode ser expressa como uma série de expansões sobre o quadrado total da integral de recobrimento,  $\rho$ , entre os orbitais de valência de A e B. Uma primeira aproximação para a polarizabilidade da região de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ ) é dada por (MALTA; BATISTA; CARLOS, 2002),

$$\alpha_{OP} = \frac{e^2 \rho^2 R^2}{2\Delta\varepsilon} \quad (10)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $R$  é o tamanho da ligação química e  $\Delta\varepsilon$  são as energia de excitação associada à ligação química. A equação original para a polarizabilidade molecular é uma soma sobre os estados excitados. Contudo, truncando a soma no primeiro estado excitado faz com que seja possível considerar a diferença de energia como sendo a diferença entre os orbitais HOMO e LUMO ou calculado diretamente em uma diatômica do tipo A-B. Assim, os valores de  $\Delta\varepsilon$  podem ser considerados como a diferença na energia entre os estados fundamental e excitados. É importante ter o conhecimento que o  $\Delta\varepsilon$  não é um observável físico, é um artifício do modelo, sobretudo para moléculas poliatômicas.

### 2.3. Valência Iônica Específica (VIE)

A densidade eletrônica no recobrimento aumenta com o volume do recobrimento, assim aumenta com  $\alpha_{OP}$ . Contudo, esta relação não é linear, pois envolve os quadrados da carga por uma constante de força, a qual é postulada ser a constante de força,  $k$ , de uma ligação química. A partir desta consideração, o conceito de valência iônica específica ( $v$ ) foi introduzido (CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005; MALTA; BATISTA; CARLOS, 2002), este conceito pode ser interpretado como a habilidade de uma espécie atômica na doação de densidade eletrônica na formação da ligação A–B, onde uma ligação polar entre átomos A e B pode ser vista como a formação de uma reação ácido-base ( $A^+ + B^-$ ). Neste caso,  $v$  pode ser expresso como uma soma das contribuições das espécies catiônicas,  $v_c$ , e aniônicas,  $v_a$ , formando a ligação química:

$$v = v_c + v_a = R \sqrt{\frac{k}{2\Delta\epsilon}} \quad (11)$$

onde  $v_c$  e  $v_a$  são definidos como a valência iônica específica de  $A^+$  e  $B^-$ , respectivamente. A valência iônica específica deve fornecer valores típicos  $v_c + v_a \approx 1$ . Essas considerações qualitativas sobre  $v$  são claramente conectadas com o conceito de eletronegatividade de íons envolvidos na ligação química, o cátion sendo o mais eletronegativo que o ânion. A valência iônica específica é um conceito geral e pode ser aplicado em ligações polares como também em ligações homonucleares (neste caso, é de se esperar que  $v_a = v_c \approx \frac{1}{2}$ ). Neste contexto, pode-se usar o conceito de valência iônica específica para calcular os fatores de carga  $g$  que entram na expressão do  $B_{\lambda tp}(DEF)$  (Eq. (8)), para isso, considera-se  $g = v = R \sqrt{\frac{k}{2\Delta\epsilon}}$ .

#### 2.4. A Introdução de um Novo Hamiltoniano de Acoplamento Dinâmico

As quantidades  $B_{\lambda tp}$  na Eq. (3) são conhecidas como parâmetros de intensidade de uma transição individual entre níveis Stark. Como mencionado anteriormente, na ausência de um centro de inversão, as duas principais contribuições para os  $B_{\lambda tp}$  são o mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF) e o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD). O mecanismo AD no modelo tradicional é obtido a partir de efeitos do campo incidente sobre a polarizabilidade pontual isotrópica ( $\alpha$ ) do ligante, assim induzindo um momento de dipolo descrito por  $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_i$ . O Hamiltoniano que descreve o mecanismo de acoplamento dinâmico é escrito da seguinte forma,

$$H_{AD} = e \sum_{i,j} \vec{\mu}_j \frac{(\vec{r}_i - \vec{R}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3} \quad (12)$$

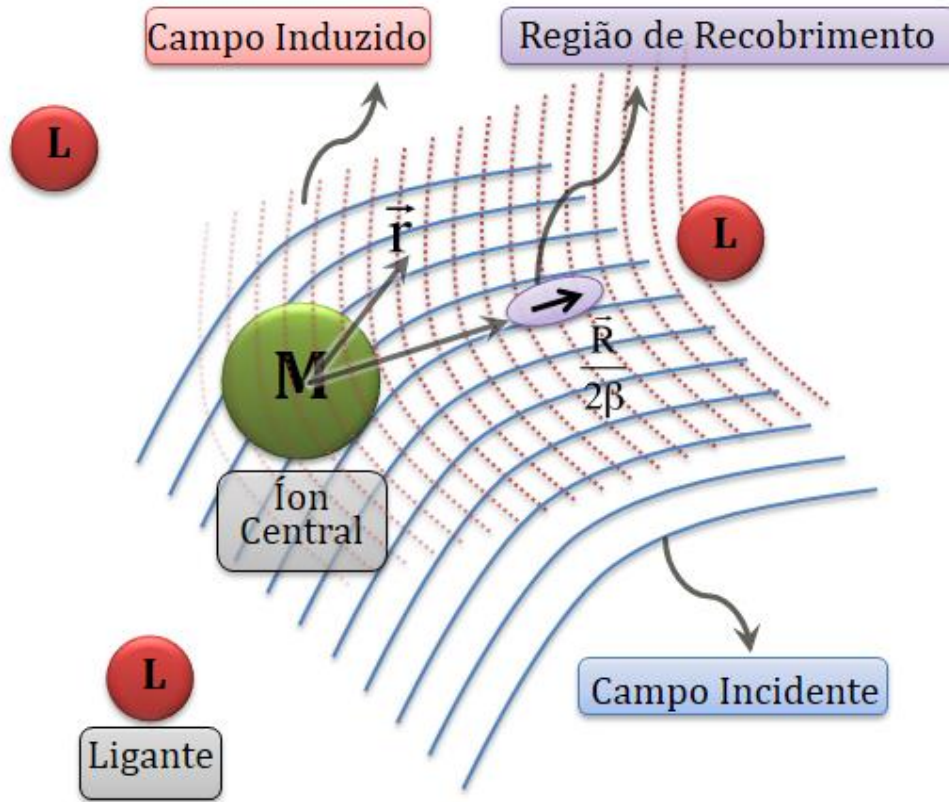
onde  $\vec{r}$  e  $\vec{R}_j$  são os vetores posição dos elétrons de valência do íon e dos átomos no poliedro de coordenação, respectivamente. Então, a contribuição para o mecanismo de acoplamento dinâmico no modelo tradicional torna-se,

$$B_{\lambda tp}(AD) = \left[ \frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \left( \frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta, \phi)_j \delta_{t,\lambda+1} \quad (13)$$

onde  $\langle r^\lambda \rangle$  são as integrais radiais  $f-f$ ,  $\sigma_\lambda$  são fatores de blindagem,  $C^{(\lambda)}$  são os operadores tensoriais de Racah de posto  $\lambda$ ,  $\delta_{t,\lambda+1}$  é a função delta de Kronecker e  $Y_p^{t*}(\theta, \phi)_j$  são os complexos conjugados dos harmônicos esféricos de posto  $t$ . Por se tratar da parte ímpar do campo ligante e pelo delta de Kronecker, no caso do acoplamento dinâmico, este posto  $t$  assume os valores de 3, 5 e 7.

O presente trabalho sugere uma mudança na formulação deste mecanismo de acoplamento dinâmico, considerando a região de recobrimento de uma ligação química como uma superfície de contato entre o íon e o ligante, localizado na posição  $\vec{R}/2\beta$ . Nesta proposta, o efeito do ligante é considerado como uma perturbação, gerando dipolos induzidos agora

descritos por  $\vec{\mu} = (\alpha_{OP} + \alpha')\vec{E}_i$ , onde  $\alpha_{OP}$  é a polarizabilidade de recobrimento,  $\alpha'$  é a polarizabilidade efetiva do átomo diretamente conectado ao íon central (ou do restante do ligante) e  $\vec{E}_i$  é o campo incidente, como ilustrado na Figura 2.



**Figura 2.** Ilustração da modificação proposta para o mecanismo de acoplamento dinâmico. O íon central está sob efeito do dipolo induzido por parte da polarizabilidade do ligante ( $\alpha'\vec{E}_i$ ) e por parte do recobrimento ( $\alpha_{OP}\vec{E}_i$ ).

O Hamiltoniano que descreve o novo mecanismo de acoplamento dinâmico é assim reescrito como,

$$H_{AD} = H_{AD}^{OP} + H_{AD}^{ef}$$

$$= \left[ e \sum_{i,j} \vec{\mu}_j^{OP} \left( \vec{r}_i - \frac{\vec{R}_j}{2\beta_j} \right) / \left| \vec{r}_i - \frac{\vec{R}_j}{2\beta_j} \right|^3 \right] + \left[ e \sum_{i,j} \vec{\mu}_j^{ef} (\vec{r}_i - \vec{R}_j) / |\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3 \right] \quad (14)$$

onde o hamiltoniano do acoplamento dinâmico agora é descrito como a contribuição de duas somas:  $H_{AD}^{ef}$  é a parcela correspondente a polarizabilidade *efetiva*, ou seja, a contribuição das polarizabilidades formadas por átomos vizinhos do ligante próximos ao íon central,  $H_{AD}^{OP}$  é responsável pela parte da polarizabilidade de recobrimento, onde  $\beta_j = 1/(1 \pm \rho_j)$  e  $\rho_j$  são a magnitude de recobrimento entre os orbitais  $f$  e de valência dos ligantes. Relembrando que o sinal (+) é utilizado quando o raio iônico do átomo central é maior que o raio iônico do átomo de ligação, e o sinal (-) para o caso oposto. Consequentemente, a contribuição do acoplamento dinâmico para o  $B_{\lambda tp}(AD)$  torna-se

$$B_{\lambda tp}(AD) = \left[ \frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle \langle f \| C^\lambda \| f \rangle \left( \frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{[(2\beta)^{t+1} \alpha_{OP,j} + \alpha'_j]}{R_j^{t+1}} (Y_{p,j}^{t*}) \delta_{t,\lambda+1} \quad (15)$$

Os fatores de blindagem  $\sigma_\lambda$  nas Eqs. (5) e (13) não aparecem mais na Eq. (15), isto é devido ao efeito de blindagem já ter sido considerado no recobrimento. É importante comentar que o fator  $(2\beta)^{t+1}$ , que multiplica o  $\alpha_{OP}$  na Eq. (15), é o responsável por trazer o efeito de campo induzido pelo recobrimento para o meio da ligação química. Na verdade, não faz sentido a análise do efeito de covalência nos parâmetros de intensidades  $\Omega_\lambda$  sem considerar o produto  $(2\beta)^{t+1} \alpha_{OP}$ .

### 2.5. Os Fatores de Carga no Mecanismo de Dipolo Elétrico Forçado

Para a contribuição do mecanismo de dipolo elétrico forçado  $B_{\lambda tp}(DEF)$ , o conceito da valência iônica específica é introduzido como o fator de carga ( $g$ ) entre o sítio ligante e o átomo central (MALTA, 1982a, 1982b):

$$B_{\lambda tp}(DEF) = \frac{2}{\Delta E} \langle f | r^{t+1} | f \rangle \Theta(t, \lambda) \sum_j \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} g_j \frac{(Y_{p,j}^{t*})}{R_j^{k+1}} \quad (16)$$

Como visto anteriormente, os fatores de carga  $g_j$  para cada ligação são obtidos por meio do conceito da valência iônica específica,

$$g_j = R_j \sqrt{\frac{k_j}{2\Delta\epsilon_j}} \quad (17)$$

onde  $k_j$  são as constantes de força e  $\Delta\epsilon_j$  as primeiras energias de excitação associadas com a diatômica do tipo  $\text{Ln}^{3+}-\text{X}$ .

### 3. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

#### 3.1. Cálculos das Energias de Excitações ( $\Delta E$ )

A teoria de Judd-Ofelt assume que o  $\Delta E$ , que aparece no denominador do mecanismo DEF (Eqs. (4) e (16)), é a diferença de energia entre os baricentros dos estados excitados  $f^{n-1}d$  e o estado fundamental  $f^n$  para o íon livre. Estas energias foram calculadas usando o método de interação de configuração com excitações simples (CIS) (FORESMAN; FRISCH, 1996; FORESMAN; HEAD-GORDON; POPLE, 1992) utilizando o programa Gaussian 09 (FRISCH et al., 2010).

Foram selecionadas, em um conjunto de 100 excitações no íon livre, as transições com características do tipo  $f-d$ . O baricentro das energias ( $\Delta E$ ) é a média ponderada destas excitações, tendo as suas respectivas forças do oscilador  $P$  como pesos, Eq. (18).

$$\Delta E = \frac{\sum_i \Delta E_i P_i}{\sum_i P_i} \quad (18)$$

### 3.2. Cálculos da Polarizabilidade de Recobrimento da Ligação Química ( $\alpha_{op}$ )

Para estimar a polarizabilidade da região de recobrimento, é necessário calcular as propriedades de ligação química mais fundamentais, nomeadamente, distância de ligação ( $R$ ), integrais de recobrimento ( $\rho$ ) e a primeira energia de excitação ( $\Delta\epsilon$ ), a qual deve ser associada a ligação química de uma espécie diatômica sob a influência do ambiente molecular.

Para complexos de  $\text{Ln}^{3+}$ , as propriedades fundamentais devem ser associadas com cada par  $\text{Ln}^{3+}-\text{X}$  incorporado dentro do ambiente ligante, onde X representa um átomo ou íon pertencente a primeira esfera de coordenação de cada molécula ou átomo ligante. Dentro deste modelo do tipo diatômico, valores de  $\Delta\epsilon$  e  $\rho$  foram obtidos para os pares  $\text{Ln}^{3+}-\text{X}$ , onde X são íons de camada fechada  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ou  $\text{I}^-$ , para simular as suas estruturas eletrônicas na molécula ligante.

As primeiras energias de excitação ( $\Delta\epsilon$ ) foram calculadas em função da distância, afim de representar a maioria das situações de ligação em complexos com  $\text{Ln}^{3+}$ . Estas energias foram obtidas como uma média ponderada das primeiras 200 energias de excitações para as espécies diatômicas do tipo  $\text{Ln}^{3+}-\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ou  $\text{I}^-$ ), nas quais os pesos são as respectivas forças do oscilador para cada transição. Esta abordagem, um pouco diferente da anterior (3.1), é utilizada devido às grandes contribuições dos orbitais  $p$ ,  $d$  e  $f$  do íon lantanídeo e orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$  do átomo ligante para a composição dos orbitais moleculares associados às transições eletrônicas. As energias de excitação para estas diatômicas do tipo  $\text{Ln}^{3+}-\text{X}$  ou  $\text{An}^{3+}-\text{O}^{2-}$  foram calculadas utilizando a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TDDFT) com o método BP86/TZ2P e efeito de correção escalar relativístico ZORA.

Os valores das integrais de recobrimento ( $\rho$ ) foram calculados usando a expansão dos orbitais atômicos na integral de recobrimento,

$$S_{ij} = \int A_i B_j d\tau \quad (19)$$

onde,  $A_i$  e  $B_j$  são os spin-orbitais atômicos de valência centrados nos átomos A e B de uma ligação química e  $d\tau$  inclui as coordenadas espaciais e de spin. Empregando a expansão do spin-orbitais em um conjunto de base,

$$A_i = \sum_k a_k \phi_k s_k \quad (20)$$

$$B_j = \sum_l b_l \phi_l s_l \quad (21)$$

onde  $a_k$  e  $b_l$  são os coeficientes para as expansões,  $\phi$  representa a função espacial do spin-orbital e  $s$  as funções de spin, a integral de recobrimento torna-se

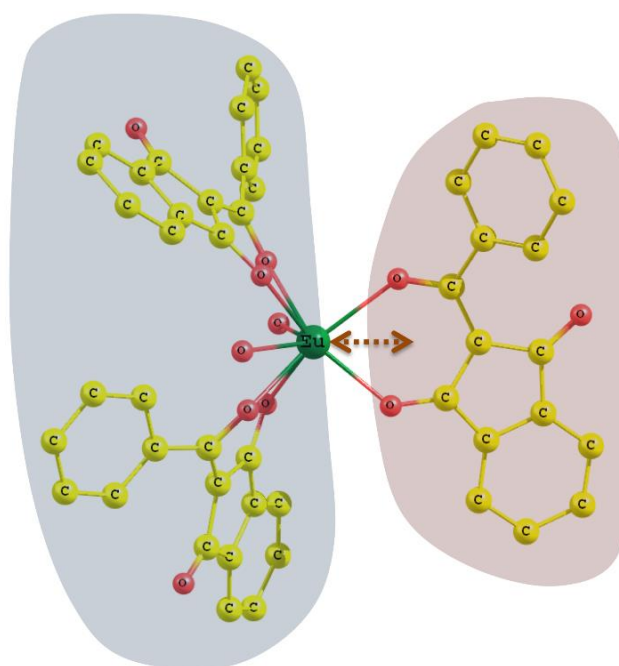
$$S_{ij} = \sum_k \sum_l (a_k^\alpha b_l^\alpha + a_k^\beta b_l^\beta) O_{kl} \quad \therefore \quad \rho = \left( \sum_{ij} S_{ij}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

onde  $a_k^\alpha$ ,  $b_l^\alpha$ ,  $a_k^\beta$  e  $b_l^\beta$  são coeficientes da função de base dos átomos A e B para os casos de spin  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente, e  $O_{kl}$  é o recobrimento entre o par  $(k, l)$  da função de base da camada de valência para cada átomo,  $\rho$  é a magnitude da integral de recobrimento. Por exemplo, para uma diatômica do tipo  $\text{Eu}^{3+}\text{-X}$  ( $\text{X} = \text{O}^{2-}$  ou  $\text{N}^{3-}$ ), se o conjunto de base usado é composto por 3F subcamadas atômicas para o európio e 3S + 3P subcamadas para o oxigênio ou nitrogênio, então a matriz S tem dimensão 10x4 com 10 sendo da subcamada F e (1 + 3) para as subcamadas S e P em coordenadas cartesianas. Os coeficientes  $a_k^\alpha$ ,  $b_l^\alpha$ ,  $a_k^\beta$  e  $b_l^\beta$  podem ser obtidos a partir de qualquer método de cálculo de estrutura eletrônica.

Após obter os valores das energias de excitação  $\Delta\varepsilon$ , da distância de ligação  $R$  e integrais de recobrimento  $\rho$  para as diatômicas do tipo M-X ( $\text{M} = \text{Ln}$  ou  $\text{An}$ ,  $\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), pode-se aplicar a Eq. (10) para estimar os valores de  $\alpha_{OP}$ , que por sua vez, serão utilizados para o cálculo dos  $B_{\lambda tp}$  no acoplamento dinâmico (Eq. (15)).

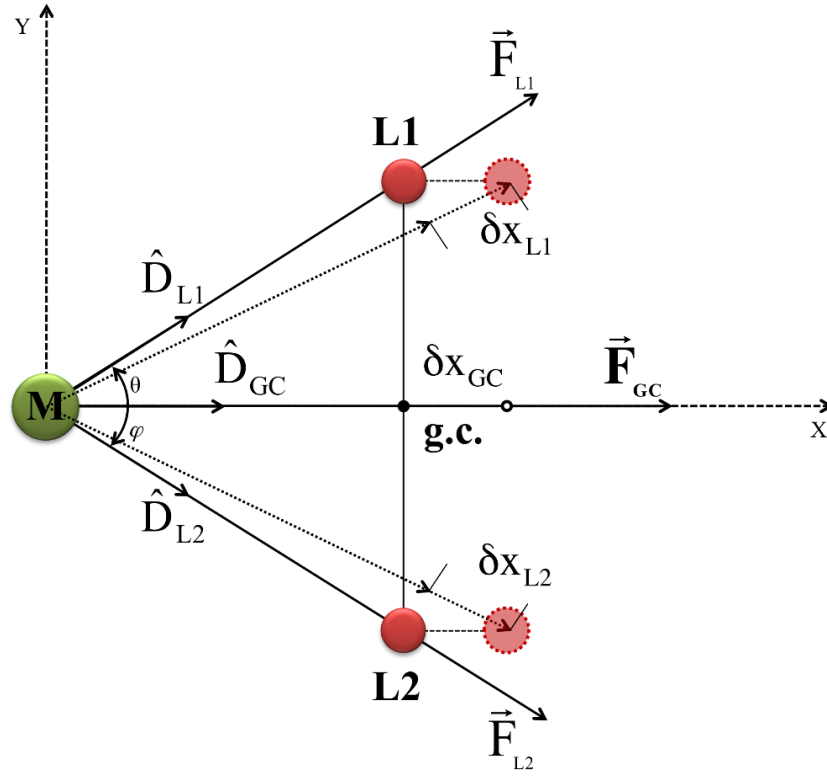
### 3.3. Cálculos das Constantes de Força ( $k$ )

O modelo da polarizabilidade da região de recobrimento da ligação química de uma diatômica requer que a constante de força de uma ligação  $\text{Ln}^{3+}-\text{X}$  seja associada com duas espécies pseudo-diatômicas, como ilustrado na Fig. 3. Para evitar a contribuição de grupos químicos dentro da molécula ligante (por exemplo,  $\text{O}=\text{C}$  em uma dicetona), para o alongamento  $\text{Eu}^{3+}-\text{X}$ , as geometrias dos ligantes são mantidas fixas e é calculada a segunda derivada da energia em função da distância  $\text{Eu}^{3+}-\text{X}$ .



**Figura 3.** Modelo pseudo-diatômico para o cálculo da constante de força em complexos com  $\text{Eu}^{3+}$ .

Para ligantes monodentados, como é o caso dos  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , TPPO e DBSO, a constante de força associada ao afastamento do ligante é definida como a própria constante de força  $k$  da ligação. Para ligantes bidentados (dois pontos de coordenação em um mesmo ligante), há duas ligações diatômicas do tipo  $\text{Eu}^{3+}-\text{X}$  para uma constante de força calculada. Assim, a constante de força calculada é definida como pertencente ao centro geométrico (g.c.) entre dois átomos ligantes, como mostrado na Fig. 4. Neste caso, é necessário dividir a constante de força associada ao centro geométrico em contribuições de cada átomo ligado. Para resolver este problema, foi desenvolvido neste trabalho, um modelo de particionamento da constante de força.



**Figura 4.** Esquema de particionamento para o cálculo da constante de força envolvendo ligantes bidentados.

Os vetores  $\vec{F}_{GC}$ ,  $\vec{F}_{L1}$  e  $\vec{F}_{L2}$  são, respectivamente, as forças (derivadas da energia potenciais) associadas ao centro geométrico, aos átomos L1 e L2 diretamente conectados ao íon central. Estas forças podem ser escritas como,

$$\vec{F}_{GC} = k_{GC} \delta x_{GC} \hat{D}_{GC} \quad (23)$$

$$\vec{F}_{L1} = k_{L1} \delta x_{L1} \hat{D}_{L1} \quad (24)$$

$$\vec{F}_{L2} = k_{L2} \delta x_{L2} \hat{D}_{L2} \quad (25)$$

onde  $k_{GC}$ ,  $k_{L1}$  e  $k_{L2}$  são as constantes de força associadas ao centro geométrico e aos átomos L1 e L2, respectivamente.  $\delta x_{GC}$ ,  $\delta x_{L1}$  e  $\delta x_{L2}$  são os seus deslocamentos,  $\hat{D}_{GC}$ ,  $\hat{D}_{L1}$  e  $\hat{D}_{L2}$  são vetores unitários (versores) ao longo da direção da respectiva força. Ao centrar o sistema de coordenadas no íon central e girar de modo que os três átomos estejam no plano xy, então as

Eqs (23), (24) e (25) formam um conjunto de equações de tal forma que  $\vec{F}_{GC} = \vec{F}_{L1} + \vec{F}_{L2}$ , com  $\hat{D}_{L1}$  e  $\hat{D}_{L2}$  vetores unitários bidimensionais (no plano  $xy$ ), com soluções

$$k_{L1} = -k_{GC} \frac{\delta x_{GC}}{\delta x_{L1}} \left( \frac{y_2}{y_1 x_2 - x_1 y_2} \right) \quad (26)$$

$$k_{L2} = k_{GC} \frac{\delta x_{GC}}{\delta x_{L2}} \left( \frac{y_1}{y_1 x_2 - x_1 y_2} \right) \quad (27)$$

onde  $\delta x_{GC}$  é o deslocamento usado para o cálculo de  $k_{GC}$ . Dessa forma, é possível obter as constantes de forças  $k_{L1}$  e  $k_{L2}$  separadamente a partir das suas coordenadas cartesianas, como ilustrado na Fig. 4.

Com o procedimento descrito acima, é possível separar a constante de força associada a um ligante bidentado em duas constantes de força associadas a cada ligação química. Este particionamento da constante de força é muito importante no caso de complexos com íons lantanídeos porque há um grande número de ligantes orgânicos bidentados. Estas constantes de força, juntamente com o  $\Delta\epsilon$  e  $R$ , são utilizadas para estimar os valores dos fatores de carga ( $g$ ) que aparecem nos cálculos do mecanismo de dipolo elétrico forçado, Eqs. (4) e (16). O fator de carga  $g$  também tem uma relação com a covalência de uma ligação química, pelo produto  $peg$ . No caso dos complexos com íon  $\text{Eu}^{3+}$ , o mecanismo DEF exerce pouca influência no cálculo dos parâmetros de intensidades. Dessa forma, a simples inclusão do fator de carga no DEF não é o suficiente para tratar os efeitos da covalência da ligação  $\text{Ln-X}$  no estudo das transições  $4f-4f$ . Essa é uma das motivações para a inclusão do  $\alpha_{OP}$  no mecanismo AD.

### 3.4. A Polarizabilidade Efetiva do Ligante ( $\alpha'$ )

Com a inclusão do  $\alpha_{OP}$  nos cálculos do  $B_{\lambda tp}(AD)$ , a polarizabilidade  $\alpha$  no modelo tradicional (Eq. (13)) passa a ser reescrita na forma  $\alpha = \alpha_{op} + \alpha'$ . A primeira parcela é a polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{OP}$  que pode ser calculada como já descrito anteriormente. O  $\alpha'$  é a polarizabilidade efetiva do ligante, este pode ser considerado um parâmetro livre ou pode ser obtido através de estimativas, como é proposto a seguir.

Para uma molécula de camada fechada, o momento de dipolo induzido (a diferença entre os dipolos não perturbados e perturbados) para cada orbital molecular canônico é escrito da seguinte forma (GORDON et al., 2001),

$$\vec{\mu}^l = -2e[\langle\chi_l'|\vec{r}|\chi_l'\rangle - \langle\chi_l^0|\vec{r}|\chi_l^0\rangle] \quad (28)$$

onde  $\chi_l^0$  e  $\chi_l'$  são os orbitais moleculares canônicos (OMC) não perturbados e perturbados, respectivamente. Assim, a polarizabilidade de cada OMC e a polarizabilidade molecular total podem ser estimadas pelas Eqs. (29) e (30), respectivamente.

$$\alpha_{pq}^l = \lim_{F_q \rightarrow 0} \frac{\vec{\mu}_p^l}{F_q} \quad (29)$$

$$\alpha_{pq} = \sum_l^{OMCs} \alpha_{pq}^l \quad (30)$$

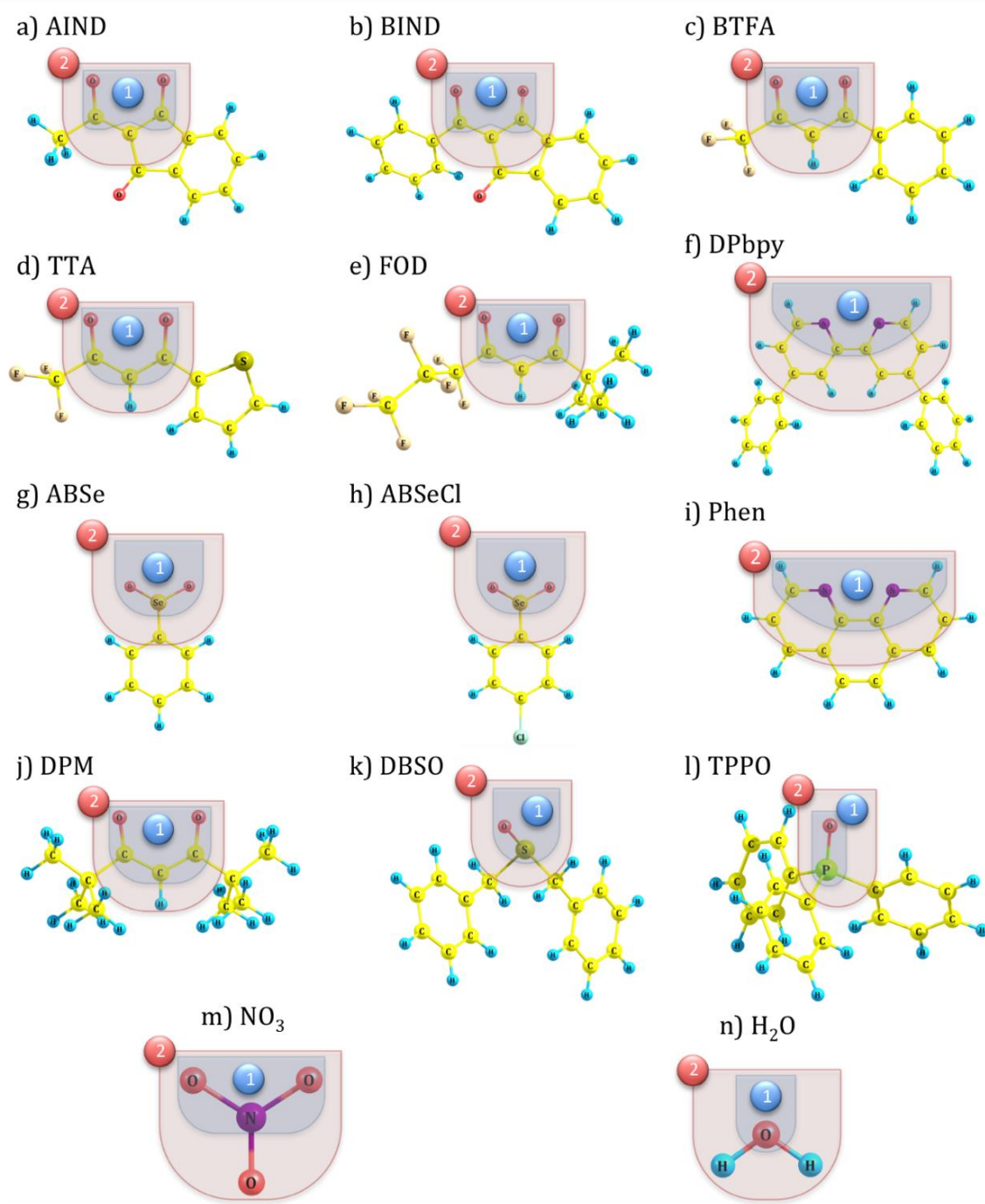
Onde  $F$  é o campo elétrico externo,  $p$  e  $q$  são as componentes cartesianas do momento de dipolo e do campo elétrico aplicado, respectivamente.

Com o procedimento de orbitais moleculares localizados (OML), é possível contabilizar apenas as polarizabilidades dos grupamentos químicos mais próximos do íon terra rara. As estruturas dos ligantes e das regiões **1** e **2** definidos para cada ligante são ilustrados na Fig. 5. Estas regiões foram usadas para calcular as contribuições para a polarizabilidade dipolar dos OMLs associados com a espécie química. A definição das regiões está de acordo com o número de ligações químicas a partir do  $\text{Eu}^{3+}$ . É importante lembrar que os átomos de hidrogênio não

possuem elétrons de caroço, então eles são incluídos na mesma região contendo os átomos que eles estão ligados, como nos ligantes FOD (Fig. 5e) e DPbpy (Fig. 5f), por exemplo. Esta definição não foi aplicada para os casos dos ligantes  $\text{NO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 5m e 5n).

As polarizabilidades efetivas  $\alpha'$  agora podem ser estimadas e utilizadas na nova metodologia de análise das intensidades das transições  $f-f$ . O valor numérico utilizado para as polarizabilidades é o resultado do cálculo do traço do tensor polarizabilidade.

Anteriormente, era necessário ajustar parâmetros como o fator de carga ( $g$ ) no mecanismo DEF e a polarizabilidade isotrópica do ligante ( $\alpha$ ) no mecanismo AD tradicional, muitas vezes eram utilizados valores de  $g$  e  $\alpha$  que não faziam sentido físico. A introdução do novo mecanismo de acoplamento dinâmico e o cálculo direto dos fatores de carga  $g$  (mecanismo DEF) conduzem a cálculos dos  $\Omega_\lambda$  para uma metodologia livre de parâmetros ajustáveis.



**Figura 5.** Geometria dos ligantes usados nos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e a definição das regiões 1 e 2 para cada ligante.

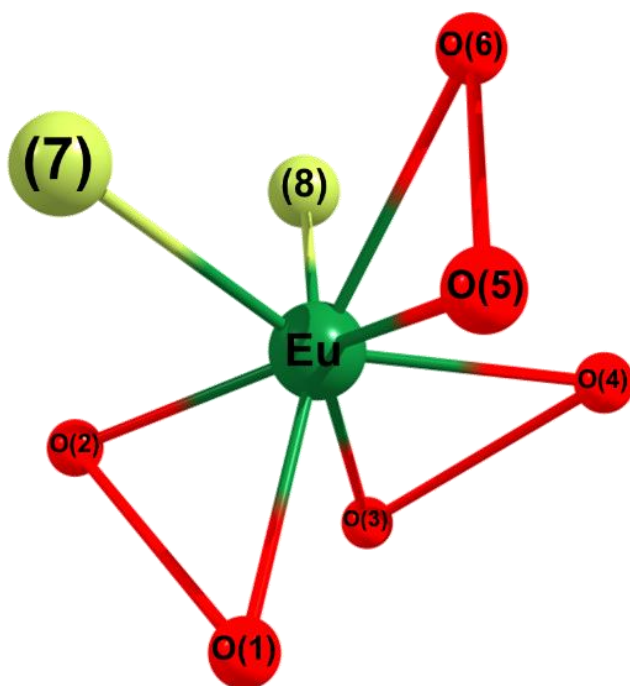
### 3.5. Sistemas Estudados

Os seguintes complexos de európio trivalente foram estudados:  $[\text{Eu}(\text{AIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (TEOTONIO et al., 2006),  $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (TEOTONIO et al., 2006),  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (MALTA et al., 1998),  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (JUNIOR; SA; DONEGA, 1997),  $[\text{Eu}(\text{FOD})_3(\text{DPbpy})]$  (DOS SANTOS et al., 2006),  $[\text{Eu}(\text{FOD})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (DOS SANTOS et al., 2006),  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2]$  (SCOTOGNELLA et al., 2009),  $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (SOUZA et al., 2010),  $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (SOUZA et al., 2010),  $[\text{Eu}(\text{DPM})_3\text{Phen}]$  (DE SÁ et al., 2000),  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DBSO}]$  (DE SÁ et al., 2000) e  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$  (TEOTONIO et al., 2008). As estruturas dos ligantes e como estes podem estar incorporados na primeira esfera de coordenação dos complexos estão ilustradas nas Figs. 5 e 6, respectivamente.

Na Fig. 6 está representado o esquema dos arranjos dos ligantes, do O(1) ao O(6) correspondem aos oxigênios dos ligantes principais (AIND, BIND, TTA, BTFA, FOD,  $\text{NO}_3$ , ABSe, ABSeCl, DPM e TTA). As esferas (7) e (8) são referentes aos oxigênios dos ligantes auxiliares  $\text{H}_2\text{O}$ , DBSO ou TPPO ou aos nitrogênios no caso que os ligantes auxiliares sejam DPbpy ou Phen.

Esse esquema de arranjo, ilustrado na Fig. 6, é importante para saber a ordenação dos átomos ligantes, ou seja, na hora de calcular os  $\Omega_\lambda$ , sabe-se que os primeiros dois átomos ligantes pertencem a um ligante bidentado, os próximos dois na sequência pertencem a outro ligante, e assim sucessivamente, sabendo que os últimos átomos são pertencentes aos ligantes auxiliares.

Além dos complexos com  $\text{Eu}^{3+}$ , o modelo também foi aplicado para três compostos em fase gás de  $\text{ErX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (CARNALL et al., 1978; GRUEN; DEKOCK; MCBETH, 1967; JØRGENSEN; REISFELD, 1983; MASON, 1980; PAPATHEODOROU; BERG, 1980) e para quatro íons actínídeos trivalentes ( $\text{An}^{3+}$ ) em solução aquosa ( $\text{U}^{3+}$ ,  $\text{Bk}^{3+}$ ,  $\text{Cf}^{3+}$  e  $\text{Es}^{3+}$ ) (CARNALL et al., 1983). Estes compostos foram escolhidos para se ter uma análise mais detalhada sobre o efeito da covalência nos parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$ . Todas essas estruturas, incluindo os complexos com  $\text{Eu}^{3+}$ , estão ilustradas no **APÊNDICE D**.



**Figura 6.** Esquema de ordenação dos átomos na primeira esfera de coordenação dos complexos com  $\text{Eu}^{3+}$  estudados. Os pares de esferas, que estão ligados entre si, representam um ligante bidentado. As esferas com rótulos (7) e (8) são os ligantes auxiliares, podendo ser monodentados ou bidentados (apenas nos casos dos complexos  $[\text{Eu}(\text{FOD})_3\text{DPbpy}]$  e  $[\text{Eu}(\text{DPM})_3\text{Phen}]$ ). Dentre os complexos estudados com  $\text{Eu}^{3+}$ , apenas o complexo  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DBSO}]$  possui número de coordenação 7, não existindo a oitava esfera nessa representação.

### 3.6. Detalhes Computacionais

Todas as estruturas moleculares dos complexos com  $\text{Eu}^{3+}$  foram totalmente otimizadas, as constantes de força na aproximação harmônica foram calculadas numericamente usando o método de diferenças finitas de cinco pontos (ABRAMOWITZ; STEGUN, 1970) (método baseado na aproximação de derivadas por diferenças finitas para a resolução de equações diferenciais) e a polarizabilidade dipolar foi calculada usando a abordagem de campo-finito com o programa Gaussian 09 (FRISCH et al., 2010). Os orbitais moleculares nos ligantes isolados foram localizados utilizando o procedimento de Pipek-Mezey (PIPEK; MEZEY, 1989) e a decomposição da polarizabilidade molecular total em contribuições de cada orbital molecular localizado (OML), para os ligantes isolados na geometria otimizada do complexo, foi realizada com o programa GAMESS (GORDON; SCHMIDT, 2005). A geometria otimizada e os cálculos das constantes de força foram realizados com funcional B3LYP, conjunto de base 6-31G(d) para átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre e flúor, enquanto o potencial de caroço MWB52, que inclui 52 elétrons no caroço, foi utilizado com o seu conjunto de base associado de valência para o átomo de európio (DOLG; STOLL; PREUSS, 1989). As polarizabilidades moleculares do ambiente químico que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está inserido ( $\alpha_L$ ), a estrutura do complexo sem o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , foram calculadas com o funcional B3LYP/6-311++G(d,p) no programa Gaussian 09 (FRISCH et al., 2010). A polarizabilidade dipolar e sua decomposição em contribuições de OML para os ligantes livres foram calculadas com o método B3LYP no programa GAMESS (GORDON; SCHMIDT, 2005), com as mesmas funções de base gaussianas acima.

As estruturas para os compostos com érbio III foram calculadas com método B3LYP/MWB28(Er)/6-31G(d) para os compostos  $\text{ErX}_3$ , em que  $\text{X} = \text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ . Para o  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{I}^-$ , foram utilizados os conjuntos de funções de base com potencial efetivo de caroço MWB28 e MWB46, respectivamente. Para os compostos halogenetos de érbio, não foram feitos cálculos de localização (OMLs) dos ligantes e também não foi necessário usar o esquema de particionamento da constante de força, já que todos os ligantes são atômicos e monodentados.

Para os sistemas com actínídeos trivalentes ( $\text{An}^{3+}$ ) em meio aquoso, as estruturas com 8 ligantes aqua foram calculadas com o funcional B3LYP, função de base 6-311+G(d) para tratar as moléculas de água e LANL2DZ para o íon  $\text{An}^{3+}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Muitos aspectos interessantes podem ser discutidos sobre os mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico. Uma análise, a partir de valores típicos das quantidades que aparecem nos dois mecanismos, mostra que, em geral, estes mecanismos contribuem com sinais opostos. Portanto, efeitos de interferência devem ser relevantes. Ambas as quantidades  $\gamma_p^t$  e  $\Gamma_p^t$  contêm o mesmo tipo de somatório sobre a vizinhança dos átomos ou íons, a mesma informação de simetria. É importante lembrar que  $t$  é ímpar e assume valores de  $t = 1, 3, 5$  e  $7$ . A única diferença é que  $\Gamma_p^t$  não contém os harmônicos esféricos de posto 1 ( $Y_{-1}^{1*}$ ,  $Y_0^{1*}$ ,  $Y_{+1}^{1*}$ ) como pode ser visto pelo delta de Kronecker na Eq. (5). Outro comportamento interessante que pode ser extraído a partir dessas somas, é quando o sítio ocupado pelo íon lantanídeo torna-se mais simétrico, tendendo para um grupo pontual de simetria com centro de inversão, os  $\gamma_p^t$  e  $\Gamma_p^t$  com baixos postos tendem a zero mais rapidamente comparados com os de postos maiores. De fato, uma análise mais detalhada mostra que estas quantidades com postos mais baixos são mais sensíveis à mudanças na simetria em relação aos de postos maiores, principalmente na parte angular, embora os de postos maiores sejam mais sensíveis à mudanças nas distâncias  $R_j$ . Este comportamento é importante para entender as transições hipersensíveis, que são geralmente dominadas pelo parâmetro de intensidade  $\Omega_2$ . Contudo, foi observado que somente os aspectos de simetria não explicam o comportamento de algumas transições hipersensíveis. Estimativas teóricas têm mostrado que o mecanismo de acoplamento dinâmico pode explicar as variações enormes de intensidades em algumas transições por polarizabilidade dos átomos ligantes ou íons. Exemplos notórios são conhecidos nos compostos  $\text{NdF}_3$  e  $\text{NdI}_3$  em fase gás, onde há uma variação da polarizabilidade dos íons  $\text{F}^-$  e  $\text{I}^-$  de quase uma ordem de magnitude, enquanto as cargas iônicas e a simetrias moleculares continuam essencialmente constantes. Isto leva a uma predição teórica de aproximadamente duas ordens de magnitude no aumento das intensidades da transição dominadas por  $\Omega_2$ , o que corrobora com os dados experimentais (PEACOCK, 1975). Por outro lado, quando mudamos os íons do  $\text{F}^-$  ao  $\text{I}^-$ , o comprimento de ligação  $R$  aumenta consideravelmente e isso pode compensar os efeitos da polarizabilidade nos valores de  $\Omega_4$  e, principalmente, no  $\Omega_6$ .

#### 4.1. Complexos com Európio

A polarizabilidade de um ambiente químico em volta do íon lantanídeo, como mencionado acima, não é o único fator que influencia as intensidades das transições hipersensíveis. Além disso, as polarizabilidades de ligantes monoatômicos são mais fáceis de inferir em relação aos ligantes poliatômicos (MASON; PEACOCK; STEWART, 1975; PEACOCK, 1975). No último caso, obter uma polarizabilidade efetiva para o poliedro de coordenação requer uma atenção considerável. A Tabela 1 apresenta a polarizabilidade molecular dipolar (traço do tensor de polarizabilidade) obtida para o “ambiente químico” do complexo  $\alpha_L$ , isto é, as estruturas do complexo sem o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , e a energia de transição  $E_{00} = {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  para alguns complexos. Estes cálculos da quantidade  $\alpha_L$  foram realizados com o objetivo de fornecer informações sobre o ambiente químico em volta ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  e avaliar a possível aplicação do  $\alpha_L$  como uma polarizabilidade efetiva  $\alpha'$ .

**Tabela 1.** Cálculos dos elementos da diagonal e média da polarizabilidade isotrópica dipolar ( $\text{\AA}^3$ )  $\alpha_L$  dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  obtidos com o método B3LYP/6-311++G(d,p), e energias experimentais para as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  $E_{00}$  (em  $\text{cm}^{-1}$ ).

| Composto                                                 | Polarizabilidade do ambiente químico <sup>a)</sup> |               |               |            | $E_{00}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------|---------------|------------|----------------------------------|
|                                                          | $\alpha_{xx}$                                      | $\alpha_{yy}$ | $\alpha_{zz}$ | $\alpha_L$ |                                  |
| [Eu(AIND) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] | 617.3                                              | 548.9         | 513.3         | 559.8      | 16901                            |
| [Eu(BIND) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] | 852.1                                              | 735.0         | 637.5         | 741.5      | 17080                            |
| [Eu(TTA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]  | 490.7                                              | 589.4         | 386.4         | 488.8      | 17258                            |
| [Eu(BTFA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] | 553.2                                              | 546.8         | 411.7         | 503.9      | 17268                            |
| [Eu(FOD) <sub>3</sub> DPbpy]                             | 821.1                                              | 628.0         | 682.7         | 710.6      | 17215                            |
| [Eu(FOD) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]  | 529.1                                              | 495.3         | 496.1         | 506.8      | 17263                            |

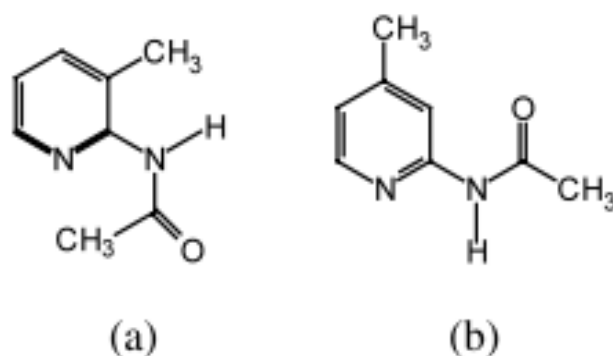
<sup>a)</sup> Referente a polarizabilidade dipolar da estrutura do complexo sem o íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

$\beta$ -dicetonas similares como o BTFA, TTA e FOD fornecem também polarizabilidades das estruturas  $\alpha_L$  semelhantes (490 – 500  $\text{\AA}^3$ ) quando o ligante auxiliar é a água, e estes também apresentam energias  $E_{00}$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ) próximas entre si (17,260 – 17,270  $\text{cm}^{-1}$ ).

Quando o ligante auxiliar muda da água para o DPbpy, a polarizabilidade dipolar aumenta significativamente, como esperado, por causa da maior polarizabilidade moléculas do DPbpy em comparação a água. Contudo, a energia do  $E_{00}$  decresce, provavelmente, por conta da mudança na natureza do átomo ligante do oxigênio para o nitrogênio quando substituídos os ligantes de água pelo DPbpy. Os ligantes AIND e BIND são  $\beta$ -tricetonas, eles apresentam um sistema- $\pi$  conjugado e o grupo carbonila próximo ao átomo de oxigênio ligante. Deve-se esperar que a polarizabilidade do átomo de oxigênio ligante seja fortemente afetada por esses grupos ao redor, o qual pode explicar o decréscimo dos valores de  $E_{00}$  ( $16,900 - 17,080 \text{ cm}^{-1}$ ) comparados aos outros ligantes  $\beta$ -dicetonas (BTFA, TTA e FOD). Nota-se, contudo, que as polarizabilidades nos “ambientes químicos” dos complexos são maiores que nos outros ligantes BTFA, TTA e FOD ( $490 - 500 \text{ Å}^3$ ) por causa do sistema- $\pi$  polarizável nos antigos ligantes.

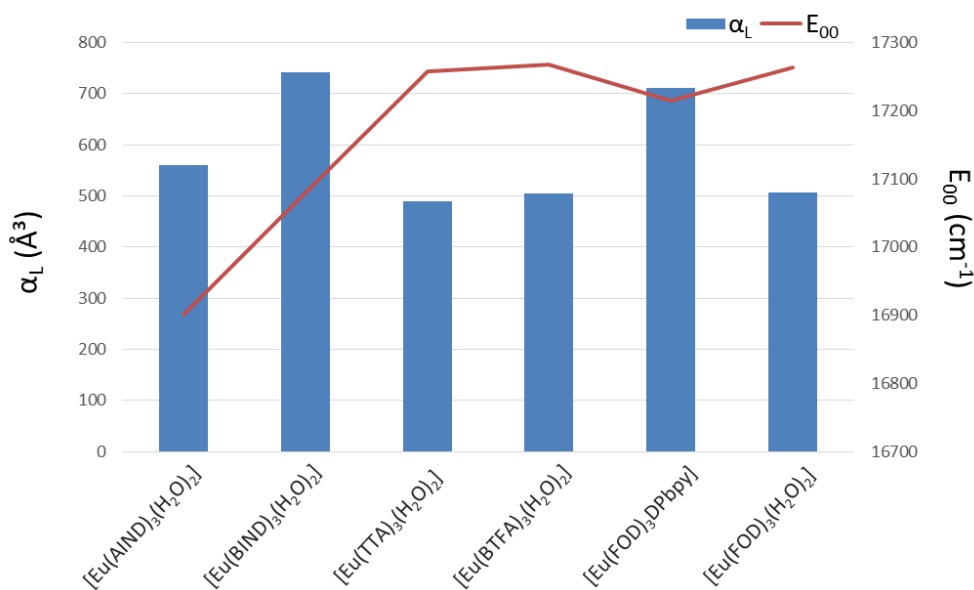
A forma gráfica dos valores apresentados na Tabela 1 encontra-se na Figura 8. Pode-se observar que a polarizabilidade  $\alpha_L$  não tem relação com as tendências observadas para as energias  $E_{00}$ . Assim, para explicar estas tendências em  $E_{00}$ , deve ser considerada uma polarizabilidade efetiva dos átomos ligantes e não na polarizabilidade dipolar do complexo como um todo ( $\alpha_L$ ).

Considere o seguinte experimento hipotético: Imagine que um complexo, com ligantes grandes, do tipo  $[\text{Eu}(\text{A})_4]$  tem um de seus A substituído por um outro ligante do tipo B, sendo o ligante B quase um isômero estrutural de A, exceto pela substituição de um hidrogênio que fica a uma distância de  $\sim 8 \text{ Å}$  do íon central por um iodo. Agora, desde que não haja mudança na geometria do complexo, é óbvio que o complexo  $[\text{Eu}(\text{A})_3\text{B}]$  possui uma polarizabilidade dipolar  $\alpha_L([\text{Eu}(\text{A})_3\text{B}]) > \alpha_L([\text{Eu}(\text{A})_4])$  e, mesmo assim, os  $\Omega_\lambda$  se manterão praticamente os mesmos. Esse efeito já foi medido experimentalmente por *Teotonio et al.* (TEOTONIO et al., 2002) em um caso similar, Neste caso, complexos sintetizados com ligantes isômeros x-mpa (Fig. 7, N-[x-metil-piridil]acetamida), onde  $x = 3$  e 4. Estes complexos possuem fórmula molecular  $[\text{Eu}(\text{ClO}_4)(\text{x-mpa})_3](\text{ClO}_4)_2$  e, apesar da mudança na conformação, os valores de  $\Omega_\lambda$  se mantiveram invariantes ( $\Omega_2 \sim 5,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  e  $\Omega_4 \sim 9,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ).



**Figura 7.** Conformações do ligante x-mpa, (a) 3-mpa e (b) 4-mpa (TEOTONIO et al., 2002).

Uma abordagem mais localizada deve ser empregada quando tratados os efeitos de grandes ligantes poliatômicos sobre a luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  (energias de transição e intensidades). As contribuições do restante dos átomos no ligante entram de maneira indireta no cálculo dos orbitais moleculares localizados (OMLs).



**Figura 8.** A polarizabilidade dipolar  $\alpha_L$  da estrutura do complexo sem o íon  $\text{Eu}^{3+}$  (barras em azul) e a energia da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  (linhas em vermelho), este gráfico mostra que não há tendência de relação entre  $\alpha_L$  e  $E_{00}$ .

Trabalhos anteriores (DALLARA; REID; RICHARDSON, 1984; KURODA; MASON; ROSINI, 1980, 1981; LE FÈVRE, 1965; MASON; PEACOCK; STEWART, 1975) destacaram a importância da polarização do ligante (no mecanismo do acoplamento dinâmico) para as transições hipersensíveis em compostos com  $\text{Ln}^{3+}$ . As contribuições da polarização anisotrópica do ligante foram também avaliadas para compostos de  $\text{Ln}^{3+}$  com íons monoatômicos (em um

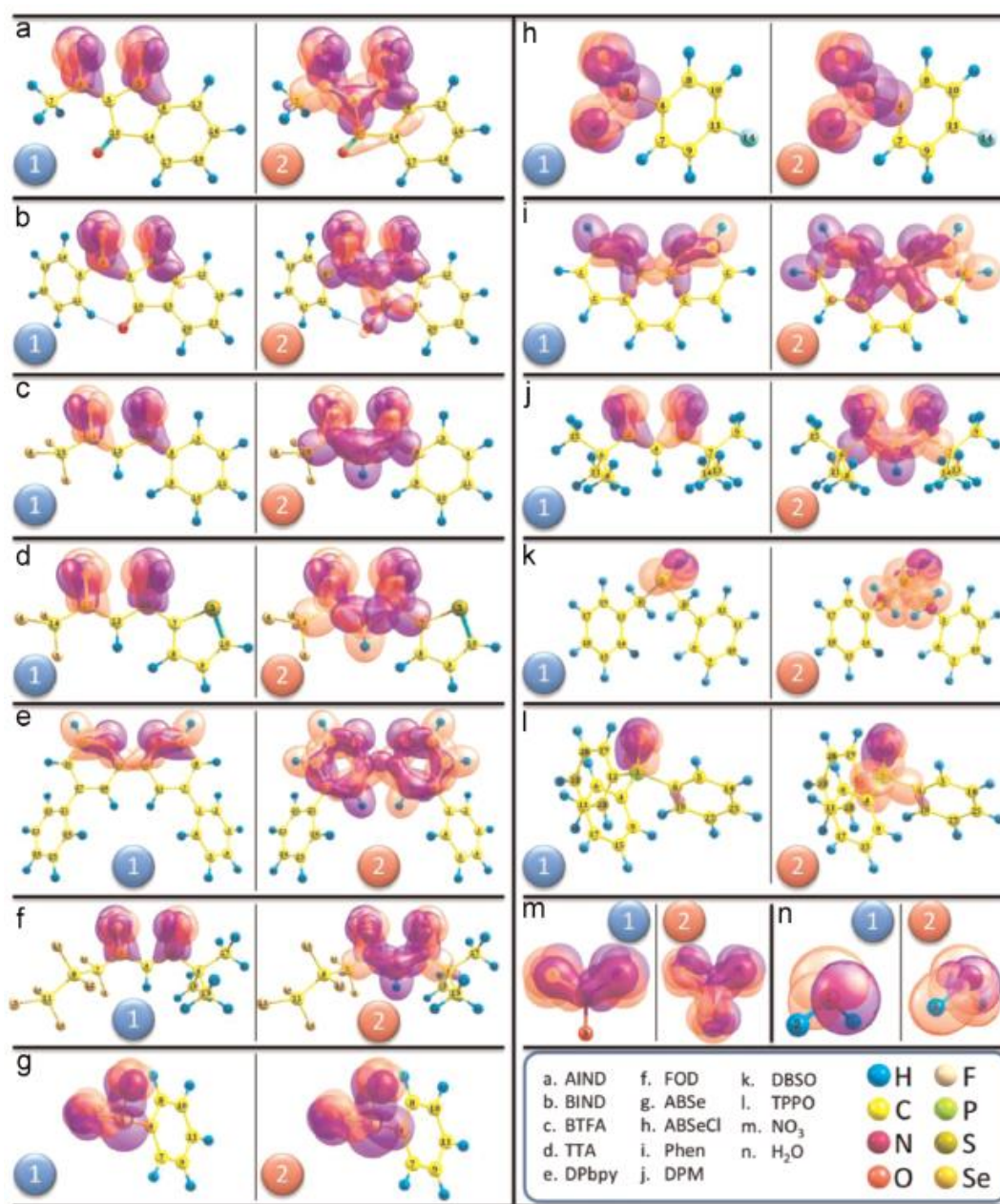
cristal inorgânico) ou moléculas orgânicas como ligantes (DALLARA; REID; RICHARDSON, 1984; KURODA; MASON; ROSINI, 1980, 1981). Nestes trabalhos, as polarizabilidades dos ligantes foram estimadas usando premissas geométricas e considerando a polarização dos dipolos elétricos associados a grupos de átomos nas moléculas orgânicas (LE FÈVRE, 1965). De modo geral, é um consenso que a distribuição de carga localizada na ligação química e nos grupos substituintes no ambiente químico fazem uma contribuição significativa no potencial do campo cristalino dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  (DALLARA; REID; RICHARDSON, 1984).

No presente trabalho, foi proposto o uso de orbitais moleculares localizados (OMLs) para determinar suas contribuições à polarizabilidade molecular a fim de fornecer uma polarizabilidade efetiva  $\alpha'$  dos átomos ou grupos ligantes. A localização de um orbital molecular canônico pode ser realizada por vários procedimentos. Neste trabalho foi utilizado o método Pipek-Mezey por preservar ligações  $\sigma$  e  $\pi$  no seu processo de localização, ao contrário de outros métodos como o de Edmiston-Ruedenberg e Foster-Boys que no processo de localização misturam as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ . Além disso, este é o processo implementado no programa GAMESS que permite a decomposição da polarizabilidade molecular em componentes dos OMLs. Mais especificamente, as polarizabilidades dos OMLs são calculadas a partir das diferenças dos coeficientes determinados no OML na presença de pequenos campos elétricos finitos (GARMER; STEVENS, 1989). Para cada ligante, foram definidas duas regiões espaciais de acordo com a suas distâncias ao íon metálico. A Fig 9 ilustra a superposição dos OMLs associados com grupos contidos nas regiões **1** e **2**.

Analisando a Fig. 9, é evidente que o procedimento de localização proporciona OMLs bem definidos no interior das regiões **1** e **2** para todos os ligantes, mesmo quando exibem sistemas  $\pi$  deslocalizados. A Tabela 2 apresenta a soma das polarizabilidades calculadas para os OMLs dentro da região **1** ( $\alpha^1$ ) e **2** ( $\alpha^2$ ) e a média total da polarizabilidade dipolar para os ligantes envolvidos nos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ . Comparações dos valores de  $E_{00}$  na Tabela 1 com a polarizabilidade para os OMLs com as regiões **1** ( $\alpha^1$ ) na Tabela 2 mostram claramente que os ligantes com valores altos de  $\alpha^1$  levam a energias  $E_{00}$  menores.

Foi também observado na Tabela 2 que as polarizabilidades dos ligantes em destaque podem contribuir fracamente com a polarizabilidade dos grupos ligantes. Por exemplo, o DPbpy tem uma polarizabilidade molecular total de  $46,09 \text{ \AA}^3$ , enquanto que a polarizabilidade ligante ( $\alpha^1$ ) é somente  $2,55 \text{ \AA}^3$ , que é menor comparado aos ligantes  $\beta$ -dicetonados. Estes resultados corroboram com a análise prévia de que a polarizabilidade do “ambiente químico” do complexo

(Tabela 1), ou mesmo a polarizabilidade média do ligante isolado, não são adequados para a descrição do ambiente eletrônico ao qual o íon metálico está inserido. Por outro lado, os resultados na Tabela 2 sugerem fortemente que os efeitos do ambiente são localizados, indicando que descritores para a interação íon–ligante devem ser localizados. Estas considerações, como veremos mais adiante, destacam a importância da inclusão da polarizabilidade de recobrimento da ligação química, que é essencialmente um modelo do tipo diatômico.



**Figura 9.** Orbitais moleculares localizados (OMLs) nas regiões 1 e 2 para o conjunto de ligantes estudados com isosuperfícies de  $0,1 \text{ e/a}_0^3$ .

**Tabela 2.** Polarizabilidades dipolares calculadas ( $\text{\AA}^3$ ) dos ligantes isolados (não complexados) envolvidos nos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ . Elementos diagonais  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  e  $\alpha_{zz}$ , a polarizabilidade isotrópica média  $\bar{\alpha}$  para as regiões 1 ou 2 e a polarizabilidade isotrópica média  $\bar{\alpha}_{\text{mol}}$  do ligante. Todos os cálculos foram realizados com o método B3LYP/aug-cc-pVDZ.

| Ligante              | Região | Polarizabilidade ( $\text{\AA}^3$ ) |               |               |                |                             |
|----------------------|--------|-------------------------------------|---------------|---------------|----------------|-----------------------------|
|                      |        | $\alpha_{xx}$                       | $\alpha_{yy}$ | $\alpha_{zz}$ | $\bar{\alpha}$ | $\bar{\alpha}_{\text{mol}}$ |
| AIND                 | 1      | 6,42                                | 2,39          | 4,75          | 4,52           | 24,43                       |
|                      | 2      | 12,74                               | 6,01          | 16,18         | 11,64          |                             |
| BIND                 | 1      | 2,21                                | 7,25          | 3,25          | 4,24           | 35,49                       |
|                      | 2      | 20,77                               | 12,09         | 5,20          | 12,68          |                             |
| TTA                  | 1      | 3,70                                | 3,86          | 2,63          | 3,40           | 22,04                       |
|                      | 2      | 13,64                               | 9,13          | 5,54          | 9,44           |                             |
| BTFA                 | 1      | 4,03                                | 2,92          | 2,42          | 3,12           | 22,83                       |
|                      | 2      | 13,93                               | 7,63          | 7,512         | 9,69           |                             |
| FOD                  | 1      | 2,07                                | 3,09          | 2,96          | 2,70           | 23,36                       |
|                      | 2      | 13,45                               | 6,96          | 7,68          | 9,36           |                             |
| DPbpy                | 1      | 3,65                                | 6,23          | -2,22         | 2,55           | 46,09                       |
|                      | 2      | 8,58                                | 22,08         | 38,03         | 22,90          |                             |
| ABSe                 | 1      | 7,84                                | 7,72          | 6,93          | 7,50           | 18,52                       |
|                      | 2      | 10,55                               | 8,55          | 7,60          | 8,90           |                             |
| ABSeCl               | 1      | 10,22                               | 6,43          | 6,96          | 7,87           | 20,70                       |
|                      | 2      | 12,24                               | 6,84          | 7,63          | 8,90           |                             |
| DBSO                 | 1      | 3,86                                | 3,96          | 2,16          | 3,33           | 28,75                       |
|                      | 2      | 7,87                                | 10,09         | 6,53          | 8,16           |                             |
| DPM                  | 1      | 3,46                                | 0,91          | 2,60          | 2,32           | 24,76                       |
|                      | 2      | 8,73                                | 4,61          | 14,85         | 9,40           |                             |
| Phen                 | 1      | 3,60                                | 7,88          | 5,99          | 5,82           | 24,36                       |
|                      | 2      | 5,90                                | 21,61         | 12,81         | 13,44          |                             |
| TPPO                 | 1      | 4,54                                | 4,13          | 3,58          | 4,09           | 35,26                       |
|                      | 2      | 5,23                                | 6,61          | 7,72          | 6,52           |                             |
| $\text{NO}_3$        | 1      | 4,91                                | 2,20          | 2,71          | 3,27           | 4,69                        |
|                      | 2      | 5,61                                | 3,06          | 5,40          | 4,69           |                             |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 1      | 1,06                                | 0,73          | 0,94          | 0,91           | 1,40                        |
|                      | 2      | 1,37                                | 1,49          | 1,36          | 1,40           |                             |

A Tabela 3 resume os resultados para as polarizabilidades de recobrimento  $\alpha_{OP}$ , o fator de carga  $g$  e a polarizabilidade efetiva do caroço  $\alpha'$  (polarizabilidade que o íon sente dos ligantes). No mecanismo de acoplamento dinâmico, o termo da polarizabilidade efetiva do caroço leva em conta a contribuição do átomo ligante no poliedro de coordenação e os efeitos introduzidos pelo ambiente ao redor do íon metálico.

Duas abordagens diferentes foram usadas para o cálculo dos parâmetros de intensidades para os complexos. Na abordagem **A** ( $\alpha'(A)$  na Tabela 3), a polarizabilidade efetiva de caroço  $\alpha'$  para todos os átomos ligantes foram ajustadas livremente até os parâmetros de intensidades teóricos reproduzirem os valores mais próximos dos experimentais. Enquanto que, na abordagem **B** ( $\alpha'(B)$  na Tabela 3) somente a polarizabilidade  $\alpha'$  para o oxigênio na molécula de  $H_2O$  foi ajustada. Para os outros ligantes, as polarizabilidades médias da região **1**,  $\bar{\alpha}^1$  (Tabela 2 e Fig. 8), foram utilizadas. É imediatamente observado a partir da Tabela 3 que  $\alpha'(A)$  e  $\alpha'(B)$  são muito similares para os ligantes AIND, BIND, TTA, BTFA, FOD, DPM, DBSO e  $NO_3$ . Por outro lado,  $\alpha'(A)$  e  $\alpha'(B)$  são bastante distintos para os ligantes DPbpy, Phen, ABSe, ABSeCl e TPPO. Em geral, os valores de  $\alpha'(A)$  são menores que os  $\alpha'(B)$  para estes últimos ligantes porque as suas interações com  $Eu^{3+}$  devem ser muito restritas ao poliedro de coordenação. De fato, as polarizabilidades médias associadas somente aos pares isolados ( $\alpha_{PI}$ ) neste subgrupos de ligantes,  $\alpha_{PI}(DPbpy) = 0,96 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{PI}(Phen) = 1,06 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{PI}(ABSe, ABSeCl) = 1,45 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{PI}(TPPO) = 0,54 \text{ \AA}^3$  são muito menores que  $\alpha'(B)$  e próximos aos valores de  $\alpha'(A)$ . Estes resultados enfatizam, mais uma vez, a natureza localizada da interação  $Eu^{3+}$ -Ligante e explicam o uso da polarizabilidade da região de recobrimento como uma superfície de contato bem como a polarizabilidade efetiva dos grupos ligantes perto do íon lantanídeo. Em adição, estes resultados abrem uma nova perspectiva para o tratamento teórico dos parâmetros de intensidades  $f$ - $f$ , resultando na possibilidade de estimar  $\alpha_{OP}$  e  $\alpha'$  sem procedimentos de ajustes. A respeito disso, é importante enfatizar que, a metodologia presente fornece fatores de carga  $g$  que também são livres de ajustes. Uma recente e interessante abordagem de cálculos *ab initio* (WEN et al., 2012, 2014) foi aplicada ao  $Ce^{3+}$  em sólidos e moléculas. A função de onda calculada baseada no método CASSCF (*complete-active-space self-consistent field*) de aglomerados embebidos (*embedded clusters*) fornece autovetores e autovalores, os quais permitem a construção de um hamiltoniano efetivo contendo os parâmetros de campo cristalino. Por consequência, pode-se obter também os parâmetros de intensidades. A aplicação de tal metodologia para os complexos estudados no presente trabalho é computacionalmente extensiva. Embora uma aproximação de aglomerados embebidos da

metodologia esteja sendo desenvolvida, o presente trabalho é focado em discutir a interpretação da covalência nos parâmetros de intensidades e a sua quantificação. Apesar do decréscimo de parâmetros ajustáveis, os modelos teóricos propostos aqui não podem ser considerados *ab initio* por causa de algumas premissas simplificadas que não foram consideradas a partir de primeiros princípios.

Pode ser observado na Tabela 3 que os valores dos fatores de carga ( $g$ , adimensional) para os átomos de oxigênio em  $\beta$ -dicetonas são altos em relação aos fatores de carga para o oxigênio nas moléculas de  $H_2O$ . Isto ocorre devido à alta densidade eletrônica e a polarizabilidade do sistema- $\pi$  em grupos  $C=O$  das  $\beta$ -dicetonas em comparação com os pares isolados do oxigênio e a ligação  $\sigma$  O-H na molécula de  $H_2O$ . Também foi observado que os fatores de carga para os átomos de oxigênio são sempre muito menores que 2, que é o número de oxidação formal deste átomo. Além disso, os valores de  $g$  para os nitrogênios nos complexos com ligantes DPbpy e Phen estão na mesma faixa dos átomos de oxigênios. Os fatores de cargas das ligações  $Eu^{3+}-O$  em  $[Eu(FOD)_3DPbpy]$  são menores que os fatores de carga da ligação  $Eu^{3+}-O$  no  $[Eu(FOD)_3(H_2O)_2]$ , provavelmente devido à menor densidade de eletrônica nos ligantes de  $H_2O$  em comparação com o DPbpy. Esta carência de densidade eletrônica e a aproximação dos grupos ligantes ao íon  $Eu^{3+}$  podem forçar uma partilha grande dos ligantes FOD no complexo  $[Eu(FOD)_3(H_2O)_2]$ . Como consequência, a soma das polarizabilidades da região de recobrimento para cada ligação  $Eu^{3+}-O$  nos ligantes FOD do complexo  $[Eu(FOD)_3(H_2O)_2]$  ( $3,26 \times 10^{-2} \text{ \AA}^3$ ) é ligeiramente maior quando comparado com o complexo  $[Eu(FOD)_3DPbpy]$  ( $3,18 \times 10^{-2} \text{ \AA}^3$ ), como pode ser calculado a partir da Tabela 3. A mesma tendência é observada para a ligação  $Eu^{3+}-O$  nos complexos  $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$ ,  $[Eu(TTA)_3DBSO]$  e  $[Eu(TTA)_3(PPPO)_2]$ , onde a soma dos fatores de carga e a soma das polarizabilidades de recobrimento para cada ligação  $Eu^{3+}-O$  nas  $\beta$ -dicetonas são altas quando a molécula de  $H_2O$  está presente.

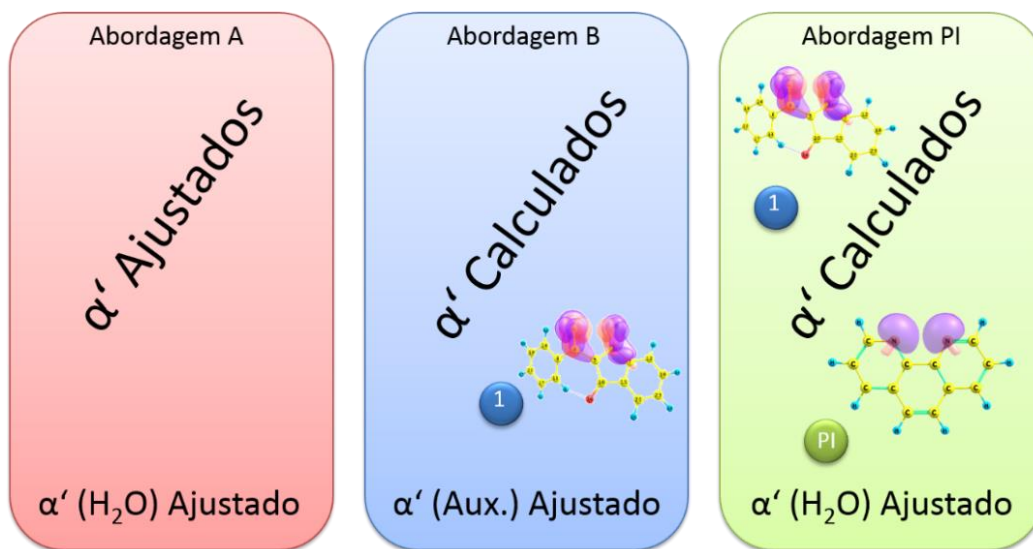
**Tabela 3.** Polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{OP}$  (em  $10^{-3} \text{ \AA}^3$ ), fator de carga  $g$ , e a polarizabilidade de caroço do ligante  $\alpha'$  (em  $\text{\AA}^3$ ) obtidas com as duas abordagens,  $\alpha'(A)$  e  $\alpha'(B)$ , para cada átomo na primeira esfera de coordenação.

| Complexo                                                   |               | O(1) | O(2) | O(3) | O(4) | O(5) | O(6) | O(7)<br>N(1) | O(8)<br>N(2) |
|------------------------------------------------------------|---------------|------|------|------|------|------|------|--------------|--------------|
| [Eu(AIND) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]   | $\alpha_{OP}$ | 6,30 | 5,10 | 5,90 | 4,50 | 5,60 | 4,20 | 4,10         | 4,00         |
|                                                            | $g$           | 0,34 | 0,38 | 0,35 | 0,40 | 0,35 | 0,40 | 0,29         | 0,29         |
|                                                            | $\alpha'(A)$  | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 8,40         | 8,40         |
|                                                            | $\alpha'(B)$  | 4,52 | 4,52 | 4,52 | 4,52 | 4,52 | 4,52 | 7,10         | 7,10         |
| [Eu(BIND) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]   | $\alpha_{OP}$ | 5,40 | 4,30 | 5,00 | 5,50 | 5,30 | 6,30 | 4,00         | 4,10         |
|                                                            | $g$           | 0,35 | 0,39 | 0,38 | 0,36 | 0,38 | 0,34 | 0,29         | 0,28         |
|                                                            | $\alpha'(A)$  | 4,27 | 4,27 | 4,27 | 4,27 | 4,27 | 4,27 | 8,89         | 8,89         |
|                                                            | $\alpha'(B)$  | 4,24 | 4,24 | 4,24 | 4,24 | 4,24 | 4,24 | 8,78         | 8,78         |
| [Eu(TTA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]    | $\alpha_{OP}$ | 6,10 | 5,40 | 5,60 | 4,60 | 6,20 | 5,10 | 3,90         | 4,60         |
|                                                            | $g$           | 0,35 | 0,38 | 0,34 | 0,38 | 0,34 | 0,38 | 0,29         | 0,30         |
|                                                            | $\alpha'(A)$  | 3,83 | 3,83 | 3,83 | 3,83 | 3,83 | 3,83 | 0,99         | 0,99         |
|                                                            | $\alpha'(B)$  | 3,38 | 3,38 | 3,38 | 3,38 | 3,38 | 3,38 | 0,64         | 0,64         |
| [Eu(BTFA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]   | $\alpha_{OP}$ | 5,60 | 4,60 | 5,70 | 5,10 | 5,50 | 5,50 | 4,10         | 4,20         |
|                                                            | $g$           | 0,34 | 0,37 | 0,32 | 0,34 | 0,37 | 0,37 | 0,29         | 0,28         |
|                                                            | $\alpha'(A)$  | 2,50 | 2,50 | 2,50 | 2,50 | 2,50 | 2,50 | 2,30         | 2,30         |
|                                                            | $\alpha'(B)$  | 3,12 | 3,12 | 3,12 | 3,12 | 3,12 | 3,12 | 1,09         | 1,09         |
| [Eu(FOD) <sub>3</sub> DPbpy]                               | $\alpha_{OP}$ | 5,00 | 5,50 | 5,20 | 5,30 | 5,00 | 5,80 | 2,60         | 2,60         |
|                                                            | $g$           | 0,35 | 0,33 | 0,35 | 0,35 | 0,38 | 0,35 | 0,34         | 0,34         |
|                                                            | $\alpha'(A)$  | 1,83 | 1,83 | 1,83 | 1,83 | 1,83 | 1,83 | 0,05         | 0,05         |
|                                                            | $\alpha'(B)$  | 2,70 | 2,70 | 2,70 | 2,70 | 2,70 | 2,70 | 2,55         | 2,55         |
| [Eu(FOD) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]    | $\alpha_{OP}$ | 5,20 | 5,50 | 5,60 | 5,50 | 5,00 | 5,80 | 3,80         | 3,90         |
|                                                            | $g$           | 0,37 | 0,37 | 0,36 | 0,37 | 0,37 | 0,35 | 0,27         | 0,28         |
|                                                            | $\alpha'(A)$  | 2,38 | 2,38 | 2,38 | 2,38 | 2,38 | 2,38 | 0,20         | 0,20         |
|                                                            | $\alpha'(B)$  | 2,70 | 2,70 | 2,70 | 2,70 | 2,70 | 2,70 | 1,12         | 1,12         |
| [Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen) <sub>2</sub> ]   | $\alpha_{OP}$ | 4,82 | 4,49 | 4,44 | 4,82 | 4,49 | 4,44 | 1,75         | 2,02         |
|                                                            | $g$           | 0,32 | 0,30 | 0,30 | 0,32 | 0,30 | 0,30 | 0,32         | 0,31         |
|                                                            | $\alpha'(A)$  | 2,83 | 2,83 | 2,83 | 2,83 | 2,83 | 2,83 | 1,25         | 1,25         |
|                                                            | $\alpha'(B)$  | 3,27 | 3,27 | 3,27 | 3,27 | 3,27 | 3,27 | 5,82         | 5,82         |
| [Eu(ABSe) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]   | $\alpha_{OP}$ | 4,70 | 4,77 | 5,21 | 4,81 | 5,22 | 4,74 | 4,03         | 4,01         |
|                                                            | $g$           | 0,37 | 0,36 | 0,35 | 0,37 | 0,34 | 0,35 | 0,29         | 0,28         |
|                                                            | $\alpha'(A)$  | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,60         | 0,60         |
|                                                            | $\alpha'(B)$  | 7,50 | 7,50 | 7,50 | 7,50 | 7,50 | 7,50 | 3,80         | 3,80         |
| [Eu(ABSeCl) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] | $\alpha_{OP}$ | 4,46 | 4,76 | 5,22 | 4,94 | 5,29 | 4,57 | 4,00         | 4,12         |
|                                                            | $g$           | 0,37 | 0,36 | 0,34 | 0,37 | 0,36 | 0,36 | 0,28         | 0,29         |
|                                                            | $\alpha'(A)$  | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,60         | 0,60         |
|                                                            | $\alpha'(B)$  | 7,87 | 7,87 | 7,87 | 7,87 | 7,87 | 7,87 | 2,50         | 2,50         |
| [Eu(DPM) <sub>3</sub> Phen]                                | $\alpha_{OP}$ | 5,33 | 5,28 | 5,50 | 5,20 | 5,19 | 5,71 | 1,75         | 1,97         |
|                                                            | $g$           | 0,34 | 0,34 | 0,35 | 0,36 | 0,36 | 0,35 | 0,32         | 0,31         |
|                                                            | $\alpha'(A)$  | 2,22 | 2,22 | 2,22 | 2,22 | 2,22 | 2,22 | 2,85         | 2,85         |
|                                                            | $\alpha'(B)$  | 2,32 | 2,32 | 2,32 | 2,32 | 2,32 | 2,32 | 5,82         | 5,82         |
| [Eu(TTA) <sub>3</sub> DBSO]                                | $\alpha_{OP}$ | 5,54 | 5,55 | 5,41 | 5,56 | 5,53 | 5,37 | 5,47         | --           |
|                                                            | $g$           | 0,36 | 0,35 | 0,36 | 0,36 | 0,36 | 0,36 | 0,32         | --           |
|                                                            | $\alpha'(A)$  | 2,20 | 2,20 | 2,20 | 2,20 | 2,20 | 2,20 | 3,50         | --           |
|                                                            | $\alpha'(B)$  | 3,38 | 3,38 | 3,38 | 3,38 | 3,38 | 3,38 | 3,30         | --           |
| [Eu(TTA) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ]                | $\alpha_{OP}$ | 4,85 | 5,36 | 4,45 | 5,27 | 5,48 | 4,58 | 5,40         | 5,09         |
|                                                            | $g$           | 0,34 | 0,32 | 0,34 | 0,32 | 0,32 | 0,35 | 0,32         | 0,30         |
|                                                            | $\alpha'(A)$  | 3,72 | 3,72 | 3,72 | 3,72 | 3,72 | 3,72 | 0,10         | 0,10         |
|                                                            | $\alpha'(B)$  | 3,38 | 3,38 | 3,38 | 3,38 | 3,38 | 3,38 | 4,09         | 4,09         |

As polarizabilidades de recobrimento calculadas de cada ligação  $\text{Eu}^{3+}\text{-X}$  nos complexos ( $\alpha_{OP}$  na Tabela 3) variam de  $1,75 \times 10^{-3}$  a  $6,30 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3$ , onde o menor limite é relacionado a ligação  $\text{Eu}^{3+}\text{-N}$  no complexo  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2]$ , o qual é ligeiramente menor que os valores das ligações  $\text{Eu}^{3+}\text{-OH}_2$ . Estes valores pequenos de  $\alpha_{OP}$ ,  $[1,75\text{--}6,30] \times 10^{-3} \text{ \AA}^3$ , para as ligações  $\text{Eu}^{3+}\text{-X}$  indicam uma menor fração covalente deste tipo de ligação, o que é consistente com a natureza iônica da interação íon lantanídeo–ligante. Como esperado, esta covalência é menor para ligantes neutros, isto é, eles representam o limite inferior desta variação dos valores de  $\alpha_{OP}$ . Por exemplo, nas ligações  $\text{Eu}^{3+}\text{-OH}_2$ , o  $\alpha_{OP}$  é sempre próximo a  $4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3$ , enquanto que o  $\alpha_{OP}$  em ligações  $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$  nas  $\beta$ -dicetonas estão no intervalo de  $[4,8 - 6,3] \times 10^{-3} \text{ \AA}^3$ , com os menores valores nos complexos com AIND, mais especificamente no átomo de oxigênio da parte carbonila/sistema- $\pi$  das  $\beta$ -dicetonas. Estes resultados são consistentes com a tendência observada nas energias  $E_{00}$  apresentadas na Tabela 1. Além disto, os valores das polarizabilidades de recobrimento não são somente dependentes das vizinhanças dos átomos ligantes, mas também da estrutura molecular dos complexos, o mesmo ligante em diferentes geometrias proporciona valores de  $\alpha_{OP}$  distintos. É importante enfatizar que no modelo da polarizabilidade do recobrimento da ligação química (CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005; MALTA; BATISTA; CARLOS, 2002), o  $\alpha_{OP}$  na Eq. (10) é dependente dos coeficientes  $c_1$  (da série de expansão de potência no  $\rho^2$ ) e o fator de carga na Eq. (11) é proporcional a  $\sqrt{c_1}$ . O coeficiente  $c_1$  é uma somatória das contribuições atômicas para o orbital molecular e é considerado a valores próximos à uma unidade. Contudo, para compostos com lantanídeos, é possível que a truncagem no segundo termo da série de expansão de potência (ver (CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005)) não seja suficiente, fazendo  $c_1$  menor que 1, subestimando os valores de  $\alpha_{OP}$  e de  $g$ . O coeficiente  $c_1$  pode ser tratado como um parâmetro de ajuste livre, mas neste trabalho, foi considerado como  $c_1 = 1$ . Esta é uma das razões para considerar esta metodologia livre de parâmetros de ajustes, embora não seja um método *ab initio*.

Os parâmetros de intensidades teóricos obtidos com o novo mecanismo de acoplamento dinâmico introduzido neste trabalho são mostrados na Tabela 4 (abordagens **A** e **B**) juntos com os parâmetros de intensidades  $\Omega_\lambda$  experimentais. Os parâmetros de intensidade teóricos obtidos com a abordagem **A** (todas as polarizabilidades dos ligantes  $\alpha'$  são ajustadas livremente) estão em ótima concordância com os valores experimentais, com erros de 1% para  $\Omega_2$  e 5% para o  $\Omega_4$  em todos os compostos com  $\text{Eu}^{3+}$ , com exceção do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  que apresenta erro de 15,5% para o  $\Omega_4$  e os complexos  $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  que apresentam erros de quase 76% para o  $\Omega_4$ . Os parâmetros de intensidades teóricos com a

abordagem **B**, que usa a soma das polarizabilidades dos OMLs dentro da região **1**,  $\alpha^1$  (Tabela 2 e Fig. 9), estão em boa concordância com os dados experimentais para os compostos com ligantes em que  $\alpha'(A)$  e  $\alpha'(B)$  são similares, AIND, BIND, TTA, BTFA, FOD, DPM, DBSO e  $\text{NO}_3$ . Por outro lado, quando  $\alpha'(A)$  e  $\alpha'(B)$  são distintos (ligantes DPbpy, Phen, ABSe, ABSeCl e TPPO), o erro relativo pode ser grande. Nestes casos, se a polarizabilidade eletrônica do par isolado  $\alpha_{PI}$  são utilizados no lugar do  $\alpha^1$ , os parâmetros de intensidade calculados são próximos dos valores experimentais, como pode ser visto na Tabela 4. Isto reforça, mais uma vez, a ideia de que as interações predominantes que descrevem as intensidades  $f-f$  são de natureza localizadas próximas ao íon central. A Fig. 10 mostra um esquema ilustrativo das polarizabilidades utilizadas nos três tipos de abordagens (**A**, **B** e **PI**). Ressalta-se que nas abordagens **B** e **PI**, somente o valor do átomo ligante de oxigênio na molécula de água é ajustável e, assim, para os complexos  $[\text{Eu}(\text{FOD})_3\text{DPbpy}]$ ,  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})]$ ,  $[\text{Eu}(\text{DPM})_3\text{Phen}]$ ,  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DBSO}]$  e  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$  não há parâmetros ajustáveis e o resultado calculado está em razoável concordância com o experimental.



**Figura 10.** Esquema dos três tipos de abordagens utilizadas nos cálculos dos  $\Omega_\lambda$  na parte AD: Abordagem **A** foram ajustadas todas as polarizabilidades efetivas ( $\alpha'$ ); Abordagem **B** foi ajustada apenas as polarizabilidades efetivas dos ligantes auxiliares nos complexos; Na Abordagem **PI** (Pares Isolados) foram utilizado as polarizabilidades dos pares isolados dos ligantes auxiliares, com exceção do caso em que estes ligantes são  $\text{H}_2\text{O}$ , que continuam ajustados.

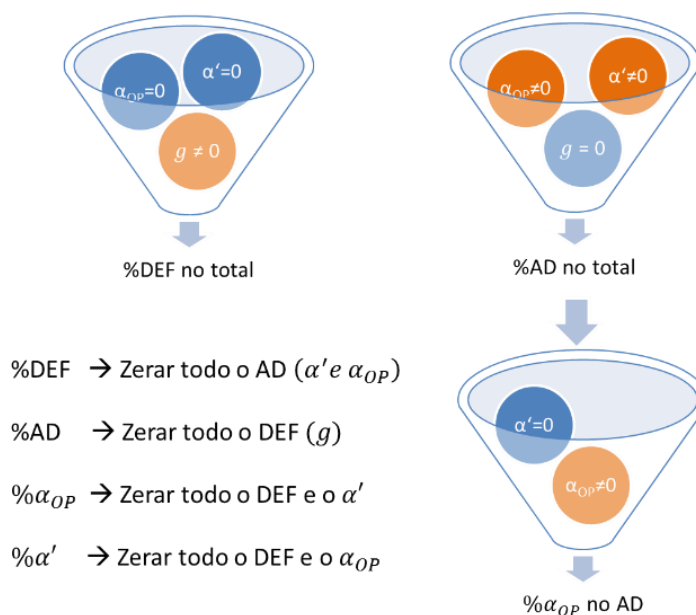
**Tabela 4.** Parâmetros de intensidade  $f-f$  experimentais e os teóricos ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) calculados com as abordagens **A**, **B** e **PI**.

| Composto                                                   | Exp.       |            | Abordagem A |            |            | Abordagem B |            |            | Abordagem PI |            |            |
|------------------------------------------------------------|------------|------------|-------------|------------|------------|-------------|------------|------------|--------------|------------|------------|
|                                                            | $\Omega_2$ | $\Omega_4$ | $\Omega_2$  | $\Omega_4$ | $\Omega_6$ | $\Omega_2$  | $\Omega_4$ | $\Omega_6$ | $\Omega_2$   | $\Omega_4$ | $\Omega_6$ |
| [Eu(AIND) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]   | 42,1       | 14,8       | 42,1        | 14,4       | 0,59       | 43,0        | 9,63       | 0,51       | -            | -          | -          |
| [Eu(BIND) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]   | 40,5       | 14,2       | 40,8        | 14,2       | 0,47       | 40,8        | 12,0       | 0,44       | -            | -          | -          |
| [Eu(TTA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]    | 33,0       | 4,60       | 33,0        | 4,72       | 0,49       | 33,0        | 5,36       | 0,50       | -            | -          | -          |
| [Eu(BTFA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]   | 20,6       | 3,50       | 22,2        | 3,22       | 0,59       | 29,0        | 3,85       | 0,59       | -            | -          | -          |
| [Eu(FOD) <sub>3</sub> DPbpy]                               | 17,9       | 2,60       | 17,9        | 2,55       | 0,89       | 14,1        | 5,01       | 0,89       | -            | -          | -          |
| [Eu(FOD) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]    | 10,9       | 2,10       | 11,0        | 2,17       | 0,47       | 10,1        | 2,02       | 0,47       | -            | -          | -          |
| [Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen) <sub>2</sub> ]   | 6,67       | 7,13       | 6,71        | 7,16       | 0,06       | 70,0        | 17,0       | 0,09       | 10,3         | 8,82       | 0,08       |
| [Eu(ABSe) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]   | 6,40       | 6,00       | 6,40        | 1,39       | 0,06       | 346         | 52,5       | 1,17       | 14,1         | 2,75       | 0,09       |
| [Eu(ABSeCl) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] | 8,80       | 5,60       | 8,86        | 1,46       | 0,05       | 510         | 54,5       | 1,18       | 18,7         | 2,65       | 0,08       |
| [Eu(DPM) <sub>3</sub> Phen]                                | 13,0       | 4,00       | 13,0        | 3,82       | 0,12       | 1,08        | 7,10       | 0,15       | 45,3         | 2,65       | 0,12       |
| [Eu(TTA) <sub>3</sub> DBSO]                                | 29,0       | 3,50       | 29,3        | 3,11       | 0,09       | 65,6        | 4,87       | 0,13       | -            | -          | -          |
| [Eu(TTA) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ]                | 41,5       | 9,90       | 41,1        | 9,99       | 0,12       | 6,07        | 9,65       | 0,28       | 27,1         | 8,49       | 0,12       |

As comparações entre os resultados calculados com as abordagens **A**, **B** e **PI** indicam que a inclusão do  $\alpha_{OP}$  (como uma nova superfície de contato) com o uso do  $g$  estimado (não ajustado no mecanismo de dipolo elétrico forçado) é uma melhoria significativa para um tratamento teórico dos parâmetros de intensidades livre de quantidades ajustáveis e procedimentos de ajustes. Além disto, esta nova proposta de metodologia fornece parâmetros de intensidades  $\Omega_\lambda$  mais confiáveis comparando a metodologia original com o experimento (BRITO et al., 2009; DE SÁ et al., 2000)(DOS SANTOS et al., 2006; JUNIOR; SA; DONEGA, 1997; MALTA et al., 1998; SCOTOGNELLA et al., 2009; SOUZA et al., 2010; TEOTONIO et al., 2006)

Teoricamente, é possível quantificar a contribuição dos mecanismos DEF e AD para os parâmetros de intensidades, onde, conforme já mencionado, o mecanismo AD pode explicar a enorme variação da intensidade em algumas transições. Similarmente, a inclusão do  $\alpha_{OP}$  no mecanismo de acoplamento dinâmico torna possível a quantificação da contribuição da covalência (via polarizabilidade de recobrimento) para este mecanismo, que é o foco principal deste trabalho.

A Tabela 5 mostra a contribuição relativa calculada (%) para os mecanismos AD e DEF para os parâmetros de intensidades total bem como as contribuições relativas (%) do  $\alpha_{OP}$  para o mecanismo de acoplamento dinâmico. Estas contribuições foram calculadas seguindo o esquema na Fig. 11, onde é necessário (após a obtenção dos  $\Omega_\lambda$ ) zerar as outras contribuições concorrentes. Para obter a contribuição do  $\alpha_{OP}$  no AD ( $\%\alpha_{OP}$ ), por exemplo, é necessário zerar os fatores de carga  $g$  e a polarizabilidade efetiva  $\alpha'$ .



**Figura 11.** Esquema de obtenção das contribuições relativas. Deve-se zerar toda a contribuição do mecanismo AD para obter a contribuição do mecanismo DEF, deve-se zerar todo o DEF para a obtenção do %AD, e assim por diante.

É observado que em todos os complexos com o  $\text{Eu}^{3+}$ , o mecanismo AD é dominante, sendo responsável por mais que 99% dos valores do  $\Omega_2$  e 98–99% dos valores de  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$ . Mesmo assim, a contribuição do  $\alpha_{OP}$  para o mecanismo AD é em média de 1% para o  $\Omega_2$  e 2–8% para o  $\Omega_4$  na maioria dos casos, representando uma pequena contribuição da covalência para os parâmetros de intensidades  $\Omega_2$ .

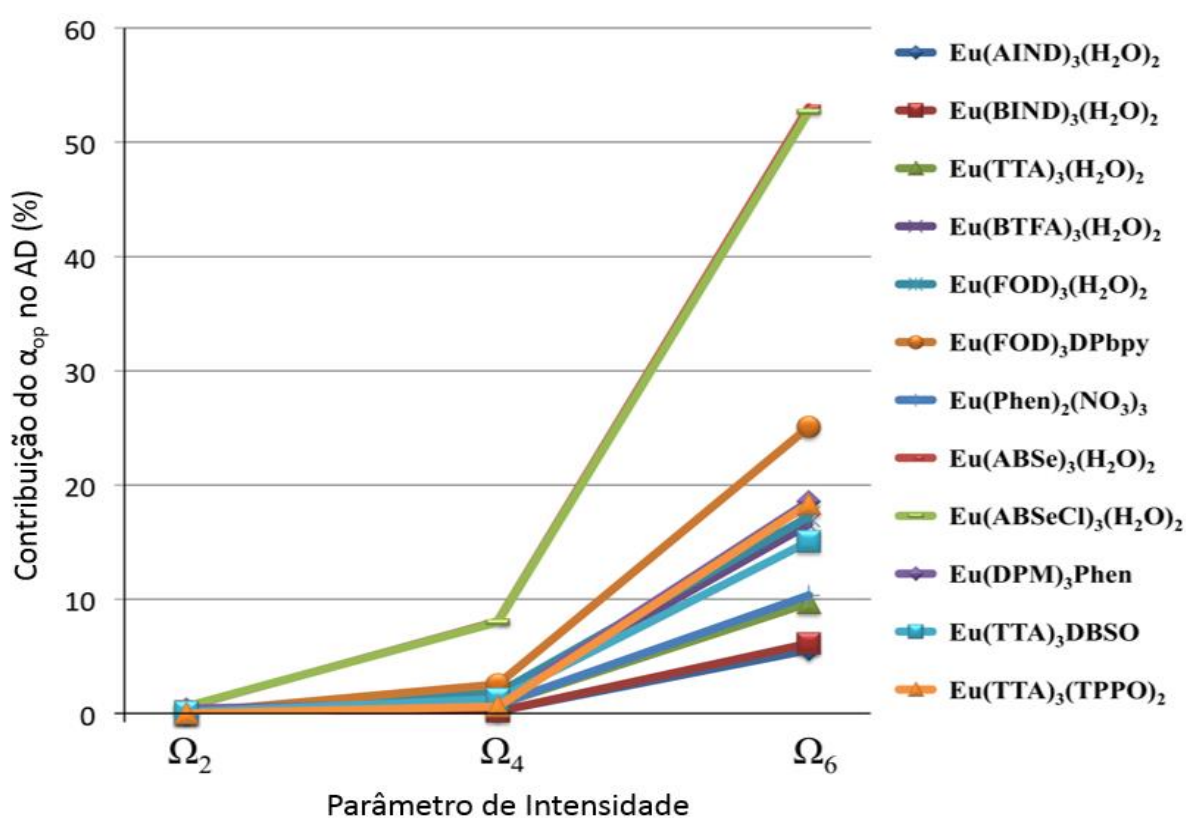
**Tabela 5.** Contribuição relativa calculada dos mecanismos AD, DEF e a contribuição do  $\alpha_{OP}$  para o AD.

| Composto                                                   | %DEF no total |            |            | %AD no total |            |            | % $\alpha_{OP}$ no AD |            |            |
|------------------------------------------------------------|---------------|------------|------------|--------------|------------|------------|-----------------------|------------|------------|
|                                                            | $\Omega_2$    | $\Omega_4$ | $\Omega_6$ | $\Omega_2$   | $\Omega_4$ | $\Omega_6$ | $\Omega_2$            | $\Omega_4$ | $\Omega_6$ |
| [Eu(AIND) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]   | 0,000         | 0,001      | 0,075      | 100,0        | 100,0      | 99,92      | 0,102                 | 0,206      | 5,561      |
| [Eu(BIND) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]   | 0,000         | 0,001      | 0,106      | 100,0        | 100,0      | 99,89      | 0,167                 | 0,188      | 6,115      |
| [Eu(TTA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]    | 0,000         | 0,003      | 0,121      | 100,0        | 100,0      | 99,88      | 0,007                 | 0,767      | 9,675      |
| [Eu(BTFA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]   | 0,000         | 0,005      | 0,238      | 100,0        | 100,0      | 99,76      | 0,092                 | 1,253      | 16,54      |
| [Eu(FOD) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]    | 0,000         | 0,007      | 0,231      | 100,0        | 99,99      | 99,77      | 0,067                 | 1,782      | 17,22      |
| [Eu(FOD) <sub>3</sub> DPbpy]                               | 0,000         | 0,010      | 0,611      | 100,0        | 99,99      | 99,39      | 0,079                 | 2,542      | 25,08      |
| [Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen) <sub>2</sub> ]   | 0,001         | 0,003      | 0,488      | 100,0        | 100,0      | 99,51      | 0,063                 | 0,793      | 10,34      |
| [Eu(ABSe) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]   | 0,001         | 0,026      | 1,062      | 100,0        | 99,97      | 98,94      | 0,574                 | 8,055      | 53,05      |
| [Eu(ABSeCl) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] | 0,001         | 0,027      | 1,198      | 100,0        | 99,97      | 98,80      | 0,618                 | 8,001      | 52,68      |
| [Eu(DPM) <sub>3</sub> Phen]                                | 0,001         | 0,005      | 0,286      | 100,0        | 99,99      | 99,71      | 0,427                 | 0,954      | 18,55      |
| [Eu(TTA) <sub>3</sub> DBSO]                                | 0,000         | 0,006      | 0,319      | 100,0        | 99,99      | 99,68      | 0,124                 | 1,243      | 15,06      |
| [Eu(TTA) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ]                | 0,000         | 0,002      | 0,357      | 100,0        | 100,0      | 99,64      | 0,011                 | 0,613      | 18,34      |

Para compostos com íon  $\text{Eu}^{3+}$  é comum observar que a contribuição relativa do mecanismo de acoplamento dinâmico (%AD) nos parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  seguem a seguinte  $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ , enquanto que a contribuição relativa da polarizabilidade de recobrimento (% $\alpha_{OP}$ ) mostra a tendência oposta, como observado na Fig. 12. A importância dessa tendência não pode ser negligenciada porque é comumente encontrado na literatura uma associação qualitativa da covalência na ligação  $\text{Eu}^{3+}$ –Átomo ligante com o parâmetro intensidade  $\Omega_2$ . Na verdade, os resultados quantitativos para apoiar a tendência da covalência de acordo com o aumento do posto  $\lambda$  são apresentados na Tabela 5 e na Fig. 12. Estes mostram que a covalência da ligação íon–ligante (em termos de  $\alpha_{OP}$ ) torna-se mais importante com o aumento do posto do  $\Omega_\lambda$ . Estes resultados sugerem que o  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  são melhores sondas para quantificar covalência na ligação  $\text{Eu}^{3+}$ –átomo ligante do que o parâmetro de intensidade  $\Omega_2$ , contrariamente ao que tem sido assumido na literatura (JØRGENSEN; REISFELD, 1983).

É importante enfatizar que as contribuições do  $\alpha_{OP}$  apresentadas na Fig. 12, são uma consequência do produto  $(2\beta)^{t+1}\alpha_{OP}$  nas expressões dos  $B_{\lambda tp}$  do mecanismo AD proposto. Este

produto é que, de fato, traz a polarizabilidade de recobrimento para o centro da ligação química, este conceito se estende para todos os sistemas estudados no presente trabalho. É fácil mostrar que, os valores de  $(2\beta)^{t+1}\alpha_{OP}$  para os  $\Omega_6$  podem assumir magnitudes da mesma ordem de grandeza das polarizabilidades  $\alpha'$ . Por exemplo, tem-se que a relação  $(\alpha'/\alpha_{OP}) \cong 10^3$  e a quantidade  $(2\beta)^{t+1}$  para o  $\Omega_6$  ( $t = 7; \beta = 1/(1 - \rho) \approx 1.0$ ) é na ordem de  $2^7 = 128$ , dando uma relação  $\frac{\alpha'}{(2\beta)^{t+1}\alpha_{OP}} < 10$ . Em casos que os  $\alpha_{OP}$  são proporcionalmente maiores, esta diferença pode cair ainda mais e assumir a mesma ordem de grandeza.



**Figura 12.** Contribuição relativa (%) da polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{OP}$  para o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD).

A contribuição do mecanismo de AD para os parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  diminui na seguinte ordem: [Eu(AIND)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] > [Eu(BIND)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] > [Eu(TTA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] > [Eu(FOD)<sub>3</sub>DPbpy] > [Eu(BTFA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] > [Eu(DPM)<sub>3</sub>Phen] > [Eu(TTA)<sub>3</sub>DBSO] > [Eu(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>] > [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Phen)<sub>2</sub>] > [Eu(FOD)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] > [Eu(ABSe)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] > [Eu(ABSe)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], que é, basicamente, a mesma tendência observada para os valores das polarizabilidades dos ligantes dentro da região 1 (Tabela 2) ou pares isolados. Estes últimos

resultados são uma consequência direta da importância das polarizabilidades vizinhas na descrição do mecanismo AD.

Todas as polarizabilidades efetivas  $\alpha'$  foram ajustadas na abordagem **A**. Enquanto que, na abordagem **B**, apenas o valor de  $\alpha'$  do átomo de oxigênio das moléculas de água foi ajustado. Em alguns casos, os valores ajustados de  $\alpha'$  para a ligação  $\text{Eu}^{3+}\text{--OH}_2$  são completamente diferentes da polarizabilidade efetiva de caroço na região **1** (vide os valores de  $\alpha'$  na Tabela 3 e os valores de  $\alpha^1$  na Tabela 2). Esta incompatibilidade entre as polarizabilidades efetivas no  $\text{H}_2\text{O}$  usando estas diferentes abordagens pode estar associada com o fato de que outras moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (não coordenadas) estão hidratando os complexos e, assim, afetando as águas da primeira esfera de coordenação, podendo ser associadas ao efeito de solvente. Portanto, os  $\alpha'$  calculados podem não representar bem o ambiente químico que as águas coordenadas experimentam. Por outro lado, para ligantes grandes e estericamente impedidos como AIND, BIND, TTA, BTFA, FOD e DPbpy, a interação localizada entre o íon  $\text{Eu}^{3+}$  e os grupos ligantes, isto é, região **1** na Fig. 5, minimiza os efeitos das moléculas de hidratação.

#### 4.2. Halogenetos de Érbio

Por terem ligações mais iônicas em relação aos complexos mostrados anteriormente, os halogenetos de érbio III apresentaram valores de  $\alpha_{OP}$  cerca de dez vezes menores ( $\approx 0,1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3$ ). Intuitivamente, também é de se esperar que a covalência da ligação Er-X (X = Cl, Br, I) aumente de acordo com o acréscimo do número atômico de X, os valores dos  $\Omega_2$  aumentaram consideravelmente nesta mesma tendência  $\Omega_2(\text{ErCl}_3) < \Omega_2(\text{ErBr}_3) < \Omega_2(\text{ErI}_3)$ , Tabela 6. Isto pode ter levado (no começo dos anos 80) a uma ideia qualitativa de que há uma relação direta entre a covalência e o parâmetro de intensidade  $\Omega_2$  (JØRGENSEN; REISFELD, 1983).

As geometrias obtidas para os halogenetos de érbio III foram calculadas usando a metodologia B3LYP/MWB28,46(Er,I)/6-31G(d)(Cl,Br). O cálculo da geometria do  $\text{ErI}_3$  não convergiu, podendo ser um efeito direto na base utilizada para o I<sup>-</sup> com a aplicação de uma função de base que trata os elétrons  $f$  do Érbio de maneira explícita.

O Prof. Dr. Michael Dolg, da Universidade de Köln (Alemanha), desenvolveu em 2011 um conjunto de base para lantanídeos (DOLG, 2011) e realizou diversos cálculos com os halogenetos de  $\text{Ln}^{3+}$ . Os resultados obtidos neste presente trabalho estão em ótima concordância com os resultados apresentados por Dolg (DOLG, 2011). Porém, para resolver o problema de convergência no  $\text{ErI}_3$ , foi utilizado o conjunto de função de base/ECP MWB57 (trata os elétrons  $f$  de maneira implícita) para o  $\text{Er}^{3+}$ , essa mudança resultou em distâncias de ligações Er-I um pouco maiores (2,85 Å) em comparação com distância experimental (2,78 Å), porém, os resultados são consistentes, todas as moléculas  $\text{ErCl}_3$ ,  $\text{ErBr}_3$  e  $\text{ErI}_3$  apresentaram mesma simetria  $D_{3h}$  e distâncias de ligações muito similares: 2,43 Å para Er-Cl, 2,56 Å para Er-Br, (erros menores que 1%) e 2,85 Å (erros em torno de 2,5 %).

Os valores  $\alpha_{OP}$  na Tabela 6 foram obtidos com ZORA-BP86/STO-TZ2P e apresentam variação sistemática com a variação de X nos compostos  $\text{ErX}_3$ , indicando que esta última metodologia é mais adequada para o estudo da molécula  $\text{ErI}_3$ .

É importante notar na Tabela 6 que há um pequeno acréscimo na polarizabilidade de recobrimento (covalência) com o aumento do número atômico na família dos halogênios. Mesmo o  $\alpha_{OP}$  sendo diretamente proporcional ao quadrado da distância de ligação, a integral de recobrimento  $\rho$  (muito pequena nestes casos) decai rapidamente (Fig. E2, **APÊNDICE E**) e

pode assumir valores próximos para cada par Er-X (X = Cl, Br, I). Outro descritor da covalência é o fator de carga, nota-se que também há um aumento do fator  $g$ , seguindo a mesma tendência do  $\alpha_{OP}$ . Estes resultados concordam com o que é quimicamente intuitivo. Espera-se que haja um aumento considerável da polarizabilidade isotrópica do átomo ligante, como descrito anteriormente, para os casos clássicos do NdF<sub>3</sub> e NdI<sub>3</sub>. De maneira análoga, os valores de  $\alpha'$  seguem a tendência  $\alpha'(Cl) < \alpha'(Br) < \alpha'(I)$  nos compostos ErX<sub>3</sub>.

**Tabela 6.** Polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{OP}$  (em  $10^{-3} \text{ \AA}^3$ ), fator de carga  $g$ , polarizabilidade efetiva do ligante  $\alpha'(A)$  (em  $\text{\AA}^3$ ) e distância de ligação  $R$  ( $\text{\AA}$ ), para cada átomo na primeira esfera de coordenação dos halogenetos de Er<sup>3+</sup>.

| Composto             | Átomo Ligante | $\alpha_{OP}$ | $g$  | $\alpha'(A)$ | $R$          |
|----------------------|---------------|---------------|------|--------------|--------------|
| [ErCl <sub>3</sub> ] | Cl            | 0,60          | 0,81 | 3,8          | 2,42         |
| [ErBr <sub>3</sub> ] | Br            | 0,61          | 0,84 | 7,15         | 2,56         |
| [EuI <sub>3</sub> ]  | I             | 0,79          | 1,06 | 14,3         | 2,85 (2,78*) |

\* De acordo com a referência (DOLG, 2011).

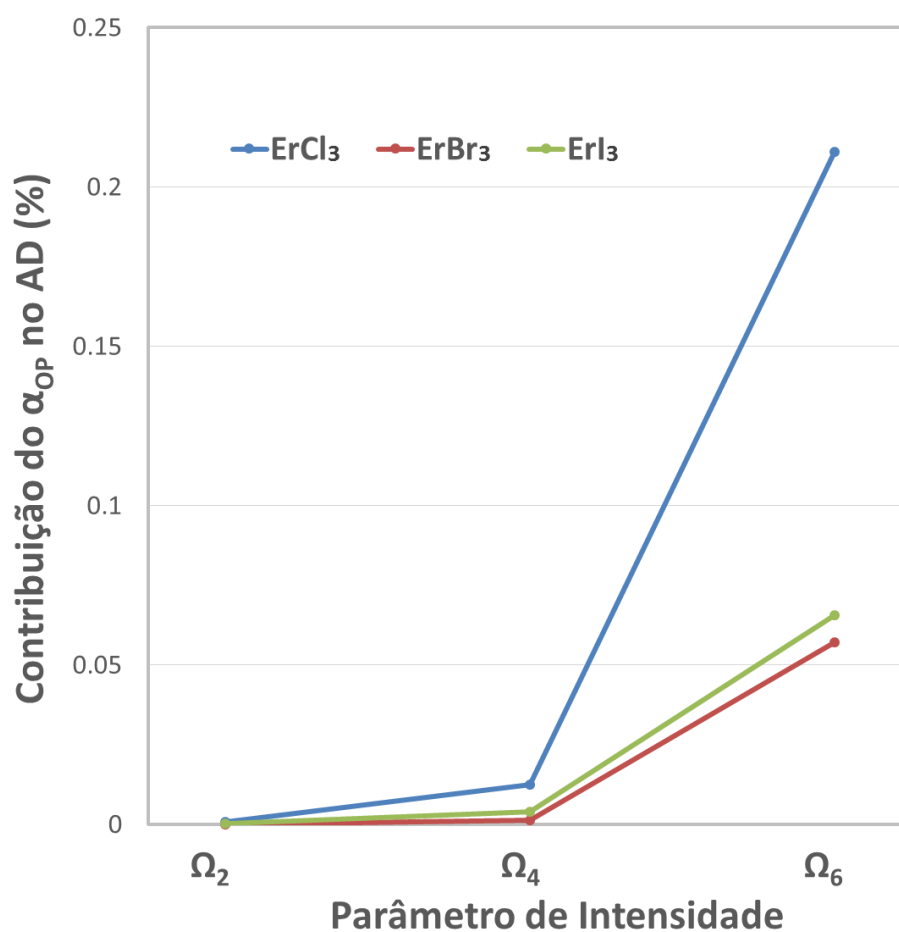
Os valores dos  $\Omega_\lambda$  experimentais e teóricos estão na Tabela 7, os valores teóricos foram calculados apenas com a abordagem A (ajustando  $\alpha'$ ). Na Fig. 13 está ilustrada as contribuições relativas do  $\alpha_{OP}$  para o mecanismo AD, apesar do  $\alpha_{OP}$  ser menos efetivo em relação aos compostos com Eu<sup>3+</sup>, a mesma tendência de acréscimo da contribuição do  $\% \alpha_{OP}$  com o aumento do  $\lambda$  é observada. Este resultado é bastante animador pelo fato de ser uma análise quantitativa direta da influência da covalência nos parâmetros de intensidade, principalmente quando se trata de alguns dos compostos que foram analisados qualitativamente na década de 80. É confirmada mais uma vez, contrariando estudos anteriores, que o parâmetro  $\Omega_6$  é o mais influenciado pela covalência de uma ligação do tipo Ln-X.

Os resultados discutidos para os halogenetos de Er(III) evidenciam as dificuldades envolvidas na abordagem teórica desse tipo de sistema. A aplicação de um modelo de cálculo das propriedades de recobrimento utilizando orbitais localizados de forma direta é uma das perspectivas deste trabalho. Salienta-se que os sistemas moleculares ErX<sub>3</sub>, com X = F, Cl, Br e I são particularmente interessantes para essa abordagem com orbitais localizados por serem sistemas pequenos e com ligantes atômicos.

**Tabela 7.** Parâmetros de intensidade  $f-f$  experimentais e os teóricos ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) calculados com a abordagem A para os halogenetos de érbio III.

| Composto          | Experimental * |            |            | Abordagem A |            |            |
|-------------------|----------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
|                   | $\Omega_2$     | $\Omega_4$ | $\Omega_6$ | $\Omega_2$  | $\Omega_4$ | $\Omega_6$ |
| ErCl <sub>3</sub> | 25,8           | 2,7        | 2,0        | 25,8        | 0,47       | 0,01       |
| ErBr <sub>3</sub> | 60,0           | 1,5        | 1,7        | 60,1        | 0,12       | 0,04       |
| ErI <sub>3</sub>  | 100            | -          | -          | 100         | 1,95       | 0,12       |

\* De acordo com a referência (JØRGENSEN; REISFELD, 1983).

**Figura 13.** Contribuição relativa (%) da polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ ) para o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD) nos halogenetos de Érbio III.

### 4.3. Íons Actinídeos em Solução Aquosa

A natureza mais covalente dos actinídeos em relação aos lantanídeos está bem definida na literatura. Cálculos teóricos evidenciam que os elétrons  $5f$  em compostos com  $An^{3+}$  são menos blindados que os elétrons  $4f$  dos  $Ln^{3+}$  (ARLIGUIE et al., 2009; GAUNT et al., 2008; INGRAM et al., 2007, 2008; KALTSOYANNIS, 2012; MESKALDJI et al., 2010). Dessa forma, os orbitais de valência dos íons actinídeos são mais susceptíveis a interações com o ambiente químico.

Os compostos com íons actinídeos estudados neste trabalho contêm apenas  $H_2O$  como ligantes. Por isso, os resultados teóricos dos parâmetros de intensidade foram calculados com a abordagem **A** e **PI** (Tabelas 8 e 9). Na abordagem **A**, foram obtidos valores de  $\alpha'(A) = 0,30 \text{ \AA}^3$  para todos os casos. Isto é cerca de três vezes menor que a polarizabilidade efetiva calculada dos pares isolados dos oxigênios nas águas de coordenação,  $\alpha(PI) = 0,91 \text{ \AA}^3$ .

**Tabela 8.** Polarizabilidade da região de recobrimento  $\alpha_{op}$  (em  $10^{-3} \text{ \AA}^3$ ), fator de carga  $g$ , e a polarizabilidade efetiva do ligante  $H_2O$   $\alpha'$  (em  $\text{ \AA}^3$ ) obtidas com as duas abordagens,  $\alpha'(A)$  e  $\alpha'(PI)$ .

| Composto            |               | O(1)  | O(2)  | O(3)  | O(4)  | O(5)  | O(6)  | O(7)  | O(8)  |
|---------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $[U(H_2O)_8]^{3+}$  | $\alpha_{OP}$ | 55,64 | 58,40 | 56,85 | 55,57 | 56,73 | 56,93 | 58,11 | 57,93 |
|                     | $g$           | 0,46  | 0,46  | 0,46  | 0,46  | 0,46  | 0,46  | 0,46  | 0,46  |
|                     | $\alpha'(A)$  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  |
|                     | $\alpha'(PI)$ | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  |
| $[Bk(H_2O)_8]^{3+}$ | $\alpha_{OP}$ | 93,01 | 84,02 | 85,62 | 87,47 | 83,98 | 91,97 | 88,06 | 87,21 |
|                     | $g$           | 0,70  | 0,71  | 0,71  | 0,70  | 0,70  | 0,70  | 0,70  | 0,70  |
|                     | $\alpha'(A)$  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  |
|                     | $\alpha'(PI)$ | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  |
| $[Cf(H_2O)_8]^{3+}$ | $\alpha_{OP}$ | 165,8 | 184,6 | 163,6 | 174,1 | 188,7 | 168,5 | 176,0 | 186,6 |
|                     | $g$           | 0,77  | 0,75  | 0,77  | 0,76  | 0,75  | 0,76  | 0,76  | 0,75  |
|                     | $\alpha'(A)$  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  |
|                     | $\alpha'(PI)$ | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  |
| $[Es(H_2O)_8]^{3+}$ | $\alpha_{OP}$ | 158,4 | 160,1 | 155,0 | 147,5 | 148,9 | 161,4 | 157,9 | 158,1 |
|                     | $g$           | 0,68  | 0,68  | 0,68  | 0,69  | 0,68  | 0,68  | 0,68  | 0,68  |
|                     | $\alpha'(A)$  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  |
|                     | $\alpha'(PI)$ | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  | 0,91  |

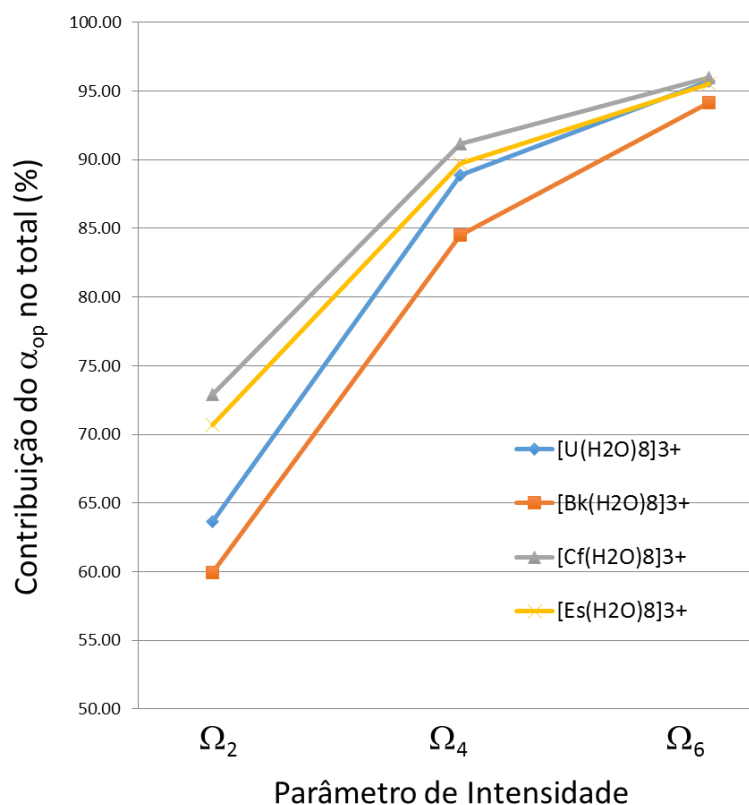
É esperado que os valores das polarizabilidades de recobrimento para o caso dos actinídeos sejam maiores em relação aos  $Ln^{3+}$ , como consequência, é de se esperar que a contribuição do  $\alpha_{OP}$  seja também maior. Esta análise da contribuição do  $\alpha_{OP}$  é melhor observada em relação ao parâmetro de intensidade total,  $\Omega_\lambda(DEF) + \Omega_\lambda(AD)$ , como mostra a

Fig. 14. A mesma tendência é observada como nos casos dos compostos com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , os efeitos de covalência estão mais relacionados com os parâmetros de intensidades de postos maiores ( $\Omega_{\lambda=4,6}$ ).

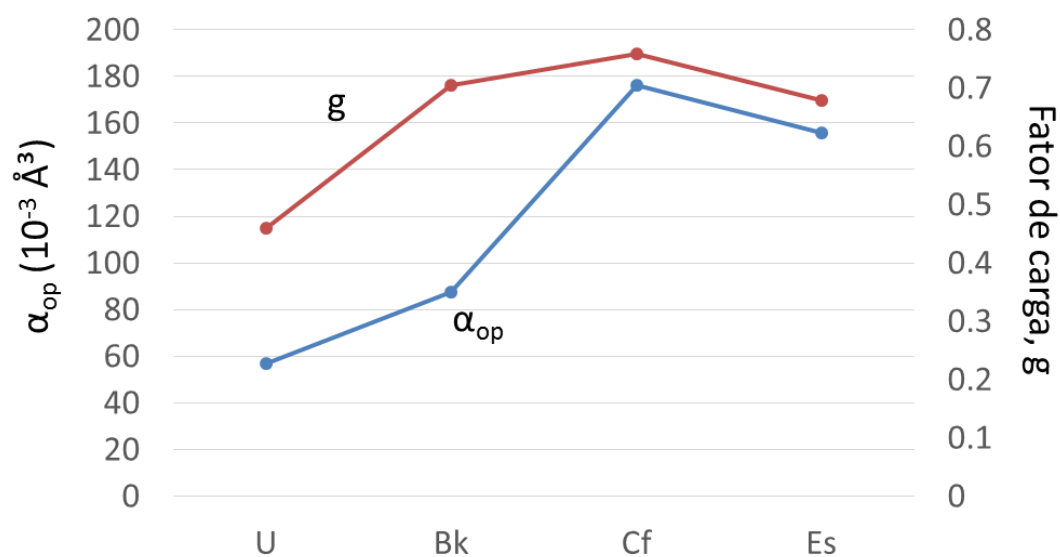
Uma análise periódica sobre a covalência na família dos An pode ser visto na Fig. 15, é importante notar que os descritores de covalência  $\alpha_{OP}$  e  $g$  seguem a mesma tendência, ou seja, são diretamente proporcionais.

**Tabela 9.** Parâmetros de intensidade  $f-f$  experimentais e os teóricos ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) calculados apenas com as abordagens A e PI.

| Composto                                 | Experimental |            |            | Abordagem A |            |            | Abordagem PI |            |            |
|------------------------------------------|--------------|------------|------------|-------------|------------|------------|--------------|------------|------------|
|                                          | $\Omega_2$   | $\Omega_4$ | $\Omega_6$ | $\Omega_2$  | $\Omega_4$ | $\Omega_6$ | $\Omega_2$   | $\Omega_4$ | $\Omega_6$ |
| $[\text{U}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  | -            | 55,0       | 186        | 18,4        | 57,2       | 194        | 37,9         | 71,6       | 205        |
| $[\text{Bk}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ | 6,96         | 12,2       | 18,7       | 6,95        | 21,0       | 7,54       | 15,1         | 28,7       | 8,30       |
| $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ | 3,39         | 15,4       | 16,6       | 3,48        | 73,7       | 16,7       | 5,95         | 88,2       | 17,7       |
| $[\text{Es}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ | 1,32         | 15,8       | 18,5       | 1,36        | 43,5       | 6,52       | 2,41         | 53,6       | 6,98       |



**Figura 14.** Contribuição relativa (%) da polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ ) para o parâmetro de intensidade total (mecanismos DEF + AD) nos  $\text{An}^{3+}$  em solução.



**Figura 15.** Relações entre o  $\alpha_{op}$  e  $g$ .

As contribuições para os dois mecanismos (AD e DEF) mostraram as mesmas tendências como no caso dos compostos estudados de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , com o mecanismo AD majoritário ( $\%AD \gg \%DEF$ ), **APÊNDICE F**.

## 5. CONCLUSÕES

Foi introduzido o conceito de polarizabilidade de recobrimento da ligação química ( $\alpha_{OP}$ ) dentro das expressões dos mecanismos de acoplamento dinâmico tradicional (AD), possibilitando a proposta de um novo mecanismo de acoplamento dinâmico (NAD). Com o NAD é possível calcular diretamente a contribuição da covalência em sistemas com íons do bloco  $f$ . Além disso, juntamente com o mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF), é possível ter noção da fração covalente nos parâmetros de intensidade teóricos totais ( $\Omega_\lambda$ ). Os valores dos  $\alpha_{OP}$ , bem como as polarizabilidades associados aos orbitais localizados nos grupos ligantes, foram determinados computacionalmente para uma série de complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  com  $\beta$ -dicetonas e ácidos benzenosselenínico como ligantes principais e com água, DPbipy, Fenantrolina, DBSO ou TPPO como ligantes auxiliares. Os resultados são muito animadores, porque as comparações com os valores experimentais de  $\Omega_\lambda$  mostraram pequenos erros ( $< 1-15\%$ ) utilizando apenas a polarizabilidade efetiva  $\alpha'$  do átomo de oxigênio na água ligante como parâmetro ajustável. De fato, para os complexos onde não foram empregados parâmetros ajustáveis (complexos sem água coordenada), os parâmetros de intensidade calculados estão em muito boa concordância com os valores experimentais.

No caso dos compostos com  $\text{Er}^{3+}$ , os valores teóricos apenas do  $\Omega_2$  estão em concordância com os experimentais, mas isso não muda o resultado da análise das contribuições da covalência nos parâmetros de intensidades  $\Omega_\lambda$ . Surgindo, assim como no caso dos sistemas com európio III, as mesmas tendências da influência de covalência nos  $\Omega_{\lambda=4 \text{ e } 6}$ .

Nos caso dos íons actinídeos em solução aquosa, a contribuição do  $\alpha_{OP}$  para os parâmetros de intensidades é notoriamente mais acentuada pelo fato dos actinídeos terem um caráter mais covalente em relação aos  $\text{Ln}^{3+}$ . A tendência da contribuição do  $\alpha_{OP}$  reforça ainda mais as evidências que o conceito de covalência não está atribuída ao parâmetro  $\Omega_2$ , e sim aos parâmetros  $\Omega_4$  e principalmente ao  $\Omega_6$ .

Afirmamos que esta nova abordagem pode ser um passo importante para um método computacional livre de parâmetros ajustáveis e um quadro teórico para interpretar corretamente os parâmetros de intensidade em termos de ligação, mais especificamente, covalência. Além disso, os resultados sugerem que o  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  são melhores sondas para quantificar covalência em complexos com íons do bloco  $f$  do que o parâmetro de intensidade  $\Omega_2$ .

## REFERÊNCIAS

- ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. **Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables**. [s.l.] Dover Publications, 1970.
- ARLIGUIE, T. et al. Lanthanide(III) and Actinide(III) Complexes  $[M(BH_4)_2(THF)_5][BPh_4]$  and  $[M(BH_4)_2(18-crown-6)][BPh_4]$  ( $M = Nd, Ce, U$ ): Synthesis, Crystal Structure, and Density Functio. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 1, p. 221–230, 2009.
- BRITO, H. F. et al. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J. (Ed.). **The chemistry of Metal Enolates**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009. p. 131–177.
- CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; ALBUQUERQUE, R. Q. A covalent fraction model for lanthanide compounds. **Chemical Physics Letters**, v. 415, n. 4–6, p. 238–242, 2005.
- CARNALL, W. T. et al. The absorption spectra and excited state relaxation properties of lanthanide and actinide halide vapor complexes. I.  $ErCl_3(AlCl_3)_x$ . **The Journal of Chemical Physics**, v. 68, n. 9, p. 4304, 1978.
- CARNALL, W. T. et al. Spectroscopic Properties of the f-Elements in Compounds and Solutions. In: **Systematics and the Properties of the Lanthanides**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1983. v. 109p. 389–450.
- CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H. **Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in  $LaF_3$** . [s.l: s.n.].
- DALLARA, J. J.; REID, M. F.; RICHARDSON, F. S. Anisotropic Ligand Polarizability Contributions to Intensity Parameters for the Trigonal  $[Eu(ODA)_3]^{3-}$  and  $Eu(DBM)_3(H_2O)$  Systems. **J. Phys. Chem.**, v. 5735, n. 1983, p. 3587–3594, 1984.
- DE SÁ, G. . et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, jan. 2000.
- DOLG, M. Segmented contracted Douglas-Kroll-Hess adapted basis sets for lanthanides. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 7, n. 10, p. 3131–3142, 2011.

DOLG, M.; STOLL, H.; PREUSS, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 3, p. 1730, 1989.

DOS SANTOS, E. R. et al. On the use of theoretical tools in the study of photophysical properties of the new Eu(fod)<sub>3</sub> complex with diphenbipy. **Chemical Physics Letters**, v. 418, n. 4–6, p. 337–341, 2006.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, J. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods** Gaussian, Inc., , 1996.

FORESMAN, J. B.; HEAD-GORDON, M.; POPLE, J. A. Toward a Systematic Molecular orbital Theory for Excited States. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 135–149, 1992.

FRAGA, S.; KARWOSWIKI, J.; SAXENE, S. **Physical Sciences Data 5 - Handbook of Atomic Data**. [s.l: s.n.].

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09, Revision C.01** Gaussian, Inc., , 2010.

GARMER, D. R.; STEVENS, W. J. Transferability of Molecular Distributed Polarizabilities from a Simple Localized Orbital Based Method. **J. Phys. Chem.**, v. 93, n. 1, p. 8263, 1989.

GAUNT, A. J. et al. Experimental and Theoretical Comparison of Actinide and Lanthanide Bonding in M [ N ( EPR 2 ) 2 ] 3 Complexes ( M ) U , Pu , La , Ce ; E ) S , Se , Te ; **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 1, p. 29–41, 2008.

GORDON, M. S. et al. The Effective Fragment Potential Method: A QM-Based MM Approach to Modeling Environmental Effects in Chemistry. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 2, p. 293–307, 2001.

GORDON, M. S.; SCHMIDT, M. W. **Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later**. [s.l.] Elsevier, 2005.

GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K. **Chapter 167 Spectral intensities of f-f transitions**. [s.l: s.n.]. v. 25

GRUEN, D. M.; DEKOCK, C. W.; MCBETH, R. L. Electronic Spectra of Lanthanide Compounds in the Vapor Phase. In: **Advances in Chemistry**. [s.l: s.n.]. v. 71p. 102–121.

INGRAM, K. I. M. et al. Covalency in the f-element–chalcogen bond. **Journal of Alloys and**

**Compounds**, v. 444–445, p. 369–375, 2007.

INGRAM, K. I. M. et al. Covalency in the f Element-Chalcogen Bond. Computational Studies of  $M[N(EPR_2)_2]_3$  (M ) La, Ce, Pr, Pm, Eu, U, Np, Pu, Am, Cm; E ) O, S, Se, Te; R ) H, iPr, Ph). **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 17, p. 7824–7833, 2008.

JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, v. 8, p. 281–290, 1964.

JØRGENSEN, C. K.; REISFELD, R. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding. **Journal of The Less-Common Metals**, v. 93, n. 1, p. 107–112, 1983.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.

JUDD, B. R. Ionic transitions hypersensitive to environment. **The Journal of Chemical Physics**, v. 70, n. 11, p. 4830, 1979.

JUNIOR, S. A.; SA, G. F. DE; DONEGA, C. D. M. ´ \* , S. Alves Junior, G.F. de Sa ´ C. de Mello Donega ´. v. 250, p. 422–426, 1997.

KALTSOYANNIS, N. Does covalency increase or decrease across the actinide series? Implications for minor actinide partitioning. **Inorg.Chem.**, v. 52, p. 3407–3412, 2012.

KURODA, R.; MASON, S. F.; ROSINI, C. Anisotropic contributions in the ligand polarization model for the f-f transition probabilities of Eu(III) complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 70, n. 1, p. 11–16, 1980.

KURODA, R.; MASON, S. F.; ROSINI, C. Crystal Structure and Single-crystal Spectra of. **J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2**, v. 77, p. 2125–2140, 1981.

LE FÈVRE, R. J. W. MOLECULAR REFRACTIVITY AND POLARIZABILITY. **Advances in Physical Organic Chemistry**, v. 3, p. 1–90, 1965.

LEHTOLA, S.; JÓNSSON, H. Unitary optimization of localized molecular orbitals. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 12, p. 5365–5372, 2013.

MALTA, O. L. Theoretical crystal-field parameters for the  $YOCl:Eu^{3+}$  system. A simple overlap model. **Chemical Physics Letters**, v. 88, n. 3, p. 353–356, 1982a.

MALTA, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. **Chemical Physics Letters**, v. 87, n. 1, p. 27–29, 1982b.

MALTA, O. L. et al. Experimental and theoretical emission quantum yield in the compound Eu(thenoyltrifluoroacetate)<sub>3</sub>.2(dibenzyl sulfoxide). **Chemical Physics Letters**, v. 282, n. 3–4, p. 233–238, 1998.

MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond : a scale of covalency and application to lanthanide compounds. v. 282, p. 21–30, 2002.

MALTA, O. L.; MOURA, R. T.; LONGO, R. L. Electron energy-loss cross sections for the chemical bond overlap plasmon of the hydrogen molecule. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 3, p. 476–480, 2010.

MASON, S. F. The ligand polarization model for the spectra of metal complexes: The dynamic coupling transition probabilities. In: **Structure and Bonding**. [s.l.: s.n.]. p. 43–81.

MASON, S. F.; PEACOCK, R. D.; STEWART, B. Ligand-polarization contributions to the intensity of hypersensitive trivalent lanthanide transitions. **Molecular Physics**, v. 30, n. 6, p. 1829–1841, 1975.

MESKALDJI, S. et al. Density functional theory investigations of the homoleptic tris(dithiolene) complexes [M(dddtt)<sub>3</sub>]-q (q=3, 2; M = Nd<sup>3+</sup> and U<sup>3+/4+</sup>) related to lanthanide(III)/actinide(III) differentiation. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 7, p. 3192–3200, 2010.

MESSIAH, A. **Quantum Mechanics**. [s.l.] Dover Publications, 1962.

MOURA JR., R. T.; MALTA, O. L.; LONGO, R. L. The Chemical Bond Overlap Plasmon as a Tool for Quantifying Covalency in Solid State Materials and Its Applications to Spectroscopy. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences**, v. 111, n. 7–8, p. 1626–1638, 2011.

OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.

PAPATHEODOROU, G. N.; BERG, R. W. Laser-Induced fluorescence of High-Temperature vapor complexes of ErCl<sub>3</sub> with AlCl<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub> and InCl<sub>3</sub>. **Chemical Physics Letters**, v. 75, n.

3, p. 483–487, 1980.

PEACOCK, R. D. The intensities of lanthanide  $f \leftrightarrow f$  transitions. **Structure and Bonding**, v. 22, p. 83–122, 1975.

PIPEK, J.; MEZEY, P. G. A fast intrinsic localization procedure applicable for *ab initio* and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 9, p. 4916–4926, 1989.

SCOTOGNELLA, F. et al. Photophysical analysis of the organic complex  $[\text{Eu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2](\text{NO}_3)_3$ . **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 7, p. 746–750, 2009.

SMENTEK, L. **Theoretical description of the spectroscopic properties of rare earth ions in crystals** *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 1998.

SOUZA, A. P. et al. Photoluminescence study of new lanthanide complexes with benzeneseleninic acids. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 1, p. 181–189, 2010.

TEOTONIO, E. E. S. et al. Influence of the N-[methylpyridyl]acetamide ligands on the photoluminescent properties of Eu(III)-perchlorate complexes. **Polyhedron**, v. 21, n. 18, p. 1837–1844, 2002.

TEOTONIO, E. E. S. et al. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -complexes with 2-acetyl-1, 3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu – ACIND complex. **Polyhedron**, v. 25, p. 3488–3494, 2006.

TEOTONIO, E. E. S. et al. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 2, p. 190–198, 2008.

WEN, J. et al. A Theoretical Study on the Structural and Energy Spectral Properties of  $\text{Ce}^{3+}$  Ions Doped in Various Fluoride Compounds. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 20513, 2012.

WEN, J. et al. Ab-initio calculations of Judd-Ofelt intensity parameters for transitions between crystal-field levels. **Journal of Luminescence**, v. 152, p. 54–57, 2014.

WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1965.

## APÊNDICE A

Os símbolos  $3j$  e  $6j$  são representados por  $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{pmatrix}$  e  $\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{matrix} \right\}$ , respectivamente.

Cada elemento deve ser inteiro ou semi-inteiro, cuja tríades  $(j_1, j_2, j_3)$ ,  $(j_1, J_2, J_3)$ ,  $(J_1, j_2, J_3)$  e  $(J_1, J_2, j_3)$  devem satisfazer as seguintes condições para a não nulidade:

- 1) Cada tríade deve satisfazer a desigualdade triangular: O valor da soma de dois momentos angulares quaisquer na tríade deve ser maior ou igual que o momento angular remanescente.
- 2) A soma dos elementos de cada tríade é um número inteiro. Portanto, os membros de cada tríade são todos os números inteiros ou conter dois semi-inteiros e um número inteiro.

Portanto, como exemplo, no caso dos símbolos  $6j$  que aparecem na Eq. (6):

$$\left\{ \begin{matrix} f & t & g \\ 1 & f & \lambda \end{matrix} \right\} \quad (A1)$$

$$\left\{ \begin{matrix} f & t & d \\ 1 & f & \lambda \end{matrix} \right\} \quad (A2)$$

Temos que o conjunto de tríades  $\{(f, t, g), (f, f, \lambda), (1, t, \lambda), (1, f, g)\}$  da Eq. (A1) e o conjunto de tríades  $\{(f, t, d), (f, f, \lambda), (1, t, \lambda), (1, f, d)\}$  da Eq. (A2) devem satisfazer as condições acima para a não nulidade. Substituindo os valores dos números quânticos angulares ( $d = 2$ ;  $f = 3$ ;  $g = 4$ ) e sabendo que  $t$  é ímpar (1, 3, 5 e 7), temos que:

$$f + t \geq g \rightarrow 3 + t \geq 4 \rightarrow t \geq 1 \quad (A3)$$

$$t + d \geq f \rightarrow t + 2 \geq 3 \rightarrow t \geq 1 \quad (A4)$$

$$f + f \geq \lambda \rightarrow 3 + 3 \geq \lambda \rightarrow 6 \geq \lambda \quad (A5)$$

$$1 + t \geq \lambda \rightarrow 1 + 1 \geq \lambda \rightarrow 2 \geq \lambda \quad (A6)$$

$$1 + t \geq \lambda \rightarrow 1 + 3 \geq \lambda \rightarrow 4 \geq \lambda \quad (A7)$$

$$1 + t \geq \lambda \rightarrow 1 + 5 \geq \lambda \rightarrow 6 \geq \lambda \quad (\text{A8})$$

$$1 + t \geq \lambda \rightarrow 1 + 7 \geq \lambda \rightarrow 8 \geq \lambda \quad (\text{A9})$$

$$1 + f \geq g \rightarrow 1 + 3 \geq g \rightarrow 4 = g \quad (\text{A10})$$

$$1 + f \geq d \rightarrow 1 + 3 \geq d \rightarrow 4 \geq d = 2 \quad (\text{A11})$$

É importante notar que a condição da Eq. (A5) não permite que os valores de  $\lambda$  tenham limite superior a  $\lambda = 6$ , uma imposição que anula a Eq. (A9). Também dá pra construir a Eq. (A5) como  $f + \lambda \geq f \rightarrow \lambda \geq 0$ , o que define o limite inferior.

Outro fato importante das Eqs. (A6), (A7) e (A8) é a soma sempre de 1 com  $t$ , o que resulta em número par e exclui a possibilidade de  $\lambda = 0$ . Junto com a imposição de limite superior e inferior, os valores de  $\lambda$  só podem ser pares, não nulo e estejam no intervalo de 2 a 6, ou seja,  $\lambda = 2, 4$  e  $6$ .

## APÊNDICE B

Os valores de  $\langle r^8 \rangle$  foram obtidos a partir dos valores de  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$  e  $\langle r^6 \rangle$  usando uma extrapolação do tipo:

$$\langle r^k \rangle = e^{(a+bk+ck^2)} \quad (\text{B1})$$

onde  $k$  (2, 4, 6 e 8) é o posto do valor esperado da integral radial,  $a$ ,  $b$  e  $c$  são parâmetros obtidos (Tabela B1) com ajustes nos valores de  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$  e  $\langle r^6 \rangle$  obtidos na literatura.

Para os íons que não possuem dados dos valores esperados das integrais radiais na literatura, foi feita uma outra extrapolação a partir dos valores de  $\langle r^k \rangle$  do restante da série. Por exemplo, os íons Amerício III ( ${}_{95}\text{Am}^{3+}$ ) e Cúrio III ( ${}_{96}\text{Cm}^{3+}$ ) não têm nenhum valor de  $\langle r^k \rangle$  na literatura, porém, há dados dos íons vizinhos com menores números atômicos ( ${}_{92}\text{U}$ ,  ${}_{93}\text{Np}$  e  ${}_{94}\text{Pu}$ ) e maiores números atômicos ( ${}_{97}\text{Bk}$ ,  ${}_{98}\text{Cf}$  e  ${}_{99}\text{Es}$ ), possibilitando assim, uma estimativa dessas integrais radiais por meio da Eq. (B2) ao longo da série, em função do número atômico  $Z$ .

$$\langle r^k \rangle(Z) = e^{(d+e.Z+f.Z^2)} \quad (\text{B2})$$

Os parâmetros  $d$ ,  $e$  e  $f$  têm características de ajustes similares aos  $a$ ,  $b$  e  $c$  da Eq. (B1), a diferença entre essas duas equações é que na Eq. (B2) é obtido um

a extrapolação horizontal, ou seja, há estimativas dos valores de  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$  e  $\langle r^6 \rangle$  individualmente ao longo da série. Enquanto que na Eq. (B1) é feita uma extrapolação vertical, ao longo dos valores de  $k$  em um mesmo  $Z$ , fornecendo estimativas dos valores de  $\langle r^8 \rangle$  em função dos outros valores de  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$  e  $\langle r^6 \rangle$ .

As extrapolações forneceram valores de ajustes ótimos ( $R^2 \sim 0,99$ ), os  $\langle r^k \rangle$  para a série dos  $\text{Ln}^{3+}$  e  $\text{An}^{3+}$  encontram-se na Tabela B2. Também fica evidente o efeito de contração dos elementos do bloco  $f$  ao longo da série, como mostra a Fig. B1.

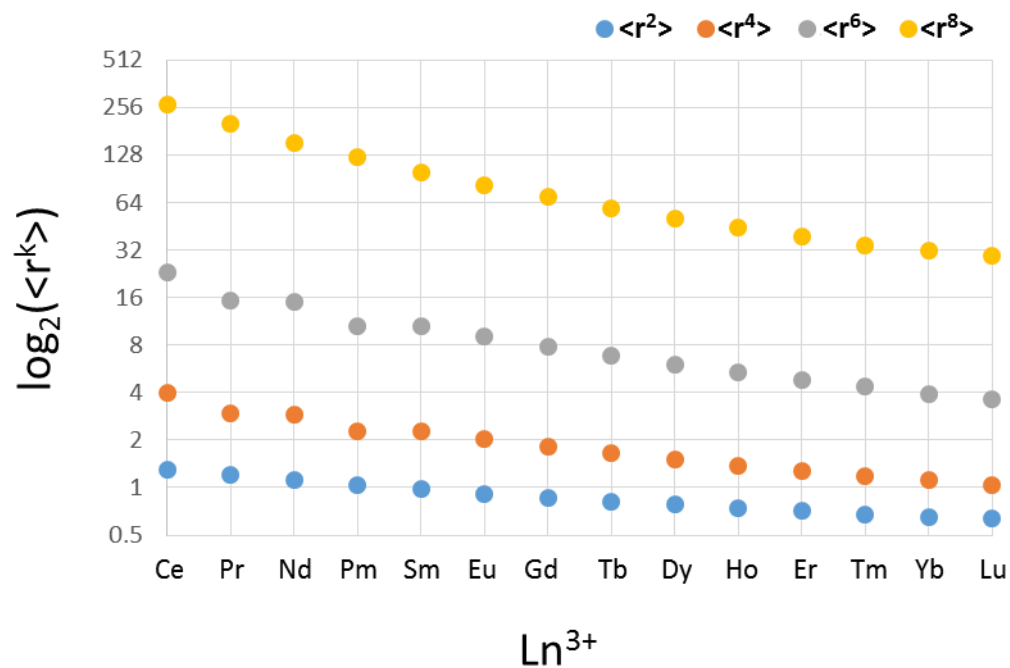
**Tabela B1.** Valores de  $a$ ,  $b$  e  $c$  utilizados para o cálculo dos  $\langle r^k \rangle$ .

| $\text{Ln}^{3+}$ | $Z$ | $a$      | $b$      | $c$     |
|------------------|-----|----------|----------|---------|
| Ce               | 58  | -0,17684 | 0,05627  | 0,08295 |
| Nd               | 60  | -0,17225 | -0,03118 | 0,08521 |
| Sm               | 62  | -0,16976 | -0,10382 | 0,08742 |
| Eu               | 63  | -0,16771 | -0,13734 | 0,08866 |
| Gd               | 64  | -0,16788 | -0,16764 | 0,08973 |
| Tb               | 65  | -0,16932 | -0,19562 | 0,09072 |
| Dy               | 66  | -0,16832 | -0,22387 | 0,09193 |
| Ho               | 67  | -0,16796 | -0,25052 | 0,09311 |
| Er               | 68  | -0,16961 | -0,27475 | 0,09412 |
| Tm               | 69  | -0,17029 | -0,29873 | 0,09525 |
| Yb               | 70  | -0,27715 | -0,25171 | 0,08761 |
| $\text{An}^{3+}$ | $Z$ | $a$      | $b$      | $c$     |
| U                | 92  | -0,09126 | 0,31135  | 0,07296 |
| Np               | 93  | -0,09764 | 0,26740  | 0,07236 |
| Pu               | 94  | -0,08850 | 0,21896  | 0,07289 |
| Bk               | 97  | -0,06900 | 0,09833  | 0,07425 |
| Cf               | 98  | -0,07590 | 0,06750  | 0,07440 |
| Es               | 99  | -0,06799 | 0,03385  | 0,07493 |

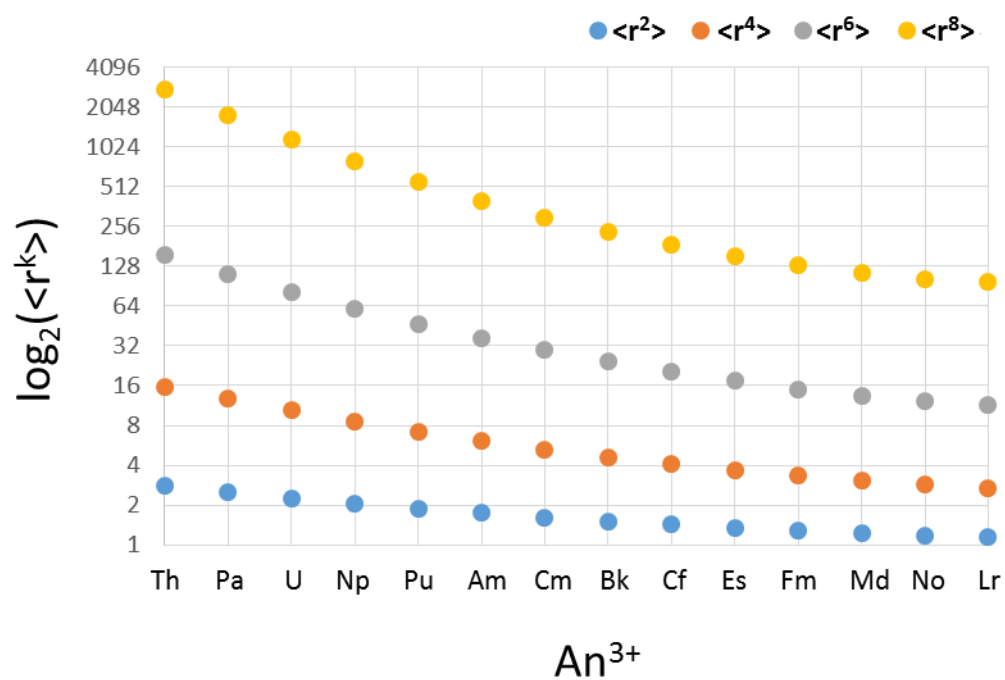
**Tabela B2.** Valores esperados das integrais radiais  $\langle r^k \rangle$  em unidades de  $a_0^k$  ( $0,529 \text{ \AA}$ ) $^k$ .

| $\text{Ln}^{3+}$ | $Z$ | $\langle r^2 \rangle$ | $\langle r^4 \rangle$ | $\langle r^6 \rangle$ | $\langle r^8 \rangle$ |
|------------------|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ce               | 58  | 1,31                  | 3,96                  | 23,27                 | 265,63                |
| Pr               | 59  | 1,21                  | 2,94                  | 15,29                 | 201,92                |
| Nd               | 60  | 1,11                  | 2,90                  | 15,00                 | 153,20                |
| Pm               | 61  | 1,04                  | 2,27                  | 10,60                 | 123,91                |
| Sm               | 62  | 0,97                  | 2,26                  | 10,53                 | 98,94                 |
| Eu               | 63  | 0,92                  | 2,02                  | 9,03                  | 82,09                 |
| Gd               | 64  | 0,87                  | 1,82                  | 7,82                  | 68,97                 |
| Tb               | 65  | 0,82                  | 1,65                  | 6,84                  | 58,66                 |
| Dy               | 66  | 0,78                  | 1,50                  | 6,04                  | 50,61                 |
| Ho               | 67  | 0,74                  | 1,38                  | 5,37                  | 44,12                 |
| Er               | 68  | 0,71                  | 1,27                  | 4,81                  | 38,71                 |
| Tm               | 69  | 0,68                  | 1,17                  | 4,33                  | 34,32                 |
| Yb               | 70  | 0,65                  | 1,12                  | 3,92                  | 31,56                 |
| Lu               | 71  | 0,64                  | 1,03                  | 3,66                  | 29,49                 |
| $\text{An}^{3+}$ | $Z$ | $\langle r^2 \rangle$ | $\langle r^4 \rangle$ | $\langle r^6 \rangle$ | $\langle r^8 \rangle$ |
| Th               | 90  | 2,78                  | 15,78                 | 155,25                | 2797,69               |
| Pa               | 91  | 2,50                  | 12,73                 | 111,54                | 1779,25               |
| U                | 92  | 2,26                  | 10,40                 | 81,90                 | 1168,68               |
| Np               | 93  | 2,06                  | 8,61                  | 61,46                 | 792,82                |
| Pu               | 94  | 1,89                  | 7,23                  | 47,13                 | 555,48                |
| Am               | 95  | 1,74                  | 6,14                  | 36,93                 | 401,96                |
| Cm               | 96  | 1,62                  | 5,29                  | 29,58                 | 300,41                |
| Bk               | 97  | 1,51                  | 4,62                  | 24,21                 | 231,88                |
| Cf               | 98  | 1,42                  | 4,08                  | 20,25                 | 184,86                |
| Es               | 99  | 1,34                  | 3,66                  | 17,31                 | 152,21                |
| Fm               | 100 | 1,28                  | 3,32                  | 15,12                 | 129,43                |
| Md               | 101 | 1,22                  | 3,06                  | 13,50                 | 113,68                |
| No               | 102 | 1,18                  | 2,85                  | 12,32                 | 103,11                |
| Lr               | 103 | 1,14                  | 2,69                  | 11,48                 | 96,60                 |

a)



b)



**Figura B1.** Gráficos de  $\log_2 \langle r^k \rangle$  em função do número atômico Z. a) série dos  $\text{Ln}^{3+}$  e b) série dos  $\text{An}^{3+}$ .

## APÊNDICE C

A partir da Eq. (7) na parte da **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA** é possível obter uma relação dos  $\delta_t$  com as integrais radiais  $f$ - $f$ .

$$\delta_t = \frac{1}{\langle 4f | r^{t+1} | 4f \rangle} \sum_{n'=3,4} \langle 4f | r | n'd \rangle \langle n'd | r^t | 4f \rangle \quad (7)$$

Usando a relação de fechamento:

$$1 = \sum_{n'} |n'd\rangle \langle n'd| \quad (C1)$$

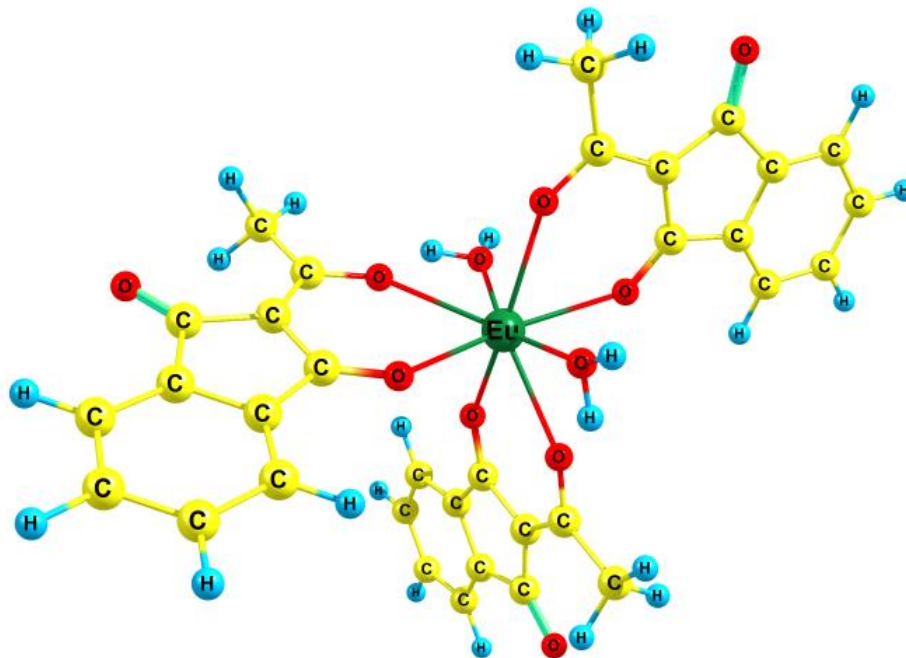
Esta relação só é verdadeira para um conjunto de base  $|n'd\rangle$  ortonormal completo. Supondo que o conjunto de base  $|n'd\rangle$  seja completo na Eq. (7):

$$\delta_t = \frac{1}{\langle 4f | r^{t+1} | 4f \rangle} \sum_{n'} \langle 4f | r | \overbrace{n'd\rangle \langle n'd}^1 | r^t | 4f \rangle = \frac{\langle 4f | r \cdot r^t | 4f \rangle}{\langle 4f | r^{t+1} | 4f \rangle} = \frac{\langle r^{t+1} \rangle}{\langle r^{t+1} \rangle} = 1 \quad (C2)$$

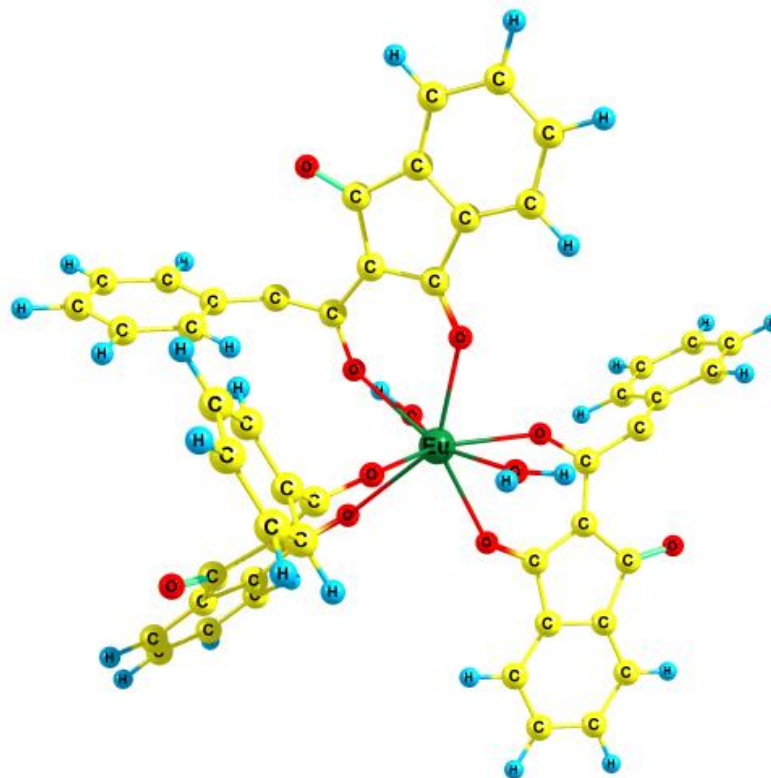
A parte ímpar do campo ligante, intensidades  $f$ - $f$ , tem  $t$  ímpares (1, 3, 5 e 7). Logo, a Eq. (C2) é uma relação entre os valores esperados das integrais radiais  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$ ,  $\langle r^6 \rangle$  e  $\langle r^8 \rangle$ . Porém, deve-se ter muito cuidado com esta análise, no caso das intensidades  $f$ - $f$ , a base  $|n'd\rangle$  não é completa ( $n' = 3$  e  $4$ ). Portanto, é de se esperar que a relação  $\sum_{n'=3,4} |n'd\rangle \langle n'd|$  assumam valores menores que a unidade.

## APÊNDICE D

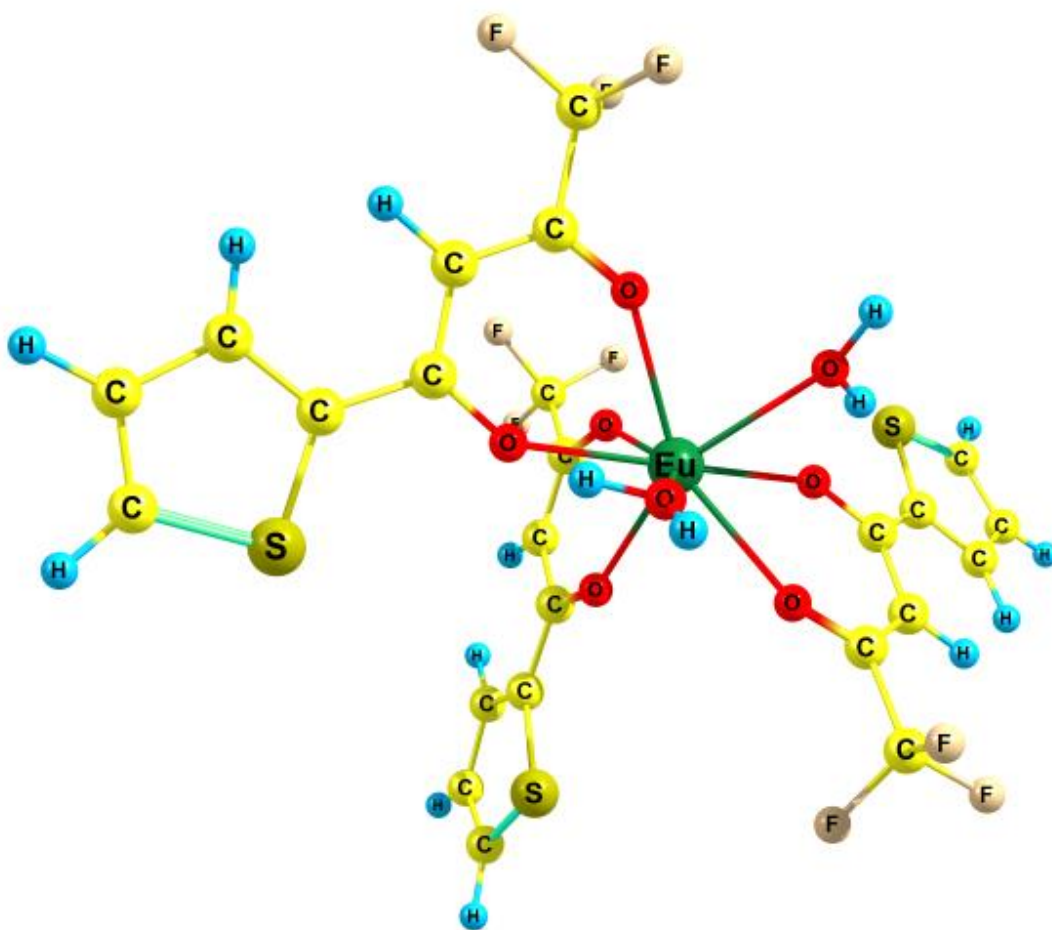
Ilustrações das estruturas otimizadas dos complexos



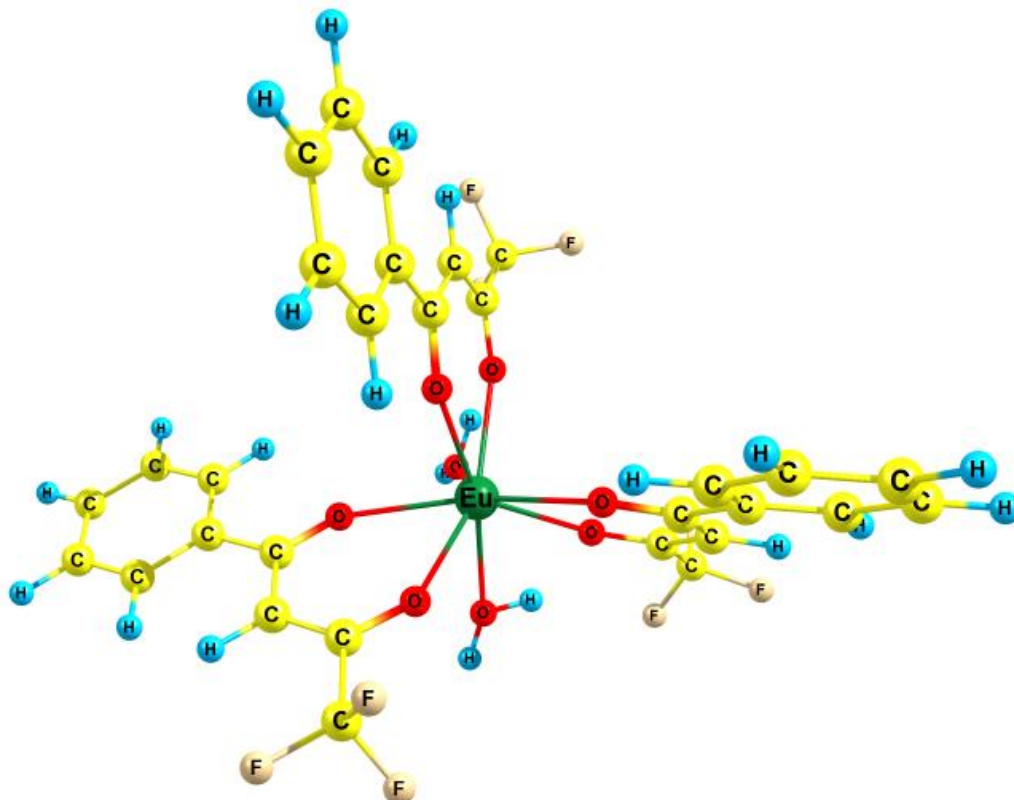
**Figura D1.**  $[\text{Eu}(\text{AIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  – AIND: 2-acetil-1,3-indandiona.



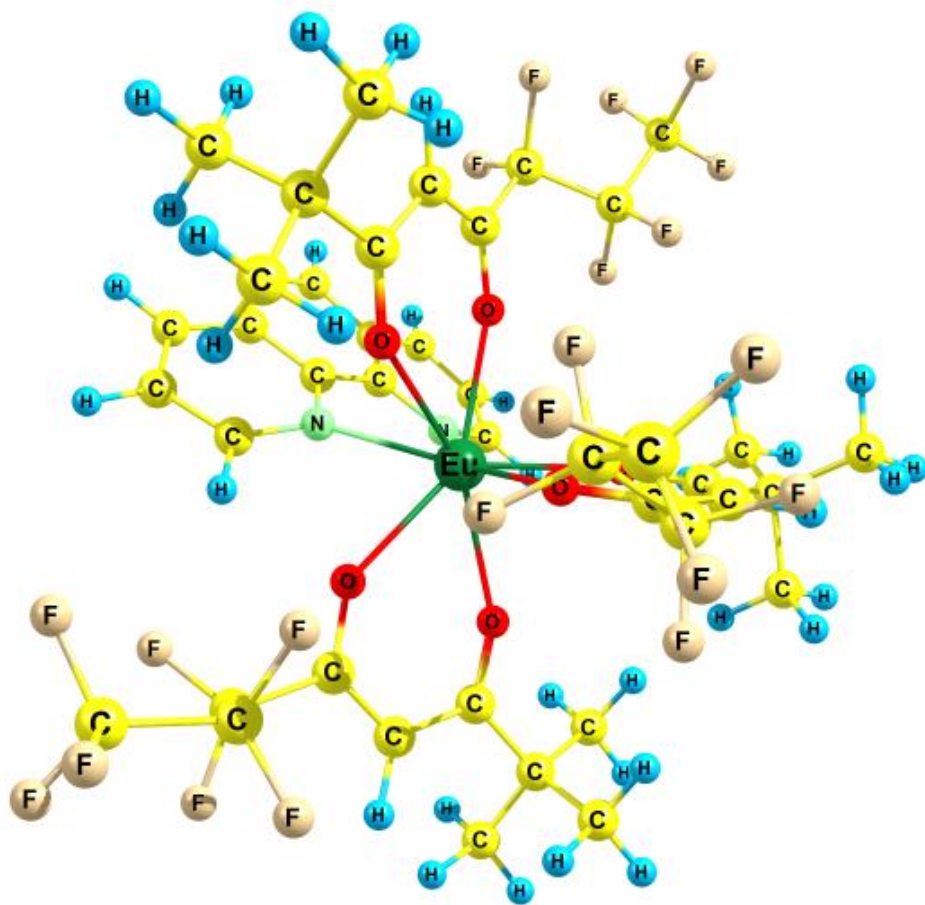
**Figura D2.**  $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  – BIND: 2-benzoi-1,3-indandiona.



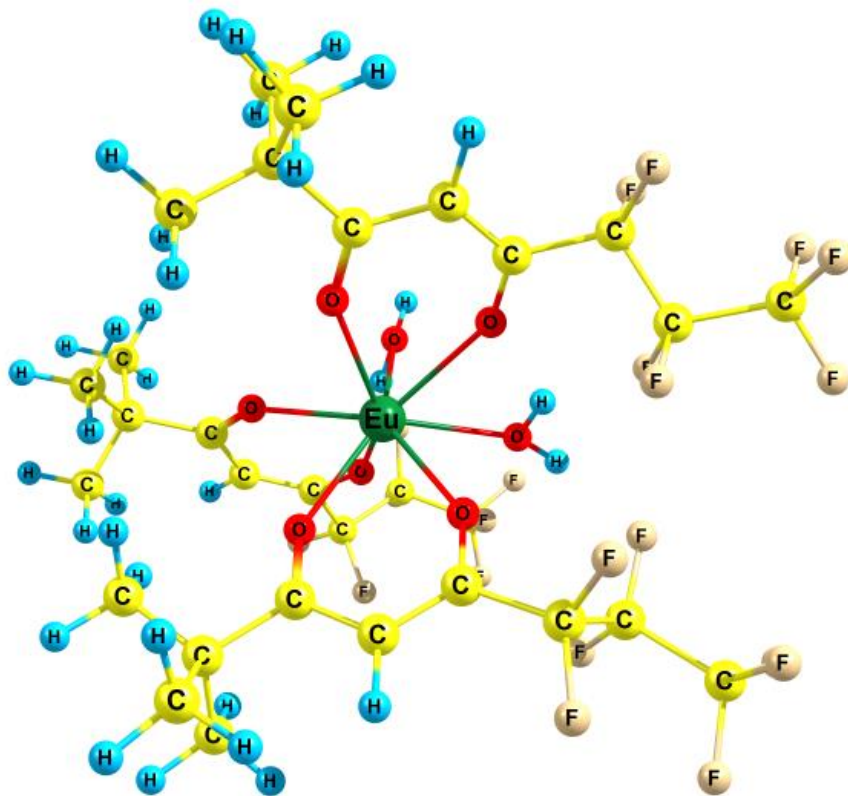
**Figura D3.** [Eu(TTA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] – TTA: 3-tenoiltrifluoroacetato.



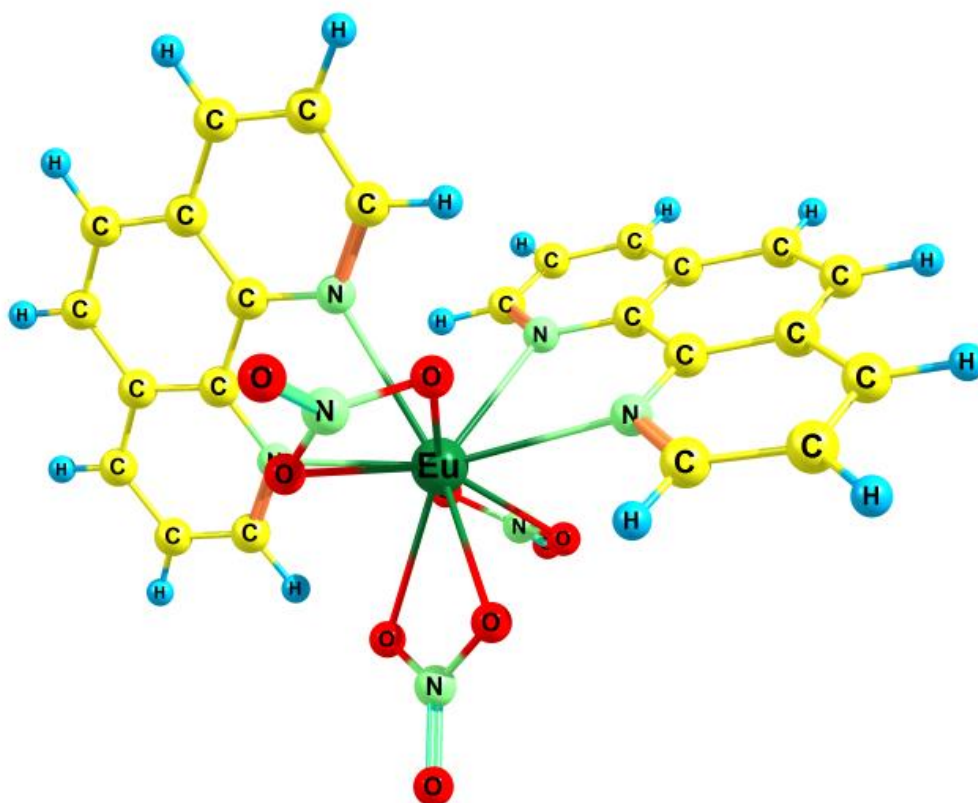
**Figura D4.** [Eu(BTFA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] – BTFA: 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona.



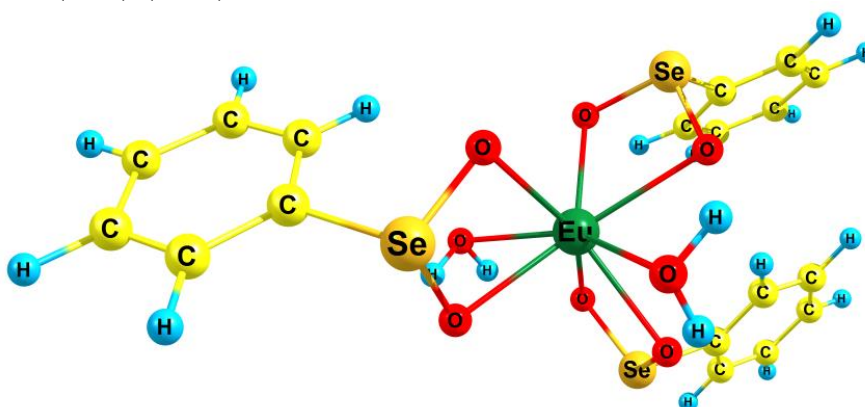
**Figura D5.** [Eu(FOD)<sub>3</sub>(DPbpy)]– DPbpy: 4,40-difenil-2,20-dipiridil.



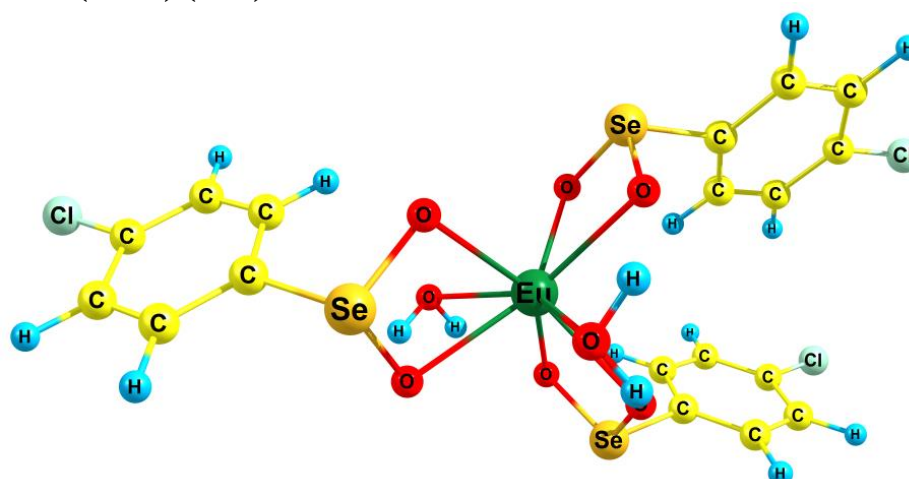
**Figura D6.** [Eu(FOD)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]– FOD: 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octadionato.



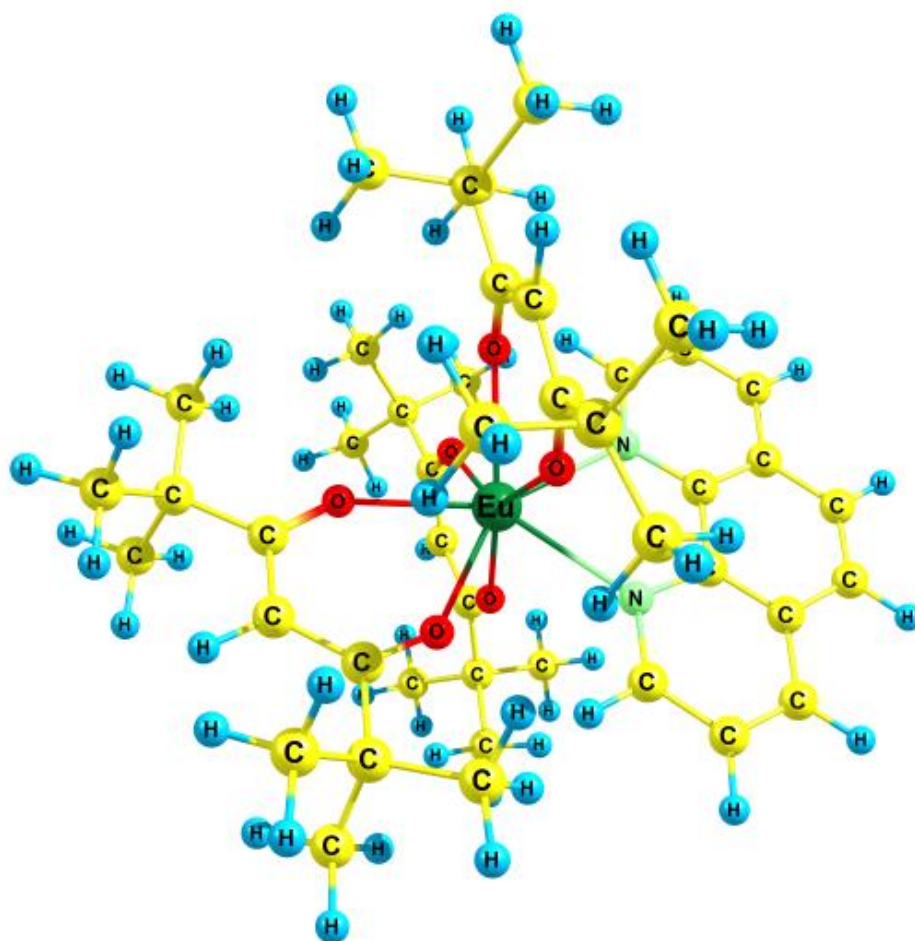
**Figura D7.**  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2]$  – Phen: ortofenantrolina.



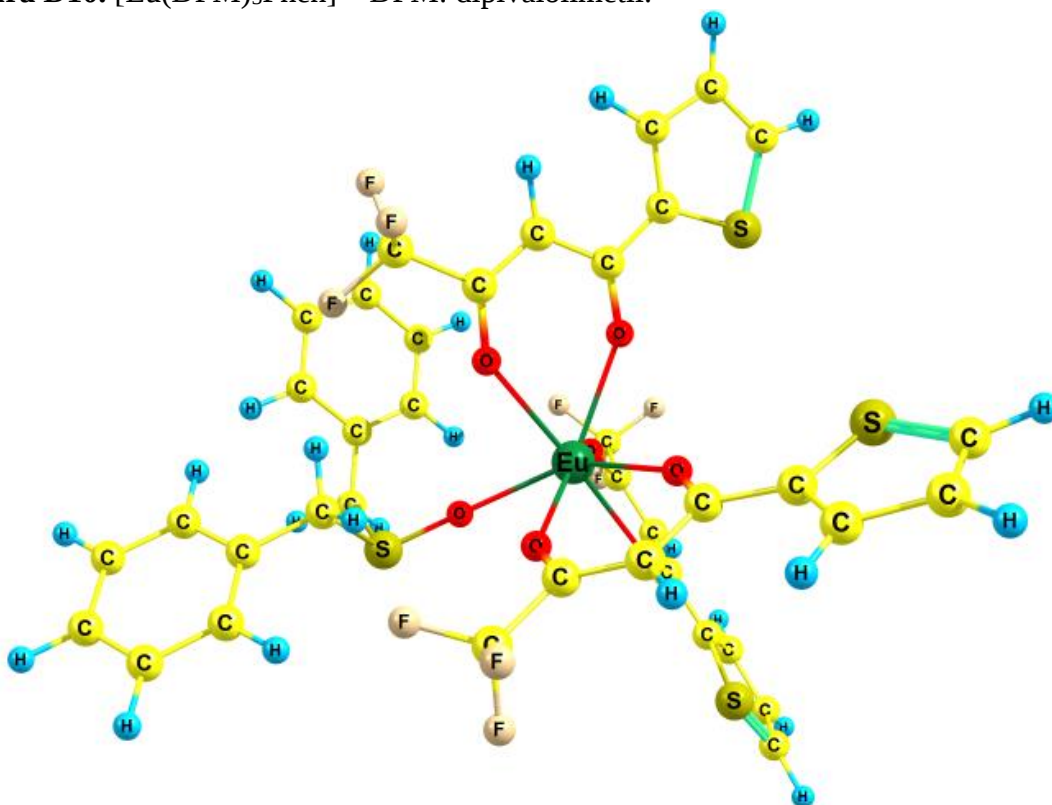
**Figura D8.**  $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – ABSe: ácido benzenoselenínico.



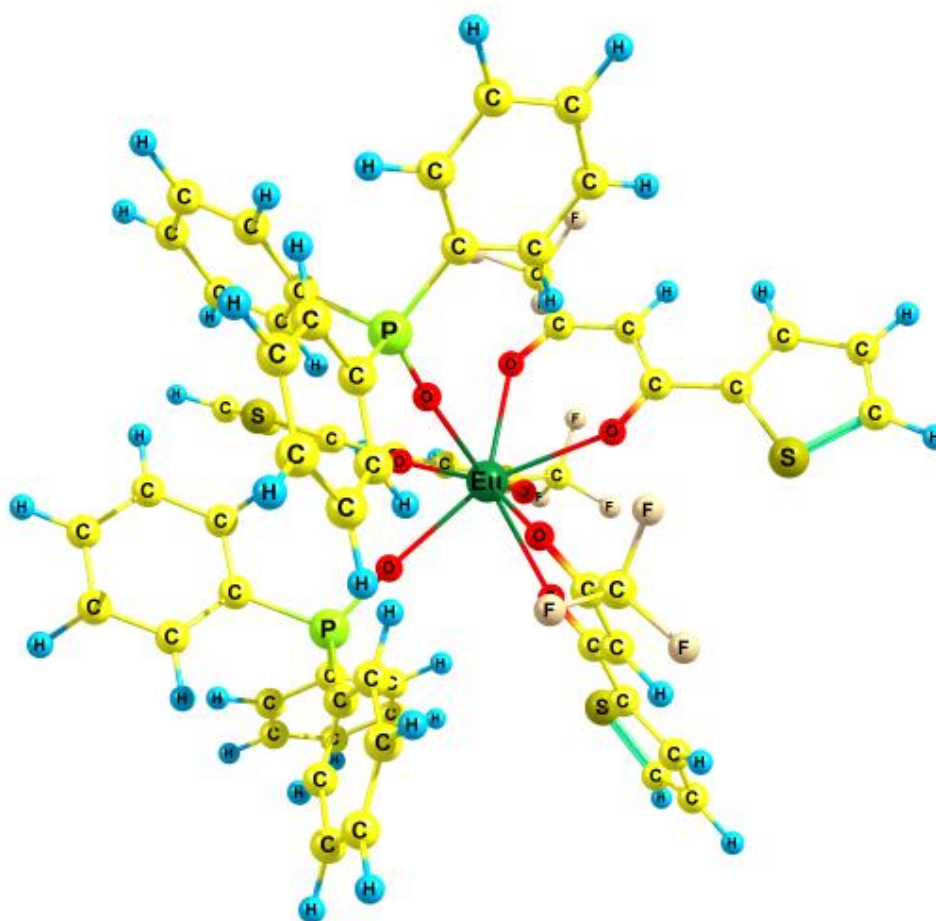
**Figura D9.**  $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – ABSeCl: ácido 4-cloro-benzenoselenínico.



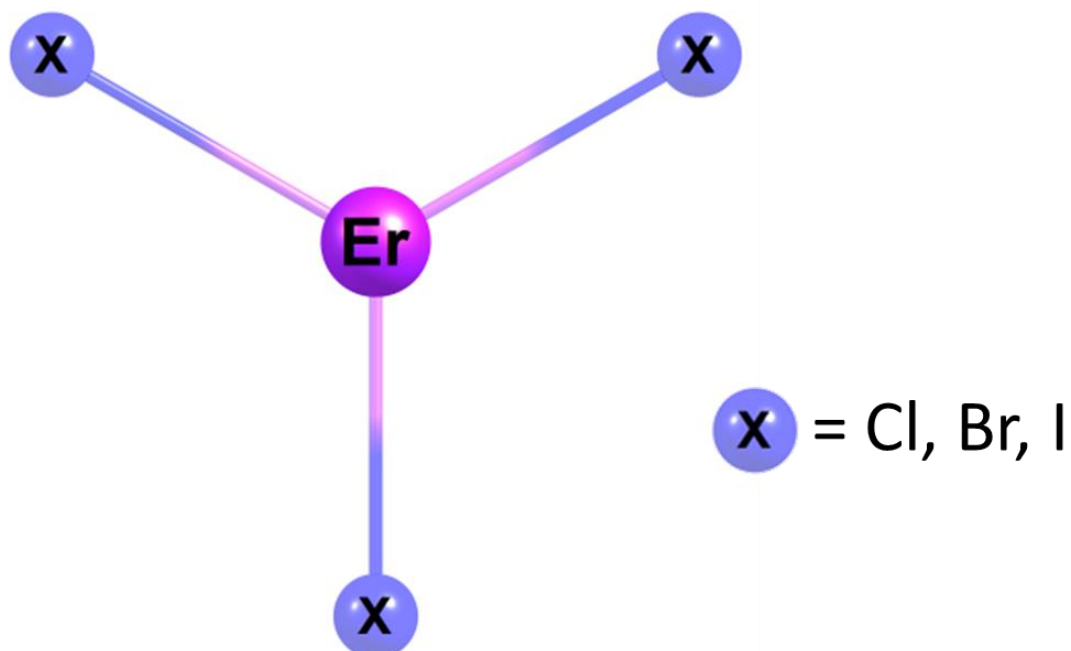
**Figura D10.** [Eu(DPM)<sub>3</sub>Phen] – DPM: dipivaloilmetil.



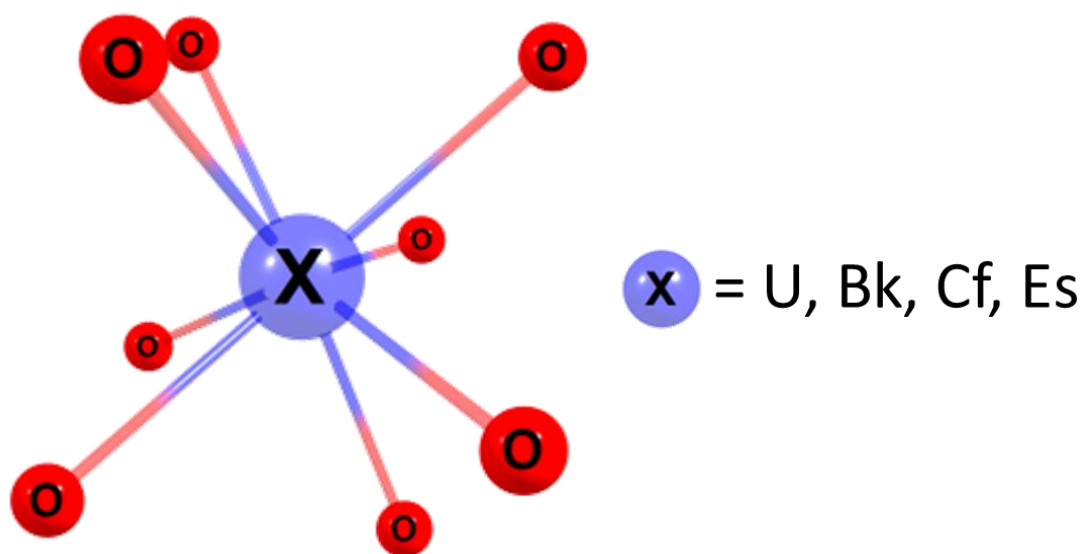
**Figura D11.** [Eu(TTA)<sub>3</sub>DBSO] – DBSO: dibenzilsulfóxido.



**Figura D12.**  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$  – TPPO: trifenilfosfinóxido.



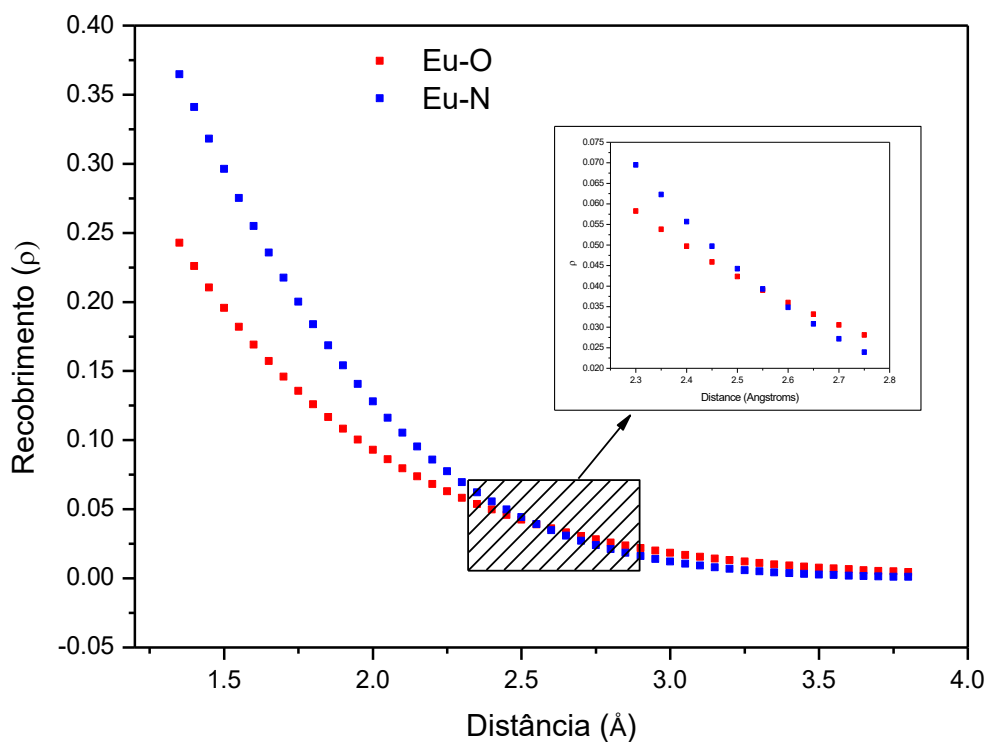
**Figura D13.** Halogenetos de  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{ErCl}_3$ ,  $\text{ErBr}_3$ ,  $\text{ErI}_3$ .



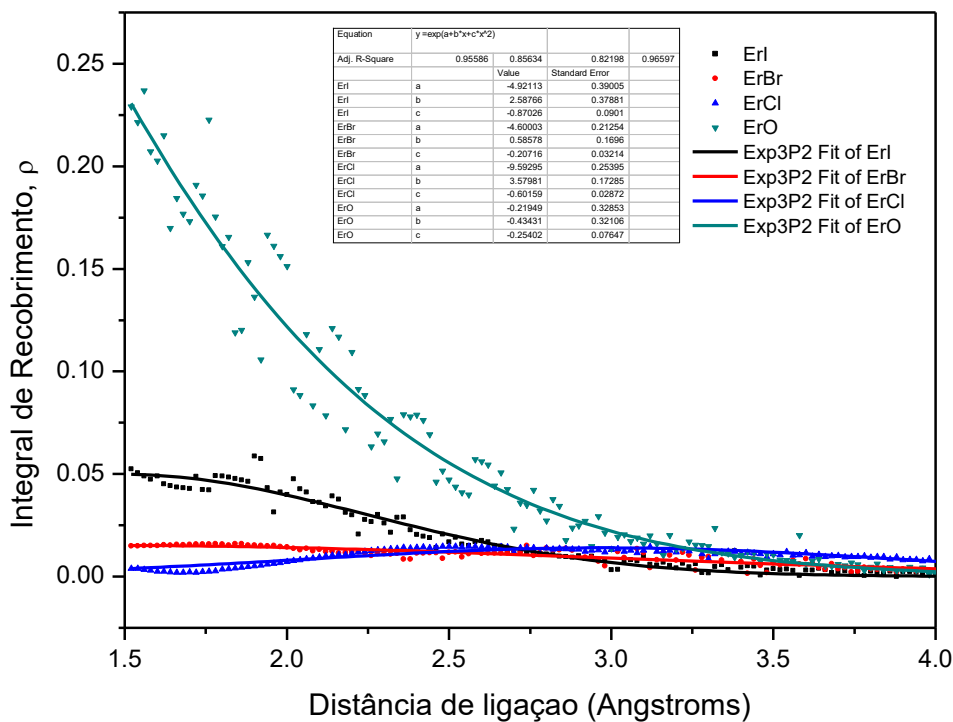
**Figura E14.**  $\text{An}^{3+}$  em solução aquosa, os átomos de hidrogênio das águas foram omitidos.

## APÊNDICE E

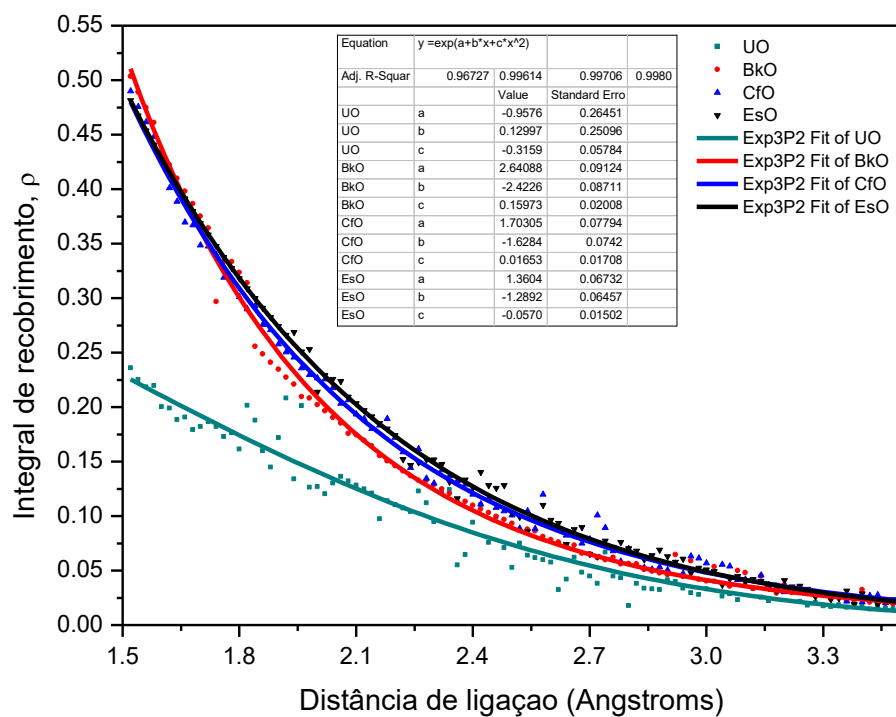
Integrais de recobrimento  $\rho$  calculados para diatômicas TR-X (TR =  $\text{Ln}^{3+}$  ou  $\text{An}^{3+}$ , X =  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ).



**Figura E1.** Integrais de recobrimento  $\rho$  para diatômicas Eu-X (X = O e N).



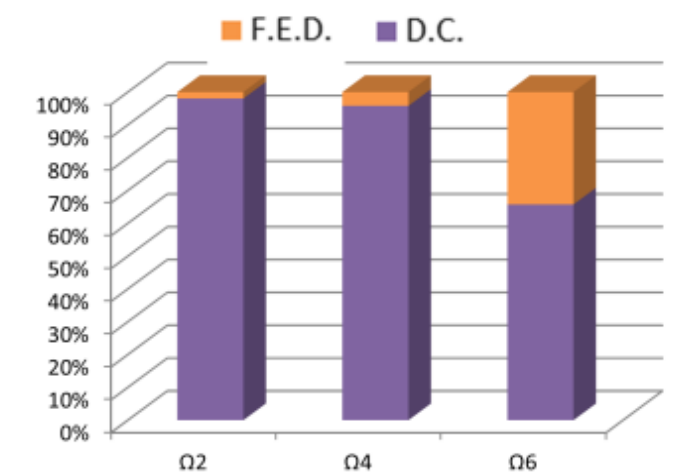
**Figura E2.** Integrais de recobrimento  $\rho$  para diatômicas Er-X (X = O, Cl, Br e I).



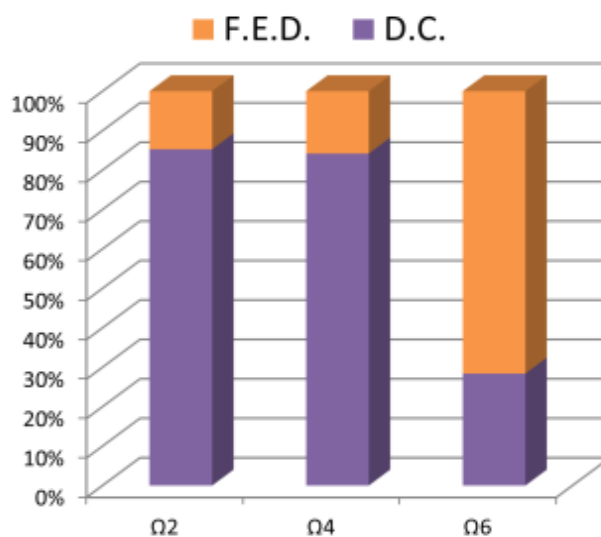
**Figura E3.** Integrais de recobrimento  $\rho$  para diatômicas An-O (An = U, Bk, Cf e Es).

## APÊNDICE F

Lanthanides:



Actinides:



**Figura F1.** Média da contribuição dos mecanismos de dipolo elétrico forçado (FED) e acoplamento dinâmico (DC) para os parâmetros de intensidades  $\Omega_\lambda$ .

## ANEXO A – HARMÔNICOS ESFÉRICOS

Lista dos harmônicos esféricos  $Y_p^t(\theta, \phi)$  de posto  $t$  (até  $t = 7$ ) e índice  $p$  ( $-t, -t + 1, \dots, t - 1, t$ ):

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad (D1)$$

$$Y_{-1}^1(\theta, \phi) = \frac{1}{2} e^{-i\phi} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin[\theta] \quad (D2)$$

$$Y_0^1(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos[\theta] \quad (D3)$$

$$Y_1^1(\theta, \phi) = \frac{1}{2} e^{i\phi} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin[\theta] \quad (D4)$$

$$Y_{-2}^2(\theta, \phi) = \frac{1}{4} e^{-2i\phi} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2[\theta] \quad (D5)$$

$$Y_{-1}^2(\theta, \phi) = \frac{1}{2} e^{-i\phi} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos[\theta] \sin[\theta] \quad (D6)$$

$$Y_0^2(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (-1 + 3\cos^2[\theta]) \quad (D7)$$

$$Y_1^2(\theta, \phi) = -\frac{1}{2} e^{i\phi} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos[\theta] \sin[\theta] \quad (D8)$$

$$Y_2^2(\theta, \phi) = \frac{1}{4} e^{2i\phi} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \text{sen}^2[\theta] \quad (\text{D9})$$

$$Y_{-3}^3(\theta, \phi) = \frac{1}{8} e^{-3i\phi} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \text{sen}^3[\theta] \quad (\text{D10})$$

$$Y_{-2}^3(\theta, \phi) = \frac{1}{4} e^{-2i\phi} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cos[\theta] \text{sen}^2[\theta] \quad (\text{D11})$$

$$Y_{-1}^3(\theta, \phi) = \frac{1}{8} e^{-i\phi} \sqrt{\frac{21}{\pi}} (-1 + 5\cos^2[\theta]) \text{sen}[\theta] \quad (\text{D12})$$

$$Y_0^3(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (-3\cos[\theta] + 5\cos^3[\theta]) \quad (\text{D13})$$

$$Y_1^3(\theta, \phi) = -\frac{1}{8} e^{i\phi} \sqrt{\frac{21}{\pi}} (-1 + 5\cos^2[\theta]) \text{sen}[\theta] \quad (\text{D14})$$

$$Y_2^3(\theta, \phi) = \frac{1}{4} e^{2i\phi} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cos[\theta] \text{sen}^2[\theta] \quad (\text{D15})$$

$$Y_3^3(\theta, \phi) = -\frac{1}{8} e^{3i\phi} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \text{sen}^3[\theta] \quad (\text{D16})$$

$$Y_{-4}^4(\theta, \phi) = \frac{3}{16} e^{-4i\phi} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \text{sen}^4[\theta] \quad (\text{D17})$$

$$Y_{-3}^4(\theta, \phi) = \frac{3}{8} e^{-3i\phi} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cos[\theta] \text{sen}^3[\theta] \quad (\text{D18})$$

$$Y_{-2}^4(\theta, \phi) = \frac{3}{8} e^{-2i\phi} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} (-1 + 7\cos^2[\theta]) \sin^2[\theta] \quad (D19)$$

$$Y_{-1}^4(\theta, \phi) = \frac{3}{8} e^{-i\phi} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cos[\theta] (-3 + 7\cos^2[\theta]) \sin[\theta] \quad (D20)$$

$$Y_0^4(\theta, \phi) = \frac{3(3 - 30\cos^2[\theta] + 35\cos^4[\theta])}{16\sqrt{\pi}} \quad (D21)$$

$$Y_1^4(\theta, \phi) = -\frac{3}{8} e^{i\phi} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cos[\theta] (-3 + 7\cos^2[\theta]) \sin[\theta] \quad (D22)$$

$$Y_2^4(\theta, \phi) = \frac{3}{8} e^{2i\phi} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} (-1 + 7\cos^2[\theta]) \sin^2[\theta] \quad (D23)$$

$$Y_3^4(\theta, \phi) = -\frac{3}{8} e^{3i\phi} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cos[\theta] \sin^3[\theta] \quad (D24)$$

$$Y_4^4(\theta, \phi) = \frac{3}{16} e^{4i\phi} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \sin^4[\theta] \quad (D25)$$

$$Y_{-5}^5(\theta, \phi) = \frac{3}{32} e^{-5i\phi} \sqrt{\frac{77}{\pi}} \sin^5[\theta] \quad (D26)$$

$$Y_{-4}^5(\theta, \phi) = \frac{3}{16} e^{-4i\phi} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \cos[\theta] \sin^4[\theta] \quad (D27)$$

$$Y_{-3}^5(\theta, \phi) = \frac{1}{32} e^{-3i\phi} \sqrt{\frac{385}{\pi}} (-1 + 9\cos^2[\theta]) \sin^3[\theta] \quad (D28)$$

$$Y_{-2}^5(\theta, \phi) = \frac{1}{8} e^{-2i\phi} \sqrt{\frac{1155}{2\pi}} \cos[\theta] (-1 + 3 \cos^2[\theta]) \sin^2[\theta] \quad (\text{D29})$$

$$Y_{-1}^5(\theta, \phi) = \frac{1}{16} e^{-i\phi} \sqrt{\frac{165}{2\pi}} (-1 - 14 \cos^2[\theta] + 21 \cos^4[\theta]) \sin[\theta] \quad (\text{D30})$$

$$Y_0^5(\theta, \phi) = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{11}{\pi}} (15 \cos[\theta] - 70 \cos^3[\theta] + 63 \cos^5[\theta]) \quad (\text{D31})$$

$$Y_1^5(\theta, \phi) = -\frac{1}{16} e^{i\phi} \sqrt{\frac{165}{2\pi}} (-1 - 14 \cos^2[\theta] + 21 \cos^4[\theta]) \sin[\theta] \quad (\text{D32})$$

$$Y_2^5(\theta, \phi) = \frac{1}{8} e^{2i\phi} \sqrt{\frac{1155}{2\pi}} \cos[\theta] (-1 + 3 \cos^2[\theta]) \sin^2[\theta] \quad (\text{D33})$$

$$Y_3^5(\theta, \phi) = -\frac{1}{32} e^{3i\phi} \sqrt{\frac{385}{\pi}} (-1 + 9 \cos^2[\theta]) \sin^3[\theta] \quad (\text{D34})$$

$$Y_4^5(\theta, \phi) = \frac{3}{16} e^{4i\phi} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \cos[\theta] \sin^4[\theta] \quad (\text{D35})$$

$$Y_5^5(\theta, \phi) = -\frac{3}{32} e^{5i\phi} \sqrt{\frac{77}{\pi}} \sin^5[\theta] \quad (\text{D36})$$

$$Y_{-6}^6(\theta, \phi) = \frac{1}{64} e^{-6i\phi} \sqrt{\frac{3003}{\pi}} \sin^6[\theta] \quad (\text{D37})$$

$$Y_{-5}^6(\theta, \phi) = \frac{3}{32} e^{-5i\phi} \sqrt{\frac{1001}{\pi}} \cos[\theta] \sin^5[\theta] \quad (\text{D38})$$

$$Y_{-4}^6(\theta, \phi) = \frac{3}{32} e^{-4i\phi} \sqrt{\frac{91}{2\pi}} (-1 + 11 \cos^2[\theta]) \sin^4[\theta] \quad (D39)$$

$$Y_{-3}^6(\theta, \phi) = \frac{1}{32} e^{-3i\phi} \sqrt{\frac{1365}{\pi}} \cos[\theta] (-3 + 11 \cos^2[\theta]) \sin^3[\theta] \quad (D40)$$

$$Y_{-2}^6(\theta, \phi) = \frac{1}{64} e^{-2i\phi} \sqrt{\frac{1365}{\pi}} (1 - 18 \cos^2[\theta] + 33 \cos^4[\theta]) \sin^2[\theta] \quad (D41)$$

$$Y_{-1}^6(\theta, \phi) = \frac{1}{16} e^{-i\phi} \sqrt{\frac{273}{2\pi}} \cos[\theta] (5 - 30 \cos^2[\theta] + 33 \cos^4[\theta]) \sin[\theta] \quad (D42)$$

$$Y_0^6(\theta, \phi) = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} (-5 + 105 \cos^2[\theta] - 315 \cos^4[\theta] + 231 \cos^6[\theta]) \quad (D43)$$

$$Y_1^6(\theta, \phi) = -\frac{1}{16} e^{i\phi} \sqrt{\frac{273}{2\pi}} \cos[\theta] (5 - 30 \cos^2[\theta] + 33 \cos^4[\theta]) \sin[\theta] \quad (D44)$$

$$Y_2^6(\theta, \phi) = \frac{1}{64} e^{2i\phi} \sqrt{\frac{1365}{\pi}} (1 - 18 \cos^2[\theta] + 33 \cos^4[\theta]) \sin^2[\theta] \quad (D45)$$

$$Y_3^6(\theta, \phi) = -\frac{1}{32} e^{3i\phi} \sqrt{\frac{1365}{\pi}} \cos[\theta] (-3 + 11 \cos^2[\theta]) \sin^3[\theta] \quad (D46)$$

$$Y_4^6(\theta, \phi) = \frac{3}{32} e^{4i\phi} \sqrt{\frac{91}{2\pi}} (-1 + 11 \cos^2[\theta]) \sin^4[\theta] \quad (D47)$$

$$Y_5^6(\theta, \phi) = -\frac{3}{32} e^{5i\phi} \sqrt{\frac{1001}{\pi}} \cos[\theta] \sin^5[\theta] \quad (D48)$$

$$Y_6^6(\theta, \phi) = \frac{1}{64} e^{6i\phi} \sqrt{\frac{3003}{\pi}} \sin^6[\theta] \quad (\text{D49})$$

$$Y_{-7}^7(\theta, \phi) = \frac{3}{64} e^{-7i\phi} \sqrt{\frac{715}{2\pi}} \sin^7[\theta] \quad (\text{D50})$$

$$Y_{-6}^7(\theta, \phi) = \frac{3}{64} e^{-6i\phi} \sqrt{\frac{5005}{\pi}} \cos[\theta] \sin^6[\theta] \quad (\text{D51})$$

$$Y_{-5}^7(\theta, \phi) = \frac{3}{64} e^{-5i\phi} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} (-1 + 13 \cos^2[\theta]) \sin^5[\theta] \quad (\text{D52})$$

$$Y_{-4}^7(\theta, \phi) = \frac{3}{32} e^{-4i\phi} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \cos[\theta] (-3 + 13 \cos^2[\theta]) \sin^4[\theta] \quad (\text{D53})$$

$$Y_{-3}^7(\theta, \phi) = \frac{3}{64} e^{-3i\phi} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} (3 - 66 \cos^2[\theta] + 143 \cos^4[\theta]) \sin^3[\theta] \quad (\text{D54})$$

$$Y_{-2}^7(\theta, \phi) = \frac{3}{64} e^{-2i\phi} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cos[\theta] (15 - 110 \cos^2[\theta] + 143 \cos^4[\theta]) \sin^2[\theta] \quad (\text{D55})$$

$$Y_{-1}^7(\theta, \phi) = \frac{1}{64} e^{-i\phi} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} (-5 + 135 \cos^2[\theta] - 495 \cos^4[\theta] + 429 \cos^6[\theta]) \sin[\theta] \quad (\text{D56})$$

$$Y_0^7(\theta, \phi) = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{15}{\pi}} (-35 \cos[\theta] + 315 \cos^3[\theta] - 693 \cos^5[\theta] + 429 \cos^7[\theta]) \quad (\text{D57})$$

$$Y_1^7(\theta, \phi) = -\frac{1}{64} e^{i\phi} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} (-5 + 135 \cos^2[\theta] - 495 \cos^4[\theta] + 429 \cos^6[\theta]) \sin[\theta] \quad (\text{D58})$$

$$Y_2^7(\theta, \phi) = \frac{3}{64} e^{2i\phi} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cos[\theta] (15 - 110 \cos^2[\theta] + 143 \cos^4[\theta]) \sin^2[\theta] \quad (\text{D59})$$

$$Y_3^7(\theta, \phi) = -\frac{3}{64} e^{3i\phi} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} (3 - 66 \cos^2[\theta] + 143 \cos^4[\theta]) \sin^3[\theta] \quad (\text{D60})$$

$$Y_4^7(\theta, \phi) = \frac{3}{32} e^{4i\phi} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \cos[\theta] (-3 + 13 \cos^2[\theta]) \sin^4[\theta] \quad (\text{D61})$$

$$Y_5^7(\theta, \phi) = -\frac{3}{64} e^{5i\phi} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} (-1 + 13 \cos^2[\theta]) \sin^5[\theta] \quad (\text{D62})$$

$$Y_6^7(\theta, \phi) = \frac{3}{64} e^{6i\phi} \sqrt{\frac{5005}{\pi}} \cos[\theta] \sin^6[\theta] \quad (\text{D63})$$

$$Y_7^7(\theta, \phi) = -\frac{3}{64} e^{7i\phi} \sqrt{\frac{715}{2\pi}} \sin^7[\theta] \quad (\text{D64})$$