



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

ALBANO NETO CARNEIRO NETO

**REINTERPRETANDO OS EFEITOS DO AMBIENTE QUÍMICO NOS
PARÂMETROS DE INTENSIDADES NAS TRANSIÇÕES
ELETRÔNICAS F-F**

Recife

2018

ALBANO NETO CARNEIRO NETO

**REINTERPRETANDO OS EFEITOS DO AMBIENTE QUÍMICO NOS
PARÂMETROS DE INTENSIDADES NAS TRANSIÇÕES
ELETRÔNICAS F-F**

Tese de doutorado 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 Doutor em Química.

Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta

Coorientador: Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

C289r Carneiro Neto, Albano Neto
 Reinterpretando os efeitos do ambiente químico nos
 parâmetros de intensidades nas transições eletrônicas F-F /
 Albano Neto Carneiro Neto. – 2018.
 219 f.: il., fig., tab.

 Orientador: Oscar Manoel Loureiro Malta
 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
 CCEN. Química. Recife, 2018.
 Inclui referências, apêndices e anexos.

 1. Química inorgânica. 2. Química teórica. 3. Polarizabilidade
 de recobrimento. 4. Parâmetros de intensidades. I. Malta, Oscar
 Manoel Loureiro (orientador). II. Título.

546

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2019-76

ALBANO NETO CARNEIRO NETO

“Reinterpretando os efeitos do ambiente químico nos parâmetros de intensidades nas transições eletrônicas f-f.”

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 18/12/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Renaldo Tenório de Moura Júnior (Coorientador)

Centro de Ciências Agrárias
Universidade Federal da Paraíba

Prof. Ércules Epaminondas de Sousa Teotonio

Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba

Prof. Ricardo Luiz Longo

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Hermi Felinto de Brito

Instituto de Química
Universidade de São Paulo

Prof. Marcos Antonio Couto dos Santos

Departamento de Física
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Wagner Mendonça Faustino

Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba

Aos meus pais, Prof. Dr. Carlos Manuel Machado Carneiro e Sr.^a Kátia Carneiro Leão Machado, por todo o suporte educacional, por todo o apoio e carinho durante os momentos difíceis e, sobretudo, agradeço pelos valores que me passaram. São exemplos que tento refletir para o meu filho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus irmãos (Rebeka e Arthur) e aos seus respectivos cônjuges (Pedro e Bárbara).

Aos meus avôs paternos por sempre oferecerem carinho aos netos.

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

À memória eterna do meu avô Vital Rodrigues.

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, um irmão da vida, este trabalho não seria possível sem a sua dedicação, o seu conhecimento e amizade.

Aos ex-companheiros do departamento: Carol Pacheco, Diego de Paula, Eduardo Castro, Euzébio Simões, Frederico Pontes, Gabriel Costa, Júlio Cosme, Paulo McMiller, Roberta Dias, Rodolfo Clementino, Rodrigo Oliveira e Victor Rusu.

Aos amigos de fora do departamento: Dudu do Acordeon, Eliaquim Sá Neto, Fellipe Sabat, Fernando Veloso, Francisco de Assis Filho, Igor Ramos, Mauro Frazão e Rodrigo Lustosa.

À família da minha esposa.

À minha esposa Flávia Araújo pelo carinho e companheirismo.

Ao meu filho Miguel Vieira de Araújo Carneiro, o sentido da minha vida.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

Os conceitos de polarizabilidade de recobrimento da ligação química (α_{OP}) e valência iônica específica (v) 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 ρ , constante de força k , e a energia de excitação $\Delta\epsilon$, foram calculadas com sucesso para sistemas do tipo diatômico TR^{3+} -átomo ligante sob influência do ambiente molecular. As α_{OP} e v 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 do tipo $[EuL_3L']$ (L = β -dicetonas, ácidos benzenosselenínico, íons nitratos e $L' = H_2O$, trifenilfosfinóxido, dibenzilsulfóxido, ortofenantrolina e 4,40-difenil-2,20-dipiridil), 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 α_{OP} (covalência) para os parâmetros de intensidades Ω_λ , mostraram que os indicadores de covalência são os parâmetros com $\lambda = 4$ e 6 . 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. A hipersensibilidade das transições $f-f$ foi outro conceito explorado neste trabalho. Variações do ambiente químico, seja por mudanças geométricas ou por propriedades físicas, mostraram que a hipersensibilidade não pode ser atribuída apenas ao parâmetro Ω_2 , como é sempre indicado na literatura. Alguns casos mostraram que, na verdade, o Ω_2 é até insensível a tais mudanças. Estes resultados contrariam os conceitos qualitativos de que o parâmetro Ω_2 é o indicador de covalência e hipersensibilidade do ambiente químico. Com a proposta de um modelo para obtenção dos Ω_λ em sistemas centrossimétricos, foi possível fazer estimativas teóricas das taxas de transferência de energia não radiativas. Estes cálculos mostram a dominância do mecanismo quadrupolo-quadrupolo; este é um fato que contraria o conceito sobre a dominância do dipolo-dipolo na literatura.

Palavras-chave: Polarizabilidade de recobrimento. Parâmetros de intensidades. Covalência. Acoplamento dinâmico. Hipersensibilidade. Quadrupolo-quadrupolo

ABSTRACT

The concepts of chemical bond overlap polarizability (α_{OP}) and specific ionic valence (ν) were used to characterize the RE³⁺-ligating atom bonds in complexes (RE = Lanthanides and Actinides). The underlying chemical bond properties, namely, bond distance R , overlap integral ρ , force constant k , and the excitation energy $\Delta\varepsilon$, were successfully calculate for the RE³⁺-ligating atom diatomic-like species under the influence of the molecular environment. The quantities α_{OP} and ν 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 complexes of the type $[EuL_3L']$ (L = β -diketones, benzeneseleninic acids, nitrates ions and L' = H₂O, trimethylphosphine, dibenzylsulfoxide, orthophenanthroline and 4,40-diphenyl -2,20-dipyridyl), Er³⁺ halides ($ErCl_3$, $ErBr_3$ and ErI_3) and An³⁺ ions in in aqueous medium (An = U , Bk , Cf and Es). The calculations of α_{OP} (covalency) contributions to the intensity parameters Ω_λ showed that the indicator of covalence are the parameters with $\lambda = 4$ and 6. Comparisons between the theoretical and experimental results suggest that this new model is reliable and an important step towards an approach to calculate the f - f intensities free of adjustable parameters. The hypersensitivity of f-f transitions is another concept explored in this work. Variations of the chemical environment, either by geometric changes or by physical properties, showed that hypersensitivity cannot be attributed only to parameter Ω_2 , as is always indicated in the literature. Some cases have shown that, in fact, Ω_2 is even insensitive to such changes. These results contradict the qualitative concepts that the parameter Ω_2 is the indicator of covalence and hypersensitivity of the chemical environment. With the proposed model to obtain Ω_λ in centrosymmetric systems, it was possible to make theoretical estimates of non-radiative energy transfer rates. These calculations show the dominance of the quadrupole-quadrupole mechanism; this is a fact that contradicts the concept on the dominance of the dipole-dipole in the literature.

Keywords: Overlap polarizability. Intensity parameters. Covalency. Dynamic coupling. Hypersensitivity. Quadrupole-quadrupole

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Extensão radial dos elétrons de valência 4f e 5f. (a) A densidade de probabilidade radial para o Sm^{3+} . (b) A densidade de probabilidade radial para o Pu^{3+} . Nota-se que as correções com efeitos relativísticos são mais importantes no tratamento eletrônico para os íons actínídeos em comparação aos íons lantanídeos (CLARK, 2000). (c) Blindagem dos elétrons 4f (de maneira geral) incluindo os orbitais 5s e 5p (GOLDSCHMIDT, 1978)	23
Figura 2 –	(a) Envelope (linha tracejada) nas transições entre níveis $J \rightarrow J'$, as transições entre níveis Stark são ilustradas nas linhas sólidas. (b) Aproximação do denominador de energia média na teoria de Judd-Ofelt, a energia das transições entre níveis Stark ($E_m - E_n$) são tomados como baricentros e aproximadamente iguais a diferenças $E_{4f} - E_{nl}$	24
Figura 3 –	(a) Ilustração de transições na estrutura fina (linhas tracejadas) e entre níveis $J-J'$ no acoplamento intermediário (linha sólida). (b) Representação de duas emissões originárias de um mesmo nível Stark	30
Figura 4 –	Representação do modelo tradicional do mecanismo de acoplamento dinâmico tradicional. O campo total é dado pelas contribuições do campo incidente $\vec{E}_i$ e a soma sobre todos os campos induzidos por j ligantes, $\vec{E}_{AD}(j)$	36
Figura 5 –	Ilustração da proposta do novo mecanismo AD. O íon central está sob efeito do dipolo induzido por parte da polarizabilidade do ligante ($\alpha' \vec{E}_i$) e por parte do recobrimento ($\alpha_{OP} \vec{E}_i$)	42
Figura 6 –	Ilustração da integral de recobrimento envolvendo orbitais de valência dos átomos A e B	49
Figura 7 –	Modelo pseudo-diatômico para o cálculo da constante de força em complexos com Eu^{3+}	51
Figura 8 –	Esquema de particionamento para o cálculo da constante de força envolvendo ligantes bidentados. As constantes de forças para cada ligação dependem de fatores geométricos e da constante de força associada a um ponto entre os átomos ligantes L1 e L2	52
Figura 9 –	Estruturas dos ligantes utilizados nos complexos com íon Eu^{3+} e as definições das regiões 1 e 2 para cada ligante	56
Figura 10 –	Esquema de ordenação dos átomos na primeira esfera de coordenação dos complexos com 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 $[\text{Eu}(\text{DPM})_3\text{Phen}]$). Apenas o $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DBSO}]$ possui número de coordenação 7, não existindo a oitava esfera nessa representação	58

Figura 11 –	Esquema de variações angulares em casos idealizados com NC = 8, os átomos no plano superior de um cubo sofrem distorções ao longo dos ângulos ϕ (a) e θ (b e c)	59
Figura 12 –	Esquema de variações angulares em ϕ nos casos idealizados com NC = 9, em (a) as distorções do plano superior de um cubo monoencapuzado (simetria C_{4v}) e (b) do plano, $z = 0$, de um prisma trigonal triencapuzado (simetria D_{3h})	59
Figura 13 –	A polarizabilidade dipolar α_L da estrutura do complexo sem o íon Eu^{3+} (barras) e a energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (linhas), este gráfico mostra que não há tendência de relação entre α_L e E_{00}	65
Figura 14 –	Estruturas do ligante x-mpa, (a) 3-mpa e (b) 4-mpa (TEOTONIO et al., 2002)	65
Figura 15 –	Orbitais moleculares localizados (OMLs) nas regiões 1 e 2 para o conjunto de ligantes estudados com isosuperfícies de 0,1 e/a_0^3 ($a_0 \cong 0,529177\text{\AA}$)	67
Figura 16 –	Esquema dos três tipos de abordagens utilizadas nos cálculos dos Ω_λ na parte AD: Abordagem A foram ajustadas todas as polarizabilidades efetivas (α'); Abordagem B foram ajustadas apenas as polarizabilidades efetivas dos ligantes auxiliares nos complexos; Na Abordagem PI (Pares Isolados) foram utilizadas as polarizabilidades dos pares isolados dos ligantes auxiliares, com exceção do caso em que estes ligantes são H_2O , que continuam ajustados	70
Figura 17 –	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	76
Figura 18 –	Contribuição relativa (%) da polarizabilidade de recobrimento $(2\beta)^{t+1}\alpha_{OP}$ para o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD)	78
Figura 19 –	Contribuição relativa (%) do $(2\beta)^{t+1}\alpha_{OP}$ para o mecanismo AD nos halogenetos de Er^{3+}	82
Figura 20 –	Contribuição relativa (%) da polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}) para o parâmetro de intensidade total (mecanismos DEF + AD) nos An^{3+} em solução aquosa	84
Figura 21 –	Relações diretas entre o α_{OP} e g indicando que os dois possuem as mesmas tendências	85
Figura 22 –	Comparação das médias das contribuições dos mecanismos DEF e AD para a composição dos Ω_λ	85

Figura 23 –	Comportamento dos Ω_λ em função das variações de ϕ em um sistema partindo do grupo pontual de simetria O_h . Os valores de α' e g são fixos para todos os átomos ligantes	87
Figura 24 –	Ω_λ em função da variação de ϕ . Os valores de g são fixos para todos os átomos ligantes, os valores de $\alpha' = 1,0 \text{ \AA}^3$ para os átomos do plano inferior $z < 0$ (O_2 , O_5 , O_6 e O_8) e $\alpha' = 2,0 \text{ \AA}^3$ para os átomos do plano superior $z > 0$ (O_3 , O_4 , O_7 e O_9)	89
Figura 25 –	Ω_λ em função da variação de ϕ . Os valores de g são fixos para todos os átomos ligantes, os valores de α' são diferentes para todos os átomos que compõem o poliedro de coordenação. (a) Variação do ângulo ϕ de 360° (de -180° a $+180^\circ$) e (b) uma ampliação (50 vezes) dos Ω_4 e Ω_6 mostrando que não há periodicidade bem definida neste sistema idealizado	90
Figura 26 –	Ω_λ em função da variação simétrica de θ . Os valores de g e α' são fixos para todos os átomos ligantes	92
Figura 27 –	Ω_λ em função da variação antissimétrica de θ . Os valores de g e α' são fixos para todos os átomos ligantes	92
Figura 28 –	Ω_λ em função da variação de ϕ para NC=9. Os valores de g e α' são fixos para todos os átomos ligantes	95
Figura 29 –	Ω_λ em função da variação da distância do átomo no eixo z (R_z) para NC=9. Os valores de g e α' são mantidos fixos para todos os ligantes. Porém o a integral de recobrimento $\rho(R)$ varia para o átomo O_{10} , consequentemente, há uma dependência com o α_{OP}	95
Figura 30 –	Ω_λ em função da variação da distância de todos os átomos para um sistema cúbico que tem valores de α' diferentes, $\alpha' = 2,0 \text{ \AA}^3$ e $\alpha' = 1,0 \text{ \AA}^3$ para os átomos que compõem o plano superior e inferior, respectivamente	96
Figura 31 –	Ω_λ em função da variação de ϕ para NC=9 com simetria inicial em D_{3h} . Os valores de g e α' são fixos para todos os átomos ligantes	97
Figura 32 –	Ω_λ em função da variação de ϕ para NC=9 com simetria inicial em D_{3h} . Os valores de g e α' são fixos para todos os átomos ligantes	97
Figura 33 –	Distorções nos complexos $[\text{Ln}(2,2'\text{-dipiridina-1,1'-dioxido})_4](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}$ e Nd^{3+}). A primeira esfera de coordenação está próxima de um grupo pontual de simetria D_4 . O η e $\Delta\phi$ são as distorções nos comprimentos das ligações e o ângulo azimutal, respectivamente. Os valores de α foram fixos em $3,1 \text{ \AA}^3$ (Pr^{3+}) e $1,0 \text{ \AA}^3$ (Nd^{3+}) e os valores de g em $0,9$ (Pr^{3+}) e $0,41$ (Nd^{3+}). Imagem adaptada da referência (CARNEIRO et al., 2016)	99
Figura 34 –	f_{error} em função das distorções ($\Delta\phi$ e η) para os complexos $[\text{Ln}(2,2'\text{-dipiridina-1,1'-dioxido})_4](\text{ClO}_4)_3$. a) $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$, b) $\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}$	100

Figura 35 –	(a) Poliedro de coordenação, (b) espectro de emissão e (c) resultados das distorções $\Delta\phi$ para o sistema $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$. Dados obtidos e adaptados da referência (BETTINELLI et al., 2011)	101
Figura 36 –	Variações em ϕ (a), antissimétrica de θ (b), simétrica de θ (c) e deslocamentos aleatórios na posição dos átomos na primeira esfera de coordenação (d). Os resultados destes deslocamentos χ provocam uma pequena quebra de simetria onde o Ω_2 é muito sensível. Ampliações dos valores teóricos obtidos para Ω_2 (e) e Ω_4 (f) que estão em concordância com os valores experimentais. Dados adaptados da referência (SHYICHUK et al., 2016a)	103
Figura 37 –	Superfícies dos erros entre os parâmetros teóricos e experimentais (f_{error}) em função da variação de $\Delta\alpha'$ e χ . a) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, b) $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e c) $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Dados da referência (GRZYB et al., 2018)	104
Figura 38 –	Ilustração de cerca de 200 configurações aleatórias (parecendo nuvens) em torno da posição de equilíbrio (átomos no centro de cada nuvem) para um sistema centrossimétrico de grupo pontual de simetria O_h	108
Figura 39 –	Espectros de emissão das elpasolitas $\text{Cs}_2\text{NaEuCl}_6$ em (a) 300 K e (b) 77 K. Reprodução da referência (SERRA; THOMPSON, 1976)	110
Figura 40 –	Transferência esquemática de energia dos íons Yb^{3+} para Er^{3+} no processo de conversão ascendente. O passo 1 é considerado quando os estados $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} e $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} estão envolvidos. O passo 2 envolve um nível de aceitador superior (Er^{3+}) $^4\text{F}_{7/2}$	112
Figura 41 –	Taxas de transferência de energia para o Passo 1 : (a) sem blindagem e (b) com efeitos de blindagem	113
Figura 42 –	Taxas de transferência de energia para o Passo 2 : (a) sem blindagem e (b) com efeitos de blindagem	114
Figura B1 –	Gráficos de $\log_2\langle r^k \rangle$ em função do número atômico Z. (a) série dos Ln^{3+} e (b) série dos An^{3+}	133
Figura D1 –	$[\text{Eu}(\text{AIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – AIND: 2-acetil-1,3-indandiona	135
Figura D2 –	$[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – BIND: 2-benzoi-1,3-indandiona	135
Figura D3 –	$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – TTA: 3-tenoiltrifluoroacetato	136
Figura D4 –	$[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – BTFA: 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona	136
Figura D5 –	$[\text{Eu}(\text{FOD})_3(\text{DPbpy})]$ – DPbpy: 4,40-difenil-2,20-dipiridil	137
Figura D6 –	$[\text{Eu}(\text{FOD})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – FOD: 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octadionato	137
Figura D7 –	$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2]$ – Phen: ortofenantrolina	138

Figura D8 –	[Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂]– ABSe: ácido benzenoselenínico	138
Figura D9 –	[Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂]– ABSeCl: ácido 4-cloro-benzenoselenínico	138
Figura D10 –	[Eu(DPM) ₃ Phen] – DPM: dipivaloilmetil	139
Figura D11 –	[Eu(TTA) ₃ DBSO] – DBSO: dibenzilsulfóxido	139
Figura D12 –	[Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂] – TPPO: trifenilfosfinóxido	140
Figura D13 –	Halogenetos de Er ³⁺ : ErCl ₃ , ErBr ₃ , ErI ₃	140
Figura D14 –	An ³⁺ em solução aquosa, os átomos de hidrogênio das águas foram omitidos	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Cálculos dos elementos da diagonal e média da polarizabilidade isotrópica dipolar ($\text{\AA}^3$) α_L dos complexos de 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 cm^{-1}) (DE MELLO DONEGÁ; JUNIOR; DE SÁ, 1997; MALTA et al., 1998; DOS SANTOS et al., 2006; TEOTONIO et al., 2006)	63
Tabela 2 –	Polarizabilidades dipolares calculadas ($\text{\AA}^3$) dos ligantes isolados (não complexados) envolvidos nos complexos de Eu^{3+} . Elementos diagonais α_{xx} , α_{yy} e α_{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	68
Tabela 3 –	Polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em $10^{-3} \text{\AA}^3$), fator de carga g , e a polarizabilidade de caroço do ligante α' (em $\text{\AA}^3$) obtidas com as duas abordagens, $\alpha'(A)$ e $\alpha'(B)$, para cada átomo na primeira esfera de coordenação	72
Tabela 4 –	Parâmetros de intensidades $f-f$ experimentais e os teóricos (10^{-20} cm^2) calculados com as abordagens A , B e PI (Pares Isolados)	74
Tabela 5 –	Contribuição relativa calculada dos mecanismos AD, DEF e a contribuição do α_{OP} para o AD	76
Tabela 6 –	Polarizabilidade de recobrimento α_{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^{3+}	81
Tabela 7 –	Parâmetros de intensidades $f-f$ experimentais e os teóricos (10^{-20} cm^2) calculados com a abordagem A para os halogenetos de érbio(III)	82
Tabela 8 –	Polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em $10^{-3} \text{\AA}^3$), fator de carga g , e a polarizabilidade efetiva do ligante H_2O α' (em $\text{\AA}^3$) obtidas com as duas abordagens, $\alpha'(A)$ e $\alpha'(PI)$	83
Tabela 9 –	Parâmetros de intensidades $f-f$ experimentais e os teóricos (10^{-20} cm^2) calculados apenas com as abordagens A e PI	84
Tabela 10 –	Parâmetros de intensidades experimentais e teóricos (em 10^{-20} cm^2). As distorções η e $\Delta\phi$ (graus) representam os mínimos para f_{error} . Os valores entre parênteses representam os resultados sem distorções. Dados retirados da referência (CARNEIRO et al., 2016)	100
Tabela 11 –	Resumo das propriedades usadas para o cálculo do Ω_λ . Cada sistema possui ao menos dois grupos não equivalentes de átomos ligantes. Isto pode ser visto na diferença entre comprimentos de ligação R ($\text{\AA}$), α_{OP} ($10^{-2} \text{\AA}^3$), α' ($\text{\AA}^3$) e fator de carga g (adimensional). Dados da referência (GRZYB et al., 2018)	104

Tabela 12 –	Valores dos Ω_{λ} experimentais e teóricos (em 10^{-20} cm^2) e o valores mínimos de $f_{(\text{error})}$ para as superfícies em cada vanadatos de terras raras dopado com európio, $\text{TRVO}_4\text{:Eu}^{3+}$. Dados da referência (GRZYB et al., 2018)	104
Tabela 13 –	Parâmetros de intensidades experimentais (Ω_2^{exp}) e teóricos (Ω_2^{teo} e Ω_2^{DEF}) em unidades de 10^{-20} cm^2 , e o deslocamento máximo L (em unidades de Å) para a elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaEuCl}_6$ em 77 e 300 K	111
Tabela 14 –	Valores das taxas de transferência de energia com efeitos de blindagens para o $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ ($\text{Ln} = \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) para a distância experimental estimada de 7,7 Å. Essas taxas foram obtidas usando dados retirados das referências (MAZURAK et al., 1984; RYBA-ROMANOWSKI; GOLAB; PISARSKI, 1995)	115
Tabela B1 –	Valores de a, b e c utilizados para o cálculo dos $\langle r^k \rangle$	132
Tabela B2 –	Valores esperados das integrais radiais $\langle r^k \rangle$ em unidades de $a_0^k (0,529 \text{ Å})^k$	132
Tabela E1 –	Parâmetros de ajustes (para ρ) incluídos no código <i>JOYSpectra</i> para cada par TR–X, em ordem crescente do número atômico do TR e X	158-164
Tabela F1 –	Parâmetros de ajustes (para $\Delta\epsilon$) incluídos no código <i>JOYSpectra</i> para cada par Ln–X, em ordem crescente do número atômico do Ln e X	180-186

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

%AD	Contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico
%DEF	Contribuição do mecanismo de dipolo elétrico forçado
%α_{OP}	Contribuição da polarizabilidade de recobrimento
6-311++G(d,p)	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)
6-31G(d)	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)
ABSe	Ácido benzenoselenínico.
ABSeCl	Ácido 4-cloro-benzenoselenínico.
AD	Mecanismo de acoplamento dinâmico.
AIND	2-acetil-1,3-indandiona.
An	Actínídeo.
aug-cc-pVDZ	Conjunto de base de Dunning: correlação consistente aumentada com expansão double zeta.
B3LYP	Funcional híbrido: Becke (3 parâmetros) Lee-Yang-Parr.
BIND	2-benzoi-1,3-indandiona.
BP86	Funcional de aproximação gradiente generalizada: Becke
BTFA	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona.
CASSCF	<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i> .
CIS	Interação de configurações com excitações simples.
DBSO	Dibenzilsulfóxido.
DPbpy	4,4'-difenil-2,2'-dipiridil.
DPM	Dipivaloilmetanato.
E₀₀	Energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.
DEF	Mecanismo de dipolo elétrico forçado.

FOD	6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octadionato.
<i>g</i>	Fator de carga.
<i>k</i>	Constante de força.
LANL2DZ	<i>Los Alamos National Laboratory 2-double-zeta.</i>
Ln	Lantanídeo.
MWB	Conjunto de funções de base com potencial efetivo de caroço.
NO₃⁻	Íon nitrato.
OMC	Orbital molecular canônico.
OML	Orbital molecular localizado.
Phen	Ortofenantrolina.
STO	Orbitais do tipo Slater.
TDDFT	Teoria do funcional da densidade dependente do tempo.
TPPO	Trifenilfosfinóxido.
TTA	3-tenoiltrifluoroacetato.
TZ2P	Funções de base triplo-zeta com duas funções de polarização.
VIE	Valência iônica específica.
x-mpa	N-[x-metil-piridil]acetamida
ZORA	Aproximação regular de ordem zero para efeitos relativísticos.
α	Polarizabilidade isotrópica.
α'	Polarizabilidade efetiva.
α_L	Polarizabilidade do complexo sem o íon central.
α_{OP}	Polarizabilidade de recobrimento.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	<i>Uma breve apresentação sobre os elementos f.....</i>	19
1.1.1	Os lantanídeos	19
1.1.2	Os actinídeos.....	20
1.2	<i>Os parâmetros de intensidades f-f.....</i>	22
2	OBJETIVOS	27
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
3.1	<i>Os parâmetros de intensidades experimentais.....</i>	28
3.2	<i>Os parâmetros de intensidades teóricos.....</i>	30
3.2.1	Mecanismo de dipolo elétrico forçado.....	31
3.2.2	Mecanismo de acoplamento dinâmico	35
3.3	<i>Polarizabilidade de recobrimento</i>	37
3.4	<i>Valência iônica específica.....</i>	38
3.5	<i>Covalência no mecanismo de acoplamento dinâmico (Bond Overlap Model)</i>	39
3.6	<i>Fatores de carga.....</i>	44
4	PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL.....	45
4.1	<i>Energias de excitações para o íon livre</i>	45
4.2	<i>Polarizabilidade de recobrimento</i>	46
4.2.1	Energias de excitações das diatômicas.....	46
4.2.2	Integrais de recobrimento	47
4.3	<i>Cálculos das constantes de força</i>	51
4.4	<i>Polarizabilidade efetiva do ligante.....</i>	54
4.5	<i>Sistemas estudados.....</i>	57
4.5.1	Sistemas reais	57
4.5.2	Sistemas idealizados	58
4.6	<i>Detalhes computacionais</i>	60
4.6.1	O programa JOYSpectra	60
4.6.2	Sistemas reais	60

4.6.3	Sistemas idealizados	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	<i>Relação entre Ω_λ e a covalência</i>	<i>63</i>
5.1.1	Complexos com európio(III)	63
5.1.2	Halogenetos de érbio(III)	80
5.1.3	Íons actínídeos em solução aquosa	83
5.2	<i>Transições hipersensíveis e os parâmetros Ω_λ</i>	<i>86</i>
5.3	<i>Sobre os efeitos de deslocamentos térmicos e sua influência no processo de transferência de energia não radiativa entre íons Ln^{3+} em sistemas centrossimétricos.....</i>	<i>105</i>
5.3.1	Um modelo de deslocamentos da posição de equilíbrio	108
5.3.2	Parâmetro de intensidade Ω_2 na elpasolita $Cs_2NaEuCl_6$	109
5.3.3	Taxas de transferência de energia não radiativas em elpasolitas.....	111
6	CONCLUSÕES	116
7	PERSPECTIVAS.....	118
	REFERÊNCIAS.....	119
	APÊNDICE A – Símbolos 3-j e 6-j.....	129
	APÊNDICE B – Integrais radiais 4f.....	131
	APÊNDICE C – Relação das integrais radiais 4f com δ_t.....	134
	APÊNDICE D –Estruturas otimizadas dos complexos	135
	APÊNDICE E – Integrais de recobrimento ρ.....	142
	APÊNDICE F – Energias de excitações $\Delta\epsilon$	165
	APÊNDICE G – Códigos para os cálculos de ρ e $\Delta\epsilon$.....	187
	APÊNDICE H – Arquivo de entrada para o JOYSpectra	190
	APÊNDICE I – Demonstração analítica das variações dos Ω_λ.....	194
	ANEXO A – HARMÔNICOS ESFÉRICOS	203
	ANEXO B – ARTIGOS PUBLICADOS	210

1 INTRODUÇÃO

1.1 *Uma breve apresentação sobre os elementos f*

1.1.1 Os lantanídeos

Em 1788, Reinhold Geijer, químico, mineralogista e proprietário da fábrica de porcelana Rörstrand publicou um artigo (GEIJER, 1788) descrevendo um mineral não magnético de cor preta. Este mineral foi encontrado inicialmente por Carl Axel Arrhenius, um geólogo amador, na mina de uma cidade chamada de Ytterby, perto de Estocolmo (Suécia). Ao descobrir este mineral, Arrhenius também enviou uma amostra para Johan Gadolin, professor da Universidade Åbo Akademi (Turku, Finlândia). Gadolin, em 1794, realizou uma série de experimentos com este material e descobriu que consistia de 19 partes de alumina (Al_2O_3), 31 partes de sílica (SiO_2), 12 partes de óxido de ferro (III) (Fe_2O_3) e 38 partes de um óxido desconhecido (GADOLIN, 1794). Gadolin ficou famoso por ter identificado o primeiro composto de terra rara: o óxido de ítrio (Y_2O_3). Quase um século depois, em 1880, Marignac homenageou Gadolin dando um nome a um elemento: o gadolínio.

Berzelius, Hisinger e Klaproth (1803) extraíram óxido de cério (Ce_2O_3), do mineral cerita, um mineral de silicato complexo que também contém o ainda não descoberto óxido de lantânio (La_2O_3) (BERZELIUS; HISINGER, 1803). Em 1839 o sueco C. G. Mosander conseguiu separar essas terras em seus óxidos componentes: a cérita era composta nos óxidos de cério, óxidos de lantânio e em óxidos mistos "didymia" (uma mistura dos óxidos dos metais Pr, Nd, Pm, Sm, Eu e Gd). Em 1842-1843, Mosander também identificou o Tb e Er (MOSANDER, 1843). Em 1879, a partir da didymia encontrada no mineral samarskite, Lecoq de Boisbaudran isolou o novo óxido de samário (Sm_2O_3) e em 1886 identificou o Dy (LECOQ DE BOISBAUDRAN, 1879).

Por terem propriedades químicas semelhantes, as identificações dos outros elementos que formam a família dos Lantanídeos foram feitas por outros cientistas ao longo de vários anos de estudos exaustivos. Resumidamente: Pr e Nd foram descobertos por von Weisbach (1885), Eu por Demarçay (1901) (DEMARÇAY, 1901), Ho por Cleve, Delafontaine e Soret (1878-1879) (SORET, 1878; CLEVE, 1879), Tm por Cleve (1879), Yb por Marignac (1878) (MARIGNAC, 1878), Lu por Urbain (1907) (URBAIN, 1907) e por último, por ser um elemento artificial, o Pm foi descoberto por Marinsky, Glendenin e Coryell em 1945, uma

consequência de uma parte importante do programa de pesquisas do Projeto Manhattan (MARINSKY; GLENDENIN; CORYELL, 1947). Não havia como prever quantos desses elementos existiriam até que Henry Moseley, em 1913, descobriu uma relação entre o espectro de raios-X de um elemento químico e seu número atômico. Assim, ele mostrou que haviam 15 elementos do lantânio ao lutécio.

Os lantanídeos, além de serem mais reativos, possuem propriedades muito diferentes dos metais do bloco *d*, tais como: o número de coordenação geralmente na faixa entre seis a nove; as geometrias de coordenação são determinadas por fatores estéricos dos ligantes; formam complexos iônicos instáveis que sofrem uma fácil troca de ligante; há blindagem dos elétrons $4f^n$ por elétrons nos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ mais externos. Por conta disto, os elétrons $4f^n$ não participam diretamente na ligação química e as suas propriedades espectroscópicas e magnéticas (intra- $4f$) são menos influenciadas pelos ligantes; preferem ligantes aniônicos ou neutros com átomos doadores bastantes eletronegativos (por exemplo, O, F); formam facilmente complexos hidratados; os hidróxidos são insolúveis e precipitam em meio com pH neutro; não formam ligações do tipo π , como no caso de muitos metais de transição e alguns actinídeos (COTTON, 2006).

1.1.2 Os actinídeos

Embora os primeiros compostos de urânio e tório tenham sido descobertos em 1789 (Klaproth) e em 1828 (Berzelius), a maioria desses elementos são produtos feitos pelo homem no século XX. O tório e o urânio são elementos com tempos de vida relativamente longos e estão presentes na Terra em quantidades significativas, o actínio e o protactínio são produtos de decaimento do ^{235}U e ^{238}U e estão presentes na natureza em quantidades extremamente pequenas. O plutônio é gerado pela captura de nêutrons pelo urânio, já foi constatado que isto pode ocorrer naturalmente. Os outros elementos que compõem a série dos actinídeos são sintéticos. O principal minério de tório é a monazita, um minério de fosfato que também contém grandes quantidades de lantanídeos, enquanto o principal minério de urânio é o U_3O_8 , geralmente conhecido como pechblenda.

A maior parte das aplicações dos actinídeos é em pesquisas médicas, fonte de raios gama e na produção de energia. Algumas poucas aplicações práticas, fora deste contexto, no dia-a-dia podem ser encontradas em detectores de fumaça (amerício), mantas de lampião a gás

(nitrato de tório), para melhorar a resolução da imagem (tório) em algumas lentes de câmeras antigas, além do uso como dopantes luminescentes em materiais vítreos e cristalinos.

1.2 Os parâmetros de intensidades $f-f$

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 Ln^{3+} (lantanídeos), os elétrons $4f$ têm fraca interação com o ambiente por conta da blindagem que os elétrons nas subcamadas $5s$ e $5p$ mais externas provocam. Esta blindagem também é responsável pelas linhas finas observadas nos espectros eletrônicos dos compostos com Ln^{3+} . Apesar de fraca, essa interação é responsável pelo desdobramento dos níveis de energia dos elétrons f nestes íons. Nos íons actinídeos (An^{3+}), o efeito de blindagem nos elétrons $5f$ é menos efetiva, por conta disto, os compostos com íons An^{3+} apresentam ligações mais covalentes em relação aos compostos com íons Ln^{3+} . A Figura 1 ilustra esse efeito de blindagem comparando a probabilidade radial dos elétrons no Sm^{3+} (Figura 1a) e no Pu^{3+} (Figura 1b) (CLARK, 2000). A densidade de probabilidade radial $P(R) = 4\pi r^2 R_{nl}^2$, proporcional à densidade eletrônica a uma distância r a partir do núcleo, está mostrada para os orbitais de valência $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ para o íon Sm^{3+} (Figura 1a). As linhas sólidas mostram as probabilidades após a inclusão de efeitos relativísticos. Estes efeitos de correções relativísticas são de menor importância para os elétrons $4f$ e a maior parte (probabilidade) da densidade eletrônica dos elétrons $4f$ fica próxima ao núcleo. A ligação ao íon Sm^{3+} ocorre principalmente pelos elétrons ocupados nos orbitais $5s$ ou $5p$, e assim os elétrons $4f$ influenciam pouco a ligação química.

Comparando com o actinídeo correspondente, o Pu^{3+} mostra que a cauda da distribuição de elétrons $5f$ relativisticamente corrigidos se estende mais do que os elétrons $4f$. Além disso, os elétrons de valência $7s$ e $7p$ se contraem mais perto do núcleo. O efeito líquido é que os elétrons $5f$ dos actinídeos podem participar mais facilmente da ligação do que os elétrons $4f$ dos lantanídeos.

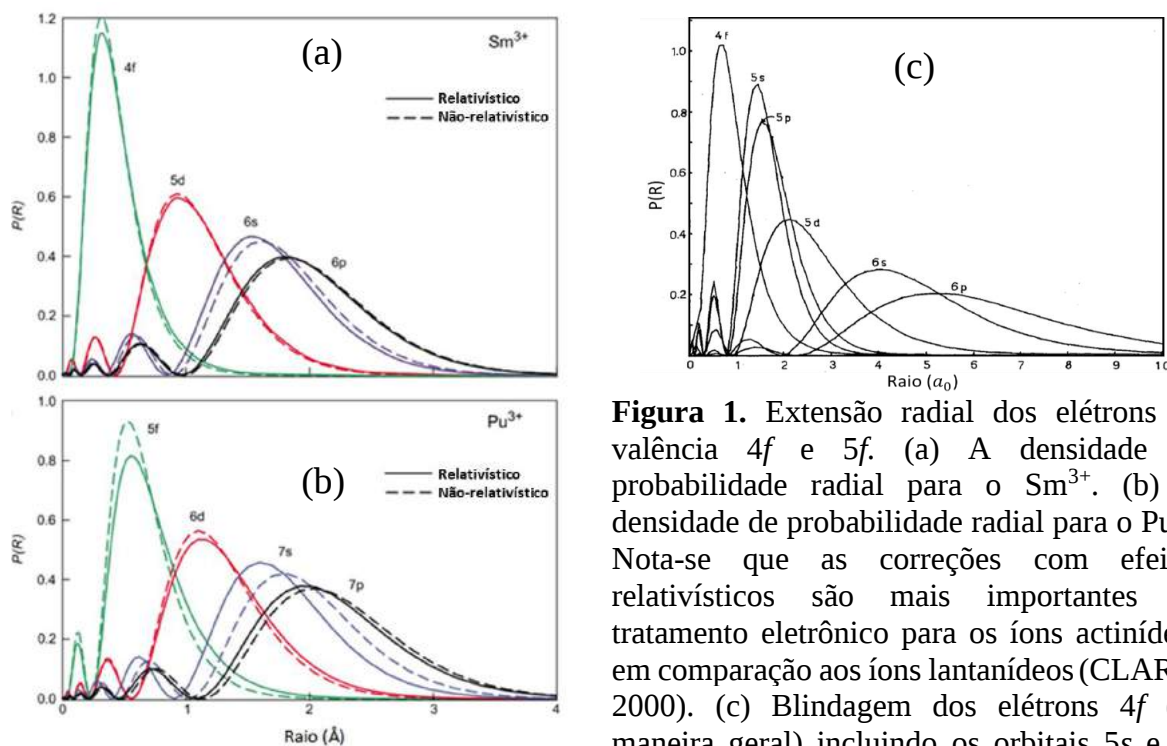


Figura 1. Extensão radial dos elétrons de valência 4f e 5f. (a) A densidade de probabilidade radial para o Sm^{3+} . (b) A densidade de probabilidade radial para o Pu^{3+} . Nota-se que as correções com efeitos relativísticos são mais importantes no tratamento eletrônico para os íons actinídeos em comparação aos íons lantanídeos (CLARK, 2000). (c) Blindagem dos elétrons 4f (de maneira geral) incluindo os orbitais 5s e 5p (GOLDSCHMIDT, 1978).

Uma questão é frequentemente levantada sobre carácter covalente da ligação química entre o átomo ligante e o íon metálico, que pode ser muito importante para descrever a separação dos níveis de energia, em compostos com íons lantanídeos, que proporcionam propriedades luminescentes interessantes e úteis (WYBOURNE, 1965; KARL A. GSCHNEIDNER; EYRING, 1998; DE SÁ et al., 2000; BRITO et al., 2009). Sobre isto, um assunto relevante é como quantificar ou estimar os efeitos de covalência no sentido químico usual do compartilhamento de elétrons de valência.

A partir dos espectros de absorção de compostos com íons lantanídeos, pode-se estimar os parâmetros de intensidades experimentais Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6). Estes parâmetros foram primeiramente apresentados por Brian Judd, em 1962 (JUDD, 1962), como um fator multiplicativo na expressão da força do dipolo S_{de} das transições eletrônicas $f-f$, Eq. (1.1). Na época, Judd utilizou a notação T_λ (em unidades de s^{-1}) para se referir a esses parâmetros de intensidade, os quais continham o fator de correção do campo local de Lorentz ($\chi = n(n^2 + 2)^2/9$ para emissão) implícito. Porém, por causa da dependência do índice de refração com o comprimento de onda, muitos autores começaram a adotar outra notação, deixando o fator χ de modo explícito na equação. Desde então, há um consenso de utilizar o símbolo Ω_λ (em unidades de cm^2) (PEACOCK, 1975).

$$S_{de} = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle l^N \psi_J \| U^{(\lambda)} \| l^N \psi'_{J'} \rangle^2 \quad (1.1)$$

em que $\langle l^N \psi_J \| U^{(\lambda)} \| l^N \psi'_{J'} \rangle$ são os elementos de matriz duplamente reduzidos de uma transição entre os estados $|l^N \psi_J\rangle$ e $|l^N \psi'_{J'}\rangle$.

Na teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962), as probabilidades de transições entre níveis Stark não são considerados de maneira individual e sim como um envelope entre os estados J e J' , como mostra a Figura 2a. É uma consequência do uso da energia entre os estados (ΔE) como um baricentro entre os níveis Stark (Figura 2b). Deste modo, o coeficiente de emissão espontânea $A_{JJ'}$ e a força do oscilador $P_{J'J}$ são dados por:

$$A_{JJ'} = \frac{4e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{de} + n^3 S_{dm} \right] \quad (1.2)$$

$$S_{dm} = \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} |\langle l^N \psi_J \| L + 2S \| l^N \psi'_{J'} \rangle|^2 \left(\frac{1}{2J+1} \right)$$

$$P_{J'J} = \frac{2J+1}{2J'+1} \frac{m_e c^3}{2\omega^2 e^2 n^2} A_{JJ'} \quad (1.3)$$

em que S_{dm} é a força do dipolo magnético (transições permitidas por paridade), ω é a frequência angular e n é o índice de refração linear do meio.

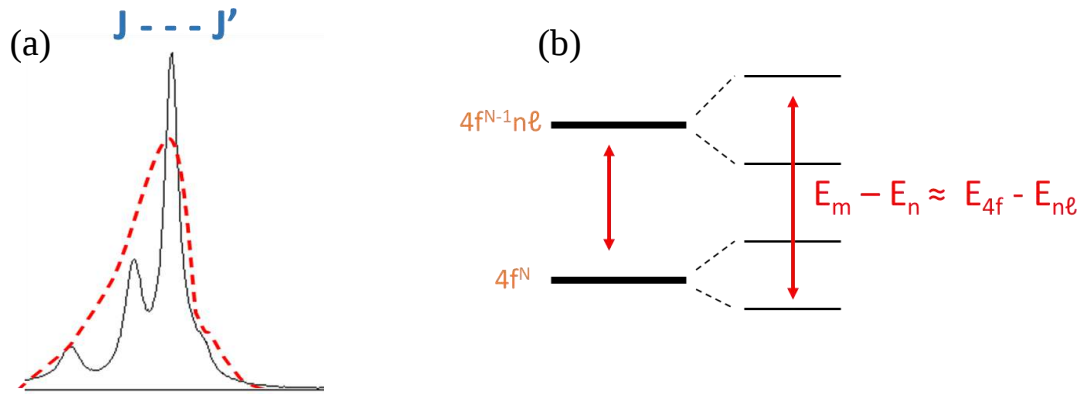


Figura 2. (a) Envelope (linha tracejada) nas transições entre níveis $J \rightarrow J'$, as transições entre níveis Stark são ilustradas nas linhas sólidas. (b) Aproximação do denominador de energia média na teoria de Judd-Ofelt, a energia das transições entre níveis Stark ($E_m - E_n$) são tomados como baricentros e aproximadamente iguais a diferenças $E_{4f} - E_{n\ell}$.

Há quatro diferentes mecanismos nas descrições das intensidades f - f : vibrônico (VIB), dipolo magnético (DM), dipolo elétrico forçado (DEF) e acoplamento dinâmico (AD). O mecanismo VIB é muito fraco em relação aos demais e é melhor identificado em sistemas com centro de inversão. O mecanismo DM é permitido por paridade, tem força do oscilador entre 10^{-7} a 10^{-6} e segue a regra de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$. O mecanismo DEF é consequência direta da teoria de Judd-Ofelt devido a pequena mistura entre orbitais f e d e f e g (cerca de 0,1% de participação dos orbitais d) e resulta em força do oscilador da ordem de 10^{-6} . O mecanismo AD foi originalmente proposto por Jørgensen e Judd em 1964 (JØRGENSEN; JUDD, 1964) na tentativa de explicar variações anômalas (não previstas pela teoria de Judd-Ofelt) em algumas transições $4f$ - $4f$. Na época, foi considerada a contribuição da capacidade de polarização do ambiente químico, podendo então afetar o íon por campos induzidos e provocar transições com força do oscilador na ordem de 10^{-6} .

De acordo com a teoria, há dois principais mecanismos que contribuem para a descrição das intensidades intraconfiguracionais f - f : o mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF) e o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD). Mais detalhes sobre os parâmetros Ω_λ teóricos nesses mecanismos serão apresentados na seção **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA** (subseções 2.1.1 e 2.1.2).

A associação do caráter covalente da ligação metal–ligante com o parâmetro de intensidade Ω_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 Er^{3+} em 17 ambientes químicos diferentes. Chegaram à conclusão que a covalência entre o Er^{3+} e o átomo ligante tem uma forte relação direta com o parâmetro Ω_2 , quanto maior o valor de Ω_2 , maior a covalência das ligações Er–átomo ligante (JØRGENSEN; REISFELD, 1983). Desde então, o parâmetro de intensidade Ω_2 tem sido associado ao caráter covalente entre a ligação metal–ligante. A partir das expressões teóricas dos Ω_λ , uma análise foi desenvolvida no presente trabalho e uma consequência disto é a demonstração que o Ω_2 tem pouca relação com a covalência, no sentido contrário do que vem sendo discutido na literatura (LEVY; REISFELD; AVNIR, 1984; YEH et al., 1989; ZOU; IZUMITANI, 1993; HEO; SHIN; JANG, 1995; EBENDORFF-HEIDEPRIEM et al., 1998; BALDA et al., 2000; LIN et al., 2001; WALSH, 2006; VENKATRAMU et al., 2007; TIAN et al., 2012; FENG; ZHANG, 2013; HEHLEN; BRIK; KRÄMER, 2013).

O conceito de polarizabilidade de recobrimento de uma ligação química (α_{op}) e de valência iônica específica (VIE) são importantes para um melhor conhecimento do conceito de covalência (MALTA; BATISTA; CARLOS, 2002). Muitas consequências destes conceitos têm sido exploradas e testadas em diferentes sistemas, desde moléculas diatômicas à moléculas complexas e sólidos (CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005; MALTA; MOURA; LONGO, 2010; MOURA; MALTA; LONGO, 2011). Com esta formulação é possível relacionar os parâmetros de intensidades com a quantificação da covalência e aspectos estruturais. Essas relações podem se tornar muito importantes nos casos em que o mecanismo AD seja dominante.

Um outro conceito muito enraizado na literatura é sobre a alta sensibilidade ao ambiente químico destes parâmetros, efeito denominado de hipersensibilidade. Um artigo de revisão de K. Binnemans (BINNEMANS, 2015) comenta que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} é muito forte e sensível ao ambiente químico, atribuindo como a transição hipersensível deste íon. Além disso, classifica as outras transições como a $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ de moderada a forte, dependente do ambiente e não hipersensível e a $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ raramente medida e observada.

Como mostraremos ao longo do texto, pequenas variações angulares podem afetar mais o parâmetro Ω_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 Ω_λ mostra que os parâmetros de ordens mais altas ($\lambda = 4$ 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.

Estas atribuições de covalência e hipersensibilidade nos Ω_λ serão exploradas, abrindo um novo ponto de vista sobre tais atribuições.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- 1) Propor uma modificação no hamiltoniano AD, incluindo a polarizabilidade associada ao recobrimento (α_{OP}) de maneira explícita. Como o α_{OP} é interpretado como uma forma de quantificar a covalência de uma ligação química, uma das propostas deste trabalho é que esta quantificação possa ser usada para inferir sobre os efeitos da covalência nos parâmetros de intensidades.
- 2) Propor uma metodologia para calcular analiticamente os fatores de carga que aparecem no hamiltoniano do campo ligante (H_{CL}).
- 3) Revisitar a interpretação da hipersensibilidade nos parâmetros de intensidades Ω_λ das transições $f-f$.

Espera-se que estas abordagens possam fornecer estimativas dos parâmetros de intensidades livres de parâmetros ajustáveis e mostrar que o parâmetro Ω_2 não é um indicador de covalência e, não necessariamente, de hipersensibilidade, como é visto na literatura.

No final da seção **RESULTADOS E DISCUSSÃO**, será apresentado um desenvolvimento recente sobre uma proposta de modelo de deslocamentos térmico para a determinação dos Ω_λ em sistemas centrossimétricos. As contribuições do mecanismo DEF nos parâmetros Ω_λ podem ser utilizadas nas equações de taxas de transferência de energia não radiativas entre íons lantanídeos que dependem dos Ω_λ (dipolo-dipolo e dipolo-quadrupolo).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Os parâmetros de intensidades experimentais

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

Os parâmetros de intensidades Ω_λ experimentais podem ser determinados a partir dos valores experimentais da força do oscilador de cada transição no espectro de absorção, através das Eqs. (1.1), (1.2) e (1.3), e resolvendo um sistemas de equações pelo Método dos Mínimos Quadrados (MMQ). Também é possível obter os Ω_λ em termos das áreas nos espectros de emissão (aplicável apenas para sistemas com Eu^{3+}), mudando neste caso, a correção de campo local de Lorentz χ ,

$$\text{Absorção:} \quad \chi = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$$

$$\text{Emissão:} \quad \chi = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}$$

em que n é o índice de refração linear do meio ($\approx 1,5$ para a maioria das amostras de complexos com Ln^{3+} (DE SÁ; E SILVA; MALTA, 1994)).

Os parâmetros de intensidades $4f-4f$ em sistemas com Eu^{3+} também podem ser obtidos, de maneira mais simples, em termos das áreas sob as curvas em seus espectros de emissão usando a seguinte equação (MALTA et al., 1996; BRITO et al., 2009),

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0\lambda}}{4e^2 \tilde{\omega}_{0\lambda}^3 \chi |\langle \Psi || U^{(\lambda)} || \Psi' \rangle|^2}, \quad \lambda = 2, 4, 6 \quad (3.1)$$

$\tilde{\omega}_{0\lambda}$ é a frequência do baricentro da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_\lambda$, $A_{0\lambda}$ são os coeficientes de emissão espontânea (obtidos a partir da Eq. (3.2)) 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; CROSSWHITE, 1977). Para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$, em compostos com Eu^{3+} , o quadrado do elementos de matriz 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; CROSSWHITE, 1977).

Nos espectros de emissão em que as intensidades (I) entre níveis Stark (Γ e Γ' ; Γ e Γ''), medidas em potência ($I_P = \hbar\omega AN$) ou número de fótons ($I_n = AN$), os coeficientes de emissão espontânea $A_{\Gamma\Gamma'}$ podem ser estimados pela razão entre as intensidades,

Potência $\frac{I_P(\Gamma\Gamma')}{I_P(\Gamma\Gamma'')} = \frac{\hbar\omega_{\Gamma\Gamma'} A_{\Gamma\Gamma'} N_\Gamma}{\hbar\omega_{\Gamma\Gamma''} A_{\Gamma\Gamma''} N_\Gamma} = \frac{\omega_{\Gamma\Gamma'} A_{\Gamma\Gamma'}}{\omega_{\Gamma\Gamma''} A_{\Gamma\Gamma''}}$		Número de fótons $\frac{I_n(\Gamma\Gamma')}{I_n(\Gamma\Gamma'')} = \frac{A_{\Gamma\Gamma'} N_\Gamma}{A_{\Gamma\Gamma''} N_\Gamma} = \frac{A_{\Gamma\Gamma'}}{A_{\Gamma\Gamma''}} \quad (3.2)$
---	--	---

$A_{\Gamma\Gamma'} = A_{\Gamma\Gamma''} \left(\frac{I_P(\Gamma\Gamma')}{I_P(\Gamma\Gamma'')} \right) \left(\frac{\omega_{\Gamma\Gamma''}}{\omega_{\Gamma\Gamma'}} \right)$		$A_{\Gamma\Gamma'} = A_{\Gamma\Gamma''} \left(\frac{I_n(\Gamma\Gamma')}{I_n(\Gamma\Gamma'')} \right) \quad (3.3)$
--	--	--

em que N_Γ é a população do nível emissor Γ , ω é a frequência angular das transições (Figura 3).

A Eq. (3.3) pode ser reescrita em termos das intensidades integradas que são proporcionais às áreas $S_{JJ'}$ e $S_{JJ''}$ com energias médias $\nu_{JJ'}$ e $\nu_{JJ''}$, (baricentros), como ilustra a Figura 3a. A peculiaridade do íon Eu^{3+} consiste na transição permitida por dipolo magnético (DM) $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que tem força do dipolo magnético com quase nenhuma influência do ambiente químico ($S_{DM} \cong 9,6 \times 10^{-6} \text{ Debye}^2$) (GÖRLLER-WALRAND et al., 1991). Assim, os coeficientes de emissão espontânea das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ podem ser obtidos por esta transição ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) de referência. Portanto, a Eq. (3.3) toma a forma conhecida:

Potência $A_{0J} = A_{01} \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right)$		Número de fótons $A_{0J} = A_{01} \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \quad (3.4a)$
--	--	--

$$A_{01} \cong 0,31 \times 10^{-11} n^3 \nu_{01}^3 \quad (3.4b)$$

A_{01} corresponde ao coeficiente de emissão espontânea da transição permitida por dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, tomada como referência. É importante chamar atenção sobre a dependência do A_{01} com n^3 na Eq. (3.4b), isto pode induzir valores discrepantes de Ω_λ se o índice de refração não for medido. S_{0J} são as áreas sob as curvas de emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ e ν_{0J} a respectiva energia do baricentro da transição. É necessário reforçar que a equação acima só é válida em sistemas que as emissões são originárias do mesmo nível, como é o caso do íon Eu^{3+} . Caso contrário, as populações não se cancelariam na Eq. (3.2). É importante destacar que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não é normalmente detectável. Portanto, os valores experimentais dos Ω_6 para compostos com Eu^{3+} não serão considerados neste trabalho.

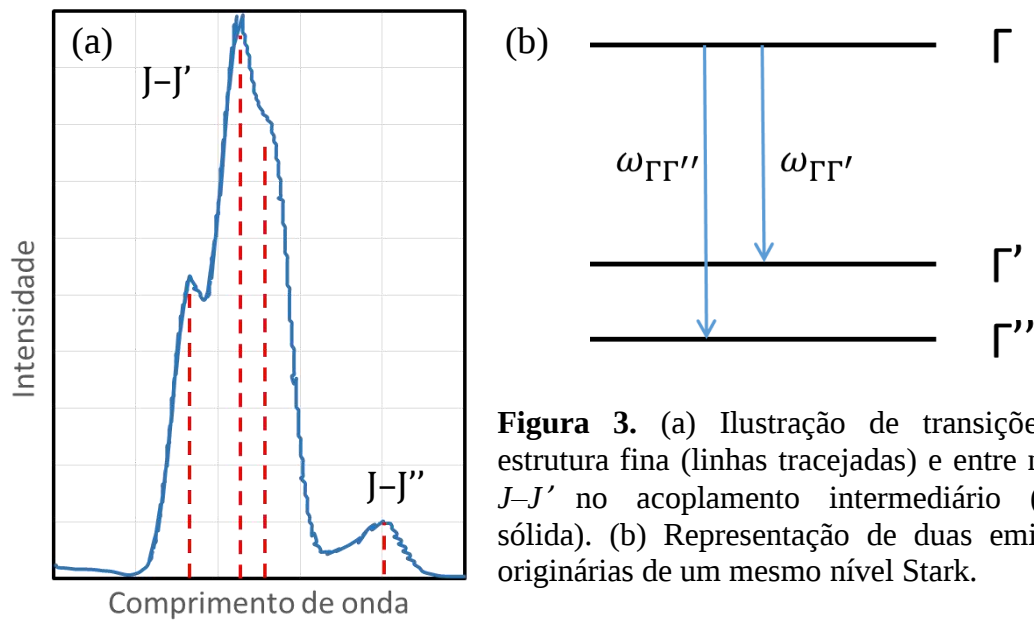


Figura 3. (a) Ilustração de transições na estrutura fina (linhas tracejadas) e entre níveis $J-J'$ no acoplamento intermediário (linha sólida). (b) Representação de duas emissões originárias de um mesmo nível Stark.

3.2 Os parâmetros de intensidades teóricos

Do ponto de vista teórico, as intensidades das transições $f-f$ são obtidas da parte ímpar do campo ligante, ou seja, $t = 1, 3, 5$ e 7 (t é um índice que leva valores consistentes com os símbolos 3- j). Na ausência de um centro de inversão, estas transições são dominadas por dois mecanismos que contribuem para a descrição dos coeficientes de emissão espontânea. Os mecanismos são: o dipolo elétrico forçado (DEF) e o acoplamento dinâmico (AD).

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

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{2t + 1}, \quad B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}(\text{DEF}) + B_{\lambda tp}(\text{AD}) \quad (3.5)$$

em que,

$$B_{\lambda tp}(\text{DEF}) = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \Theta(t, \lambda) \gamma_p^t \quad (3.6)$$

$$B_{\lambda tp}(\text{AD}) = - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (3.7)$$

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 índice λ assume os valores 2, 4 e 6. Estes valores são impostos pelas condições de triangularidade dos símbolos 3- j e 6- j , conforme demonstração no **APÊNDICE A**. As grandezas contidas nas Eqs. (3.6) e (3.7) serão detalhadas nas próximas subseções.

Em 1966, Bebb e Gold publicaram um estudo sobre processos de ionização multifótons em átomos de hidrogênio e de gases nobres e desenvolveram o método do denominador médio de energia (BEBB; GOLD, 1966). Mais adiante, em 1983, Malta e Gouveia expandiram este método para o cálculo do ΔE (no mecanismo DEF - Eq. (3.6)) em sistemas com íons lantanídeos (MALTA; GOUVEIA, 1983). Portanto, a diferença de energia pode ser considerado como a subtração entre as energias das subcamada 4*f* e 5*d*, $\Delta E \cong E_{4f} - E_{5d}$.

3.2.1 Mecanismo de dipolo elétrico forçado

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

Na Eq. (3.6) que descreve o mecanismo DEF, sendo ΔE o valor médio da energia entre os estados $4f^n - 4f^{n-1} 5d$ para o caso dos Ln^{3+} . As grandezas $\langle r^{t+1} \rangle$ são as integrais radiais, e 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 integrais, 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).

Ainda na Eq. (3.6), $\Theta(t, \lambda)$ são fatores numéricos que dependem apenas do íon central e podem ser obtidos pela equação,

$$\begin{aligned} \Theta(t, \lambda) = & \langle f \| C^{(1)} \| g \rangle \langle g \| C^{(t)} \| f \rangle \begin{Bmatrix} f & t & g \\ 1 & f & \lambda \end{Bmatrix} \\ & + (1 - 2\delta_t) \langle f \| C^{(1)} \| d \rangle \langle d \| C^{(t)} \| f \rangle \begin{Bmatrix} f & t & d \\ 1 & f & \lambda \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (3.8)$$

os valores de $\Theta(t, \lambda)$ contêm participações das excitações do tipo $f \rightarrow g$ e também excitações de caroço do tipo $f \rightarrow d$. Os símbolos 6-j de Wigner, que aparecem na Eq. (3.8), 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 6-j 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, cujas 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 ao 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 pode conter dois semi-inteiros e um número inteiro.

Como as intensidades $f-f$ são dominadas pela parte ímpar do campo ligante, $t = 1, 3, 5$ e 7 , pode-se mostrar que as condições de triangularidade das tríades $(1, t, \lambda)$ e (f, f, λ) nos símbolos 3-j e 6-j forçam que os λ 's sejam números naturais, pares, não nulos e com valores máximo igual a 6, ou seja, $\lambda = 2, 4$ e 6 .

O fator δ_t na Eq. (3.8) corresponde a fração de participações entre excitações de caroço $3d$ e $4d$, a saber,

$$\delta_t = \frac{1}{\langle 4f | r^{t+1} | 4f \rangle} \sum_{n'=3,4} \langle 4f | r | n'd \rangle \langle n'd | r^t | 4f \rangle \quad (3.9)$$

Cálculos de estrutura eletrônica para o íon Eu^{3+} (SMENTEK, 1998) fornecem valores de $\delta_1 = 0,539$, $\delta_3 = 0,223$, $\delta_5 = 0,082$ e $\delta_7 = 0$. Percebe-se pela Eq. (3.9) que os δ_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. Portanto, é esperado que os valores de δ_t , não se diferenciem muito entre os íons Ln^{3+} .

É importante levar em consideração que as contribuições de caroço possuem valores de energia maiores em comparação às excitações $f \rightarrow g$. Portanto, os fatores $\Theta(t, \lambda)$ são mais sensíveis à segunda parcela da Eq. (3.8). Para o íon 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 δ_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 λ . Portanto, estes valores de $\Theta(t, \lambda)$ para o Eu^{3+} podem ser aplicados de maneira aproximada para toda a série dos Ln^{3+} sem que haja discrepância na obtenção dos Ω_λ .

De acordo com o Modelo Simples de Recobrimento (*Simple Overlap Model, SOM*) (MALTA, 1982a, 1982b), o último termo da Eq. (3.6) (γ_p^t) é dado por:

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \sum_j e^2 \rho_j g_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j)}{R_j^{t+1}} \quad (3.10)$$

em que e é a carga elementar, ρ_j é a integral de recobrimento entre os orbitais de valência do íon metálico e dos átomos (ou íons) ligantes e g_j é o fator de carga entre o íon 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 Ln^{3+} -átomo ligante, $R_j/(2\beta_j)$. Por definição $\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j}$, usa-se o sinal + quando o raio iônico do Ln^{3+} é maior que o do raio iônico

do ligante e o sinal – na situação inversa, os valores de ρ para distâncias típicas Ln–ligante ($\sim 2,4 \text{ \AA}$) são da ordem de $\sim 0,05$. No presente trabalho, como veremos mais adiante na subseção 4.2.2. Integrais de Recobrimento, foi desenvolvido uma metodologia de cálculos de estrutura eletrônica para a obtenção de curvas paramétricas das integrais de recobrimento para sistemas diatômicos com íons Ln^{3+} .

3.2.2 Mecanismo de acoplamento dinâmico

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 Ω_2) em compostos com íons lantanídeos. Este mecanismo leva em consideração a sensibilidade dos ligantes às perturbações externas, como a incidência de um campo eletromagnético. Em outras palavras, os ligantes são perturbados por campos incidentes produzindo momentos de dipolo oscilantes que, por sua vez, induzem outros campos menos intensos, porém, com elevados gradientes por conta da proximidade ao íon central. Deste modo, estes campos induzidos podem 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 descrito em termos da polarizabilidade isotrópica da espécie ligante, o dipolo induzido é descrito por $\vec{\mu}_j = \alpha_j \vec{E}_i$, em que α_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 grandeza efetiva que leva em conta o ambiente ao qual o átomo ligante se encontra. Uma representação desse efeito é ilustrada na Figura 4. A modificação deste modelo é uma das propostas deste trabalho, por isso, o modelo original de Jørgensen e Judd (JØRGENSEN; JUDD, 1964) será chamado, ao longo do texto, de modelo tradicional do mecanismo AD ou simplesmente modelo tradicional.

A contribuição do mecanismo AD para o Ω_λ é dada pela Eq. (3.7). É importante observar que no caso do acoplamento dinâmico, os valores de t são: 3, 5 e 7. Portanto, 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 Γ_p^t (modelo tradicional) é dado por ,

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta, \phi)_j \quad (3.11)$$

em que α_j é a polarizabilidade isotrópica do átomo ligante, R_j a distância Ln–L ou An–L (L sendo o átomo ligante j que está coordenado ao metal) e $Y_p^{t*}(\theta, \phi)_j$ são os complexos conjugados dos harmônicos esféricos em função da parte angular das coordenadas esféricas do

átomo ligante j (ANEXO A - HARMÔNICOS ESFÉRICOS). Um maior detalhamento sobre o mecanismo AD será mostrado (subseções 3.4 e 3.5) mais adiante.

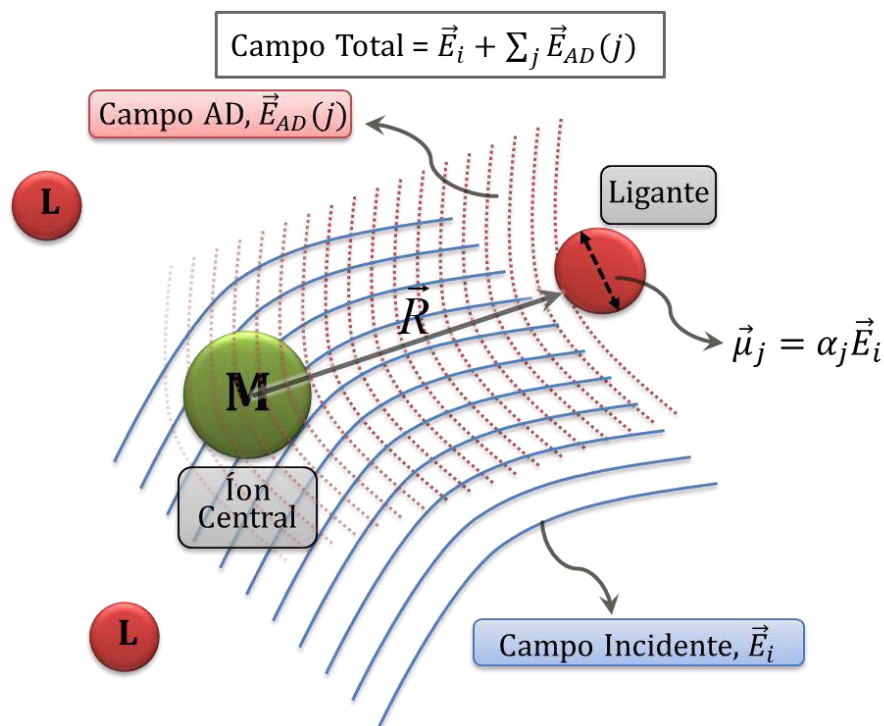


Figura 4. Representação do modelo tradicional do mecanismo de acoplamento dinâmico tradicional. O campo total é dado pelas contribuições do campo incidente $\vec{E}_i$ e a soma sobre todos os campos induzidos por j ligantes, $\vec{E}_{AD}(j)$.

3.3 Polarizabilidade de recobrimento

A covalência na ligação química envolvendo orbitais $4f$ em materiais lantanídicos tem sido objeto de discussões polêmicas na literatura (JØRGENSEN; PAPPALARDO; SCHMIDTKE, 1963; AXE; BURNS, 1966; GSCHNEIDNER, 1971; NEWMAN, 1973; URLAND, 1976; GARCIA; FAUCHER, 1985; CARLOS; VIDEIRA, 1994; MALTA; BATISTA; CARLOS, 2002; CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005; MALTA, 2005; JØRGENSEN, 2007; MOURA et al., 2016). Contudo, há um consenso entre os pesquisadores de que a participação dos orbitais $4f$ na ligação química é pequena, com valores de recobrimento entre orbitais $4f$ e os orbitais de valência do ligante, em geral, menores que 5% (AXE; BURNS, 1966; NEWMAN, 1973; GARCIA; FAUCHER, 1985; CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005).

A polarizabilidade do recobrimento de uma ligação química A–B pode ser expressa como uma expansão e sobre o quadrado total da integral de recobrimento, ρ , entre os orbitais de valência de A e B. Uma primeira aproximação para a polarizabilidade do recobrimento (α_{OP}) é dada por (MALTA; BATISTA; CARLOS, 2002),

$$\alpha_{OP} = \frac{e^2 \rho^2 R^2}{2\Delta\epsilon} \quad (3.12)$$

em que e é a carga elementar, R é o comprimento da ligação química e $\Delta\epsilon$ a 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 o $\Delta\epsilon$ como sendo a diferença energética entre os orbitais HOMO e LUMO ou calculado diretamente em um sistema diatômico do tipo $\text{Ln}^{3+}\text{--A}$, em que A representa um átomo ligante. Assim, os valores de $\Delta\epsilon$ podem ser considerados como a diferença na energia entre o estado fundamental e excitados. É importante ter o conhecimento que o $\Delta\epsilon$ não é um observável físico, é um artifício do modelo, sobretudo para moléculas poliatômicas.

3.4 Valência iônica específica

Normalmente, a densidade eletrônica no recobrimento aumenta com o volume do recobrimento, assim aumenta com α_{OP} . Contudo, esta relação não é linear, pois envolve o quadrado 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 (MALTA; BATISTA; CARLOS, 2002; CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005), sendo 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:

$$v = v_c + v_a = R \sqrt{\frac{k}{2\Delta\epsilon}} \quad (3.13)$$

em que v_c e v_a são definidos como a valência iônica específica (VIE) de A^+ e B^- , respectivamente. A valência iônica específica (VIE) deve fornecer valores típicos $v_c + v_a \approx 1$. Essas considerações qualitativas sobre v são claramente conectadas com o conceito de eletronegatividade dos átomos envolvidos na ligação química. A valência iônica específica é um conceito geral e pode ser aplicado em ligações polares e 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. (3.6)), para isso, considera-se $g = v = R \sqrt{\frac{k}{2\Delta\epsilon}}$.

3.5 Covalência no mecanismo de acoplamento dinâmico (Bond Overlap Model)

As grandezas $B_{\lambda tp}$ na Eq. (3.5) são conhecidas como parâmetros de intensidades 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 DEF e o mecanismo AD. O mecanismo AD no modelo original (JØRGENSEN; JUDD, 1964; MASON; PEACOCK; STEWART, 1975a) é obtido a partir de efeitos do campo incidente ($\vec{E}_{inc}$) sobre a polarizabilidade pontual isotrópica (α) do ligante, assim induzindo um momento de dipolo descrito por $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_{inc}$. O Hamiltoniano que descreve o mecanismo AD é escrito da seguinte forma,

$$H_{AD} = -e \sum_{i,j} \vec{\mu}_j \frac{(\vec{r}_i - \vec{R}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3} = -e \sum_{i,j} \alpha_j \vec{E}_{inc} \frac{(\vec{r}_i - \vec{R}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3} \quad (3.14)$$

em que $\vec{r}_i$ e $\vec{R}_j$ são os vetores posição dos elétrons de valência do íon e dos átomos no poliedro de coordenação, respectivamente. Pode-se usar a expansão multipolar (JUDD, 1998),

$$\begin{aligned} \frac{(\vec{r}_{tu})}{|\vec{r}_{tu}|^3} = \sum_k (-1)^k \left[\frac{r_t^{k-1}}{r_u^{k+1}} \{k(2k-1)(2k+1)\}^{\frac{1}{2}} \{C_t^{(k-1)} C_u^{(k)}\}^{(1)} \right. \\ \left. + \frac{r_u^k}{r_t^{k+2}} \{(k+1)(2k+1)(2k+3)\}^{\frac{1}{2}} \{C_t^{(k+1)} C_u^{(k)}\}^{(1)} \right] \end{aligned} \quad (3.15)$$

em que r_t e r_u representam as distâncias dos elétrons t e u ao íon central. A primeira parcela da Eq. (3.15) representa a condição em que $r_t < r_u$. A segunda parcela está na condição $r_t > r_u$, que é de interesse da situação ($\vec{R}_j > \vec{r}_i$) na Eq. (3.14). Para exemplificar, basta mudar os índices de $t \rightarrow j$ e $i \rightarrow u$.

$$\frac{(\vec{r}_i - \vec{R}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3} = \sum_k (-1)^k \left[\frac{r_i^k}{R_j^{k+2}} \{(k+1)(2k+1)(2k+3)\}^{\frac{1}{2}} \{C_j^{(k+1)} C_i^{(k)}\}^{(1)} \right] \quad (3.16)$$

o produto tensorial dos operadores de Racah na Eq. (3.16) é dado por:

$$\{\mathbf{C}^{(k_1)} \mathbf{C}^{(k_2)}\}^{(K)} = \sum_p \mathbf{C}_p^{(k_1)} \mathbf{C}_{-p}^{(k_2)} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ p & -p & Q \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

em que $p = -k, -k + 1, \dots, k - 1, k$ e $Q = -K, -K + 1, \dots, K - 1, K$. Então, nas condições da Eq. (3.16) e com $\rho = -p$, pode-se usar as seguintes expressões:

$$\{\mathbf{C}_j^{(k+1)} \mathbf{C}_i^{(k)}\}^{(1)} = \sum_{p,\rho} \mathbf{C}_p^{(k+1)} \mathbf{C}_\rho^{(k)} \begin{pmatrix} k+1 & k & 1 \\ p & \rho & Q \end{pmatrix} \quad (3.18a)$$

$$\begin{pmatrix} k+1 & k & 1 \\ p & \rho & Q \end{pmatrix} = (-1)^{\overline{2(k+1)}} \begin{pmatrix} k+1 & 1 & k \\ p & Q & \rho \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k+1 & 1 & k \\ p & Q & \rho \end{pmatrix}, \quad (3.18b)$$

$$2(k+1) \rightarrow \text{par } \forall k \in \mathbb{N}$$

$$\mathbf{C}_p^{(k+1)} = \left(\frac{4\pi}{2(k+1)+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_p^{k+1} \quad (3.19)$$

estes símbolos 3-j podem permutar sem alteração no sinal como mostra Eq. (3.18b). Incluindo estas expressões na Eq. (3.16), usando a relação de fase $\mathbf{C}_\rho^{(k)} = (-1)^\rho \mathbf{C}_{-\rho}^{(k)*}$, multiplicando por um vetor resultante $\vec{e}_Q$ (dependente de Q , como determinado pelo símbolo 3-j) e substituindo $t = k + 1$ e $k = \lambda$:

$$\begin{aligned} \frac{(\vec{r}_i - \vec{R}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3} &= \sum_\lambda (-1)^\lambda \frac{r_i^\lambda}{R_j^{t+1}} \{(\lambda+1)(2\lambda+1)(2\lambda+3)\}^{\frac{1}{2}} \sum_{p,\rho} \mathbf{C}_p^{(t)} \mathbf{C}_\rho^{(\lambda)} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & Q & \rho \end{pmatrix} \vec{e}_Q \\ &= \sum_{\lambda,Q,p,\rho} (-1)^\lambda \frac{r_i^\lambda}{R_j^{t+1}} \{(\lambda+1)(2\lambda+1)(2\lambda+3)\}^{\frac{1}{2}} \mathbf{C}_p^{(t)} \mathbf{C}_\rho^{(\lambda)} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & Q & \rho \end{pmatrix} \vec{e}_Q \\ &= \sum_{\lambda,Q,p,\rho} (-1)^\lambda \frac{r_i^\lambda}{R_j^{t+1}} \{(\lambda+1)(2\lambda+1)(2\lambda+3)\}^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \times \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_p^{t*} (-1)^\rho \mathbf{C}_{-\rho}^{(\lambda)*} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & Q & \rho \end{pmatrix} \vec{e}_Q \\ &= \sum_{\lambda,Q,p,\rho} (-1)^{\lambda+\rho} \frac{\langle 4f | r^\lambda | 4f \rangle}{R_j^{t+1}} (2\lambda+1) \\ &\quad \times \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_p^{t*} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & Q & \rho \end{pmatrix} \langle f | C^{(\lambda)} | f \rangle \vec{e}_Q \end{aligned} \quad (3.20)$$

o símbolo 3- j na Eq. (3.20) impõe as condições (regras de seleção) de não nulidade quando t é ímpar e $t = \lambda + 1$. Portanto, pode-se multiplicar a equação acima por $\delta_{t,\lambda+1}$. Deste modo, o hamiltoniano do mecanismo AD na Eq. (3.14) torna-se,

$$H_{AD} = -e \sum_{i,j} \alpha_j \sum_{\lambda,Q,p,\rho} (-1)^{\lambda+\rho} \frac{\langle 4f | r_i^\lambda | 4f \rangle}{R_j^{t+1}} (2\lambda + 1) \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \delta_{t,\lambda+1} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & Q & \rho \end{pmatrix} \langle f || C^{(\lambda)}(i) || f \rangle \vec{E}_{inc} \vec{e}_Q \quad (3.21)$$

separando as contribuições do íon lantanídeo e do ligante, i e j , respectivamente:

$$H_{AD} = -e \vec{E}_{inc} \sum_{\lambda,Q,p,\rho,i} (-1)^{\lambda+\rho} \langle 4f | r_i^\lambda | 4f \rangle (2\lambda + 1) \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & Q & \rho \end{pmatrix} \langle f || C^{(\lambda)}(i) || f \rangle \vec{e}_Q \underbrace{\left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \alpha_j \frac{Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{t+1}} \delta_{t,\lambda+1}}_{\Gamma_p^t} \quad (3.22)$$

pode-se definir as grandezas $B_{\lambda tp}(AD)$, contidas no hamiltoniano H_{AD} , através da seguinte equação:

$$B_{\lambda tp}(AD) = - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle \langle f || C^{(\lambda)} || f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t,\lambda+1} \quad (3.23)$$

em que $\langle r^\lambda \rangle = \langle 4f | r^\lambda | 4f \rangle$ são as integrais radiais f - f , $\langle f || C^{(\lambda)} || f \rangle$ são os elementos de matriz reduzidos dos operadores tensoriais de Racah de posto λ , $\delta_{t,\lambda+1}$ é o delta de Kronecker e Γ_p^t contém aspectos de simetria (soma em j) e da natureza do ambiente químico (polarizabilidades). Como mostrado até aqui, o campo produzido por este modelo de acoplamento dinâmico é devido a dipolos oscilantes centrados nos átomos ou íons ligantes. Portanto, não há a inclusão de efeitos envolvendo ligação química, conseqüentemente, deve-se multiplicar a Eq. (3.23) pelo fator de blindagem $(1 - \sigma_\lambda)$, considerado na Eq. (3.7).

O presente trabalho sugere uma mudança na formulação do mecanismo AD tradicional. Para isso, considera-se a polarizabilidade do recobrimento de uma ligação química α_{OP} 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 $\vec{\mu}_{ind} = (\alpha_{OP} + \alpha')\vec{E}_{inc}$, em que α_{OP} é a polarizabilidade de recobrimento, α' é uma 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 5.

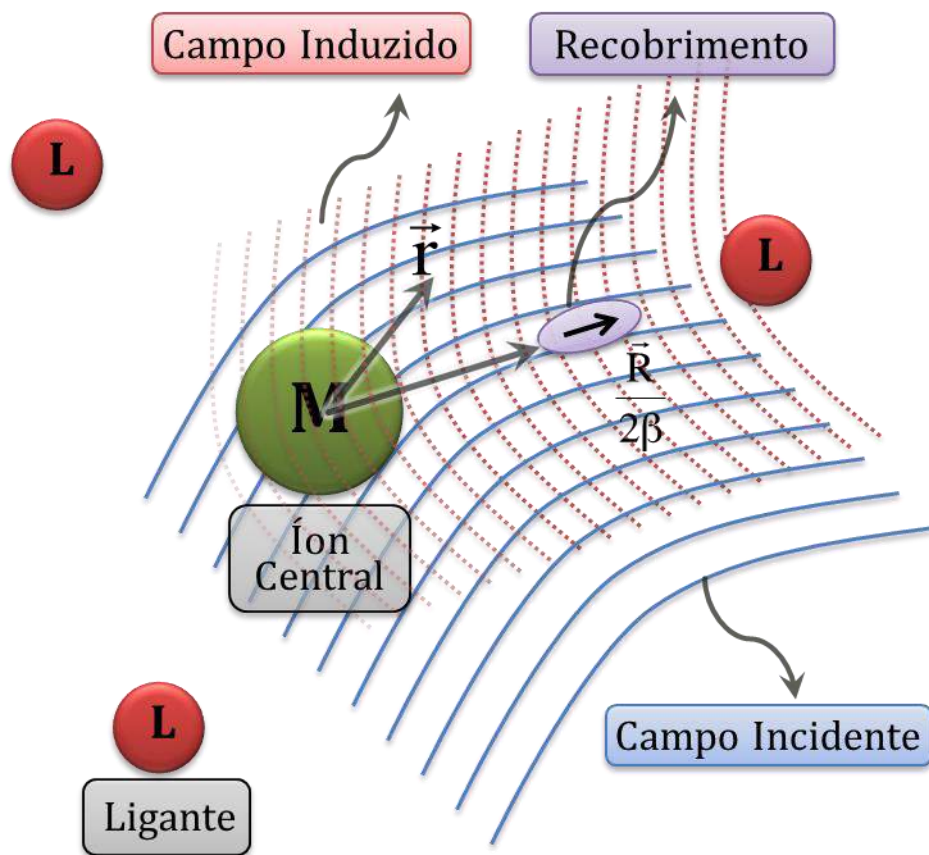


Figura 5. Ilustração da proposta do novo mecanismo AD. O íon central está sob efeito do dipolo induzido por parte da polarizabilidade do ligante ($\alpha'\vec{E}_i$) e por parte do recobrimento ($\alpha_{OP}\vec{E}_i$).

O Hamiltoniano que descreve o novo modelo de mecanismo AD (*Bond Overlap Model* – BOM) é escrito como,

$$H_{AD}^{BOM} = H_{AD}^{OP} + H_{AD}^{ef} = \left[-e \sum_{i,j} \vec{\mu}_j^{OP} \left(\vec{r}_i - \frac{\vec{R}_j}{2\beta_j} \right) / \left| \vec{r}_i - \frac{\vec{R}_j}{2\beta_j} \right|^3 \right] + \left[-e \sum_{i,j} \vec{\mu}_j^{ef} \left(\vec{r}_i - \vec{R}_j \right) / \left| \vec{r}_i - \vec{R}_j \right|^3 \right] \quad (3.24)$$

em que o hamiltoniano do mecanismo *BOM* 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 do recobrimento (α_{OP}) entre os orbitais de valência do metal e ligantes. $\beta_j = 1/(1 \pm \rho_j)$ e ρ_j são a magnitude de recobrimento entre estes orbitais f e de valência dos ligantes (geralmente orbitais do tipo s e p). De maneira análoga ao procedimento descrito anteriormente (modelo AD tradicional), a contribuição do acoplamento dinâmico no modelo BOM torna-se

$$B_{\lambda tp}^{BOM}(AD) = - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle \langle f \| C^\lambda \| f \rangle \quad (3.25)$$

$$\times \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{[(2\beta_j)^{t+1} \alpha_{OP,j} + \alpha'_j]}{R_j^{t+1}} (Y_{p,j}^{t*}) \delta_{t,\lambda+1}$$

Os fatores de blindagem $(1 - \sigma_\lambda)$ na Eq. (3.7) não aparecem mais na Eq. (3.25) porque o efeito de blindagem já é considerado no cálculo do recobrimento. É importante comentar que o fator $(2\beta)^{t+1}$ que multiplica o α_{OP} na equação acima, 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 Ω_λ sem considerar o produto $(2\beta)^{t+1} \alpha_{OP}$.

3.6 Fatores de carga

Para a contribuição do mecanismo DEF, a VIE é introduzida como o fator de carga g (modelo SOM) entre o átomo ligante e o átomo central (MALTA, 1982a, 1982b):

$$B_{\lambda tp}^{SOM}(DEF) = \frac{2}{\Delta E} \langle f | r^{t+1} | f \rangle \Theta(t, \lambda) \sum_j \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \rho_j g_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{(Y_{p,j}^{t*})}{R_j^{k+1}} \quad (3.26)$$

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

$$g_j = R_j \sqrt{\frac{k_j}{2\Delta\epsilon_j}} \quad (3.27)$$

em que k_j é a constante de força e $\Delta\epsilon_j$ a energia de excitação associada com a diatômica do tipo $\text{Ln}^{3+}\text{-X}_j$. Estas energias aparecem tanto no cálculo do g como no do α_{OP} (Eq. (3.12)). Neste trabalho foi desenvolvido um algoritmo para o cálculo do $\Delta\epsilon_j$ para cada par Ln-X_j ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \dots, \text{Lu}$ e $\text{X}_j = \text{N}, \text{O}, \text{F}, \text{P}, \text{S}, \text{Cl}, \text{Se}, \text{Br}$ e I), este procedimento será mais detalhado na seção **PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL**.

4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

4.1 Energias de excitações para o íon livre

A teoria de Judd-Ofelt considera que o ΔE , que aparece no denominador do mecanismo DEF (Eqs. (3.6) e (3.26)), 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; HEAD-GORDON; POPL, 1992; FORESMAN; FRISCH, 1996) 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 (ΔE) é a média ponderada destas excitações ΔE_i , tendo as suas respectivas forças do oscilador P_i como pesos.

$$\Delta E = \frac{\sum_i \Delta E_i P_i}{\sum_i P_i} \quad (4.1)$$

Como mencionado anteriormente na **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**, o ΔE pode ser obtido a partir de uma extensão para elementos do bloco f (MALTA; GOUVEIA, 1983) baseado no método do denominador médio de energia de Bebb and Gold (BEBB; GOLD, 1966). Embora a mistura entre orbitais do tipo $f-d$ seja muito pequena ($\sim 0,1\%$ de participação dos orbitais $5d$), é responsável pela quebra da paridade bem definida das funções de onda f , permitindo as transições $f-f$ pela relaxação da regra de seleção $\Delta l = \pm 1$.

4.2 Polarizabilidade de recobrimento

Para estimar a polarizabilidade de recobrimento entre os orbitais f e os orbitais de valência do átomo ligante, é necessário calcular as propriedades de ligação química que se encontram na Eq. (4.12), nomeadamente, distância de ligação (R), integrais de recobrimento (ρ) e as energias de excitação ($\Delta\epsilon$), as quais devem ser associadas à ligação química de uma espécie diatômica sob a influência do ambiente molecular.

Para complexos de Ln^{3+} , as propriedades fundamentais da ligação química devem ser associadas com cada par $\text{Ln}^{3+}\text{--X}$ incorporado dentro do ambiente ligante, em que X representa um átomo ou íon na primeira esfera de coordenação. Dentro deste modelo do tipo diatômico, valores de $\Delta\epsilon$ e ρ foram obtidos para os pares $\text{Ln}^{3+}\text{--X}$, com X a espécie ligante de camada fechada (N^{3-} , O^{2-} , F^- , P^{3-} , S^{2-} , Cl^- , Se^{2-} , Br^- e I^-) para simular as suas estruturas eletrônicas no ligante.

4.2.1 Energias de excitações das diatômicas

As primeiras energias de excitação ($\Delta\epsilon$) foram calculadas em função da distância no intuito de representar a maioria das situações de ligação em complexos com Ln^{3+} (ou An^{3+}). Estas energias são obtidas como uma média ponderada do conjunto das primeiras 100 energias de excitações (k) para uma certa distância nas diatômicas do tipo $\text{Ln}^{3+}\text{--X}$ ($\text{X} = \text{N}^{3-}$, O^{2-} , F^- , P^{3-} , S^{2-} , Cl^- , Se^{2-} , Br^- e I^-), os pesos dessa média ponderada são as respectivas forças do oscilador P_k para cada transição $\Delta\epsilon_k$.

$$\Delta\epsilon = \frac{\sum_k \Delta\epsilon_k P_k}{\sum_k P_k} \quad (4.2)$$

Esta abordagem, diferentemente da anterior (subseção 4.1., Eq. (4.1)), 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 espécies 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 (TD-DFT) com o método BP86/TZ2P (PERDEW, 1986; BECKE, 1988; VAN LENTHE; BAERENDS, 2003), efeito de correção relativística escalar ZORA (*The zero-order regular approximation*) (VAN LENTHE; BAERENDS; SNIJDERS, 1994) e a aproximação de Tamm-Dancoff (DANCOFF,

1950; TAMM, 1991) foi utilizada para os cálculos das excitações. O programa ADF (*Amsterdam Density Functional*) (BAERENDS et al., ; FONSECA GUERRA et al., 1998; TE VELDE et al., 2001) foi utilizado para esses cálculos e, com a criação de um *Shell scripts* (ExcitationsCalculator.sh – **APÊNDICE G**) baseados no interpretador *bash* (sistema operacional Linux), foi feita uma varredura para calcular os valores de $\Delta\varepsilon$ em função da distância R de 1,5 a 3,5 Å com passos de 0,02 Å (total de $m = 100$ passos). Estas distâncias limites foram escolhidas para representar bem a distância típica entre Ln–X e obter curvas paramétricas para cada par, cada ponto desta curva foi obtido com o auxílio de outro *script* também desenvolvido neste trabalho (RunExcitations.sh – **APÊNDICE G**).

O valor de cada coordenada ($R_j; \Delta\varepsilon_j$) pode ser obtido através da Eq. (4.2) e o conjunto de pontos pode ser usado para ajustar uma curva paramétrica de decaimento exponencial, último termo da equação,

$$\Delta\varepsilon(R) = \sum_{m=1}^{100} (R_m; \Delta\varepsilon_m) = \sum_{m=1}^{100} \left(R_m; \left(\frac{\sum_k \Delta\varepsilon_k P_k}{\sum_k P_k} \right)_m \right) \xrightarrow{\text{curva}} \Delta\varepsilon(R) = e^{(a+bR+cR^2)} \quad (4.3)$$

em que a , b e c são parâmetros de ajustes e cada diatômica do tipo Ln³⁺–X tem seu conjunto de valores. Foram testadas outras curvas de decaimentos exponenciais. Porém, esta foi a que forneceu, no geral, melhores valores dos coeficientes de determinação R^2 . Os parâmetros de ajustes (a , b e c) e, conseqüentemente, as curvas não têm significado físico, apenas simulam estimativas dos valores de $\Delta\varepsilon$ em função da distância Ln³⁺–X. Todos os parâmetros de ajustes estão implementados no programa *JOYSpectra* e são importantes para estimativas rápidas do $\Delta\varepsilon$ e, deste modo, do α_{OP} .

4.2.2 Integrais de recobrimento

Os valores das integrais de recobrimento (ρ) são calculados usando a expansão dos orbitais atômicos na integral de recobrimento,

$$S_{ij} = \int A_i B_j d\tau \quad (4.4)$$

em que, A_i e B_j são os spin-orbitais atômicos de valência centrados nos átomos A e B de uma ligação química e dr inclui as coordenadas espaciais e de spin. Empregando a expansão dos spin-orbitais em um conjunto de base,

$$A_i = \sum_i a_i \phi_i s_i \quad (4.5)$$

$$B_j = \sum_j b_j \phi_j s_j \quad (4.6)$$

em que a_i e b_j são os coeficientes para as expansões, ϕ representa a função espacial dos orbitais e s as funções de spin, a integral de recobrimento torna-se

$$S_{ij} = \sum_i \sum_j (a_i^\alpha b_j^\alpha + a_i^\beta b_j^\beta) O_{ij} \quad , \quad \rho = (S_{ij}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

em que a_i^α , b_j^α , a_i^β e b_j^β são coeficientes da função de base dos átomos A e B para os casos de spin α e β , respectivamente, e O_{ij} é o recobrimento entre o par (i, j) da função de base da camada de valência para cada átomo, ρ é a magnitude da integral de recobrimento (MALTA; BATISTA; CARLOS, 2002; MOURA JR., 2009; MOURA JR, 2013). Por exemplo, para uma molécula diatômica do tipo $\text{Eu}^{3+}\text{-X}$ ($\text{X} = \text{O}^{2-}$ ou 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_{ij} tem dimensão $[3 \times 10] \times [3(1+3)]$ com 10 sendo da subcamada F e $(1+3)$ para as subcamadas S e P em coordenadas cartesianas, resultando uma matriz de dimensão 30×12 . Os coeficientes a_i^α , b_j^α , a_i^β e b_j^β podem ser obtidos a partir de qualquer método de cálculo de estrutura eletrônica. A Figura 6 mostra uma ilustração do ρ em uma ligação química do tipo A–B.

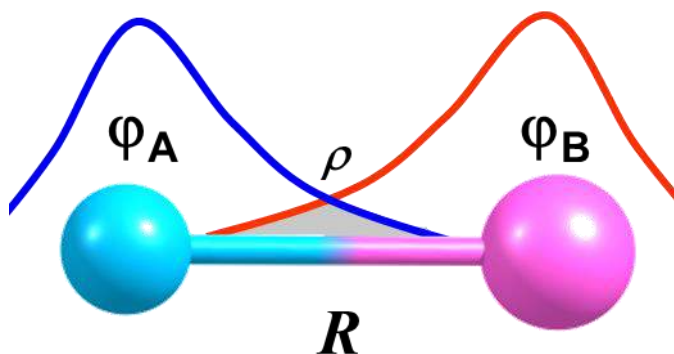


Figura 6. Ilustração da integral de recobrimento envolvendo orbitais de valência dos átomos A e B.

Neste trabalho, os coeficientes a_i^α , b_j^α , a_i^β e b_j^β foram calculados utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) com o método BP86/TZ2P, efeito de correção relativística escalar ZORA no programa ADF (BAERENDS et al., ; FONSECA GUERRA et al., 1998; TE VELDE et al., 2001). Um *scripts* (OverlapsCalculator.sh – **APÊNDICE G**) foi desenvolvido para preparar os arquivos de entrada para o cálculo de $\rho(R)$ em função da distância R de 1,5 a 3,5 Å com passos de 0,02 Å, procedimento semelhante ao descrito anteriormente para o $\Delta\epsilon$.

O programa *BOPP_oc* (*Bond Overlap Polarizability Package/Overlap Calculator Module*) lê os coeficientes da função de base do Ln^{3+} e X nos arquivos de saída (gerados pelo programa ADF) e calcula (Eq. (4.7)) os valores de ρ . As curvas paramétrica para cada par Ln^{3+} –X foram obtidas com o auxílio de um *script* (RunOverlaps.sh – **APÊNDICE G**) que faz a integração entre os arquivos de saída do ADF, criando arquivos de entrada para o *BOPP_oc* e os executando. Este módulo (*BOPP_oc*) faz parte do programa *BOPP* desenvolvido pelo Dr. Renaldo T. Moura Jr da Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

Os valores das coordenadas ($R_j; \rho_j$) foram obtidos através da Eq. (4.7) e o conjunto de pontos (100 passos de 0,02 Å – $R = 1,5$ a 3,5 Å) são utilizados para obter um ajuste de curvas paramétricas do tipo decaimento exponencial, analogamente ao caso do $\Delta\epsilon$,

$$\rho(R) = \sum_{m=1}^{100} (R_m; \rho_m) = \sum_{m=1}^{100} \left(R_m; \left(\sum_{i>j} S_{ij}^2 \right)_m^{\frac{1}{2}} \right) \xrightarrow{\text{curva}} \rho(R) = e^{(a+bR+cR^2)} \quad (4.8)$$

em que a , b e c são parâmetros de ajustes das curvas e cada diatômica do tipo $\text{Ln}^{3+}\text{-X}$ possui um conjunto de valores. Estes parâmetros também são implementados no programa *JOYSpectra*.

Após obter os valores das energias de excitação $\Delta\varepsilon$, da distância de ligação R e integrais de recobrimento ρ para os sistemas diatômicos do tipo M-X ($\text{M} = \text{Ln}$ ou An), pode-se aplicar a Eq. (3.12) para estimar os valores de α_{OP} , que, por sua vez, serão utilizados para o cálculo dos $B_{\lambda tp}^{BOM}(AD)$ (Eq. (3.25)).

4.3 Cálculos das constantes de força

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 Figura 7. Para evitar a contribuição de grupos químicos dentro da molécula ligante (por exemplo, $\text{O}=\text{C}$ em uma dicetona), para o alongamento $\text{Ln}^{3+}\text{-X}$, as geometrias dos ligantes são mantidas fixas e é calculada a segunda derivada da energia em função da distância $\text{Ln}^{3+}\text{-X}$.

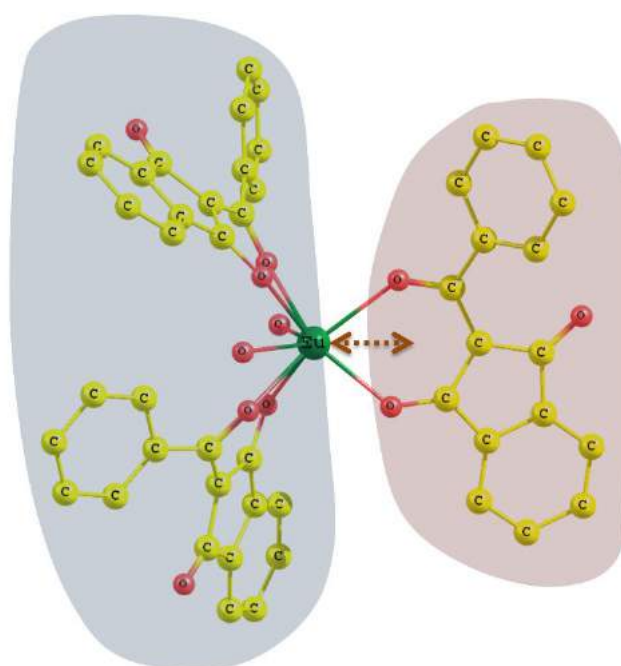


Figura 7. Modelo pseudo-diatômico para o cálculo da constante de força em complexos com Eu^{3+} .

Para ligantes monodentados, nos casos dos Cl^- , Br^- , I^- , H_2O , TPPO, DBSO etc., a constante de força associada ao afastamento do ligante é definida como a própria constante de força k do modo de estiramento. Para ligantes bidentados (dois pontos de coordenação em um mesmo ligante), há duas ligações diatômicas do tipo $\text{Ln}^{3+}\text{-X}$ 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 Figura 8. 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, um modelo de particionamento da constante de força (MOURA et al., 2016).

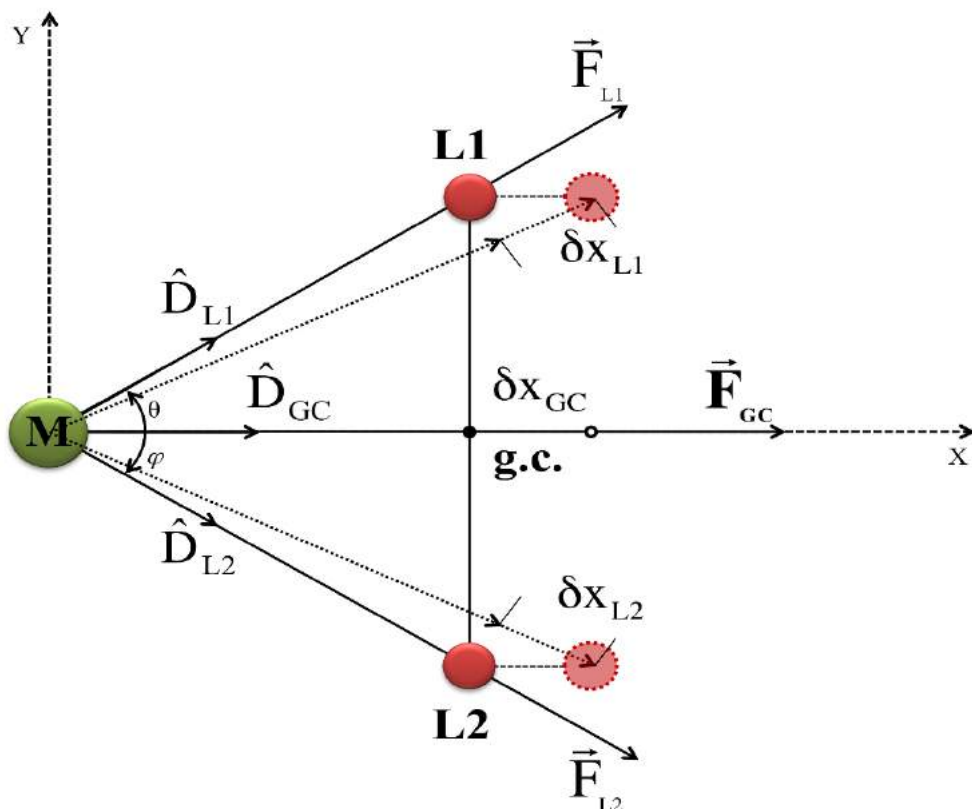


Figura 8. Esquema de particionamento para o cálculo da constante de força envolvendo ligantes bidentados. As constantes de forças para cada ligação dependem de fatores geométricos e da constante de força associada a um ponto entre os átomos ligantes L1 e L2.

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

$$\vec{F}_{GC} = k_{GC} \delta x_{GC} \hat{D}_{GC} \quad (4.9)$$

$$\vec{F}_{L1} = k_{L1} \delta x_{L1} \hat{D}_{L1} \quad (4.10)$$

$$\vec{F}_{L2} = k_{L2} \delta x_{L2} \hat{D}_{L2} \quad (4.11)$$

em que k_{GC} , k_{L1} e k_{L2} são as constantes de força associadas ao centro geométrico e aos átomos L1 e L2, respectivamente. δx_{GC} , δx_{L1} e δx_{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. (4.9–4.11) 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

$$k_{L1} = -k_{GC} \frac{\delta x_{GC}}{\delta x_{L1}} \left(\frac{y_2}{y_1 x_2 - x_1 y_2} \right) \quad (4.12)$$

$$k_{L2} = k_{GC} \frac{\delta x_{GC}}{\delta x_{L2}} \left(\frac{y_1}{y_1 x_2 - x_1 y_2} \right) \quad (4.13)$$

em que δx_{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 coordenadas cartesianas (x_1, y_1 e x_2, y_2), como ilustrado na Figura 8.

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. (3.6) e (3.18). O fator de carga g também tem uma relação com a covalência de uma ligação química pelo produto ρeg . No caso dos complexos com íon Eu^{3+} , o mecanismo DEF exerce pouca influência no cálculo dos parâmetros de intensidades (MOURA et al., 2016). Dessa forma, a simples inclusão do fator de carga no DEF não é o suficiente para tratar os efeitos da covalência, da ligação $\text{Ln}-\text{X}$, nas transições $4f-4f$. Essa é uma das motivações para a inclusão do α_{OP} no mecanismo AD.

4.4 Polarizabilidade efetiva do ligante

Com a inclusão do α_{OP} nos cálculos do $B_{\lambda tp}(AD)$, a polarizabilidade α no modelo tradicional (Eq. (3.11)) passa a ser reescrita como uma partição na forma $\alpha = \alpha_{OP} + \alpha'$. A primeira parcela é a polarizabilidade de recobrimento α_{OP} que pode ser calculada como já descrito anteriormente. O α' é a polarizabilidade efetiva do ligante, este pode ser considerado um parâmetro livre ou pode ser obtido através de cálculos usando métodos de Orbitais Moleculares Localizados (OMLs) (MOURA et al., 2016).

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),

$$\vec{\mu}^l = -2e[\langle \chi'_l | \vec{r} | \chi'_l \rangle - \langle \chi_l^0 | \vec{r} | \chi_l^0 \rangle] \quad (4.14)$$

em que χ_l^0 e χ'_l são os orbitais moleculares canônicos (OMCs) não perturbados e perturbados, respectivamente. Assim, a polarizabilidade de cada OMC e a polarizabilidade molecular total podem ser estimadas pelas Eqs. (4.15) e (4.16), respectivamente.

$$\alpha_{pq}^l = \lim_{F_q \rightarrow 0} \frac{\vec{\mu}_p^l}{F_q} \quad (4.15)$$

$$\alpha_{pq} = \sum_l^{OMCs} \alpha_{pq}^l \quad (4.16)$$

em que 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 OMLs é possível contabilizar apenas as polarizabilidades dos grupamentos químicos mais próximos ao íon central. As estruturas dos ligantes e das regiões 1 e 2 definidos para cada ligante são ilustrados na Figura 9. 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

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 a que eles estão ligados, como nos ligantes FOD (Figura 9e) e DPbpy (Figura 9f), por exemplo. Esta definição não foi aplicada para os casos dos ligantes NO_3^- e H_2O (Figuras 9m e 9n).

As polarizabilidades efetivas α' 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 (α) no mecanismo AD tradicional, muitas vezes eram utilizados valores de g e α que não faziam sentido físico. A introdução do novo mecanismo de acoplamento dinâmico (BOM) e o cálculo direto dos fatores de carga g (mecanismo DEF) conduzem a cálculos dos Ω_λ para uma metodologia livre de parâmetros ajustáveis (MOURA et al., 2016).

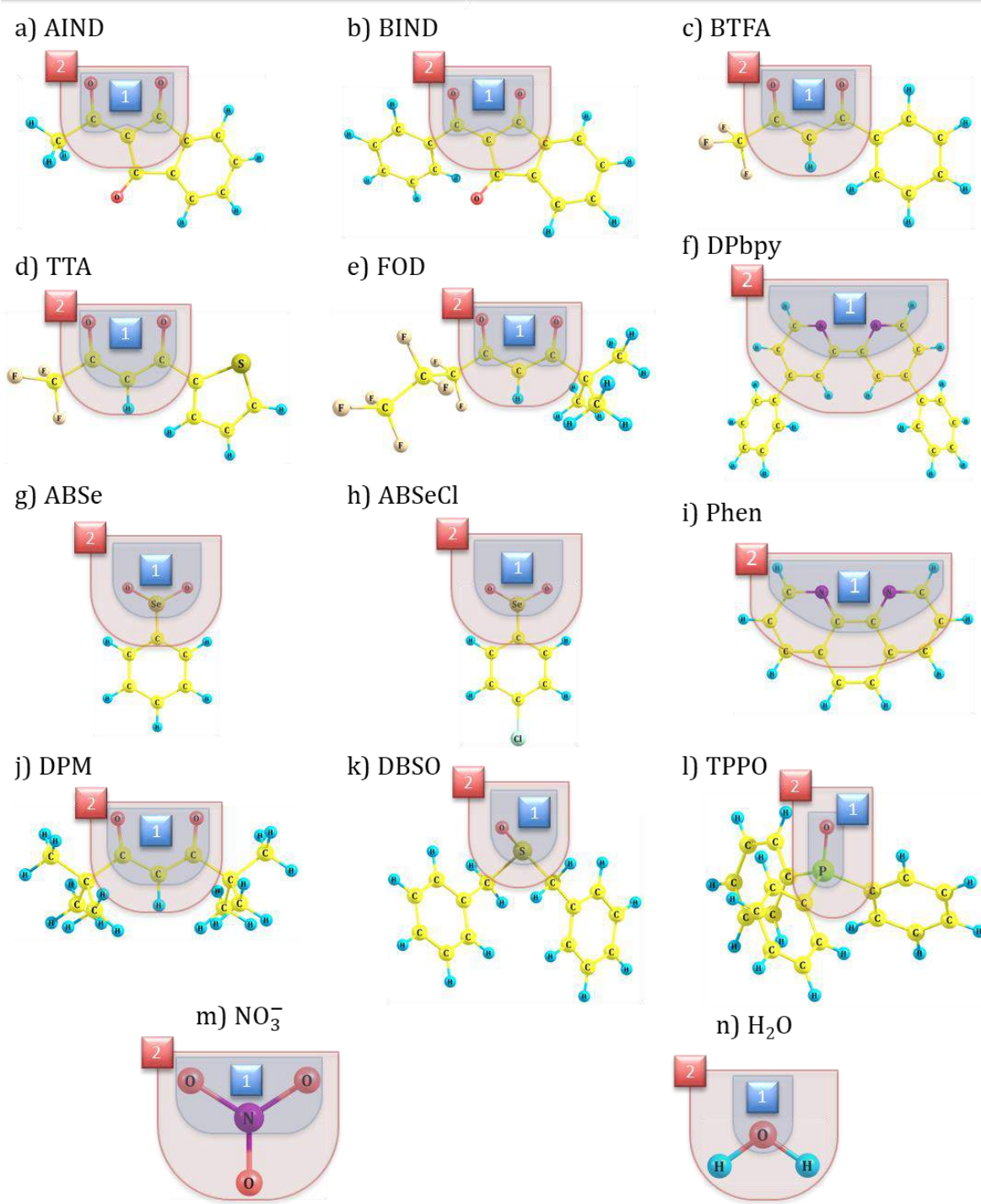


Figura 9. Estruturas dos ligantes utilizados nos complexos com íon Eu^{3+} e as definições das regiões 1 e 2 para cada ligante.

4.5 Sistemas estudados

4.5.1 Sistemas reais

Os seguintes compostos 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), $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (DE MELLO DONEGÁ; JUNIOR; DE SÁ, 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), $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (TEOTONIO et al., 2008) e $\text{TRVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (TR = Y, La e Gd) (SHYICHUK et al., 2016a; GRZYB et al., 2018). Com exceção dos vanadatos (VO_4^{3-}), as estruturas dos ligantes e como estes podem estar incorporados na primeira esfera de coordenação dos complexos estão ilustradas na Figura 10. Os resultados dos sistemas dos vanadatos de terras raras (TR) dopados com Eu^{3+} serão discutidos separadamente dos demais por conta da sua maior simetria D_{2d} .

Na Figura 10 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, NO_3^- , ABSe, ABSeCl, DPM e TTA), As esferas (7) e (8) representam os oxigênios dos ligantes auxiliares H_2O , DBSO ou TPPO ou aos átomos de nitrogênio no caso em que os ligantes auxiliares são DPbpy ou Phen. Este esquema de arranjo na Figura 10 é importante para saber a ordenação dos átomos ligantes, ou seja, no procedimento dos cálculos dos Ω_λ , 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 pertencem aos ligantes auxiliares.

Além dos complexos com Eu^{3+} , o modelo também foi aplicado para três compostos em fase gás de ErX_3 (X = Cl, Br, I) (GRUEN; DEKOCK; MCBETH, 1967; CARNALL et al., 1978; MASON, 1980; PAPATHEODOROU; BERG, 1980; JØRGENSEN; REISFELD, 1983) e para quatro íons actínídeos trivalentes (An^{3+}) em solução aquosa (U^{3+} , Bk^{3+} , Cf^{3+} e 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 intensidades Ω_λ . Todas essas estruturas, incluindo os complexos com Eu^{3+} , estão ilustradas no **APÊNDICE D**.

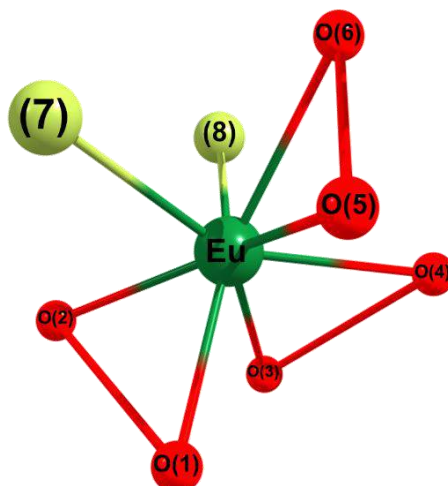


Figura 10. Esquema de ordenação dos átomos na primeira esfera de coordenação dos complexos com Eu^{3+} estudados. Os pares de esferas, que estão ligados entre si, representam um ligante bidentado. As esferas com rótulos (7) e (8) são os ligantes auxiliares, podendo ser monodentados ou bidentados (apenas nos casos dos complexos $[\text{Eu}(\text{FOD})_3\text{DPbpy}]$ e $[\text{Eu}(\text{DPM})_3\text{Phen}]$). Apenas o $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DBSO}]$ possui número de coordenação 7, não existindo a oitava esfera nessa representação.

4.5.2 Sistemas idealizados

Os sistemas idealizados são exemplos ilustrativos de esferas de coordenação com íons Ln^{3+} em altas simetrias. A hipersensibilidade, ou melhor, a dependência com a estrutura e a polarizabilidade pode ser melhor avaliada com estes sistemas, os quais se pode ter um controle melhor das varreduras radiais e angulares. Estas varreduras foram feitas com o programa *JOYSpectra*, desenvolvido pelo nosso grupo.

As variações dos ângulos (θ e ϕ) estão ilustradas nas Figuras 11 e 12. O número de coordenação (NC) para estes sistemas são os mais usuais para complexos com íons Ln^{3+} (NC = 8 e 9). As esferas vermelhas representam oxigênios na posição inicial enquanto que as esferas amareladas representam como essas variações ocorrem, ou seja, a mudança de posição $\text{O}_n \rightarrow \text{O}'_n$. A Figura 11a mostra uma distorção no ângulo ϕ do plano superior, em um cubo perfeito, começando por uma simetria O_h ($\Delta\phi = 0^\circ$) passando por uma simetria D_4 ($0^\circ < \Delta\phi < 45^\circ$) até chegar em uma simetria D_{4d} ($\Delta\phi = 45^\circ$). As Figuras 11b e 11c ilustram uma variação no ângulo θ , distorções simétricas e antissimétricas, respectivamente.

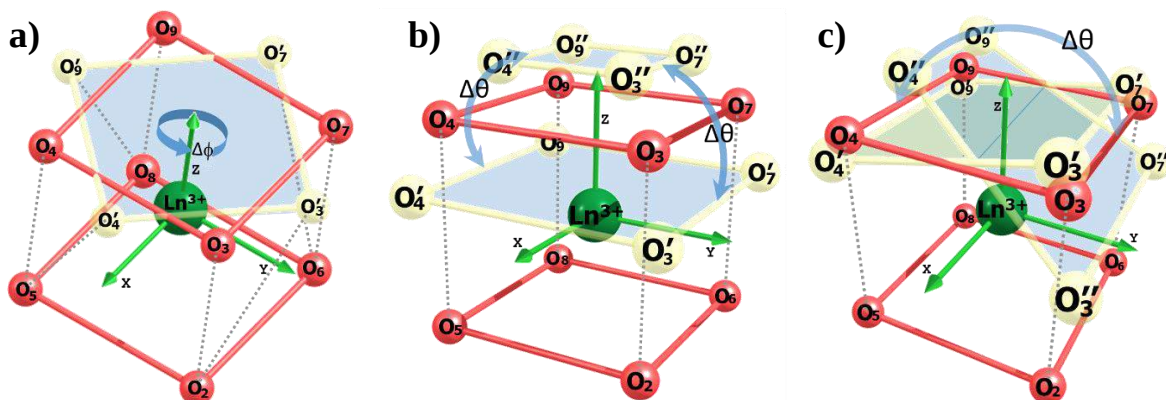


Figura 11. Esquema de variações angulares em casos idealizados com $NC = 8$, os átomos no plano superior de um cubo sofrem distorções ao longo dos ângulos ϕ (a) e θ (b e c).

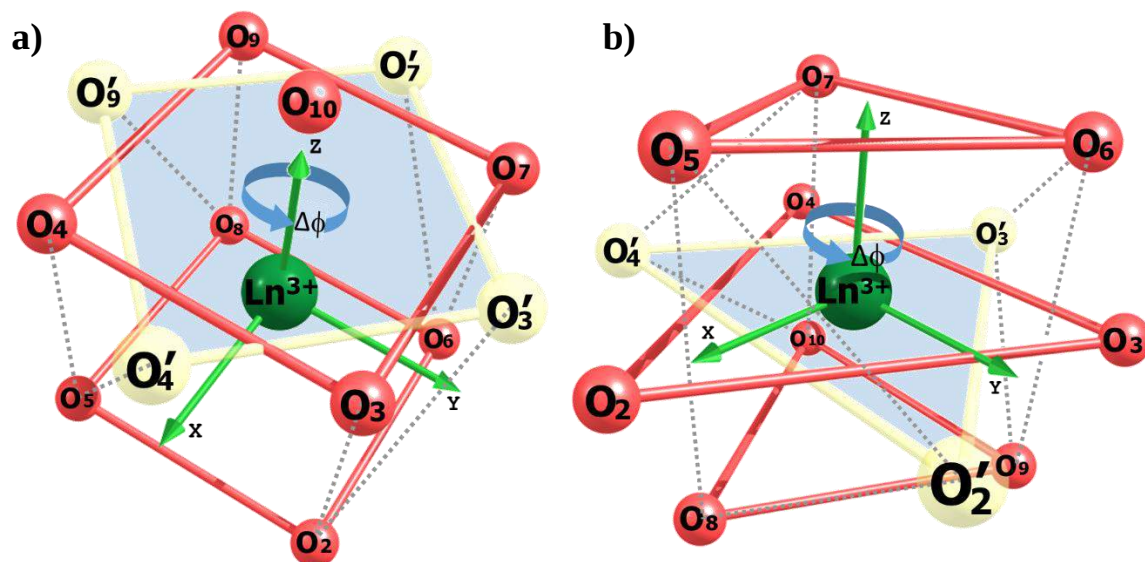


Figura 12. Esquema de variações angulares em ϕ nos casos idealizados com $NC = 9$, em (a) as distorções do plano superior de um cubo monoencapuzado (simetria C_{4v}) e (b) do plano, $z = 0$, de um prisma trigonal triencapuzado (simetria D_{3h}).

Na Figura 12a ocorre a distorção do plano superior partindo de um cubo monoencapuzado (C_{4v} , $\Delta\phi = 0^\circ$) passando por uma simetria mais baixa do tipo C_4 ($0^\circ < \Delta\phi < 45^\circ$) até o antiprisma quadrado monoencapuzado (C_{4v} , $\Delta\phi = 45^\circ$). Na Figura 12b são feitas distorções partindo da simetria D_{3h} ($\Delta\phi = 0^\circ$), passando por uma simetria mais baixa (C_{3h} , $0^\circ < \Delta\phi < 45^\circ$), até um prisma trigonal triencapuzado D_{3h} ($\Delta\phi = 45^\circ$).

4.6 Detalhes computacionais

4.6.1 O programa JOYSpectra

O programa *JOYSpectra* foi desenvolvido na linguagem de programação C. Atualmente, o programa calcula os parâmetros de intensidades usando os modelos SOM (DEF) e BOM (AD), como descrito anteriormente. A grande vantagem de realizar os cálculos com o *JOYSpectra* é porque há várias funções para calcular os Ω_λ , tais como, variações angulares (THETAVAR e PHIVAR), radiais (RVAR), deslocamentos aleatórios dos átomos dentro um cubo (CONFAVRG) e coordenadas de transformações de uma geometria inicial para uma final (TRANSCOORD). Todas estas funções são muito flexíveis para o usuário, podendo este selecionar quais e quanto cada átomo será manipulado. Alguns exemplos de arquivos de entrada para o *JOYSpectra* usados aqui neste trabalho são mostrados no **APÊNDICE H**.

Os *scripts* desenvolvidos aqui neste trabalho (ExcitationsCalculator.sh, RunExcitations.sh, OverlapsCalculator.sh e RunOverlaps.sh) são programas auxiliares para o desenvolvimento do *JOYSpectra*, ou seja, só serão executados para obter os valores de a , b e c das Eqs. (4.3) e (4.8). Estes valores estão tabelados nos **APÊNDICES E e F** e fazem parte do código do *JOYSpectra*.

4.6.2 Sistemas reais

As geometrias dos complexos com Eu^{3+} foram otimizadas 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). Os cálculos das constantes de força foram executados com as geometrias obtidas e mesmo método da otimização. Na aproximação harmônica, as constantes de força foram calculadas numericamente com 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).

A polarizabilidade dipolar foi calculada usando a abordagem de campo-finito com o programa Gaussian 09 (FRISCH et al., 2010). Os orbitais moleculares localizados (OMLs) foram calculados com o programa GAMESS (GORDON; SCHMIDT, 2005) com o procedimento de Pipek-Mezey (PIPEK; MEZEY, 1989). As polarizabilidades moleculares do

Reinterpretando os efeitos do ambiente químico nos parâmetros de intensidades nas transições eletrônicas f - f

ambiente químico em que o íon Eu^{3+} está inserido (α_L) (estrutura do complexo sem o íon) foram calculadas com o funcional B3LYP/6-311++G(d,p) no programa Gaussian 09 (FRISCH et al., 2010).

As estruturas para os compostos com érbio (III) foram calculadas com o método B3LYP/MWB28(Er)/6-31G(d) para os compostos ErX_3 , em que $\text{X} = \text{Cl}^-$ e Br^- . Para o Er^{3+} e I^- , foram utilizados os conjuntos de funções de base com potencial efetivo de caroço MWB28 e MWB46, respectivamente. No caso acima não é necessário cálculos de localização (OMs) dos ligantes assim como usar o esquema de particionamento da constante de força, visto que, esses ligantes são atômicos e, conseqüentemente, monodentados.

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

4.6.3 Sistemas idealizados

Os cálculos para os sistemas idealizados foram feitos usando as funções de varredura no programa *JOYSpectra*. Com $\text{NC} = 8$, foi calculado o comportamento dos Ω_λ em função dos ângulos (θ e ϕ) e distância Ln–O (R) para um centro com simetria O_h , como mostra a Figura 11. Valores diferentes de α' também foram utilizados para simular ambientes químicos diferentes quebrando a simetria, via polarizabilidade, em alguns casos. Para os dois casos ilustrados na Figura 12 ($\text{NC} = 9$), foram calculadas as influências das variações em torno do ângulo ϕ sob os Ω_λ . Nestes casos não foram modificados os valores de α' para a quebra da simetria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Muitos aspectos espectroscópicos interessantes podem ser discutidos sobre os mecanismos FED e AD. Uma análise, a partir de valores típicos das grandezas que aparecem nos dois mecanismos, mostra que, em geral, estes mecanismos contribuem com sinais opostos. Portanto, efeitos de interferência podem ser relevantes. Ambas as grandezas γ_p^t e Γ_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 1, 3, 5 e 7. A única diferença é que, para o AD no Ω_2 , Γ_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. (3.25).

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 γ_p^t e Γ_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 grandezas de 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 , como discutido mais adiante na seção “5.2. As Transições Hipersensíveis e os Parâmetros Ω_λ ”. Este comportamento é importante para entender as transições hipersensíveis, que na literatura são geralmente associadas ao parâmetro de intensidade Ω_2 no caso de compostos com Eu^{3+} , por exemplo. 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 NdF_3 e NdI_3 em fase gás, em que há uma variação da polarizabilidade dos íons F^- e 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 Ω_2 , o que corrobora com os dados experimentais (PEACOCK, 1975). Por outro lado, quando mudamos os íons do F^- ao I^- , o comprimento de ligação R aumenta consideravelmente e isso pode compensar os efeitos da

polarizabilidade nos valores de Ω_4 e, principalmente, no Ω_6 . Isto será detalhado nos resultados sobre os sistemas idealizados, como veremos mais adiante.

5.1 Relação entre Ω_i e a covalência

5.1.1 Complexos com európio(III)

A polarizabilidade de um ambiente químico em volta do íon lantanídeo, como mencionado, não é o único fator que influencia as intensidades das transições. Além disso, as polarizabilidades de ligantes monoatômicos são mais fáceis de inferir em relação aos ligantes poliatômicos (MASON; PEACOCK; STEWART, 1975b; 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 α_L , isto é, as estruturas do complexo sem o íon Eu^{3+} , e a energia de transição $E_{00} = {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para alguns complexos. Estes cálculos das grandezas α_L foram realizados com o objetivo de fornecer informações sobre o ambiente químico em volta ao íon Eu^{3+} e avaliar a possível aplicação do α_L como uma polarizabilidade efetiva α' .

Tabela 1. Cálculos dos elementos da diagonal e média da polarizabilidade isotrópica dipolar ($\text{\AA}^3$) α_L dos complexos de 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 cm^{-1}) (DE MELLO DONEGÁ; JUNIOR; DE SÁ, 1997; MALTA et al., 1998; DOS SANTOS et al., 2006; TEOTONIO et al., 2006).

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

¹ Referente a polarizabilidade dipolar da estrutura do complexo sem o íon Eu^{3+} .

Estruturas com β -dicetonas similares como o BTFA, TTA e FOD fornecem também polarizabilidades das estruturas α_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 ($17260 - 17270 \text{ cm}^{-1}$). Quando o ligante auxiliar muda da água para o DPbpy, a polarizabilidade dipolar aumenta significativamente, como esperado, por causa da maior polarizabilidade molecular do DPbpy em comparação a água. Contudo, a energia 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 β -tricetonas, eles apresentam um sistema- π 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} ($16900 - 17080 \text{ cm}^{-1}$) comparados aos outros ligantes β -dicetonas (BTFA, TTA e FOD). Nota-se, contudo, que as polarizabilidades α_L dos complexos com ligantes AIND e BIND são maiores que nos casos dos compostos com outros ligantes BTFA, TTA e FOD ($490 - 500 \text{ \AA}^3$) por causa do sistema- π polarizável, com exceção do complexo $[\text{Eu}(\text{FOD})_3\text{DPbpy}]$ que não apresenta água em sua composição.

A forma gráfica dos valores apresentados na Tabela 1 encontra-se na Figura 13. Pode-se observar que a polarizabilidade α_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 a polarizabilidade dipolar do complexo como um todo (α_L).

Considere o seguinte experimento hipotético: dois complexos, ambos com ligantes grandes, um é do tipo $[\text{Eu}(\text{A})_4]$ e outro do tipo $[\text{Eu}(\text{B})_4]$. Os ligantes A e B são quase isômeros estruturais, exceto pela substituição de um hidrogênio de A (distância de $\sim 8 \text{ \AA}$ do íon central) por um iodo. Agora, desde que não haja mudança na geometria do complexo, o complexo $[\text{Eu}(\text{B})_4]$, por possuir átomos de iodo na estrutura, possui uma polarizabilidade dipolar $\alpha_L([\text{Eu}(\text{B})_4]) > \alpha_L([\text{Eu}(\text{A})_4])$. Contudo, os valores observados dos Ω_λ serão similares entre esses dois complexos. 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 (Figura 14, N-[x-metil-piridil]acetamida), com $x = 3$ 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 configuração, os valores de Ω_λ se mantiveram invariantes ($\Omega_2 \sim 5,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_4 \sim 9,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$).

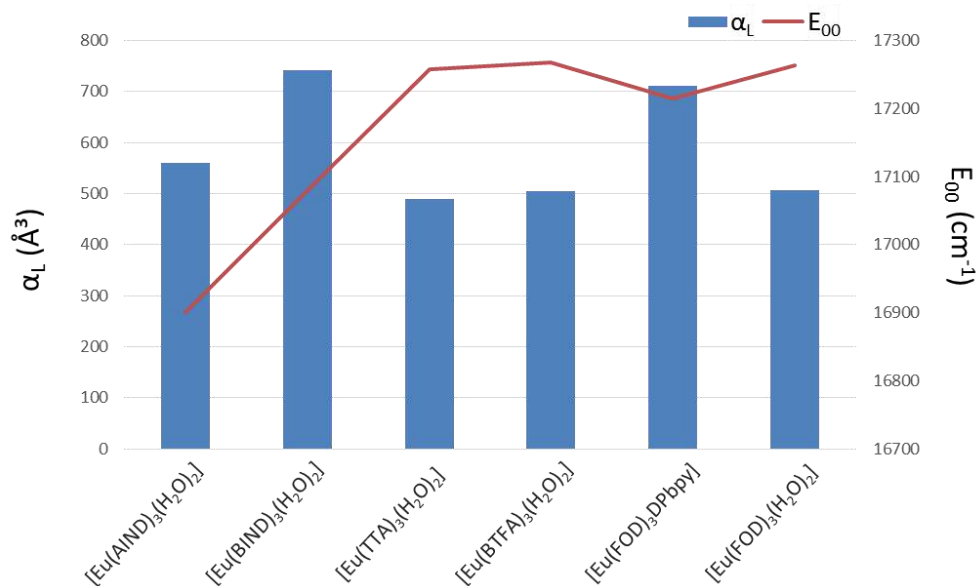


Figura 13. A polarizabilidade dipolar α_L da estrutura do complexo sem o íon Eu^{3+} (barras) e a energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (linhas), este gráfico mostra que não há tendência de relação entre α_L e E_{00} .

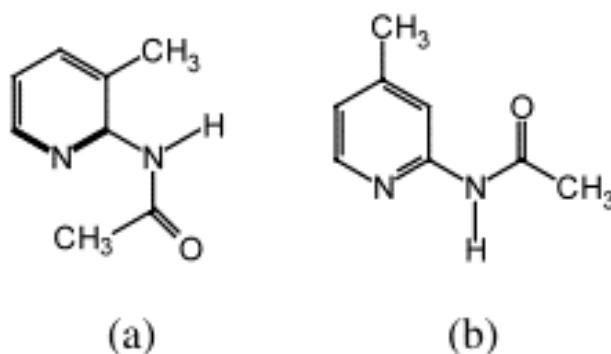


Figura 14. Estruturas do ligante x-mpa, (a) 3-mpa e (b) 4-mpa (TEOTONIO et al., 2002).

Uma abordagem mais localizada deve ser empregada quando tratados os efeitos de grandes ligantes poliatômicos sobre a luminescência do 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).

Trabalhos anteriores (LE FÈVRE, 1965; MASON; PEACOCK; STEWART, 1975b; KURODA; MASON; ROSINI, 1980, 1981; DALLARA; REID; RICHARDSON, 1984) destacaram a importância da polarização do ligante (no mecanismo AD) para as transições hipersensíveis em compostos com Ln^{3+} . As contribuições da polarização anisotrópica do ligante foram também avaliadas para compostos de Ln^{3+} com íons monoatômicos (em um cristal inorgânico) ou moléculas orgânicas como ligantes (KURODA; MASON; ROSINI, 1980, 1981; DALLARA; REID; RICHARDSON, 1984). 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 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 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 α' dos átomos ou grupos ligantes. A localização de um orbital molecular canônico pode ser realizada por diversos procedimentos. Neste trabalho foi utilizado o método de Pipek–Mezey (PIPEK; MEZEY, 1989) por preservar ligações σ e π no seu processo de localização, ao contrário de outros métodos (como o de Edmiston–Ruedenberg e Foster–Boys (BOYS, 1960; EDMISTON; RUEDENBERG, 1963)) que no processo de localização misturam as ligações σ e π . 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 Figura 15 ilustra a superposição dos OMLs associados com grupos contidos nas regiões 1 e 2.

Analisando a Figura 15, fica 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 π deslocalizados. A Tabela 2 apresenta a soma das polarizabilidades calculadas para os OMLs dentro da região 1 (α^1) e 2 (α^2) e a média total da polarizabilidade dipolar para os ligantes envolvidos nos complexos de Eu^{3+} . Comparações dos valores de E_{00} na Tabela 1 com a polarizabilidade para os OMLs com as regiões 1 (α^1) na Tabela 2 mostram claramente que os ligantes com valores elevados de α^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 (α^1) é somente $2,55 \text{ \AA}^3$, que é menor comparado aos ligantes β -dicetonados. Estes resultados corroboram 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.

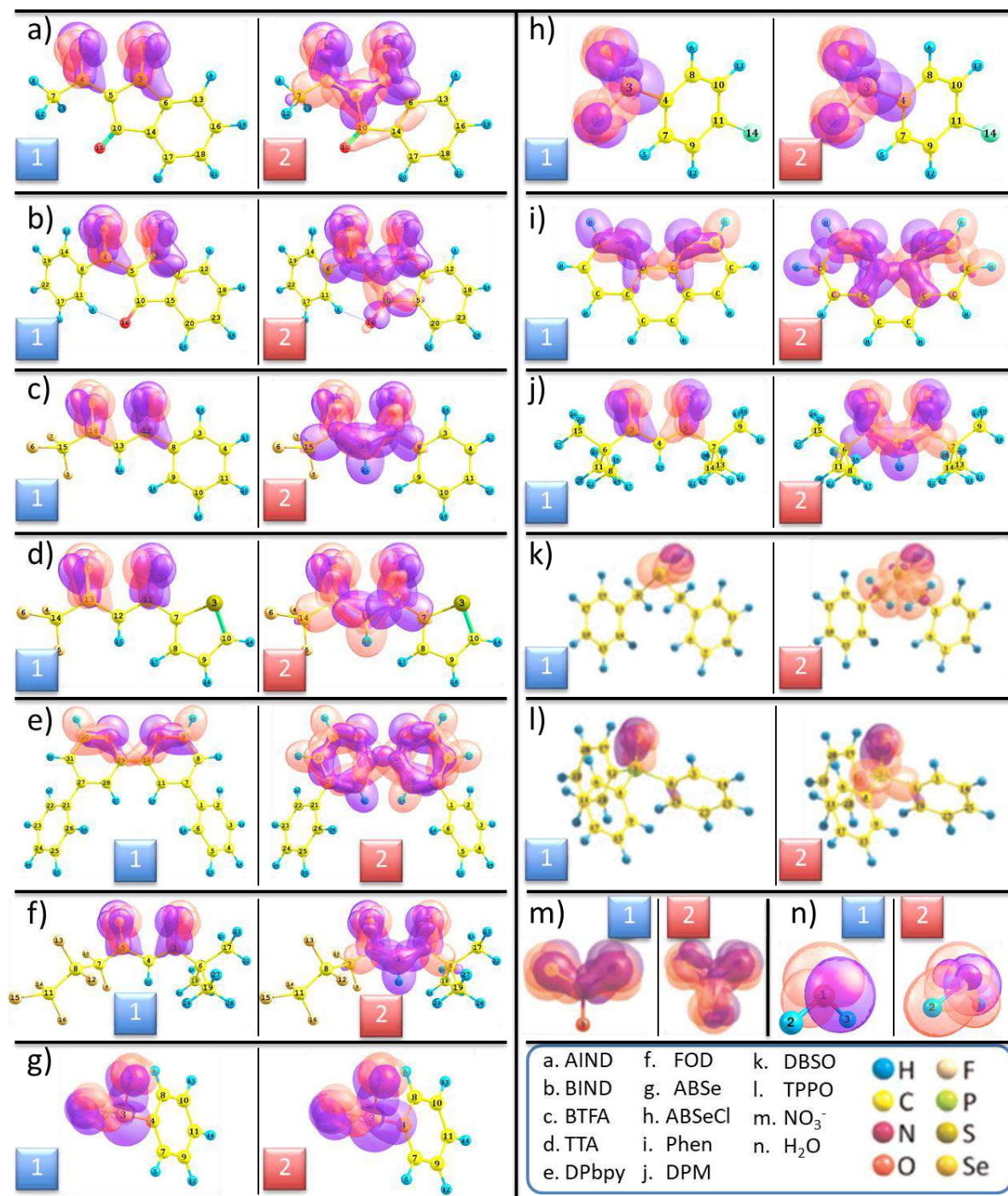


Figura 15. Orbitais moleculares localizados (OMLs) nas regiões 1 e 2 para o conjunto de ligantes estudados com isosuperfícies de $0,1 e/a_0^3$ ($a_0 \cong 0,529177\text{\AA}$).

Tabela 2. Polarizabilidades dipolares calculadas ($\text{\AA}^3$) dos ligantes isolados (não complexados) envolvidos nos complexos de Eu^{3+} . Elementos diagonais α_{xx} , α_{yy} e α_{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 ($\text{\AA}^3$)				
		α_{xx}	α_{yy}	α_{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	
NO_3^-	1	4,91	2,20	2,71	3,27	4,69
	2	5,61	3,06	5,40	4,69	
H_2O	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 α_{OP} , o fator de carga g e a polarizabilidade efetiva do caroço α' . 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 α' 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 α' 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 Figura 15), 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 (α_{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. Além disso, estes resultados abrem uma nova perspectiva para o tratamento teórico dos parâmetros de intensidades f - f , resultando na possibilidade de estimar α_{OP} e α' 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 intensa. 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.

A Figura 16 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 [Eu(FOD)₃DPbpy], [Eu(NO₃)₃(Phen)], [Eu(DPM)₃Phen], [Eu(TTA)₃DBSO] e [Eu(TTA)₃(TPPO)₂] não há parâmetros ajustáveis e o resultado calculado está em razoável concordância com o experimental.

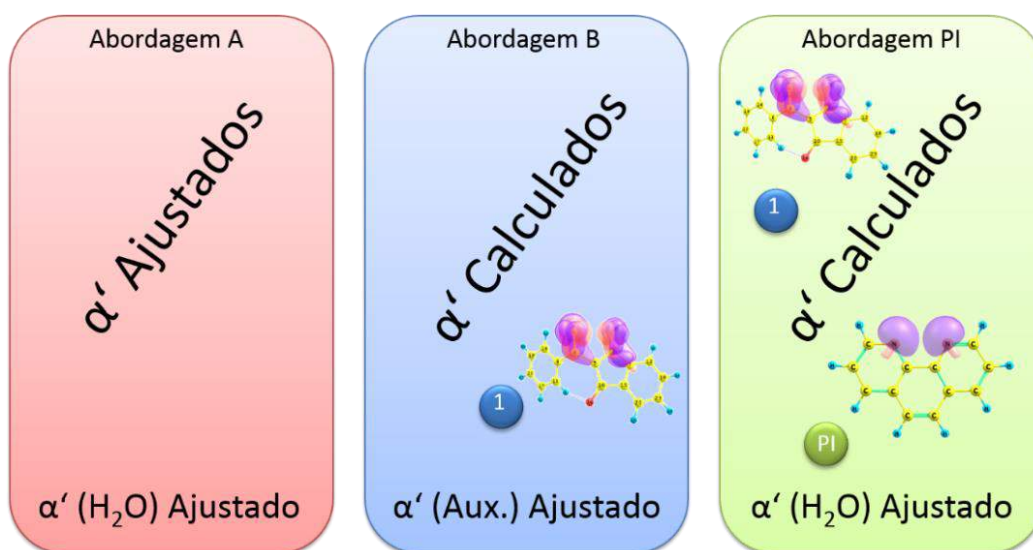


Figura 16. Esquema dos três tipos de abordagens utilizadas nos cálculos dos Ω_λ na parte AD: Abordagem **A** foram ajustadas todas as polarizabilidades efetivas (α'); Abordagem **B** foram ajustadas apenas as polarizabilidades efetivas dos ligantes auxiliares nos complexos; Na Abordagem **PI** (Pares Isolados) foram utilizadas as polarizabilidades dos pares isolados dos ligantes auxiliares, com exceção do caso em que estes ligantes são H₂O, que continuam ajustados.

Pode ser observado na Tabela 3 que os valores dos fatores de carga (g , adimensional) para os átomos de oxigênio em β -dicetonas são altos em relação aos fatores de carga para o oxigênio nas moléculas de H₂O. Isto ocorre devido à alta densidade eletrônica e a polarizabilidade do sistema- π em grupos C=O das β -dicetonas em comparação com os pares isolados do oxigênio e a ligação σ O–H na molécula de H₂O. 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 e o valor limite de acordo com o modelo *SOM*. Além disso, os valores de g para os átomos de nitrogênio nos complexos com ligantes DPbpy e Phen estão na mesma faixa dos átomos de oxigênios. Os fatores de cargas das ligações $\text{Eu}^{3+}\text{--O}$ em $[\text{Eu}(\text{FOD})_3\text{DPbpy}]$ são menores que os fatores de carga da ligação $\text{Eu}^{3+}\text{--O}$ no $[\text{Eu}(\text{FOD})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, provavelmente devido à menor densidade 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 $[\text{Eu}(\text{FOD})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Como consequência, a soma dos α_{OP} para cada ligação $\text{Eu}^{3+}\text{--O}$ nos ligantes FOD do complexo $[\text{Eu}(\text{FOD})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($3,26 \times 10^{-2} \text{ \AA}^3$) é ligeiramente maior quando comparado com o complexo $[\text{Eu}(\text{FOD})_3\text{DPbpy}]$ ($3,18 \times 10^{-2} \text{ \AA}^3$), como pode ser calculado a partir da Tabela 3. A mesma tendência é observada para a ligação $\text{Eu}^{3+}\text{--O}$ nos complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DBSO}]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, onde a soma dos fatores de carga e a soma das polarizabilidades de recobrimento para cada ligação $\text{Eu}^{3+}\text{--O}$ nas β -dicetonas são altas quando a molécula de H_2O está presente.

Tabela 3. Polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em $10^{-3} \text{ \AA}^3$), fator de carga g , e a polarizabilidade de caroço do ligante α' (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) N(1)	O(8) N(2)
[Eu(AIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	α_{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) ₃ (H ₂ O) ₂]	α_{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) ₃ (H ₂ O) ₂]	α_{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) ₃ (H ₂ O) ₂]	α_{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) ₃ DPbpy]	α_{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) ₃ (H ₂ O) ₂]	α_{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 ₃) ₃ (Phen) ₂]	α_{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) ₃ (H ₂ O) ₂]	α_{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) ₃ (H ₂ O) ₂]	α_{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) ₃ Phen]	α_{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) ₃ DBSO]	α_{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) ₃ (TPPO) ₂]	α_{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 (α_{OP} na Tabela 3) variam de $1,75 \times 10^{-3}$ a $6,30 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3$, 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 α_{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. Por conta da maior distância R em relação a ligantes carregados, a integral de recobrimento decai mais rapidamente e, como consequência, esta covalência é menor para ligantes neutros, isto é, eles representam o limite inferior desta variação dos valores de α_{OP} . Por exemplo, nas ligações $\text{Eu}^{3+}\text{-OH}_2$, o α_{OP} é sempre próximo a $4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3$, enquanto que o α_{OP} em ligações $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$ nas β -dicetonas estão no intervalo de $[4,8\text{--}6,3] \times 10^{-3} \text{ \AA}^3$, com os menores valores nos complexos com AIND, mais especificamente no átomo de oxigênio da parte carbonila/sistema- π das β -dicetonas. Estes resultados são consistentes com a tendência observada nas energias E_{00} apresentadas na Tabela 1. Além disto, os valores dos α_{OP} 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 α_{OP} distintos. É importante enfatizar que no modelo da polarizabilidade de recobrimento da ligação química (MALTA; BATISTA; CARLOS, 2002; CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005), o α_{OP} na Eq. (3.12) é dependente dos coeficientes c_1 (da série de expansão de potência no ρ^2) e o fator de carga na Eq. (3.13) 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 unidade. Contudo, para compostos com lantanídeos, é possível que a truncagem no segundo termo da série de expansão de potência (ver referência (CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005)) não seja suficiente, fazendo c_1 menor que 1, subestimando os valores de α_{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 AD (BOM) introduzido neste trabalho são mostrados na Tabela 4 (abordagens **A**, **B** e **PI**) juntos com os parâmetros de intensidades Ω_λ experimentais da literatura. Os parâmetros de intensidades teóricos obtidos com a abordagem **A** (todas as polarizabilidades dos ligantes α' são ajustadas livremente) estão em ótima concordância com os valores experimentais, com erros de 1% para

Ω_2 e 5% para o Ω_4 em todos os compostos com Eu^{3+} , com exceção do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ que apresenta desvio de 15,5% para o Ω_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 Ω_4 . Os parâmetros de intensidades teóricos com a abordagem **B**, que usa a soma das polarizabilidades dos OMLs dentro da região **1**, α^1 (Tabela 2 e Figura 15), 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 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 α_{PI} é utilizada no lugar do α^1 , os parâmetros de intensidades 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.

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

Composto	Exp.		Abordagem A			Abordagem B			Abordagem PI		
	Ω_2	Ω_4	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6
$[\text{Eu}(\text{AIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	42,1	14,8	42,1	14,4	0,59	43,0	9,63	0,51	-	-	-
$[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	40,5	14,2	40,8	14,2	0,47	40,8	12,0	0,44	-	-	-
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	33,0	4,60	33,0	4,72	0,49	33,0	5,36	0,50	-	-	-
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	20,6	3,50	22,2	3,22	0,59	29,0	3,85	0,59	-	-	-
$[\text{Eu}(\text{FOD})_3\text{DPbpy}]$	17,9	2,60	17,9	2,55	0,89	14,1	5,01	0,89	-	-	-
$[\text{Eu}(\text{FOD})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	10,9	2,10	11,0	2,17	0,47	10,1	2,02	0,47	-	-	-
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2]$	6,67	7,13	6,71	7,16	0,06	70,0	17,0	0,09	10,3	8,82	0,08
$[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	6,40	6,00	6,40	1,39	0,06	346	52,5	1,17	14,1	2,75	0,09
$[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	8,80	5,60	8,86	1,46	0,05	510	54,5	1,18	18,7	2,65	0,08
$[\text{Eu}(\text{DPM})_3\text{Phen}]$	13,0	4,00	13,0	3,82	0,12	1,08	7,10	0,15	45,3	2,65	0,12
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})]$	29,0	3,50	29,3	3,11	0,09	65,6	4,87	0,13	-	-	-

[Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂]	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 α_{OP} (como uma nova superfície de contato) com o uso do g estimado (não ajustado no mecanismo DEF) 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 Ω_λ mais confiáveis comparando a metodologia original com o experimento (DE MELLO DONEGÁ; JUNIOR; DE SÁ, 1997; MALTA et al., 1998; DE SÁ et al., 2000; DOS SANTOS et al., 2006; TEOTONIO et al., 2006; BRITO et al., 2009; SCOTOGNELLA et al., 2009; SOUZA et al., 2010).

Teoricamente, é possível separar as contribuições dos mecanismos DEF e AD para os parâmetros de intensidades, conforme já mencionado, o mecanismo AD pode explicar a enorme variação da intensidade em algumas transições. Similarmente, a inclusão do α_{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 α_{OP} para o mecanismo de acoplamento dinâmico. Estas contribuições foram calculadas seguindo o esquema na Figura 17, em que é necessário (após a obtenção dos Ω_λ) zerar as outras contribuições concorrentes. Para obter a contribuição do α_{OP} no AD ($\% \alpha_{OP}$), por exemplo, é necessário zerar os fatores de carga g e a polarizabilidade efetiva α' .

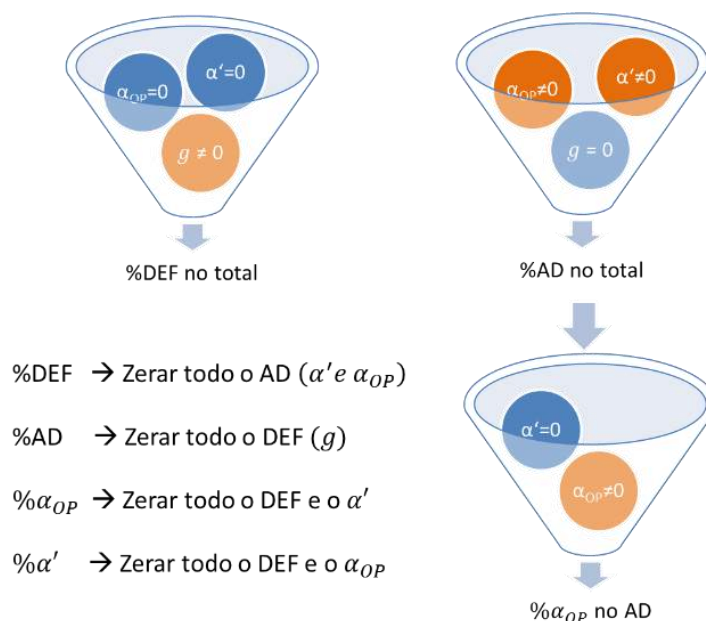


Figura 17. Esquema de obtenção das contribuições relativas. Deve-se zerar toda a contribuição do mecanismo AD para obter a contribuição do mecanismo DEF, deve-se zerar todo o DEF para a obtenção do %AD, e assim por diante.

É observado que em todos os complexos com íon Eu^{3+} , o mecanismo AD é dominante, sendo responsável por 100% dos valores do Ω_2 e 98–99% dos valores de Ω_4 e Ω_6 . Mesmo assim, a contribuição da covalência (pelo produto $(2\beta)^{t+1}\alpha_{OP}$) para o mecanismo AD é em média de 0,2% (Ω_2), 2,2% (Ω_4) e 20,7% (Ω_6), sendo o parâmetro Ω_2 representando a menor contribuição da covalência entre os parâmetros de intensidade.

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

Composto	%DEF no total			%AD no total			%α _{OP} no AD		
	Ω ₂	Ω ₄	Ω ₆	Ω ₂	Ω ₄	Ω ₆	Ω ₂	Ω ₄	Ω ₆
[Eu(AIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,000	0,001	0,075	100,0	100,0	99,92	0,102	0,206	5,561
[Eu(BIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,000	0,001	0,106	100,0	100,0	99,89	0,167	0,188	6,115
[Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,000	0,003	0,121	100,0	100,0	99,88	0,007	0,767	9,675
[Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,000	0,005	0,238	100,0	100,0	99,76	0,092	1,253	16,54
[Eu(FOD) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,000	0,007	0,231	100,0	99,99	99,77	0,067	1,782	17,22
[Eu(FOD) ₃ DPbpy]	0,000	0,010	0,611	100,0	99,99	99,39	0,079	2,542	25,08
[Eu(NO ₃) ₃ (Phen) ₂]	0,001	0,003	0,488	100,0	100,0	99,51	0,063	0,793	10,34
[Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,001	0,026	1,062	100,0	99,97	98,94	0,574	8,055	53,05

[Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,001	0,027	1,198	100,0	99,97	98,80	0,618	8,001	52,68
[Eu(DPM) ₃ Phen]	0,001	0,005	0,286	100,0	99,99	99,71	0,427	0,954	18,55
[Eu(TTA) ₃ (DBSO)]	0,000	0,006	0,319	100,0	99,99	99,68	0,124	1,243	15,06
[Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂]	0,000	0,002	0,357	100,0	100,0	99,64	0,011	0,613	18,34

Para compostos com íon Eu^{3+} é comum observar que a contribuição relativa do mecanismo AD (%AD) nos parâmetros de intensidades Ω_λ segue a seguinte ordem $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$, enquanto que a contribuição relativa da polarizabilidade de recobrimento ($\%\alpha_{OP}$) mostra a tendência oposta, como observado na Figura 18. A importância dessa tendência não pode ser negligenciada porque é comumente encontrado na literatura uma associação qualitativa da covalência na ligação Eu^{3+} –Átomo ligante com o parâmetro intensidade Ω_2 . Na verdade, os resultados quantitativos para apoiar a tendência da covalência de acordo com o aumento do posto λ são apresentados na Tabela 5 e na Figura 18. Estes mostram que a covalência da ligação íon–ligante (em termos de α_{OP}) torna-se mais importante com o aumento do posto do Ω_λ . Estes resultados sugerem que o Ω_4 e Ω_6 são melhores sondas para quantificar covalência na ligação Eu^{3+} –átomo ligante do que o parâmetro de intensidade Ω_2 , contrariamente ao que tem sido atribuído na literatura (JØRGENSEN; REISFELD, 1983; TANABE et al., 1992, 1993; KUMAR; BHATNAGAR, 1998; EBENDORFF-HEIDEPRIEM; EHRT, 1999; XU et al., 2004; WANG et al., 2012; SAZALI et al., 2014; VUKOVIĆ et al., 2015; SZYMAŃSKI; SOBCZYK, 2016).

É importante enfatizar que as contribuições do α_{OP} apresentadas na Figura 18 são uma consequência do produto $(2\beta)^{t+1}\alpha_{OP}$ nas expressões dos $B_{\lambda tp}^{BOM}$ (Eq. (3.25)) do mecanismo AD proposto (BOM). 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. Pode-se mostrar que, os valores de $(2\beta)^{t+1}\alpha_{OP}$ para os Ω_6 podem assumir magnitudes da mesma ordem de grandeza das polarizabilidades α' . Por exemplo, tem-se que a relação $(\alpha'/\alpha_{OP}) \cong 10^3$ e a grandeza $(2\beta)^{t+1}$ para o Ω_6 (com $t = 7$; $\beta = 1/(1 - \rho) \approx 1.0$) é da ordem de $2^7 = 128$, dando uma relação $\frac{\alpha'}{(2\beta)^{t+1}\alpha_{OP}} < 10$. Em casos que os α_{OP} são proporcionalmente maiores, esta diferença pode diminuir ainda mais e assumir a mesma ordem de grandeza dos α' .

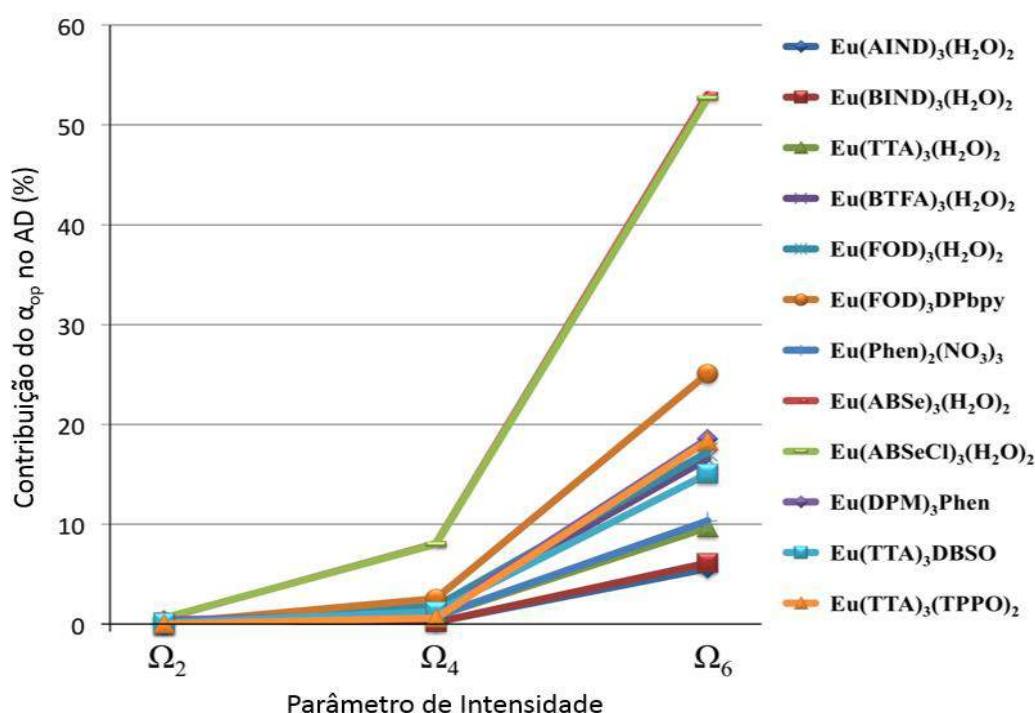


Figura 18. Contribuição relativa (%) da polarizabilidade de recobrimento $(2\beta)^{t+1}\alpha_{OP}$ para o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD).

A contribuição do mecanismo AD para os parâmetros de intensidades Ω_λ diminui na seguinte ordem: $[\text{Eu}(\text{AIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{Eu}(\text{FOD})_3\text{DPbpy}] > [\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{Eu}(\text{DPM})_3\text{Phen}] > [\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DBSO}] > [\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2] > [\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2] > [\text{Eu}(\text{FOD})_3(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, 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 no modelo BOM.

Todas as polarizabilidades efetivas α' foram ajustadas na abordagem A enquanto que, na abordagem B, apenas o valor de α' do átomo de oxigênio das moléculas de água foi ajustado. Em alguns casos, os valores ajustados de α' para a ligação $\text{Eu}^{3+}-\text{OH}_2$ são completamente diferentes da polarizabilidade efetiva de caroço na região 1 (vide os valores de α' na Tabela 3 e os valores de α^1 na Tabela 2). Esta incompatibilidade entre as polarizabilidades efetivas no H_2O usando estas diferentes abordagens pode estar associada com o fato de que outras moléculas de H_2O (não coordenadas) estão hidratando os complexos e, assim, afetando as águas da primeira esfera de coordenação (MOURA et al., 2016). Portanto, os α' calculados podem não representar bem o ambiente químico em 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 Eu^{3+} e os grupos ligantes, isto é, região **1** na Figura 15, minimiza os efeitos das moléculas de hidratação.

5.1.2 Halogenetos de érbio(III)

Por terem ligações mais iônicas em relação aos complexos mostrados anteriormente, os halogenetos de érbio (III) apresentaram valores de α_{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 Ω_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 Ω_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 ErI_3 não convergiu, podendo ser um efeito direto na base utilizada para o I^- com a aplicação de uma função de base que trata os elétrons f do érbio de maneira explícita.

Na literatura há vários conjuntos de funções de bases gaussianas que tratam todos os elétrons no Hamiltoniano Douglas–Kroll–Hess (DKH). Michael Dolg, da Universidade de Köln (Alemanha), desenvolveu em 2011 um conjunto de função de base deste tipo para a série dos lantanídeos e realizou cálculos exaustivos com o funcional híbrido PBE0 para os halogenetos de Ln^{3+} (DOLG, 2011). No presente trabalho foi utilizado o conjunto de base com pseudopotencial MWB28 (também desenvolvido por Dolg) (DOLG; STOLL; PREUSS, 1989) e, apesar de não ser uma função de base que trata todos os elétrons explicitamente, os resultados obtidos neste presente trabalho estão em ótima concordância com os apresentados por Dolg em 2011. Para a solução do problema de convergência do ErI_3 , foi utilizado o conjunto menor de funções de base com pseudopotencial quasirelativístico maior MWB57 (DOLG; STOLL; PREUSS, 1989) que trata os elétrons f de maneira implícita para o Er^{3+} , esta mudança resultou na distância de ligação Er-I um pouco maior (2,85 Å) em comparação com a distância experimental (2,78 Å). Entretanto, os resultados são consistentes e todos os três halogenetos de érbio(III) (ErCl_3 , ErBr_3 e ErI_3) apresentaram as mesmas simetrias D_{3h} e distâncias de ligações muito similares com o experimental ($R(\text{exp})$ na Tabela 6) (KONINGS; KOVÁCS, 2003): 2,42 Å (Er–Cl), 2,56 Å (Er–Br) e 2,56 Å (Er–I), produzindo erros menores que 0,5% para o Er–Cl e Er–Br e um erro de 3,2 % para o Er–I.

Os valores de α_{OP} na Tabela 6 apresentam uma variação sistemática com a mudança de X nos compostos ErX_3 , indicando que o uso de pseudopotenciais grandes que incluem os elétrons f dentro do caroço é adequado, fornecendo pouca discrepância em relação a métodos mais custosos computacionalmente.

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 α_{OP} sendo diretamente proporcional ao quadrado da distância de ligação, a integral de recobrimento ρ (muito pequena nestes casos) decai rapidamente com a distância (Figura E2, **APÊNDICE E**) e pode assumir valores próximos entre si para cada par Er-X ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Outro descritor da covalência é o fator de carga g (pelo produto $-\rho eg$), nota-se que também há um aumento do fator g , a mesma tendência de acréscimo é observada no α_{OP} ². 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_3 e NdI_3 . De maneira análoga, os valores de α' seguem a tendência $\alpha'(\text{Cl}) < \alpha'(\text{Br}) < \alpha'(\text{I})$ nos compostos ErX_3 .

Tabela 6. Polarizabilidade de recobrimento α_{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^{3+} .

Composto	Átomo Ligante	α_{OP}	g	$\alpha'(A)$	R	$R(\text{exp})$ ³
ErCl_3	Cl	0,60	0,81	3,8	2,42	2,41±0,02
ErBr_3	Br	0,61	0,84	7,15	2,56	2,55±0,02
EuI_3	I	0,79	1,06	14,3	2,85 (2,78 ⁴)	2,76±0,02

Os valores dos Ω_λ experimentais e teóricos estão na Tabela 7, os valores teóricos foram calculados apenas com a abordagem **A** (ajustando α'). Na Figura 19 estão ilustradas as contribuições relativas do α_{OP} para o mecanismo AD, análise similar ao caso dos compostos com íon Eu^{3+} . Apesar do α_{OP} ser menos efetivo em relação aos compostos com íon Eu^{3+} , a

² O aumento discreto no α_{OP} é dado pela diminuição da integral de recobrimento ρ com a distância R .

³ Dados experimentais com incerteza estimada ($\pm 0,02$) da referência (KONINGS; KOVÁCS, 2003)

⁴ De acordo com a referência (DOLG, 2011)

mesma tendência de acréscimo da contribuição do $\% \alpha_{OP}$ com o aumento do λ é observada. Este resultado é bastante animador pelo fato de ser uma análise quantitativa direta da influência da covalência nos Ω_λ , principalmente quando se trata de alguns dos compostos que foram analisados qualitativamente na década de 80 (JØRGENSEN; REISFELD, 1983). É confirmada mais uma vez, contrariando estudos anteriores, que o parâmetro Ω_6 é o mais influenciado pela covalência de uma ligação do tipo Ln-X.

Os resultados 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_3 , com $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e I são particularmente interessantes para essa abordagem com orbitais localizados por serem sistemas pequenos e com ligantes atômicos.

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

Composto	Experimental ⁵			Abordagem A		
	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6
ErCl_3	25,8	2,7	2,0	25,8	0,47	0,01
ErBr_3	60,0	1,5	1,7	60,1	0,12	0,04
ErI_3	100	-	-	100	1,95	0,12

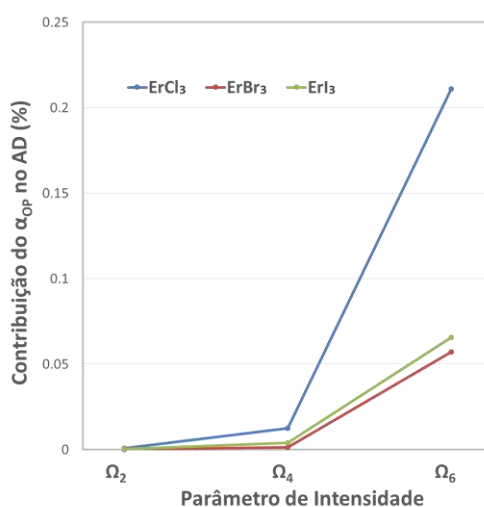


Figura 19. Contribuição relativa (%) do $(2\beta)^{t+1}\alpha_{OP}$ para o mecanismo AD nos halogenetos de Er^{3+} .

⁵ De acordo com a referência (JØRGENSEN; REISFELD, 1983).

5.1.3 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+} (INGRAM et al., 2007, 2008; GAUNT et al., 2008; ARLIGUIE et al., 2009; MESKALDJI et al., 2010; KALTSOYANNIS, 2012). 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 Ω_λ 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 de recobrimento α_{OP} (em $10^{-3} \text{ \AA}^3$), fator de carga g , e a polarizabilidade efetiva do ligante H_2O α' (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)
$[U(H_2O)_8]^{3+}$	α_{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
$[Bk(H_2O)_8]^{3+}$	α_{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
$[Cf(H_2O)_8]^{3+}$	α_{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
$[Es(H_2O)_8]^{3+}$	α_{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 íons Ln^{3+} , como consequência, é de se esperar que a contribuição do α_{OP} seja também maior. Esta análise da contribuição do α_{OP} é melhor

observada em relação ao parâmetro de intensidade total ⁶, $\Omega_{\lambda}(DEF) \pm \Omega_{\lambda}(AD)$, como mostra a Figura 20. A mesma tendência é observada como nos casos dos compostos com Eu^{3+} e Er^{3+} , os efeitos de covalência estão mais relacionados com os Ω_{λ} de postos maiores ($\Omega_{\lambda=4,6}$).

Uma análise sistemática sobre a covalência na série dos An pode ser vista na Figura 21. É importante notar que os descritores de covalência α_{OP} e g seguem a mesma tendência, ou seja, são diretamente proporcionais.

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

Composto	Experimental ⁷			Abordagem A			Abordagem PI		
	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_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

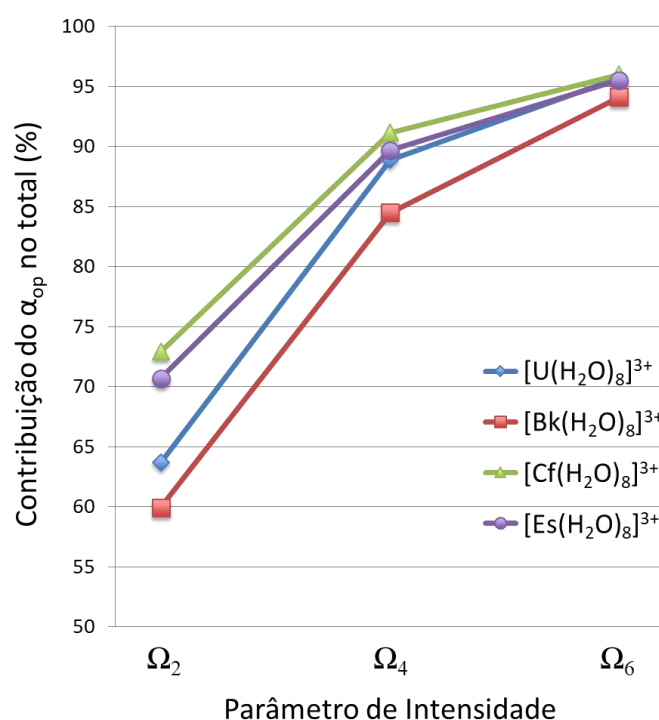


Figura 20. Contribuição relativa (%) da polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}) para o parâmetro de intensidade total (mecanismos DEF + AD) nos An^{3+} em solução aquosa.

⁶ O símbolo $\pm$ indica que os parâmetros de intensidades totais podem sofrer efeitos de interferência entre os dois mecanismos.

⁷ De acordo com a referência (CARNALL et al., 1983)

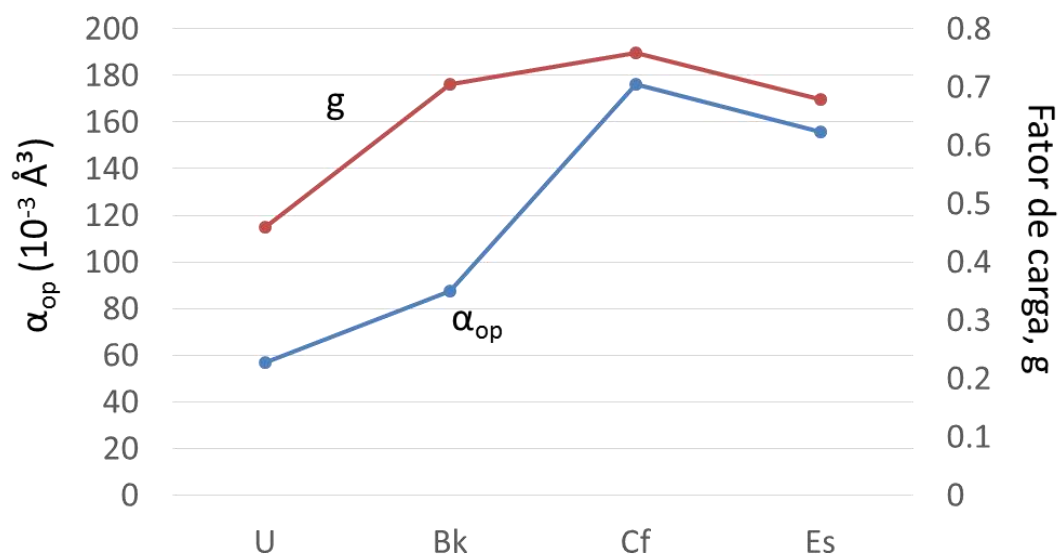
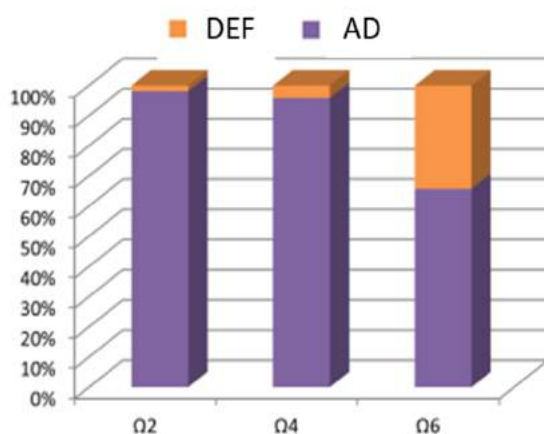


Figura 21. Relações diretas entre o α_{OP} e g indicando que os dois possuem as mesmas tendências.

As contribuições para os dois mecanismos AD e DEF (Figura 22) mostraram as mesmas tendências como no caso dos compostos estudados de Eu^{3+} e Er^{3+} . Com exceção do Ω_6 para os An^{3+} , o mecanismo AD é majoritário (%AD >> %DEF).

Lantanídeos:



Actinídeos:

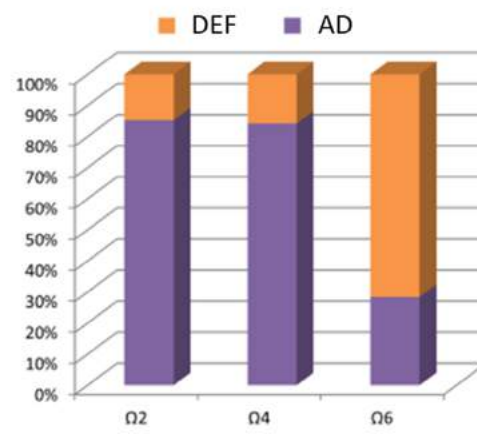


Figura 22. Comparação das médias das contribuições dos mecanismos DEF e AD para a composição dos Ω_λ .

5.2 Transições hipersensíveis e os parâmetros Ω_λ

A variação angular do ϕ usando a função PHIVAR do *JOYSpectra* para o NC = 8 partindo de um sistema com centro de inversão O_h está ilustrado nas Figuras 23 e 24, em que há uma periodicidade de $\pi/2$ radianos ou 90° . Para o caso do íon Eu^{3+} os parâmetros Ω_λ são atribuídos pelas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Ω_2), $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (Ω_4) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ (Ω_6). Essas distorções são feitas em um cubo inscrito em uma esfera de raio R . Com a fixação do R , os valores do ρ e $\Delta\epsilon$ serão fixos também, consequentemente, os valores do α_{OP} são iguais para todos os átomos na esfera de coordenação. A mudança dos íons centrais na série dos Ln^{3+} apresentam o mesmo comportamento das curvas angulares e radiais, apresentadas mais adiante. Porém, os valores dos parâmetros Ω_λ são diferentes.

Uma análise dos comportamentos dos Ω_λ ilustrados na Figura 23 mostra que o parâmetro Ω_2 é invariante (insensível) com as mudanças angulares, os parâmetro Ω_4 e Ω_6 são sensíveis às deformações angulares e todos os $\Omega_{\lambda=2,4,6}$ são nulos quando não há distorções ($\Delta\phi = 0^\circ$). É importante destacar que isso é uma consequência exclusiva do comportamento dos harmônicos esféricos, como demonstrado mais adiante na Eq. (5.3).

As polarizabilidades efetivas e os fatores de carga dos átomos de oxigênio são fixos na Figura 23 ($\alpha' = 1,0 \text{ \AA}^3$ e $g = 0,5$). No caso da distorção angular em ϕ na Figura 24, houve uma imposição da quebra de simetria via α' , isto é, estes centros não são considerados O_h perfeitos porque os átomos que têm α' diferentes dos demais estariam simulando ambientes químicos diferentes.

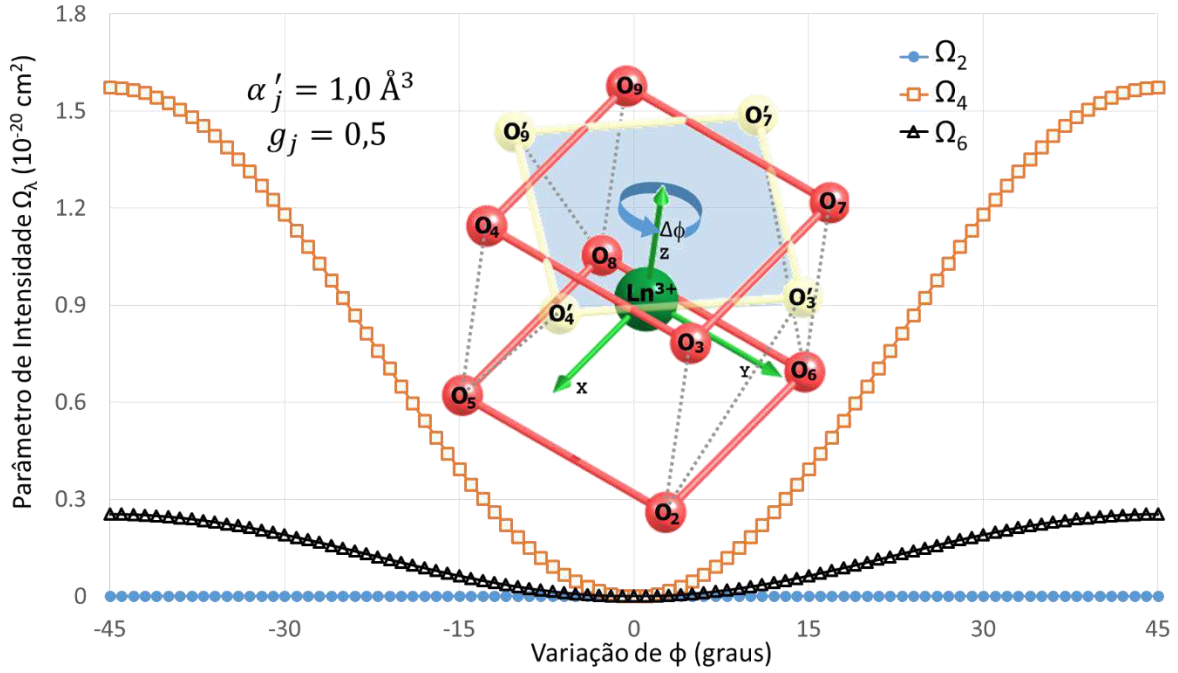


Figura 23. Comportamento dos Ω_λ em função das variações de ϕ em um sistema partindo do grupo pontual de simetria O_h . Os valores de α' e g são fixos para todos os átomos ligantes.

Relembrando as Eqs. (3.6) e (3.25), no caso especial ilustrado na Figura 23, os valores de R_j , β_j , α'_j , $\alpha_{OP,j}$ e g_j são fixos. Separando a soma nos $Y_{p,j}^{t*}$:

$$\begin{aligned}
 B_{\lambda tp}^{BOM}(AD) &= - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle \langle f \| C^\lambda \| f \rangle \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \left[\frac{(2\beta_j)^{t+1} \alpha_{OP,j} + \alpha'_j}{R_j^{t+1}} \right] (Y_{p,j}^{t*}) \delta_{t,\lambda+1} \\
 &= - \underbrace{\left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle \langle f \| C^\lambda \| f \rangle \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{[(2\beta)^{t+1} \alpha_{OP} + \alpha']}{R^{t+1}} \delta_{t,\lambda+1}}_{A(t,\lambda)} \sum_j Y_{p,j}^{t*}
 \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned}
 B_{\lambda tp}^{SOM}(DEF) &= \frac{2}{\Delta E} \langle f | r^{t+1} | f \rangle \theta(t, \lambda) \sum_j \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} (2\beta)^{t+1} e^2 \rho_j g_j \frac{(Y_{p,j}^{t*})}{R_j^{k+1}} \\
 &= \underbrace{\frac{2}{\Delta E} \langle f | r^{t+1} | f \rangle \theta(t, \lambda) \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(2\beta)^{t+1} e^2 \rho g}{R^{t+1}}}_{B(t,\lambda)} \sum_j Y_{p,j}^{t*}
 \end{aligned} \quad (5.2)$$

As equações acima podem ser incluídas na expressão do Ω_λ (Eq. (3.5)) na seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\Omega_\lambda &\propto |B_{\lambda tp}|^2 = |B_{\lambda tp}^{SOM} + B_{\lambda tp}^{BOM}|^2 = |(B_{\lambda tp}^{SOM} + B_{\lambda tp}^{BOM})^2| \\
&= \left| (B_{\lambda tp}^{SOM})^2 + 2 \underbrace{(B_{\lambda tp}^{SOM})(B_{\lambda tp}^{BOM})}_{\text{termos cruzados}} + (B_{\lambda tp}^{BOM})^2 \right| \\
&= \left| \left(B(t, \lambda) \sum_j Y_{p,j}^{t*} \right)^2 + 2 \left(B(t, \lambda) \sum_j Y_{p,j}^{t*} \right) \left(A(t, \lambda) \sum_j Y_{p,j}^{t*} \right) + \left(A(t, \lambda) \sum_j Y_{p,j}^{t*} \right)^2 \right| \quad (5.3) \\
&= \left| [A(t, \lambda)^2 + B(t, \lambda)^2 + 2A(t, \lambda)B(t, \lambda)] \left(\sum_j Y_{p,j}^{t*} \right)^2 \right|
\end{aligned}$$

Esta separação na Eq. (5.3) só pode ser obtida em casos que todos os átomos ligantes possuem os mesmos valores de α' , g e α_{OP} .

Para o Ω_2 ($t = 1, 3$ e $t = 3$ para o DEF e AD, respectivamente) em uma simetria O_h , além dos harmônicos esféricos de componentes zero (Y_0^{t*}), as somas entre os harmônicos esféricos de mesmos postos (t) e componentes (p) opostas ($Y_p^{t*} + Y_{-p}^{t*}$) também se cancelam. Isto é: $Y_{-1}^{1*} + Y_1^{1*} = Y_0^{1*} = Y_{-3}^{3*} + Y_3^{3*} = Y_{-2}^{3*} + Y_2^{3*} = Y_{-1}^{3*} + Y_1^{3*} = Y_0^{3*} = 0$. Estes são todos os harmônicos esféricos que participam na construção do Ω_2 , fornecendo valores $\Omega_2 = 0$ independente da variação do ângulo ϕ . A primeira soma não-nula dos pares $Y_p^{t*} + Y_{-p}^{t*}$ aparece somente quando $t = 5$ e $p = \pm 4$. Esta última soma também fornece a periodicidade das curvas de $\pi/2$. Esta não nulidade participa da construção dos valores de Ω_4 ($t = 3, 5$ e $t = 5$ para o DEF e AD, respectivamente) e Ω_6 ($t = 5, 7$ e $t = 7$ para o DEF e AD, respectivamente), por isso estes parâmetros são dependentes do ϕ . Todas essas somas estão demonstradas no **APÊNDICE I**.

A Figura 24 mostra um comportamento dos $\Omega_{\lambda=2,4,6}$ similar ao visto anteriormente. Porém, os átomos que formam o plano superior (O_3 , O_4 , O_7 e O_9) com valores de $\alpha' = 2,0 \text{ \AA}^3$, quebram a simetria. Apesar dos valores de Ω_2 serem não-nulos, também não há sensibilidade com a variação angular e os valores ficam fixos em $4,25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Esta insensibilidade não é observada, mais uma vez, nos parâmetros $\Omega_{\lambda=4,6}$.

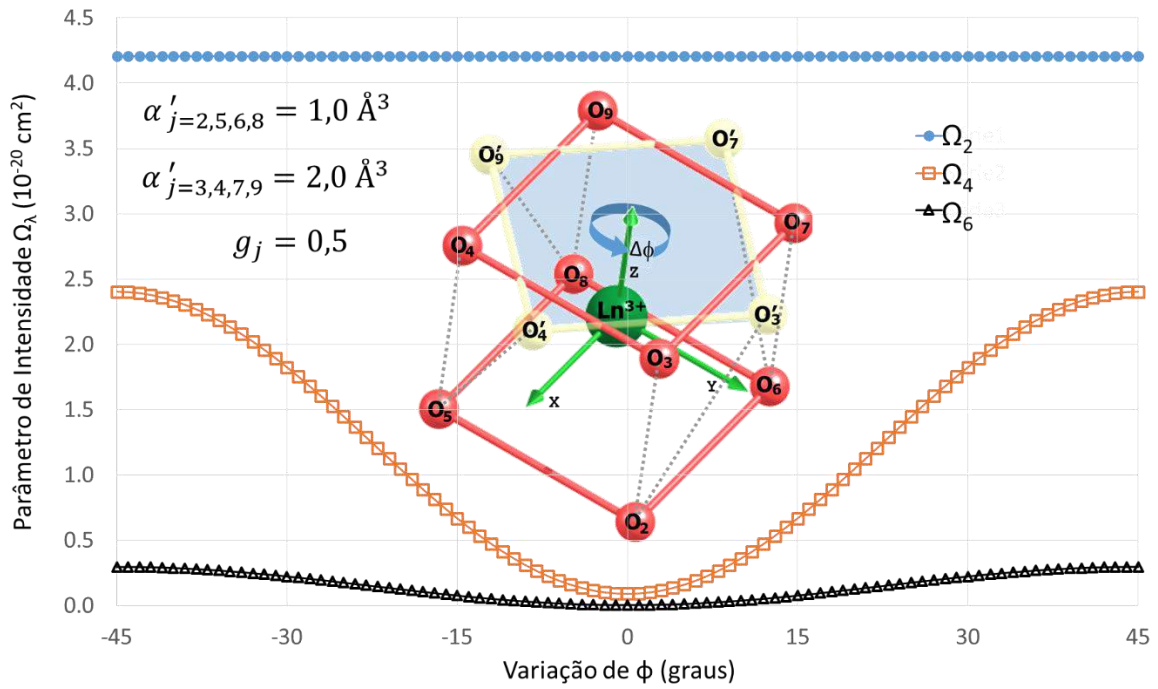


Figura 24. Ω_λ em função da variação de ϕ . Os valores de g são fixos para todos os átomos ligantes, os valores de $\alpha' = 1,0 \text{ \AA}^3$ para os átomos do plano inferior $z < 0$ (O_2 , O_5 , O_6 e O_8) e $\alpha' = 2,0 \text{ \AA}^3$ para os átomos do plano superior $z > 0$ (O_3 , O_4 , O_7 e O_9).

Apesar da similaridade ao caso anterior, os Ω_λ não zeram porque a Eq. (5.3) já não se aplica em casos em que os átomos ligantes não são equivalentes, entrando dois valores diferentes para o α' e g nos somatórios em j , descartando a possibilidade de separar em somas com apenas harmônicos esféricos. A quebra de simetria via polarizabilidade efetiva é ainda mais evidente quando os valores de α' são diferentes para cada átomo (Figura 25).

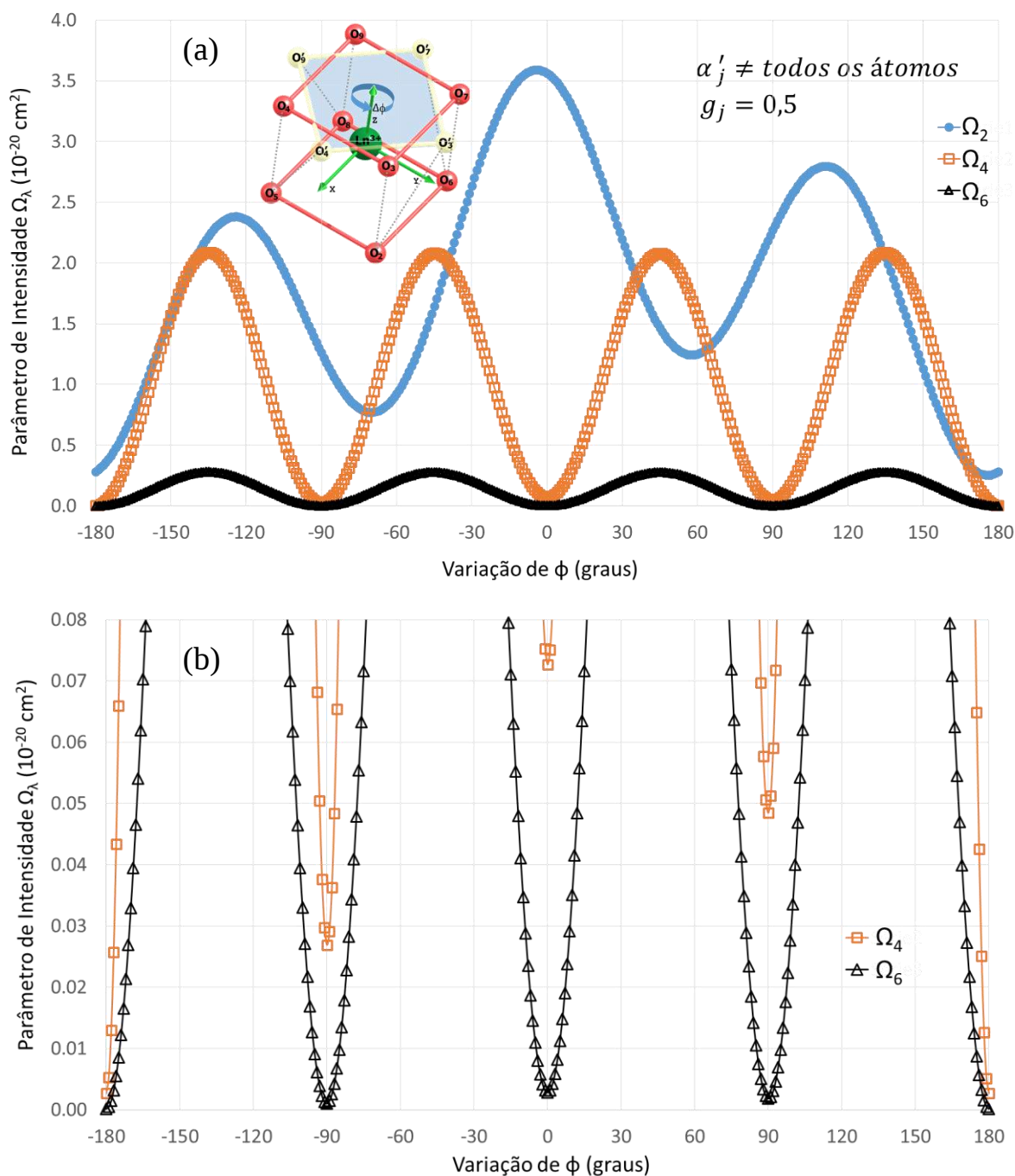


Figura 25. Ω_λ em função da variação de ϕ . Os valores de g são fixos para todos os átomos ligantes, os valores de α' são diferentes para todos os átomos que compõem o poliedro de coordenação. (a) Variação do ângulo ϕ de 360° (de -180° a $+180^\circ$) e (b) uma ampliação (50 vezes) dos Ω_4 e Ω_6 mostrando que não há periodicidade bem definida neste sistema idealizado.

Os valores de α'_j na variação angular da Figura 25 são diferentes para todos os átomos e seguem a relação $\alpha'_j = [2,2 - 0,2(j - 1)] \text{ \AA}^3$. Lembrando que os j é o índice do átomo ligante. Portanto, o primeiro átomo de oxigênio (O_2) possui $\alpha'_2 = 2,0 \text{ \AA}^3$, o seguinte (O_3) tem $\alpha'_3 = 1,8 \text{ \AA}^3$ e assim sucessivamente até o último (O_9) $\alpha'_9 = 0,6 \text{ \AA}^3$.

Apesar do Ω_2 ser mais sensível neste caso, ainda há intervalos de distorções nos quais o $\Omega_4 > \Omega_2$, como ilustrado na Figura 25a. Além disso, com exceção óbvia de uma volta completa $\Delta\phi = 360^\circ$, não é observada outra periodicidade bem regular (no sentido de que os mínimos têm os mesmos valores) no intervalo entre -180° e $+180^\circ$, como mostra a ampliação (Figura 25b) próxima a valores de zero. Neste caso específico de diferentes valores de α' , o parâmetro Ω_2 é mais sensível a essas deformações angulares, chegando mais próximo de um sistema real onde cada átomo ligante tem em suas proximidades uma densidade eletrônica diferente dos demais, isto pode ser aplicado a sistemas cúbicos com grupos de ligantes distintos.

As variações dos ângulos θ , para sistemas idealizados com NC = 8, estão ilustrados nas Figuras 26 e 27. Estes gráficos foram obtidos partindo de um sistema com centro de inversão O_h e com o uso da função THETAVAR do *JOYSpectra*. As variações são de dois tipos: simétrica e antissimétrica. Estas são simuladas em um cubo inscrito em uma esfera de raio fixo R , similarmente aos casos das variações em ϕ .

As variações de θ do tipo simétricas foram obtidas através dos deslocamentos do plano superior formado por quatro átomos ligantes, estes deslocamentos são perpendiculares ao eixo z , como ilustrado na Figura 26. As curvas dos Ω_λ em função das variações antissimétricas de θ foram produzidas também pelo plano superior, as distorções são seguidas como no movimento de uma gangorra: a variação do ângulo θ dos dois átomos superiores com coordenadas $y > 0$ tem sinal oposto à variação dos outros dois átomos restantes que estão no mesmo plano com coordenadas $y < 0$, pela Figura 27 temos a relação $\Delta\theta_3 = \Delta\theta_7 = -\Delta\theta_4 = -\Delta\theta_9$.

Em ambos os casos, tanto na variação simétrica e quanto na assimétrica, nota-se que o comportamento da curva do Ω_2 é mais sensível à mudanças no θ . É importante ter em mente que as variações angulares são sempre inscritas em uma esfera e nestes casos valores de distorções grandes ($\Delta\theta$ próximos dos limites -45° e $+45^\circ$) não são possíveis por conta na proximidade entre os ligantes. Como exemplo, uma distorção em -45° no gráfico da Figura 26 significaria que os quatro átomos do mesmo plano estariam ocupando o mesmo espaço (x, y, x) . Logo, isto não tem sentido físico.

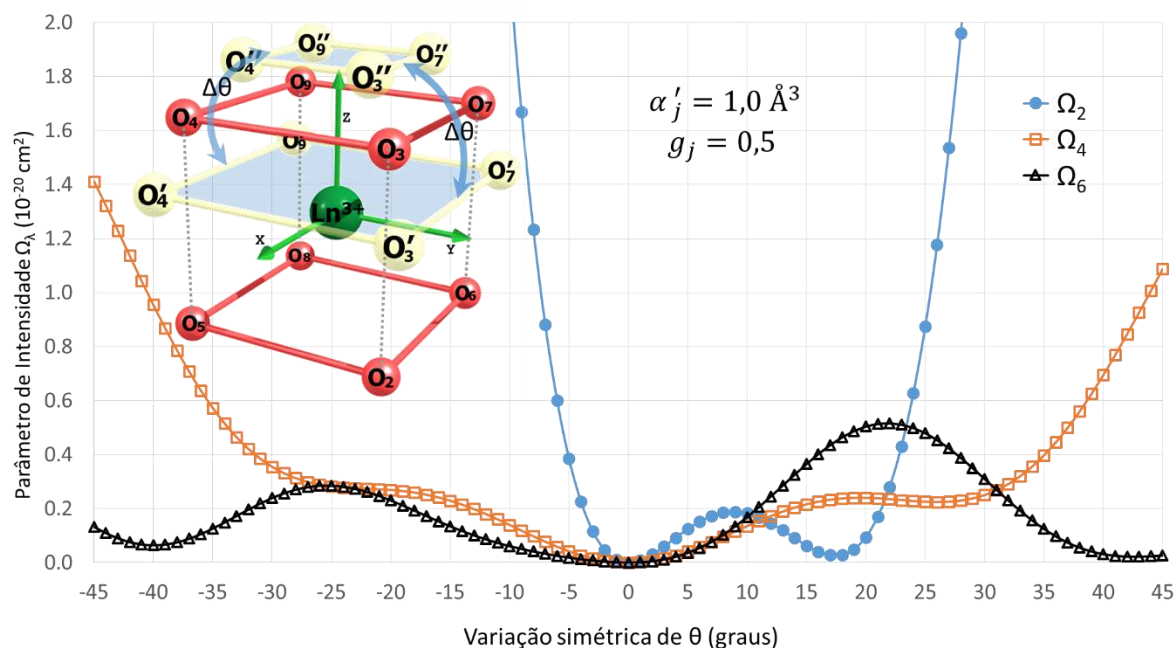


Figura 26. Ω_λ em função da variação simétrica de θ . Os valores de g e α' são fixos para todos os átomos ligantes.

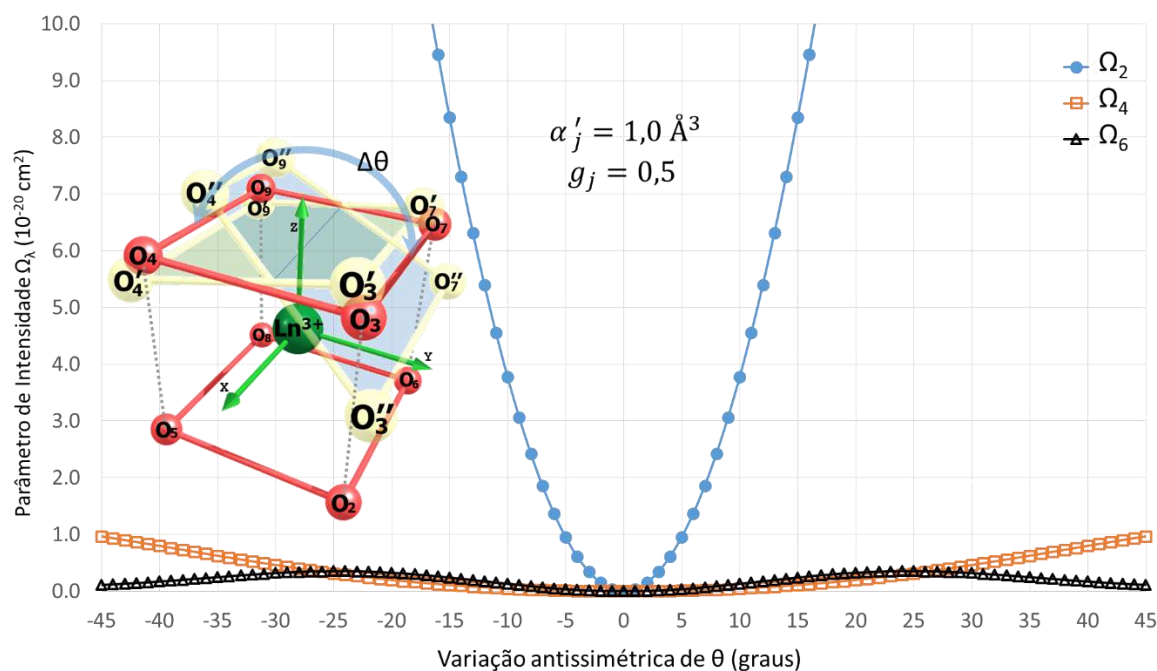


Figura 27. Ω_λ em função da variação antissimétrica de θ . Os valores de g e α' são fixos para todos os átomos ligantes.

A variação angular do ϕ para o NC = 9 partindo de um sistema com simetria C_{4v} ($\Delta\phi = 0^\circ$) e passando por C_4 ($0^\circ < \Delta\phi < 45^\circ$) até chegar novamente em C_{4v} ($\Delta\phi = 45^\circ$) está ilustrado na Figura 28, no qual há uma periodicidade de 90° ou $\pi/2$ radianos. É notória a semelhança com os gráficos nas Figuras 23 e 24, na verdade, o efeito da adição de um átomo na esfera de coordenação no eixo z provoca uma mistura dos dois comportamentos destas figuras com

NC=8. Se não fosse essa inclusão do O_{10} , o sistema seria igual a um O_h puro da Figura 23, podendo aplicar a Eq. (5.3) e o Ω_2 se anularia. Com a inclusão do átomo ligante O_{10} , a soma sobre os harmônicos esféricos deste ligante só dependem dos ângulos $\theta = 0^\circ$. Como $\phi = 0^\circ$ (por definição) para o O_{10} , a parte dependente do ângulo ϕ nestas funções são exponenciais complexas, temos que $e^{pi\phi} = e^0 = 1$. Portanto, os Y_p^{t*} são determinados apenas por multiplicações de senos e cossenos do ângulo θ . Para o Ω_2 os postos p não-nulos ($p = -3, -2, -1, +1, +2$ e $+3$) todos harmônicos esféricos são iguais a zero porque contém o produto com $\text{sen}(\theta) = \text{sen}(0) = 0$. Por outro lado, com $p = 0$ só há contribuição de $\text{cos}(\theta) = \text{cos}(0) = 1$ e, conseqüentemente, $Y_0^{1*} \neq 0$ e $Y_0^{3*} \neq 0$. Toda essa discussão mostra que os valores de Ω_2 , que neste caso também não é hipersensível, só dependem simplesmente dos Y_0^{t*} com $t = 1$ e 3 , como demonstrado nas equações a seguir.

$$\Omega_2 = (4 + 1) \sum_{t,0} \frac{|B_{2t0}|^2}{2t + 1} \quad (5.4)$$

$$B_{210}^{SOM} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^2 \rangle \Theta(1,2) \left(\frac{4\pi}{2+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{e^2 \rho g}{R^2} \left(\sum_{k=O_2}^{O_9} Y_0^{1*}(k) + Y_0^{1*}(O_{10}) \right) \quad (5.5)$$

$$B_{230}^{SOM} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^4 \rangle \Theta(3,2) \left(\frac{4\pi}{6+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{e^2 \rho g}{R^4} \left(\sum_{k=O_2}^{O_9} Y_0^{3*}(k) + Y_0^{3*}(O_{10}) \right) \quad (5.6)$$

$$B_{210}^{BOM} = 0 \rightarrow \delta_{t,\lambda+1} = \begin{cases} 0, & \text{se } t \neq \lambda + 1 \\ 1, & \text{se } t = \lambda + 1 \end{cases} \quad (5.7)$$

$$B_{230}^{BOM} = -\sqrt{\frac{21}{5}} \langle r^2 \rangle \langle f \| C^2 \| f \rangle \sqrt{\frac{4\pi}{7}} \left(\frac{2\beta^4 \alpha_{OP} + \alpha'}{R^4} \right) \left(\sum_{k=O_2}^{O_9} Y_0^{3*}(k) + Y_0^{3*}(O_{10}) \right) \quad (5.8)$$

Como visto anteriormente, as somas dos harmônicos esféricos com $t = 1$ e 3 se anulam em um sistema cúbico com simetria O_h , este sistema cúbico monoencapuzado possui a mesma soma do sistema O_h ($\sum_{k=O_2}^{O_9} Y_0^{t*}(k)$) mais a contribuição do último átomo fora do cubo ($Y_0^{t*}(O_{10})$), como pode ser visto nas Eqs. (5.5), (5.6) e (5.8). Estas equações podem ser reduzidas,

$$B_{210}^{SOM} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^2 \rangle \Theta(1,2) \left(\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{e^2 \rho g}{R^2} \right) \left(\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \right) = \frac{2}{\Delta E} \langle r^2 \rangle \Theta(1,2) \frac{e^2 \rho g}{R^2} \quad (5.9)$$

$$B_{230}^{SOM} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^4 \rangle \Theta(3,2) \sqrt{\frac{4\pi}{7}} \frac{e^2 \rho g}{R^4} \left(\sqrt{\frac{7}{4\pi}} 2 \right) = \frac{4}{\Delta E} \langle r^4 \rangle \Theta(3,2) \frac{e^2 \rho g}{R^4} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} B_{230}^{BOM} &= -\sqrt{\frac{21}{5}} \langle r^2 \rangle \langle f \| C^2 \| f \rangle \sqrt{\frac{4\pi}{7}} \left(\frac{(2\beta)^4 \alpha_{OP} + \alpha'}{R^4} \right) \left(\sqrt{\frac{7}{4\pi}} \right) \\ &= -\sqrt{\frac{21}{5}} \langle r^2 \rangle \langle f \| C^2 \| f \rangle \left(\frac{(2\beta)^4 \alpha_{OP} + \alpha'}{R^4} \right) \end{aligned} \quad (5.11)$$

Para o caso do íon Eu^{3+} com ligantes O, temos que: $R = 2,5981 \times 10^{-8} \text{ cm}$; $\Delta E \cong 2,23 \times 10^{-11} \text{ erg}$; $\langle r^2 \rangle = 2,5633 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$; $\langle r^4 \rangle = 1,5795 \times 10^{-33} \text{ cm}^4$; $\Theta(1,2) = -0,170$; $\Theta(3,2) = 0,345$; $e \cong 4,8 \times 10^{-10} \text{ esu}$; $\rho(R) = 0,04769$; $g = 0,5$; $\langle f \| C^2 \| f \rangle = -1,366$; $\beta = 0,954$; $\alpha_{OP} = 0,01789 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$; $\alpha' = 10^{-24} \text{ cm}^3$. Como o mecanismo AD é dominante para o Ω_2 em compostos com Eu^{3+} ($\sim 98\%$ de AD), pode-se obter uma estimativa aproximada do valor de Ω_2 negligenciando o mecanismo DEF:

$$\begin{aligned} \Omega_2 &\approx (4 + 1) \frac{|B_{230}^{BOM}|^2}{6 + 1} = \frac{5}{7} \left| -\sqrt{\frac{21}{5}} \langle r^2 \rangle \langle f \| C^2 \| f \rangle \left(\frac{(2\beta)^4 \alpha_{OP} + \alpha'}{R^4} \right) \right|^2 \\ &\approx 2,71 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \end{aligned} \quad (5.12)$$

Esta estimativa é bem razoável quando comparada com o valor calculado no *JOYSpectra* ($\Omega_2 = 2,96 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, incluindo o mecanismo DEF). Na Figura 28 dá pra notar que o valor estimado é próximo de $\sim 3,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Na verdade, este sistema é bastante interessante porque o valor de Ω_2 é dependente apenas da distância (R_z) entre o Ln^{3+} e o átomo ligante no eixo z (O_{10}). A Figura 29 mostra esta dependência dos Ω_λ com o R_z , para isso, foi utilizado a função RVAR do programa *JOYSpectra*.

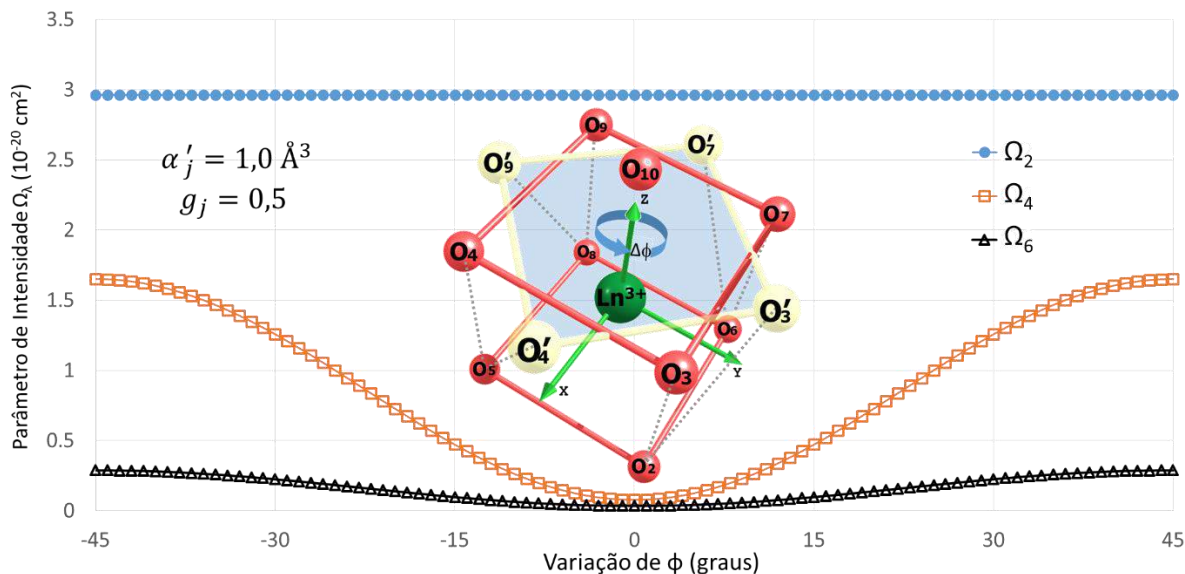


Figura 28. Ω_λ em função da variação de ϕ para NC=9. Os valores de g e α' são fixos para todos os átomos ligantes.

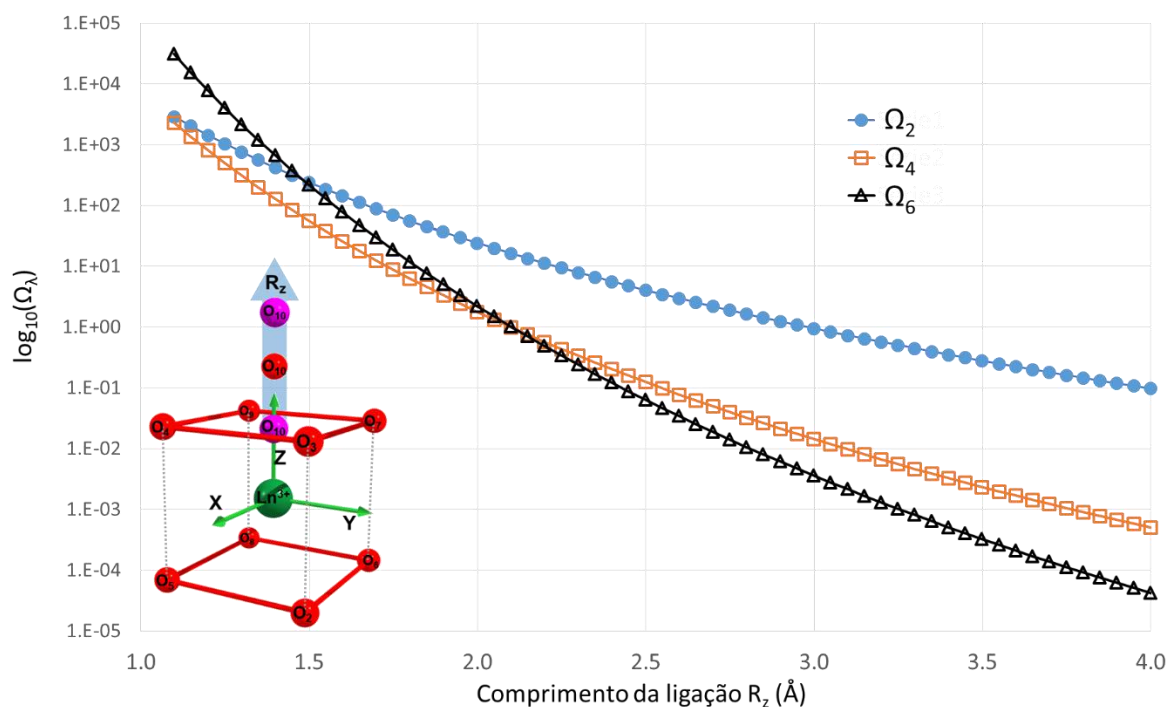


Figura 29. Ω_λ em função da variação da distância do átomo no eixo z (R_z) para NC=9. Os valores de g e α' são mantidos fixos para todos os ligantes. Porém o a integral de recobrimento $\rho(R)$ varia para o átomo O_{10} , consequentemente, há uma dependência com o α_{OP} .

Este exemplo de análise em R não é uma variação inscrita em uma esfera, como mostrado até o momento. O parâmetro Ω_2 tem uma menor variação com a distância quando comparado com os parâmetros com $\lambda = 4$ e 6 . Chegamos a um ponto que o α_{OP} já não é fixo por sua dependência com a distância, fica mais evidente que este resultado reforça a maior

sensibilidade dos Ω_4 e Ω_6 com a covalência (α_{OP} no BOM e ρ_{eg} no SOM) em relação ao Ω_2 , com visto na seção anterior (5.1. *Relação entre Ω_λ e a Covalência*). Pode-se ter a mesma discussão sobre a análise da variação de R (em todos os átomos ligantes) em um sistema cúbico (NC=8) com α' diferentes entre os dois planos, este caso está ilustrado na Figura 30.

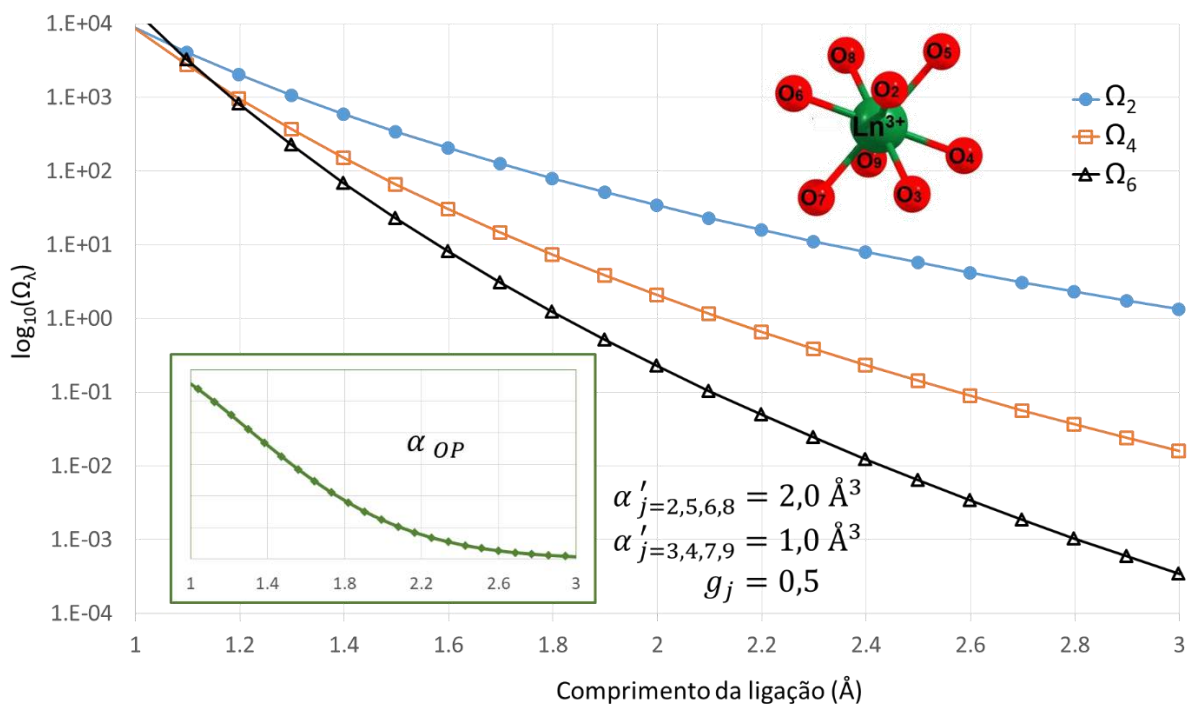


Figura 30. Ω_λ em função da variação da distância de todos os átomos para um sistema cúbico que tem valores de α' diferentes, $\alpha' = 2,0 \text{ \AA}^3$ e $\alpha' = 1,0 \text{ \AA}^3$ para os átomos que compõem o plano superior e inferior, respectivamente.

Outro caso que vale destaque é a variação angular do plano equatorial ($z = 0$) em um poliedro com simetria D_{3h} (conformação eclipsada, $\Delta\phi = 0^\circ$, $n = 0,1,2, \dots$) passando por C_{3h} ($0^\circ < \Delta\phi < 60^\circ$) até chegar novamente a D_{3h} (conformação Gauche, $\Delta\phi = 60^\circ$). A conformação Gauche pode ser a mais estável por diminuir o impedimento estérico dos grupos ligantes, diminuindo a energia do complexo. Portanto, em distorções do plano equatorial próximos a $\pm 60^\circ$, os valores dos Ω_4 devem ser superiores aos Ω_2 . Apesar deste intervalo peculiar, o Ω_2 é o mais sensível à mudanças angulares deste tipo.

A função TRANSCOORD no *JOYSpectra* faz mudanças de um centro de simetria para outro. Para isto, basta dar as coordenadas iniciais, finais e o número de passos que o programa irá fazer entre a transformação. O programa também imprime todas as coordenadas em um arquivo separado, possibilitando que cada passo possa ser visualizado em programas gráficos como o Chemcraft (ZHURKO; ZHURKO,). A mudança em um centro com NC = 9 partindo de uma simetria C_4 até um centro C_{3h} (e seus intermediários) está ilustrada na Figura 32. Os

valores de $\alpha' = 1 \text{ \AA}^3$ e $g = 1$ são mantidos fixos. Os valores de Ω_λ iniciais e finais são correspondentes as variações angulares de $\Delta\phi = 45^\circ$ e $\Delta\phi = 60^\circ$ nas Figuras 28 e 29, respectivamente.

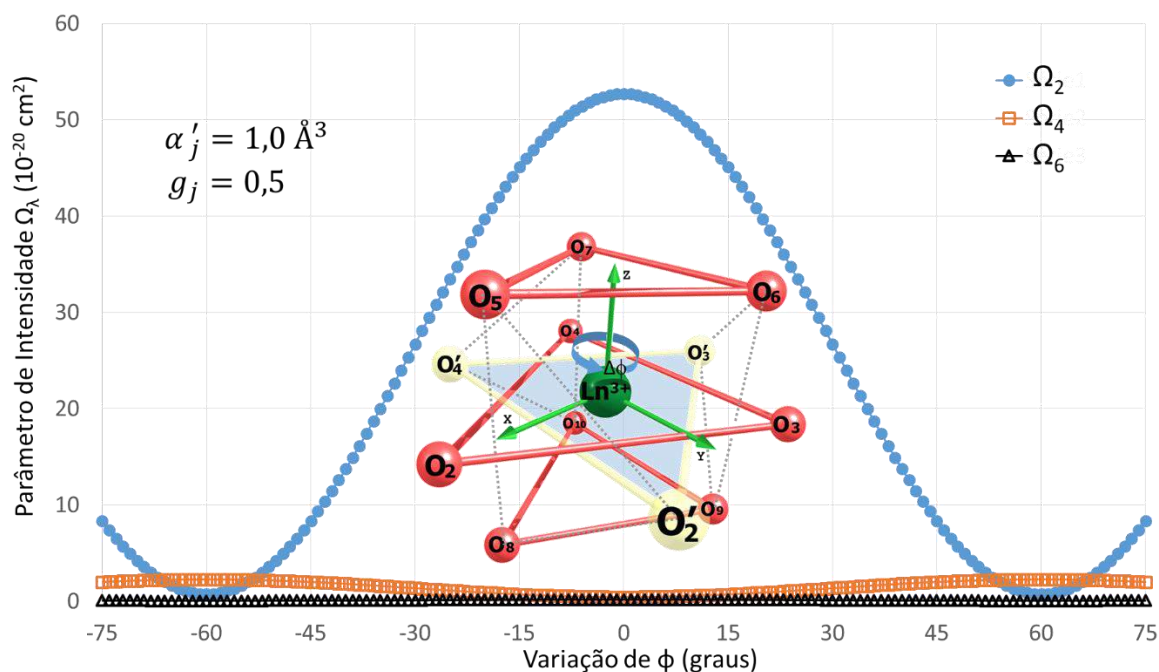


Figura 31. Ω_λ em função da variação de ϕ para NC=9 com simetria inicial em D_{3h} . Os valores de g e α' são fixos para todos os átomos ligantes.

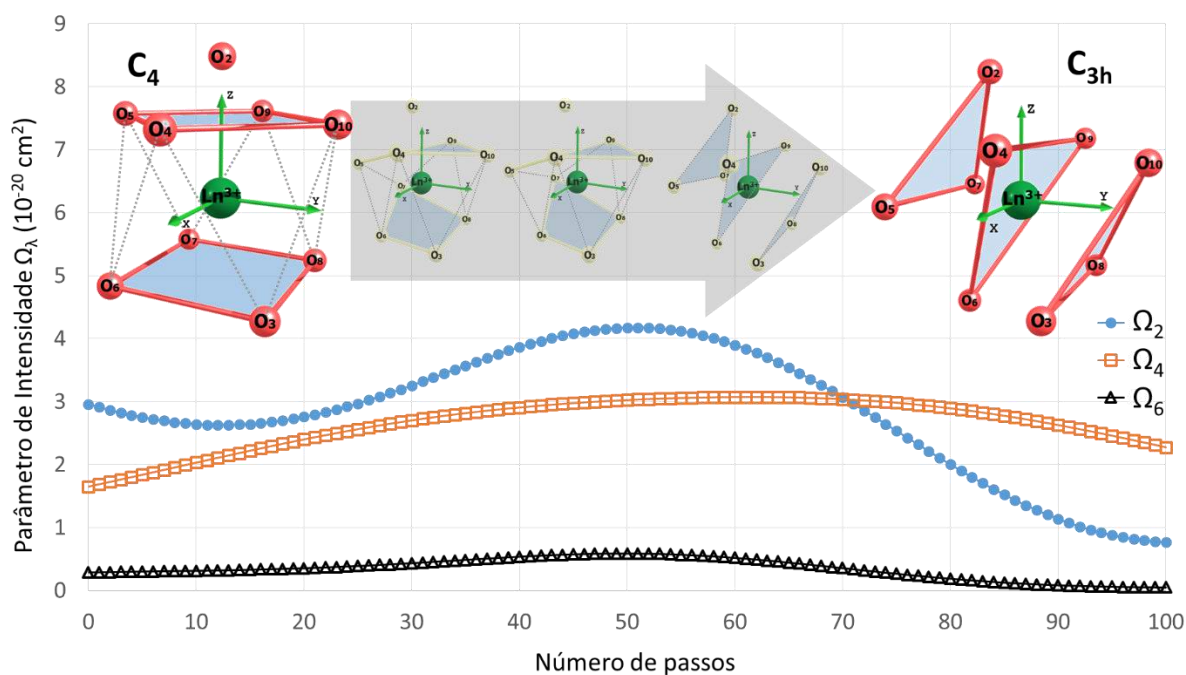


Figura 32. Ω_λ em função da variação de ϕ para NC=9 com simetria inicial em D_{3h} . Os valores de g e α' são fixos para todos os átomos ligantes.

Os valores dos Ω_λ nessa mudança de simetria é acompanhada por uma maior sensibilidade do parâmetro Ω_2 , chegando a um máximo no meio do caminho da transformação. Porém, nos passos próximos da simetria C_{3h} , há uma queda deste parâmetro e o Ω_4 passa a ser dominante. É importante deixar claro que estas curvas de Ω_λ na conversão entre C_4 e C_{3h} não são coordenadas de reação. Na verdade, uma perspectiva para essa funcionalidade pode ser uma aplicação a um estudo sobre mudanças de conformações (ou simetria) em função da energia em cada passo. Porém, não se pode assumir que uma reação de interconversão está seguindo estes mesmos passos.

Até agora nesta seção só foram apresentados os comportamentos dos parâmetros em relação a estruturas idealizadas. Agora veremos algumas aplicações destas variações geométricas que foram tratadas nas referências (BETTINELLI et al., 2011; CARNEIRO et al., 2016; SHYICHUK et al., 2016a; GRZYB et al., 2018).

Os complexos $[Ln(2,2'\text{-dipiridina-1,1'\text{-dioxido)}_4](ClO_4)_3$ ($Ln = Pr^{3+}$ e Nd^{3+}):

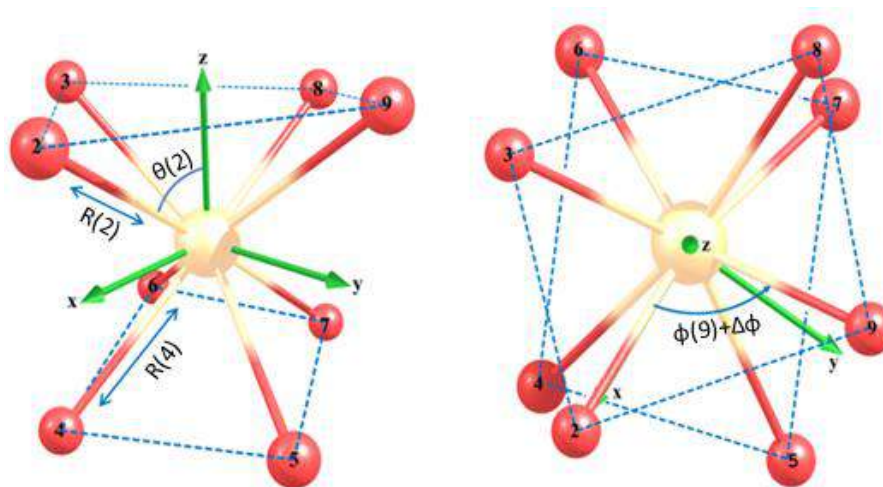
Estes complexos são quase isoestruturais com poliedro de coordenação cúbicos (NC=8) com uma leve distorção no ângulo θ e mesmos ambientes químicos (4 ligantes do mesmo tipo coordenados) (CARNEIRO et al., 2016).

As estruturas destes complexos foram obtidas por cristalografia (apenas para o complexo com Nd^{3+}) e cálculos semi-empíricos. Os cálculos usando o modelo Sparkle forneceram distâncias Nd–O cerca de 0,28 Å maiores em comparação com os dados cristalográficos, o que resulta na diferença da ordem de 25% entre os valores dos Ω_λ teóricos em relação aos experimentais. Por isso, foi feito simultaneamente variações no ângulo ϕ e nos comprimentos de ligação Ln–O de forma análoga as análises mostradas anteriormente. A variação radial foi feita satisfazendo os limites entre as distâncias de ligação calculadas (limite superior) até as distâncias experimentais (limite inferior) para o composto com Nd^{3+} . Estas variações estão ilustradas na Figura 33. A variação de R é dada em função de um fator η ($0 \leq \eta \leq 1$): quando este fator é igual a 1, a distância usada para o cálculo é dada pelos dados cristalográficos; quando o fator η é 0, a distância Ln–O é a calculada com o modelo Sparkle. Partindo da premissa que os dois complexos são quase isoestruturais, a mesma abordagem foi aplicada no complexo com Pr^{3+} , que não tinha estrutura experimental resolvida.

Os valores teóricos dos Ω_λ foram calculados com o modelo AD tradicional e o modelo SOM. Os ligantes nos dois complexos são os mesmos, 2,2'-dipiridina-1,1'-dioxido, e por isso,

Reinterpretando os efeitos do ambiente químico nos parâmetros de intensidades nas transições eletrônicas $f \rightarrow f$

é razoável que cada composto tenha apenas um conjunto de valores de α e g ($\alpha = 3,1$ e $1,0 \text{ \AA}^3$; $g = 0,9$ e $0,41$) para os complexos com Pr^{3+} e Nd^{3+} , respectivamente.



$$R'_j = R_{j,(Sparkle)} - \eta(R_{j,(Sparkle)} - R_{j,(Cristalográfico)})$$

Figura 33. Distorções nos complexos $[\text{Ln}(2,2'\text{-dipiridina-1,1'-dioxido})_4](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}$ e Nd^{3+}). A primeira esfera de coordenação está próxima de um grupo pontual de simetria D_4 . O η e $\Delta\phi$ são as distorções nos comprimentos das ligações e o ângulo azimutal, respectivamente. Os valores de α foram fixos em $3,1 \text{ \AA}^3$ (Pr^{3+}) e $1,0 \text{ \AA}^3$ (Nd^{3+}) e os valores de g em $0,9$ (Pr^{3+}) e $0,41$ (Nd^{3+}). Imagem adaptada da referência (CARNEIRO et al., 2016).

Os valores de Ω_λ calculados (Tabela 10) para as distorções destes sistemas estão em ótima concordância com os experimentais e dentro de erros da determinação cristalográfica. A função erro (f_{error}) e a sua superfície de resposta em função das distorções ($\Delta\phi$ e η) estão na Eq. (5.12) e Figura 34, respectivamente.

$$f_{\text{(error)}} = \sum_{\lambda} \left| \frac{\Omega_{\lambda}^{\text{teo}} - \Omega_{\lambda}^{\text{exp}}}{\Omega_{\lambda}^{\text{exp}}} \right| \quad (5.12)$$

A análise das distorções, através do acompanhamento do erro, serviram de base para elucidar a estrutura do complexo $[\text{Pr}(2,2'\text{-dipiridina-1,1'-dioxido})_4](\text{ClO}_4)_3$ não determinada por dados cristalográficos. Esta estrutura tem uma distorção de $\Delta\phi = 28^\circ$ e $\eta = 0,8$. Para o complexo com Nd^{3+} a distorção ($\Delta\phi \sim 0^\circ$ e $\eta = 0,5$) está dentro das estimativas de erros experimentais.

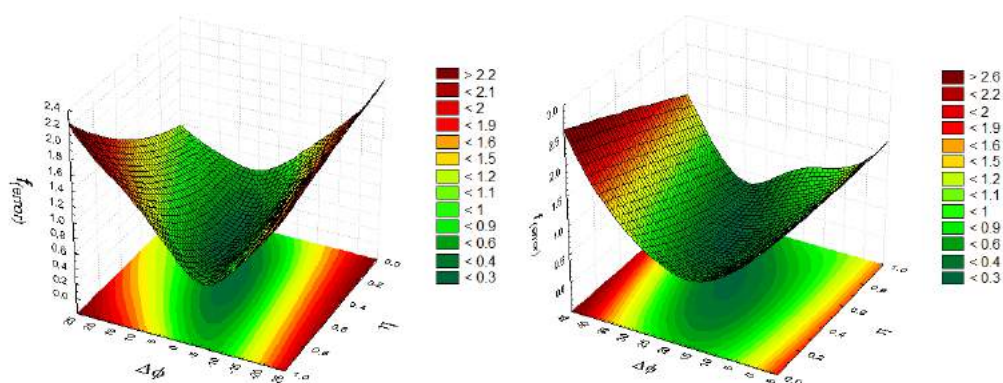


Figura 34. f_{error} em função das distorções ($\Delta\phi$ e η) para os complexos $[\text{Ln}(\text{2,2'-dipiridina-1,1'-dioxido})_4](\text{ClO}_4)_3$. a) $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$, b) $\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}$.

Tabela 10. Parâmetros de intensidades experimentais e teóricos (em 10^{-20} cm^2). As distorções η e $\Delta\phi$ (graus) representam os mínimos para f_{error} . Os valores entre parênteses representam os resultados sem distorções. Dados retirados da referência (CARNEIRO et al., 2016)

	$[\text{Pr}(\text{bpyO}_2)_4](\text{ClO}_4)_3$	$[\text{Nd}(\text{bpyO}_2)_4](\text{ClO}_4)_3$
η	0,8 (0,0)	0,5 (0,0)
$\Delta\phi$	28 (0)	0 (0)
f_{error}	0,056 (1,349)	0,068 (0,748)
$\Omega_{2,\text{teo}}$	13,65 (19,21)	2,16 (1,74)
$\Omega_{2,\text{exp}}$	14,10	2,18
$\Omega_{4,\text{teo}}$	16,59 (10,29)	1,10 (0,92)
$\Omega_{4,\text{exp}}$	16,75	1,10
$\Omega_{6,\text{teo}}$	12,33 (4,99)	0,39 (0,25)
$\Omega_{6,\text{exp}}$	12,50	0,41

Mineral de silicato dopado com Eu^{3+} ($\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$):

O silicato de cálcio escândio dopado com 1% de európio foi objetivo de um estudo feito por Bettinelli *et al.* (BETTINELLI et al., 2011). Neste composto, o európio (III) ocupa o sítio do cálcio que possui uma simetria próxima ao grupo D_2 , como mostra a Figura 35a. O espectro de emissão em 10 K na Figura 35b mostra que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ é mais expressiva que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, levando a valores experimentais estimados de $\Omega_2 = 0,64 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_4 = 4,24 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ($\Omega_2/\Omega_4 = 0,15094$).

As distorções partindo de um centro cúbico que se encontra o íon Eu^{3+} devem satisfazer a razão entre as duas arestas, ilustradas na Figura 35a, próxima a razão $d_{88}/d_{81} \sim 1$. Isto é uma condição imposta por dados experimentais.

Os resultados das distorções na Figura 35c mostram que a razão $\Omega_2/\Omega_4 < 1$ é uma forte evidência, como visto anteriormente, que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ é hipersensível em um sistema cúbico com variações ao longo de ϕ , e não o Ω_2 como comumente relatado na literatura. Este artigo já chama atenção de forma qualitativa que os harmônicos esféricos de baixos postos ($t = 1$ e 3) tendem a zero mais rapidamente em situações próximas à um centro de inversão (BETTINELLI et al., 2011).

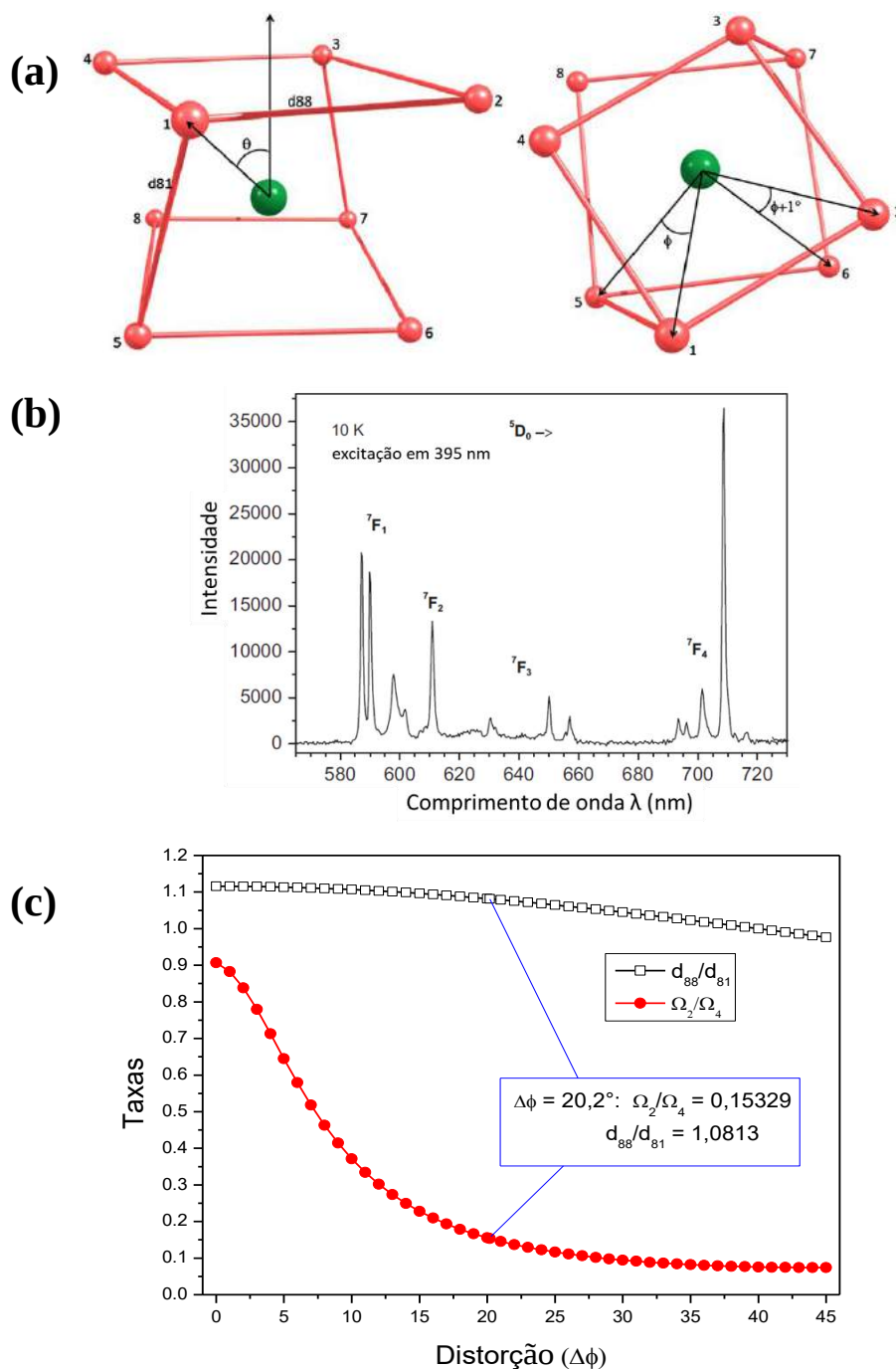


Figura 35. (a) Poliedro de coordenação, (b) espectro de emissão e (c) resultados das distorções $\Delta\phi$ para o sistema $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$. Dados obtidos e adaptados da referência (BETTINELLI et al., 2011).

Ortovanadatos de terras raras dopados com Eu^{3+} ($\text{TRVO}_4\text{:Eu}^{3+}$):

Os íons terras raras (TR = Y, La, Gd) nos ortovanadatos estão situados em um centro com simetria D_{2d} , na dopagem os íons Eu^{3+} ocupam o sítio desses TR^{3+} . O objetivo do estudo da referência (SHYICHUK et al., 2016a) (*Caso 1*) é a análise do efeito de dopagem do európio no composto $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($x = 2, 4, 6, 8$ e 10%), enquanto que a referência (GRZYB et al., 2018) (*Caso 2*) tem como um dos objetivos o estudo do efeito da dopagem de európio em diferentes matrizes $\text{TR}_{1-y}\text{Eu}_y\text{VO}_4$ (TR = Y, La, Gd – $y = 0; 0,5; 1; 2; 5; 10$ e 15%), visto que neste último caso, a diferença dos raios iônicos entre Y, La e Gd ($1,019; 1,16$ e $1,05$ Å, respectivamente) influenciam na acomodação do Eu^{3+} nestes centros com simetria D_{2d} .

Caso 1:

A simetria D_{2d} inicial da geometria de coordenação (obtida por cristalografia) muda para uma simetria D_2 quando uma variação no ângulo ϕ dos átomos O4, O5, O6 e O8 é aplicada. Como pode ser visto na Figura 36a, o ângulo foi alterado entre -30° e $+30^\circ$ em relação ao seu valor inicial. Esta variação de ângulo mudou a simetria do complexo, porém, não resultou em uma sensibilidade do Ω_2 e houve uma diminuição do Ω_4 . É interessante notar que se ϕ é alterado em 90° , a geometria de coordenação torna-se plana com um centro de inversão, o que resulta em todos os Ω_λ iguais a zero. As variações no θ podem ser do tipo antissimétrica ou simétrica. A variação antissimétrica (Figura 36b) ocorre quando dois átomos têm variações positivas ($\Delta\theta > 0$) enquanto que os outros dois que fazem parte do mesmo plano têm variações negativas ($\Delta\theta < 0$), a variação simétrica (Figura 36c) ocorre quando as variações dos quatro átomos no plano têm o mesmo sinal.

Nenhuma dessas variações angulares (θ e ϕ) conseguiram reproduzir e, conseqüentemente, explicar os valores experimentais dos Ω_λ . A solução para este sistema foi aplicar uma série de cálculos dos Ω_λ em função de pequenos deslocamentos aleatórios (χ) em torno de todos os átomos na simetria D_{2d} inicial. Para isso, a função CONFAVRG do programa *JOYSpectra* fez 20.000 configurações aleatórias para cada cubo de dimensões χ^3 . Os valores das médias dos parâmetros de intensidades $\bar{\Omega}_\lambda$ são próximos aos valores experimentais quando $\chi \sim 0,2$ Å (Figura 36d), é importante comentar que este valor de χ está dentro do erro da estrutura cristalográfica.

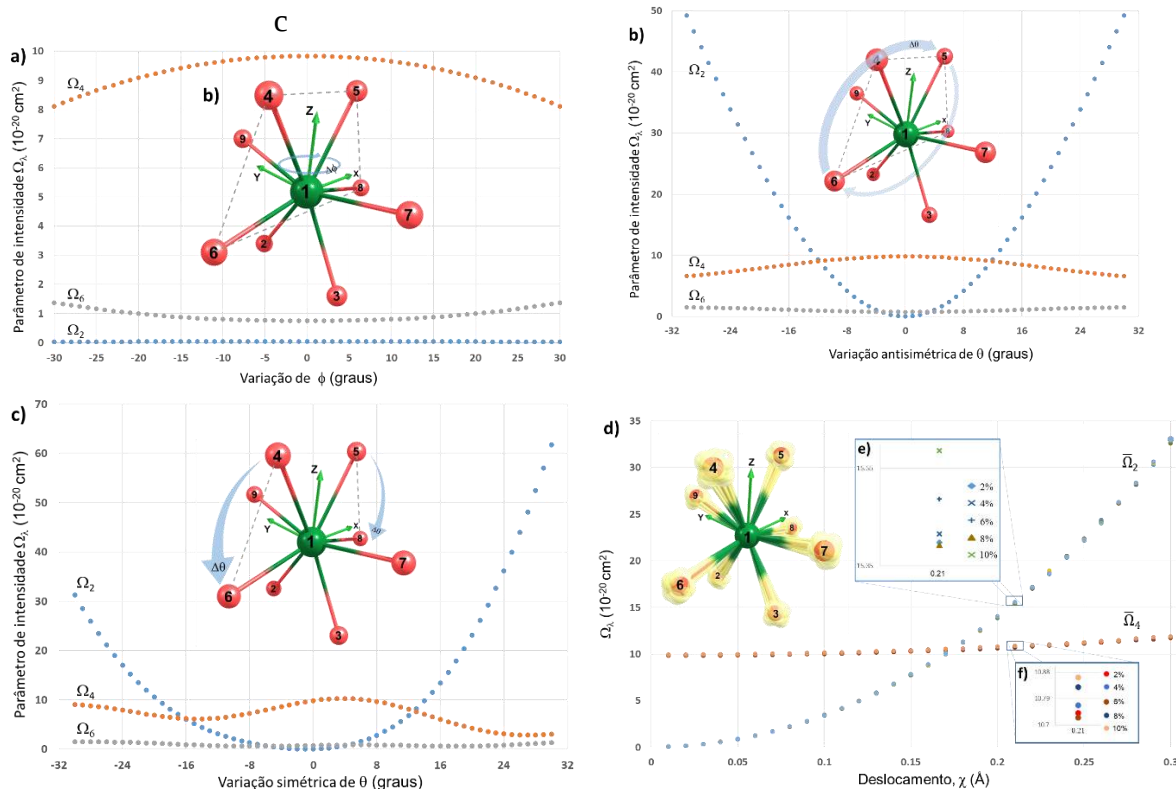


Figura 36. Variações em ϕ (a), antissimétrica de θ (b), simétrica de θ (c) e deslocamentos aleatórios na posição dos átomos na primeira esfera de coordenação (d). Os resultados destes deslocamentos χ provocam uma pequena quebra de simetria onde o Ω_2 é muito sensível. Ampliações dos valores teóricos obtidos para Ω_2 (e) e Ω_4 (f) que estão em concordância com os valores experimentais. Dados adaptados da referência (SHYICHUK et al., 2016a).

Caso 2:

Uma análise similar sobre estes deslocamentos foi feita em sistemas onde há variação dos íons TR^{3+} (GRZYB et al., 2018). Os raios iônicos do Y^{3+} e Gd^{3+} são próximos ao do Eu^{3+} , enquanto que o raio iônico do La^{3+} é maior. Esta diferença afeta diretamente na acomodação do Eu^{3+} no sítio de coordenação. Por exemplo, no caso dos $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, os valores teóricos dos Ω_λ entram em concordância com os experimentais se o deslocamento for $\chi \sim 0,30 \text{ Å}$, ou seja, um deslocamento maior que 10% de uma ligação típica Eu–O.

Nestes sistemas há ao menos dois grupos equivalentes que se diferenciam pelos valores de R e, conseqüentemente, pelos valores de g , α_{OP} e α' . Os fatores de carga g e as polarizabilidades de recobrimento α_{OP} foram calculados para cada grupo enquanto que os valores de α' foram ajustados devido à dificuldade de obtenção de OMLs nesses sistemas sólidos. Em razão disto, a solução foi fazer um ajuste e variar em quantidades iguais ($\pm \Delta\alpha'$) as polarizabilidades em cada grupo partindo de um valor médio, isto seria a quebra de simetria via

polarizabilidade. Outra quebra de simetria é dada por pequenos deslocamentos χ , como visto no *caso 1*. Estas quebras na simetria D_{2d} podem ser melhores observadas na Tabela 11 e Figura 37. Os resultados dos cálculos dos Ω_λ teóricos que representam os menores erros (f_{error}) estão resumidos na Tabela 12.

Tabela 11. Resumo das propriedades usadas para o cálculo do Ω_λ . Cada sistema possui ao menos dois grupos não equivalentes de átomos ligantes. Isto pode ser visto na diferença entre comprimentos de ligação R (Å), α_{OP} (10^{-2} Å³), α' (Å³) e fator de carga g (adimensional). Dados da referência (GRZYB et al., 2018).

Sistema	Átomos Ligantes	R	α_{OP} (10^{-2})	α'	g
YVO ₄ :Eu ³⁺	O2, O3, O4, O5	2,509	2,119	1,193	0,950
	O6, O7, O8, O9	2,433	2,427	2,552	0,841
LaVO ₄ :Eu ³⁺	O2, O3, O4, O5	2,583	1,843	2,836	1,102
	O6, O7, O8, O9	2,520	2,075	4,462	1,128
GdVO ₄ :Eu ³⁺	O2, O3	2,468	2,283	2,632	1,379
	O4, O5	2,467	2,284	2,848	1,382
	O6, O7	2,449	2,361	1,934	1,242
	O8, O9	2,450	2,358	1,532	1,238

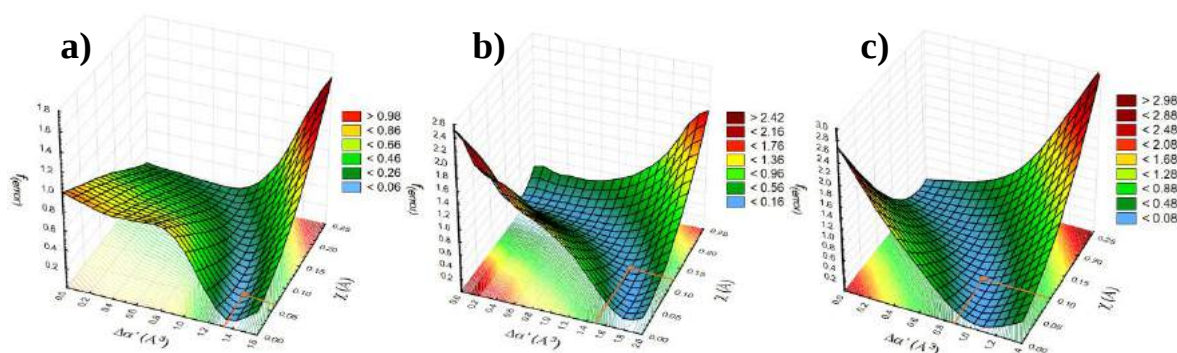


Figura 37. Superfícies dos erros entre os parâmetros teóricos e experimentais (f_{error}) em função da variação de $\Delta\alpha'$ e χ . a) YVO₄:Eu³⁺, b) LaVO₄:Eu³⁺ e c) GdVO₄:Eu³⁺. Dados da referência (GRZYB et al., 2018).

Tabela 12. Valores dos Ω_λ experimentais e teóricos (em 10^{-20} cm²) e o valores mínimos de f_{error} para as superfícies em cada vanadatos de terras raras dopado com európio, TRVO₄:Eu³⁺. Dados da referência (GRZYB et al., 2018).

System	$\Omega_{2,exp}$	$\Omega_{4,exp}$	$\bar{\Omega}_{2,teo}$	$\bar{\Omega}_{4,teo}$	f_{error}
YVO ₄ :Eu ³⁺	16.1	7.9	16.05	7.95	0.0094
LaVO ₄ :Eu ³⁺	17.5	11.3	17.47	12.62	0.1185
GdVO ₄ :Eu ³⁺	16.3	11.8	16.17	11.93	0.0190

5.3 Sobre os efeitos de deslocamentos térmicos e sua influência no processo de transferência de energia não radiativa entre íons Ln^{3+} em sistemas centrossimétricos.

Uma das mais recentes aplicações de materiais contendo íons Ln^{3+} foi o desenvolvimento de nanotermômetros capazes de medir temperaturas de modo mais preciso, não invasivo e com alta resolução espacial. Estas propriedades são úteis para o aferimento térmico de sistemas com dimensões menores que $1\ \mu\text{m}$ e temperaturas que variam de 10–325 K (BRITES et al., 2010; WANG et al., 2015). O fenômeno é dado pela excitação desses materiais por radiação na região do UV–Visível, estes materiais produzem emissões que dependem do íon Ln^{3+} . Desta forma, a partir da análise da variação de intensidade dessas emissões, pode-se estimar a temperatura local no qual está inserido o material contendo Ln^{3+} . Há uma grande demanda por avanços sobre esses materiais na área de nanotecnologia e nanomedicina (JAQUE; VETRONE, 2012; BENATI, 2016).

Como mostrado anteriormente, algumas funcionalidades do *JOYSpectra* são capazes de fornecer análises estruturais. Uma funcionalidade é fazer pequenos deslocamentos geométricos dos ligantes nas proximidades do íon lantanídeo, podendo assim, estimar os valores de Ω_λ como uma média aritmética de cada passo, algumas aplicações disto já se encontram na literatura (SHYICHUK et al., 2016a; GRZYB et al., 2018). Previsões para sistemas centrossimétricos estão mostrando que o tamanho do deslocamento (L) está relacionado com a temperatura, possibilitando o primeiro ponto de vista teórico da relação do Ω_λ com a temperatura em compostos lantanídicos na literatura.

Para estimar as taxas de transferência de energia não radiativa entre os íons lantanídeos, a prática comum é realizar uma soma global dos estados quânticos ponderados pelas degenerescência das condições iniciais do doador (D) e do aceitador (A), $1/[J_D^*] = 1/(2J_D^* + 1)$ e $1/[J_A] = 1/(2J_A + 1)$. T. Kushida, em 1973, estabeleceu as expressões (sem incluir efeitos de blindagem) para os mecanismos multipolares: dipolo–dipolo (d–d), dipolo–quadrupolo (d–q) e quadrupolo–quadrupolo (q–q) (KUSHIDA, 1973). Com a inclusão de efeitos de blindagem, as equações originais de Kushida ficam na seguinte forma (MALTA, 2008):

$$W_{d-d} = \frac{(1 - \sigma_1^D)^2 (1 - \sigma_1^A)^2}{[J_D^*][J_A]} \frac{4\pi e^4}{3\hbar R^6} \left(\sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^D \langle \psi_D J_D \| \mathbf{U}^{(\lambda)} \| \psi_D^* J_D^* \rangle^2 \right) \times \left(\sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^A \langle \psi_A^* J_A^* \| \mathbf{U}^{(\lambda)} \| \psi_A J_A \rangle^2 \right) F \quad (5.13)$$

$$W_{d-q} = \frac{(1 - \sigma_1^D)^2 (1 - \sigma_2^A)^2}{[J_D^*][J_A]} \frac{2\pi e^4}{\hbar R^8} \left(\sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^D \langle \psi_D J_D \| \mathbf{U}^{(\lambda)} \| \psi_D^* J_D^* \rangle^2 \right) \times \langle r^2 \rangle_A^2 \langle f \| \mathbf{C}^{(2)} \| f \rangle^2 \langle \psi_A^* J_A^* \| \mathbf{U}^{(2)} \| \psi_A J_A \rangle^2 F \quad (5.14)$$

$$W_{q-q} = \frac{(1 - \sigma_2^D)^2 (1 - \sigma_2^A)^2}{[J_D^*][J_A]} \frac{28\pi e^4}{5\hbar R^{10}} \times \langle r^2 \rangle_D^2 \langle r^2 \rangle_A^2 \langle f \| \mathbf{C}^{(2)} \| f \rangle^4 \langle \psi_D J_D \| \mathbf{U}^{(2)} \| \psi_D^* J_D^* \rangle^2 \times \langle \psi_A^* J_A^* \| \mathbf{U}^{(2)} \| \psi_A J_A \rangle^2 F \quad (5.15)$$

Os parâmetros de intensidades (Ω_{λ}^D e Ω_{λ}^A) que aparecem nas Eqs. (5.13) e (5.14) são as contribuições apenas do mecanismo DEF. Aqui assume-se que os fatores de blindagem $(1 - \sigma_k)$ para o doador (D) e aceitador (A) são dados, a partir dos valores de ρ e β , de acordo com a referência (MALTA et al., 1997):

$$(1 - \sigma_k^{D,A}) = \rho(2\beta)^{k+1} \quad (5.16)$$

Os mecanismo de troca (W_{ex}) entre íons lantanídeos são minoritários em comparação aos mecanismos multipolares e pode ser negligenciado. Isto é uma consequência do rápido decaimento da integral de recobrimento em função da distância R entre os orbitais f do doador e aceitador (ρ_{f-f}). Geralmente, as distâncias íon-íon são maiores que 4 Å (MALTA, 2008).

$$W_{ex} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\left(\frac{e^2}{R} \right) \rho_{f-f}^2 \right]^2 F \quad (5.17)$$

A Eq. (5.17) refere-se à contribuição isotrópica da interação de troca. Nas equações acima, R é a distância doador-aceitador e F é o fator de sobreposição espectral dado por uma expressão analítica na referência (MALTA, 2008).

5.3.1 Um modelo de deslocamentos da posição de equilíbrio

Formalmente, os parâmetros de intensidades são independentes da temperatura, exceto pela fraca interação vibrônica. Estamos usando aqui um novo modelo teórico que descreve a influência de pequenos deslocamentos em torno da configuração de equilíbrio. Estes deslocamentos são configurações espaciais aleatórias limitadas por caixas com volume L^3 , centradas em cada átomo ligante (íon) na primeira esfera de coordenação, como representado na Figura 38. Assim, os parâmetros de intensidades podem ser tomados como a média de N configurações:

$$\bar{\Omega}_\lambda = \frac{1}{N} \sum_0^N \Omega_\lambda(N) \quad (5.18)$$

em que o primeiro termo na soma $\Omega_\lambda(0)$ é dado pela geometria de equilíbrio e $N > 0$ são as geometrias de não-equilíbrio. O limite do deslocamento pode ser escrito como a borda de um cubo de aresta L . O programa *JOYSpectra* possui a funcionalidade de simular estes deslocamentos, podendo produzir um grande número N de configurações ($\sim 10^6$ configurações).

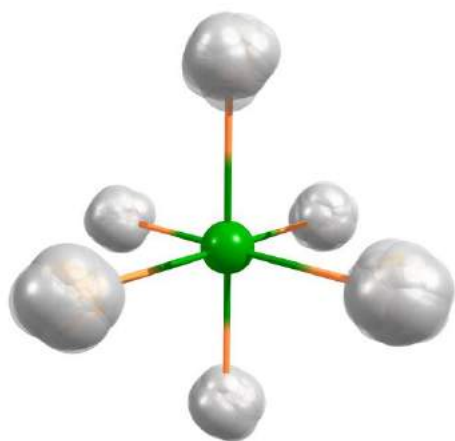


Figura 38. Ilustração de cerca de 200 configurações aleatórias (parecendo nuvens) em torno da posição de equilíbrio (átomos no centro de cada nuvem) para um sistema centrossimétrico de grupo pontual de simetria O_h .

Considerando a aproximação do oscilador harmônico, a aresta L do cubo (a raiz da amplitude quadrática média) pode ser associada à temperatura T pela seguinte equação (DAVYDOV, 1965):

$$L = \sqrt{\left(\frac{\hbar}{M_R \omega}\right) \left[\langle n \rangle + \frac{1}{2}\right]} \quad (5.19)$$

em que M_R é a massa reduzida (Ln–X), ω é uma frequência média de fônons associada a M_R e $\langle n \rangle$ é o número quântico vibracional médio térmico que pode ser dado por uma distribuição do tipo Bose–Einstein (BOSE, 1924),

$$\langle n \rangle = \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_b T}} - 1} \right) \quad (5.20)$$

A importância desse efeito de temperatura (T) para a transferência de energia não-radiativa é dada pelos cálculos das contribuições do mecanismo DEF nos Ω_λ . A princípio, estes valores – assim como as contribuições do mecanismo AD – se anulariam pela simetria O_h da posição de equilíbrio na Figura 38. Consequentemente, anulariam também as contribuições dos mecanismos W_{d-d} e W_{d-q} . Este modelo fornece valores compatíveis dos Ω_λ com os observados experimentalmente, como no caso das elpasolitas com európio(III).

5.3.2 Parâmetro de intensidade Ω_2 na elpasolita $Cs_2NaEuCl_6$

Por uma rápida observação nos espectros da Figura 39, é óbvio que as intensidades aumentam quando há um acréscimo na temperatura. Os seguintes valores foram retirados da referência (MALTA, 1995): $M_r = 4,77 \times 10^{-23} g$, $\bar{\omega} = 100 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha' = 2,5 \text{ Å}^3$ e $g = 1$. A partir disso, pode-se obter estimativas de L e, consequentemente, calcular o Ω_2 teórico para cada caso. Os valores de Ω_2 (experimental e teórico) para ambas as temperaturas, assim como seus respectivos valores de L obtidos a partir da Eq. (5.19), estão na Tabela 13.

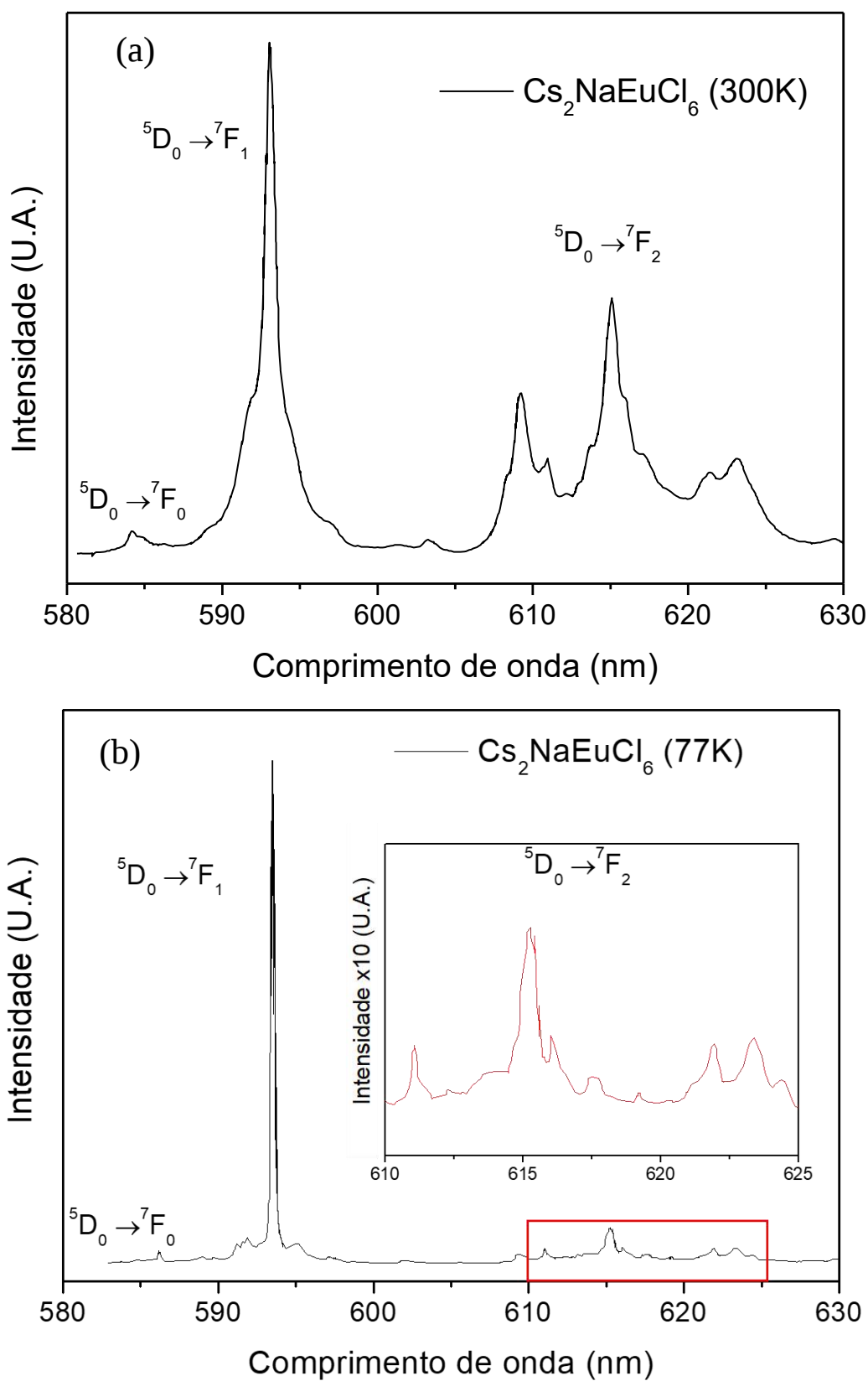


Figura 39. Espectros de emissão das elpasolitas $\text{Cs}_2\text{NaEuCl}_6$ em (a) 300 K e (b) 77 K. Reprodução da referência (SERRA; THOMPSON, 1976).

Tabela 13. Parâmetros de intensidades experimentais (Ω_2^{exp}) e teóricos (Ω_2^{teo} e Ω_2^{DEF}) em unidades de 10^{-20} cm², e o deslocamento máximo L (em unidades de Å) para a elpasolita Cs₂NaEuCl₆ em 77 e 300 K.

T	Ω_2^{exp} ⁸	$\bar{\Omega}_2^{teo}$ ⁹	$\bar{\Omega}_2^{DEF}$	L
77	0,534	0,408	0,0163	0,089
300	1,881	1,277	0,0520	0,158

Permitindo pequenos deslocamentos (10^6 configurações aleatórias) em torno da geometria de equilíbrio, verifica-se que os parâmetros de intensidades teóricos, além de inquestionavelmente não-nulos, estão em boa concordância com os experimentais. Além disso, um resultado muito favorável é o fato de que o valor L em $T = 300$ K corresponde a aproximadamente 6% do comprimento da ligação Eu–Cl ($\sim 2,58$ Å) na elpasolita Cs₂NaEuCl₆.

5.3.3 Taxas de transferência de energia não radiativas em elpasolitas

As elpasolitas de composição Cs₂NaLnCl₆ foram objeto de numerosos estudos (SCHWARTZ, 1975; SERRA; THOMPSON, 1976; MAZURAK et al., 1984; BETTINELLI; FLINT, 1991; TANNER; LIU, 1994; MALTA, 1995; RYBA-ROMANOWSKI; GOLAB; PISARSKI, 1995; CONCAS et al., 2001; ACEVEDO et al., 2003; TANNER; NING, 2013), esses materiais têm um centro de inversão localizado sobre o íon lantanídeo. Nestes materiais, Cs₂NaLnCl₆ (Ln = Er³⁺, Yb³⁺) (MAZURAK et al., 1984; RYBA-ROMANOWSKI; GOLAB; PISARSKI, 1995), o processo de conversão ascendente (*up-conversion*) pode ser ilustrado de forma simplificada na Figura 40, em que estão envolvidos dois passos. Foram calculadas e traçadas as quatro taxas de transferência não radiativa em função da distância (R) do doador-aceitador (Yb–Er). Neste trabalho não são levados em conta os processos de multifônons intermediários.

⁸ Valores estimados a partir da referência (SERRA; THOMPSON, 1976).

⁹ Com as contribuições do mecanismos DEF e AD.

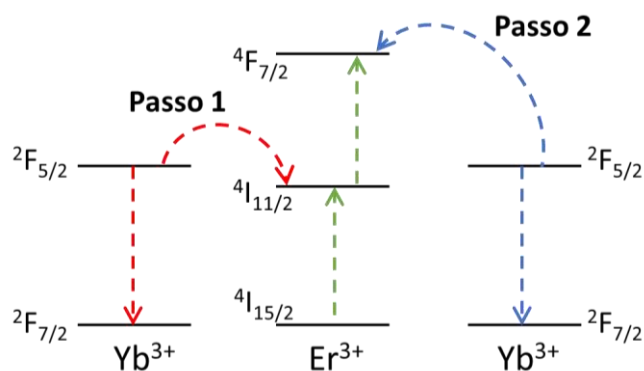


Figura 40. Transferência esquemática de energia dos íons Yb^{3+} para Er^{3+} no processo de conversão ascendente. O passo 1 é considerado quando os estados $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} e $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} estão envolvidos. O passo 2 envolve um nível de aceitador superior (Er^{3+}) $^4\text{F}_{7/2}$.

As curvas das taxas de transferência de energia foram plotadas para o Passo 1 (Figura 41) e Passo 2 (Figura 42), com e sem (formulação original de Kushida) fatores de blindagens para os mecanismos dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. Para todos os casos, os valores de $\Omega_{\lambda}^{D,A}$ (mecanismo DEF) foram fixados em $1,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. O aspecto relevante a ser notado é que, em todos os casos, o mecanismo quadrupolo-quadrupolo é dominante para distâncias doador-aceitador até pelo menos $10 \text{ \AA}$, notando que, incluindo efeitos de blindagem, isso pode ser estendido até $20 \text{ \AA}$.

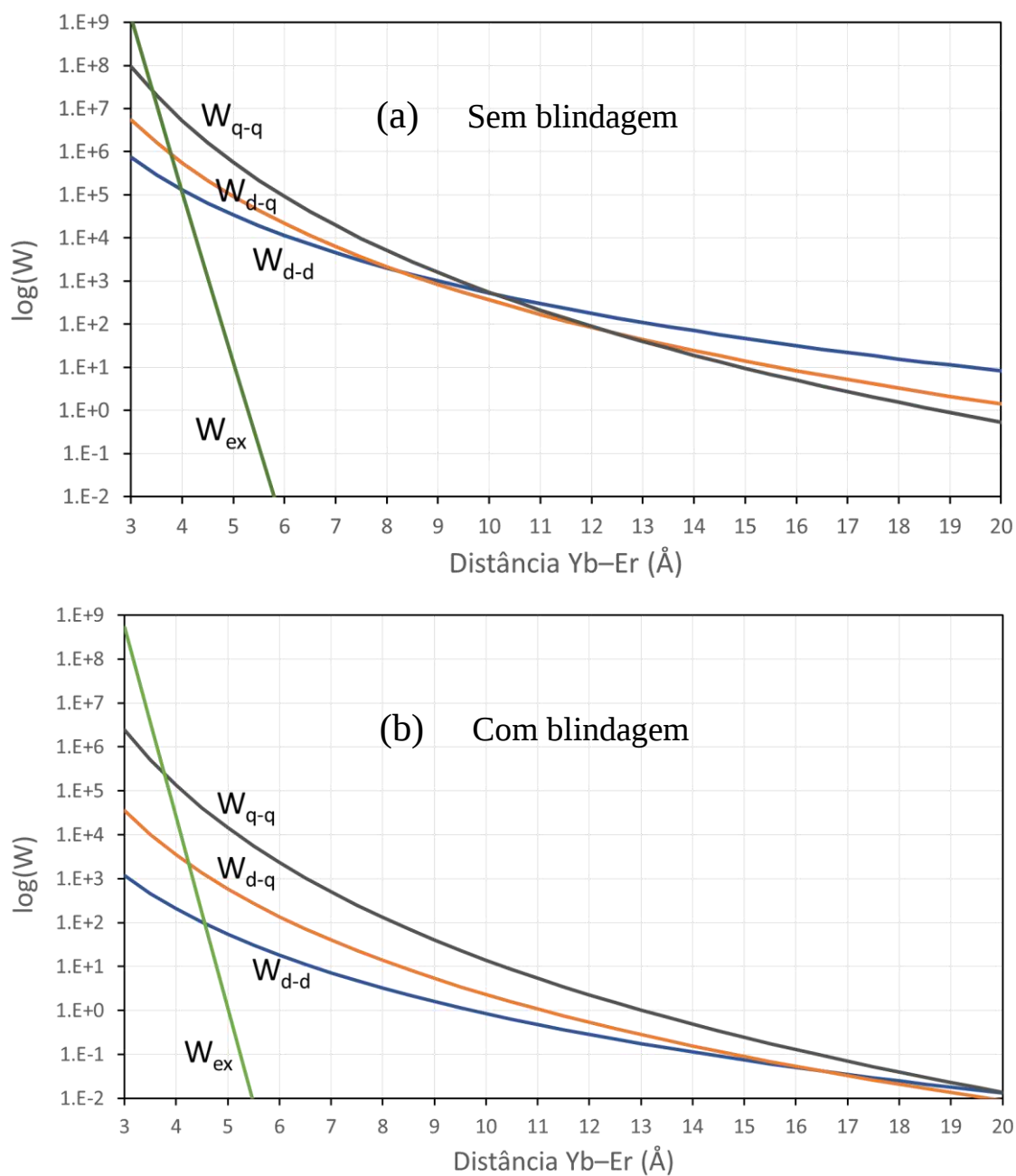


Figura 41. Taxas de transferência de energia para o **Passo 1:** (a) sem blindagem e (b) com efeitos de blindagem.

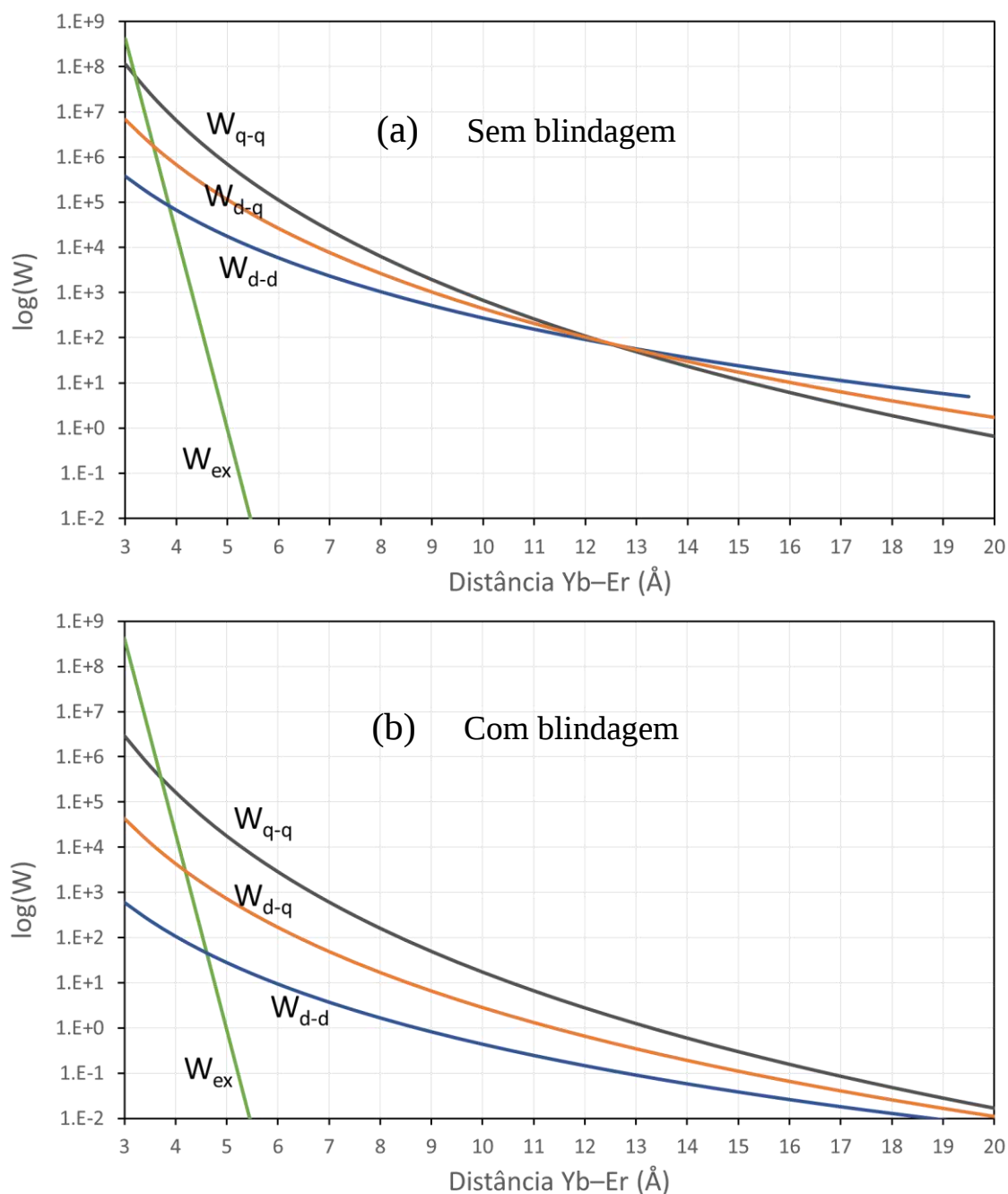


Figura 42. Taxas de transferência de energia para o **Passo 2**: (a) sem blindagem e (b) com efeitos de blindagem.

Uma questão pode obviamente ser levantada sobre a interação quadrupolo elétrica (absorção e emissão) com o campo eletromagnético em transições $4f-4f$ não é relevante, embora isso já seja realmente conhecido desde o início da teoria das intensidades $4f-4f$. Este mecanismo é dado por:

$$W_q = \left(\frac{\omega^5}{15\hbar c^5} \right) \left(\frac{1}{2J+1} \right) e^2 \langle r^2 \rangle^2 |\langle \Psi J \| C^{(2)} \| \Psi' J' \rangle|^2 (1 - \sigma_2)^2 \quad (5.21)$$

Usando valores típicos para as grandezas que aparecem na equação acima, as taxas de emissão são da ordem de 10^{-4} s^{-1} , várias ordens de magnitudes menores em relação as taxas de emissão observadas para transições $4f-4f$ em compostos lantanídicos. A força do oscilador por este mecanismo são várias ordens de grandeza menores que 10^{-6} . A principal razão para este baixo valor em comparação com a taxa de transferência de energia via quadrupolo-quadrupolo é devido ao fato que a interação entre o campo eletromagnético e as densidades eletrônicas $4f-4f$ é muito menor que a interação multipolar entre duas densidades eletrônicas $4f$.

Os valores das taxas de transferência de energia não radiativas para os mecanismos multipolares (W_{d-d} , W_{d-q} , e W_{q-q}) e de troca (W_{ex}), para a distância Yb–Er experimental de 7,7 Å (RYBA-ROMANOWSKI; GOLAB; PISARSKI, 1995), estão mostrados na Tabela 14. A contribuição do W_{q-q} , em ambos os casos, é da ordem de 90% da taxa de transferência de energia total. Os baixos valores de Ω_2^{DEF} em sistemas centrossimétricos não endossam os baixos valores relativos de W_{d-d} e W_{d-q} em relação a interação quadrupolo-quadrupolo. Por exemplo, em um sistema não centrossimétrico de ortovanadatos do tipo $YVO_4:Yb^{3+},Er^{3+}$, as contribuições do W_{q-q} foram de 98% e 77% para uma distância curta (3,9 Å) e distância longa (15 Å), respectivamente (SHYICHUK et al., 2016b).

Tabela 14. Valores das taxas de transferência de energia com efeitos de blindagens para o $Cs_2NaLnCl_6$ ($Ln = Er^{3+}, Yb^{3+}$) para a distância experimental estimada de 7,7 Å. Essas taxas foram obtidas usando dados retirados das referências (MAZURAK et al., 1984; RYBA-ROMANOWSKI; GOLAB; PISARSKI, 1995).

Yb–Er	$W_{d-d} (\text{s}^{-1})$	$W_{d-q} (\text{s}^{-1})$	$W_{q-q} (\text{s}^{-1})$	$W_{ex} (\text{s}^{-1})$	Total (s^{-1})
Passo 1	2,10	22,94	235,83	$9,79 \times 10^{-13}$	260,87
Passo 2	4,10	18,75	192,83	$1,24 \times 10^{-12}$	215,68

É importante comentar que nenhuma das transições do Er^{3+} , consideradas neste trabalho, são transições por dipolo magnético. Portanto, o mecanismo dipolo magnético–dipolo magnético não é operativo neste caso.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi introduzida a covalência α_{OP} (via polarizabilidade de recobrimento) da ligação química de maneira explícita na expressão do mecanismo de Acoplamento Dinâmico, possibilitando a proposta de um novo modelo para o mecanismo AD (BOM). Com o BOM 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, e o modelo SOM, é possível ter noção da fração (ou participação) covalente nos parâmetros de intensidades teóricas totais (Ω_λ). Os valores dos α_{OP} , bem como as polarizabilidades associados aos orbitais localizados nos grupos ligantes, foram determinados computacionalmente para uma série de complexos de Eu^{3+} com β -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 Ω_λ mostraram pequenos erros ($< 1\text{--}15\%$) utilizando apenas a polarizabilidade efetiva α' 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 intensidades calculados estão em boa concordância com os valores experimentais.

No caso dos compostos com Er^{3+} , os valores teóricos apenas do Ω_2 estão em concordância com os experimentais, mas isso não muda o resultado da análise das contribuições da covalência nos parâmetros de intensidades Ω_λ teóricos. Surgindo, assim como no caso dos sistemas com európio (III), as mesmas tendências da influência de covalência nos $\Omega_{\lambda=4,6}$.

Nos caso dos íons actínídeos em solução aquosa, a contribuição do α_{OP} para os parâmetros de intensidades é notoriamente mais acentuada pelo fato dos actínídeos terem um caráter mais covalente em relação aos Ln^{3+} . A tendência da contribuição do α_{OP} reforça ainda mais as evidências que o conceito de covalência não está atribuída ao parâmetro Ω_2 , e sim aos parâmetros Ω_4 e principalmente ao Ω_6 .

Consideramos 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 intensidades em termos de ligação, mais especificamente, covalência. Além disso, os resultados sugerem que o Ω_4 e Ω_6 são melhores sondas para quantificar covalência em complexos com íons do bloco f do que o parâmetro de intensidade Ω_2 .

De modo geral o Ω_2 é mais sensível, sobretudo às mudanças angulares em θ . Porém, a associação deste parâmetros com a hipersensibilidade das transições $f-f$ não é uma regra geral. A hipersensibilidade é um efeito conjunto de aspectos geométricos (simetria) e das polarizabilidades (α'), sobretudo na primeira esfera de coordenação. Para sistemas com poliedros de coordenação cúbicos (número de coordenação 8), a análise da variação no ângulo ϕ mostra que o Ω_2 é invariante a tais mudanças, dependendo fortemente apenas do ângulo θ . O mesmo pode ser observado nas mudanças em um sistema com simetria C_{4v} (número de coordenação 9), neste caso, o valor do Ω_2 depende da distância do átomo fora do cubo (eixo z). Alguns estudos sobre tais distorções já mostraram o comportamento contrário do que se pensava da hipersensibilidade (BETTINELLI et al., 2011; CARNEIRO et al., 2016).

O modelo proposto de deslocamento térmico, para a obtenção dos Ω_λ , mostrou ser útil na interpretação de dados espectroscópicos sobre os espectros de emissão e de processos de transferência de energia envolvendo íons Ln^{3+} . Deve ser enfatizado que, em processos de conversão ascendente, não foi levado em consideração processos de multifônons intermediários, uma vez que o propósito é analisar os passos das transferências de energia e o efeito paralelo dos Ω_λ , especialmente em casos onde o íon Ln^{3+} ocupa um centro de inversão. Nos modelos utilizados sobre taxas de transferência não radiativas entre íons Ln^{3+} , o mecanismo quadrupolo-quadrupolo é o dominante. Esse é um importante ponto que causa divergências na literatura.

7 PERSPECTIVAS

- Divulgação e distribuição do software *JOYSpectra* através de artigos e de um website;
- Implementar cálculos de taxas de transferência de energias no *JOYSpectra* para uma segunda versão do programa. Consequentemente, envolver cálculos de rendimento quântico.
- Formar um banco de dados sobre valores de polarizabilidades efetivas α' , usando métodos de localização de orbitais moleculares, que deverão ser úteis para estimativas sobre a natureza do ligante. Este banco de dados, através da criação de um algoritmo, pode servir de consulta para servir como dados de entrada no *JOYSpectra*.
- Explorar mais o modelo de deslocamento térmico, aplicando-o em sistemas não centrossimétricos com dados experimentais em diferentes temperaturas. Além disso, a equação do valor de deslocamento máximo (L) deve ser implementada no código do *JOYSpectra* para uma dada temperatura como entrada.

REFERÊNCIAS

- ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. **Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables**. [s.l.] Dover Publications, 1970.
- ACEVEDO, R. et al. Spectral Intensities in Cubic Stoichiometric Elpasolites: The $\text{Cs}_2\text{NaSmCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{NaEuCl}_6$ Systems. **Advances in Quantum Chemistry**, v. 44, p. 509–525, 2003.
- ARLIGUIE, T. et al. Lanthanide(III) and Actinide(III) Complexes $[\text{M}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_5][\text{BPh}_4]$ and $[\text{M}(\text{BH}_4)_2(18\text{-crown-6})][\text{BPh}_4]$ (M = Nd, Ce, U): Synthesis, Crystal Structure, and Density Functional Theory Investigation of the Covalent Contribution to Metal-Borohydride Bonding. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 1, p. 221–230, 2009.
- AXE, J. D.; BURNS, G. Influence of Covalency upon Rare-Earth Ligand Field Splittings. **Physical Review**, v. 152, n. 1, p. 331–340, 2 dez. 1966.
- BAERENDS, E. J. et al. **ADF2014** Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, [s.d.].
- BALDA, R. et al. Laser spectroscopy of Nd^{3+} ions in $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ glasses. **Physical Review B**, v. 61, n. 5, p. 3384–3390, 1 fev. 2000.
- BEBB, H. B.; GOLD, A. Multiphoton ionization of hydrogen and rare-gas atoms. **Physical Review**, v. 143, n. 1, p. 1–24, 1966.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.
- BENATI, D. Nanoparticles: Brain Penetration and Interaction With Immune Cells and Neurons. 2016.
- BERZELIUS, J.; HISINGER, H. H. Versuche über die wirkung der electrischen Säule aus Salze und Deren Basen. **Allgemeines Journal der Chemie**, v. 1, p. 115–149, 1803.
- BETTINELLI, M. et al. Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} in $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 5, p. 1026–1028, 2011.
- BETTINELLI, M.; FLINT, C. D. Energy transfer from the $^5\text{D}_1$ state of $\text{Cs}_2\text{NaY}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Cl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{NaEuCl}_6$. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 3, n. 24, p. 4433–4442, 17 jun. 1991.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, jul. 2015.
- BOSE. Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese. **Zeitschrift für Physik**, v. 26, n. 1, p. 178–181, dez. 1924.
- BOYS, S. F. Construction of some molecular orbitals to be approximately invariant for changes from one molecule to another. **Reviews of Modern Physics**, v. 32, n. 2, p. 296–299, 1960.
- BRITES, C. D. S. et al. A luminescent molecular thermometer for long-term absolute temperature measurements at the nanoscale. **Advanced Materials**, v. 22, n. 40, p. 4499–4504, 2010.

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.

CARLOS, L. D.; VIDEIRA, A. L. L. A mean radius for the first coordination shell in lanthanides. **The Journal of Chemical Physics**, v. 101, n. 10, p. 8827–8830, 1994.

CARNALL, W. T. et al. The absorption spectra and excited state relaxation properties of lanthanide and actinide halide vapor complexes. I. $\text{ErCl}_3(\text{AlCl}_3)_x$. **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. 109p. 389–450.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3** . [s.l: s.n.].

CARNEIRO, A. N. et al. Modeling 4f-4f intensity parameters as a function of structural distortions in $\text{Ln}(2,2'\text{-bipyridine-1,1'-dioxide})_4(\text{ClO}_4)_3$ complexes ($\text{Ln}=\text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$). **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 454–457, 2016.

CLARK, D. L. The Chemical Complexities of Plutonium. **Los Alamos Science**, n. 26, p. 364–381, 2000.

CLEVE, P. T. Sur deux nouveaux éléments dans l'erbine. **Comptes rendus de l'Académie des sciences**, v. 89, p. 478, 1879.

CONCAS, G. et al. Investigation of Structural Questions on Europium Compounds by Means of ^{151}Eu Mössbauer Spectroscopy. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences**, v. 56, n. 12, p. 789–793, 2001.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

DALLARA, J. J.; REID, M. F.; RICHARDSON, F. S. Anisotropic Ligand Polarizability Contributions to Intensity Parameters for the Trigonal $[\text{Eu}(\text{ODA})_3]^{3-}$ and $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})$ Systems. **J. Phys. Chem.**, v. 5735, n. 1983, p. 3587–3594, 1984.

DANCOFF, S. M. Non-Adiabatic Meson Theory of Nuclear Forces. **Physical Review**, v. 78, n. 4, p. 382–385, 15 maio 1950.

DAVYDOV, A. S. **Quantum Mechanics: International Series of Monographs in Natural Philosophy**. 2nd ed ed. London: Pergamon Press Ltd., 1965.

DE MELLO DONEGÁ, C.; JUNIOR, S. A.; DE SÁ, G. . Synthesis, luminescence and quantum yields of $\text{Eu}(\text{III})$ mixed complexes with 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione and 1,10-phenanthroline-N-oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 250, n. 1–2, p. 422–426, mar. 1997.

DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, jan. 2000.

DE SÁ, G. F.; E SILVA, F. R. ; MALTA, O. L. Synthesis, spectroscopy and photophysical properties of mixed ligand complexes of europium(III) and terbium(III). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 207–208, p. 457–460, jun. 1994.

DEMARÇAY, E. Sur un nouvel élément, l'euporium. **Comptes Rendus Chimie**, v. 132, p. 1484–1486, 1901.

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)₃ complex with diphenbipy. **Chemical Physics Letters**, v. 418, n. 4–6, p. 337–341, 2006.

EBENDORFF-HEIDPRIEM, H. et al. Effect of glass composition on Judd–Ofelt parameters and radiative decay rates of Er³⁺ in fluoride phosphate and phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 240, n. 1–3, p. 66–78, out. 1998.

EBENDORFF-HEIDPRIEM, H.; EHRT, D. Tb³⁺ f-d absorption as indicator of the effect of covalency on the Judd-Ofelt Ω_2 parameter in glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 248, n. 2, p. 247–252, 1999.

EDMISTON, C.; RUEDENBERG, K. Localized atomic and molecular orbitals. **Reviews of Modern Physics**, v. 35, n. 3, p. 457–464, 1963.

FENG, J.; ZHANG, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 1, p. 387–410, 2013.

FONSECA GUERRA, C. et al. Towards an order- N DFT method. **Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)**, v. 99, n. 6, p. 391–403, 2 nov. 1998.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, J. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods**. [s.l.] 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.

GADOLIN, J. K. No Title. **Vet. Akad. Handl.**, v. 15, p. 137–155, 1794.

GARCIA, D.; FAUCHER, M. Crystal field parameters in rare earth compounds: A mixed “covalent-electrostatic model”. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 12, p. 5554–5564, 15 jun. 1985.

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 ($M = U, Pu, La, Ce$; $E = S, Se, Te$; $R = Ph, iPh, H$). **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 1, p. 29–41, 2008.

GEIJER, B. R. **Crells Ann.**, p. 229–230, 1788.

GOLDSCHMIDT, Z. B. Chapter 1 Atomic properties (free atom). In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol 1**. [s.l.: s.n.]p. 1–171.

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. In: DYKSTRA, C. E. et al. (Ed.). **Theory and Applications of Computational Chemistry**. [s.l.] Elsevier, 2005. p. 1167–1189.

GÖRLLER-WALRAND, C. et al. Magnetic dipole transitions as standards for Judd-Ofelt parametrization in lanthanide spectra. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 5, p. 3099–3106, 1991.

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.]71p. 102–121.

GRZYB, T. et al. Comparative studies of structure, spectroscopic properties and intensity parameters of tetragonal rare earth vanadate nanophosphors doped with Eu(III). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 741, p. 459–472, abr. 2018.

GSCHNEIDNER, K. A. On the nature of $4f$ bonding in the lanthanide elements and their compounds. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 25, n. 4, p. 405–422, dez. 1971.

HEHLEN, M. P.; BRIK, M. G.; KRÄMER, K. W. 50th anniversary of the Judd-Ofelt theory: An experimentalist’s view of the formalism and its application. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 221–239, 2013.

HEO, J.; SHIN, Y. B.; JANG, J. N. Spectroscopic analysis of Tm^{3+} in $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ glass. **Applied Optics**, v. 34, n. 21, p. 4284, 20 jul. 1995.

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.

JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**, v. 4, n. 15, p. 4301–4326, 2012.

JØRGENSEN, C. K. The Nephelauxetic Series. In: [s.l: s.n.]4p. 73–124.

JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, v. 8, n. 3, p. 281–290, jan. 1964.

JØRGENSEN, C. K.; PAPPALARDO, R.; SCHMIDTKE, H. Do the ‘‘Ligand Field’’ Parameters in Lanthanides Represent Weak Covalent Bonding? **The Journal of Chemical Physics**, v. 39, n. 6, p. 1422–1430, 15 set. 1963.

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. **Operator Techniques in Atomic Spectroscopy**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1998.

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

KARL A. GSCHNEIDNER, J.; EYRING, L. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, volume 25**. [s.l: s.n.]v. 25

KONINGS, R. J. M.; KOVÁCS, A. Chapter 213 Thermodynamic properties of the lanthanide (III) halides. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 33, p. 147–247, 2003.

KUMAR, V. V. R. K.; BHATNAGAR, A. K. Effect of modifier ions on the covalency of Nd³⁺ ions in cadmium borate glasses. v. 11, 1998.

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.

KUSHIDA, T. Energy Transfer and Cooperative Optical Transitions in Rare-Earth Doped Inorganic Materials. I. Transition Probability Calculation. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 34, n. 5, p. 1318–1326, 1973.

LE FÈVRE, R. J. W. Molecular Refractivity and Polarizability. **Advances in Physical Organic Chemistry**, v. 3, p. 1–90, 1965.

LECOQ DE BOISBAUDRAN. P.E. Lecoq de Boisbaudran, C.R. Hebd. Seances. Acad. Sci., 1879, 88, 322. **Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De l’Academie Des Sciences**, v. 88, p. 332, 1879.

LEVY, D.; REISFELD, R.; AVNIR, D. Fluorescence of europium(III) trapped in silica gel-glass as a probe for cation binding and for changes in cage symmetry during gel dehydration. **Chemical Physics Letters**, v. 109, n. 6, p. 593–597, 1984.

LIN, H. et al. Optical transitions and frequency upconversion of Er^{3+} ions in $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glasses. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 18, n. 5, p. 602.

MALTA, O. L. Theoretical crystal-field parameters for the $\text{YOCl}:\text{Eu}^{3+}$ 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. The Theory of Vibronic Transitions in Rare-Earth Compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 56, n. 8, p. 1053–1062, 1995.

MALTA, O. L. et al. Intensity parameters of 4f-4f transitions in the $\text{Eu}(\text{dipivaloylmethanate})_3 \cdot 10\text{-phenanthroline}$ complex. **Journal of Luminescence**, v. 69, n. 2, p. 77–84, 1996.

MALTA, O. L. et al. Spectroscopic properties of a new light-converting device $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetate})_3 \cdot 2(\text{dibenzyl sulfoxide})$. A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, v. 75, n. 3, p. 255–268, 1997.

MALTA, O. L. et al. Experimental and theoretical emission quantum yield in the compound $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetate})_3 \cdot 2(\text{dibenzyl sulfoxide})$. **Chemical Physics Letters**, v. 282, n. 3–4, p. 233–238, 1998.

MALTA, O. L. Theory of absorption and Raman scattering by the overlap region in a chemical bond. **Chemical Physics Letters**, v. 408, n. 4–6, p. 192–196, 2005.

MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42–44, p. 4770–4776, 2008.

MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chemical Physics**, v. 282, n. 1, p. 21–30, ago. 2002.

MALTA, O. L.; GOUVEIA, E. A. Comment on the average energy denominator method in perturbation theory. **Physics Letters A**, v. 97, n. 8, p. 333–334, 1983.

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.

MARIGNAC, J. C. G. de. Sur l'ytterbine, terre nouvelle, contenu dans la gadolinite. **Comptes rendus de l'Académie des sciences**, v. 87, p. 578–581, 1878.

MARINSKY, J. A.; GLENDENIN, L. E.; CORYELL, C. D. The Chemical Identification of Radioisotopes of Neodymium and of Element 61. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2781–2785, 1947.

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, 1975a.

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, 1975b.

MAZURAK, Z. et al. Investigation of infrared to visible conversion in $\text{Cs}_2\text{Na}(\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.4}\text{Y}_{0.4})\text{Cl}_6$ crystal. **Journal of Luminescence**, v. 29, n. 1, p. 47–53, 1984.

MESKALDJI, S. et al. Density functional theory investigations of the homoleptic tris(dithiolene) complexes $[\text{M}(\text{dddt})_3]^{-q}$ ($q = 3, 2$; $\text{M} = \text{Nd}^{3+}$ and $\text{U}^{3+/4+}$) 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.

MOSANDER, C. G. On the new metals, lanthanum and didymium, which are associated with cerium; and on erbium and terbium, new metals associated with yttria. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 23, n. 152, p. 241–254, 30 out. 1843.

MOURA JR., R. T. **O Plásmon da Região de Recobrimento da Ligação Química como Ferramenta para Caracterização de Materiais**. 2009. Universidade Federal de Pernambuco, 2009.

MOURA JR, R. T. **Propriedades da Região de Recobrimento da Ligação Química – Aplicação em Moléculas e Métodos de Embedding do Estado Sólido**. 2013. Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

MOURA, R. T. et al. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu^{3+} complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 420–430, 2016.

MOURA, 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. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 111, n. 7–8, p. 1626–1638, jun. 2011.

NEWMAN, D. J. Slater parameter shifts in substituted lanthanide ions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 34, n. 3, p. 541–545, 1973.

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_3 with AlCl_3 , GaCl_3 and InCl_3 . **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.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 15 jun. 1986.

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.

RYBA-ROMANOWSKI, W.; GOLAB, S.; PISARSKI, W. A. Investigation of infrared-to-visible conversion in cubic $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ crystals. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 7, n. 37, p. 7397–7404, 1995.

SAZALI, E. S. et al. Judd-Ofelt Intensity Parameters of Erbium Doped Lead Tellurite Glass. **Journal of Non-Oxide Glasses**, v. 6, n. 4, p. 61–67, 2014.

SCHWARTZ, R. W. The electronic structure of $\text{Cs}_2\text{NaEuCl}_6$. **Molecular Physics**, v. 30, n. 1, p. 81–95, 1975.

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.

SERRA, O. A.; THOMPSON, L. C. Emission Spectra of $\text{Cs}_2\text{NaEuCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{Na}(\text{Eu},\text{Y})\text{Cl}_6$. **Inorganic Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 504–507, 1976.

SHYICHUK, A. et al. Effects of dopant addition on lattice and luminescence intensity parameters of Eu(III)-doped lanthanum orthovanadate. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 50, p. 28497–28508, 2016a.

SHYICHUK, A. et al. Energy transfer upconversion dynamics in $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 560–570, 2016b.

SMENTEK, L. Theoretical description of the spectroscopic properties of rare earth ions in crystals. **Physics Reports**, v. 297, n. 4, p. 155–237, abr. 1998.

SORET, J. L. Sur les spectres d'absorption ultra-violets des terres de la gadolinite. **Comptes rendus de l'Académie des sciences**, v. 87, p. 1062, 1878.

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.

SZYMAŃSKI, D.; SOBCZYK, M. Optical and structural investigation of dysprosium doped- $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. **Journal of Luminescence**, v. 173, n. March, p. 11–18, 2016.

TAMM, I. Relativistic Interaction of Elementary Particles. In: BOLOTOVSKII, B. M.; FRENKEL, V. Y.; PEIERLS, R. (Ed.). **Selected Papers**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991. p. 157–174.

TANABE, S. et al. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} ions in alkali-metal borate glasses. **Phys. Rev. B**, v. 46, n. 6, p. 3305–3310, 1992.

TANABE, S. et al. Relation between the Ω_6 intensity parameter of Er^{3+} ions and the ^{151}Eu isomer shift in oxide glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 12, p. 8451–8454, 1993.

TANNER, P. A.; LIU, Y.-L. Raman, electronic Raman, infrared absorption and visible luminescence spectrum of $\text{Cs}_2\text{NaEuCl}_6$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 204, n. 1–2, p. 93–100, fev. 1994.

TANNER, P. A.; NING, L. Electronegativity, Charge Transfer, Crystal Field Strength, and the Point Charge Model Revisited. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 7, p. 1503–1507, 2013.

TE VELDE, G. et al. Chemistry with ADF. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 931–967, 2001.

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 Eu^{3+} -complexes with 2-acyl-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.

TIAN, Y. et al. 2.7 μm fluorescence radiative dynamics and energy transfer between Er^{3+} and Tm^{3+} ions in fluoride glass under 800 nm and 980 nm excitation. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 113, n. 1, p. 87–95, 2012.

URBAIN, G. Un nouvel élément: le lutécium, résultant du dédoublement de l'ytterbium de Marignac. **Comptes rendus de l'Académie des sciences**, v. 145, p. 759–762, 1907.

URLAND, W. On the ligand-field potential for f electrons in the angular overlap model. **Chemical Physics**, v. 14, n. 3, p. 393–401, jun. 1976.

VAN LENTHE, E.; BAERENDS, E. J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118. **Journal of Computational Chemistry**, v. 24, n. 9, p. 1142–1156, 2003.

VAN LENTHE, E.; BAERENDS, E. J.; SNIJDERS, J. G. Relativistic total energy using regular approximations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 101, n. 11, p. 9783–9792, 1994.

VENKATRAMU, V. et al. Optical spectroscopy of Sm^{3+} ions in phosphate and fluorophosphate glasses. **Optical Materials**, v. 29, n. 11, p. 1429–1439, 2007.

VUKOVIĆ, K. et al. Analysis of luminescence of Eu^{3+} doped $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ powders with Judd-Ofelt theory. **Journal of Research in Physics**, v. 38–39, n. 1, p. 23–32, 2015.

WALSH, B. M. Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices. **Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing**, p. 403–433, 2006.

WANG, X. et al. Compositional dependence of the 1.8 μm emission properties of Tm^{3+} ions in silicate glass. v. 103521, p. 4–11, 2012.

WANG, Z. et al. Lanthanide-organic framework nanothermometers prepared by spray-drying. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 19, p. 2824–2830, 2015.

WEN, J. et al. A Theoretical Study on the Structural and Energy Spectral Properties of 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.

XU, S. et al. Optical transitions and upconversion mechanisms in Er^{3+} -doped heavy metal oxyfluoride germanate glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 377, n. 1–2, p. 253–258, 2004.

YEH, D. C. et al. Energy transfer between Er^{3+} and Tm^{3+} ions in a barium fluoride–thorium fluoride glass. **Physical Review B**, v. 39, n. 1, p. 80–90, 1 jan. 1989.

ZHURKO, G. A.; ZHURKO, D. A. **Chemcraft. Version 1.7 (Build 132)**. Disponível em: <www.chemcraftprog.com>.

ZOU, X.; IZUMITANI, T. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er^{3+} -doped glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 162, n. 1–2, p. 68–80, 1993.

APÊNDICE A – Símbolos 3-j e 6-j

Os símbolos 3-j e 6-j são representados por $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{pmatrix}$ e $\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ U_1 & J_2 & J_3 \end{matrix} \right\}$, 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 6-j que aparecem na Eq. (2.8):

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

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

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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

É importante notar que a condição da Eq. (A5) não permite que os valores de λ 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 λ só podem ser pares, não nulo e estejam no intervalo de 2 a 6, ou seja, $\lambda = 2, 4$ e 6.

APÊNDICE B – Integrais radiais 4f

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 uma 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 Ln^{3+} e 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 Figura B1.

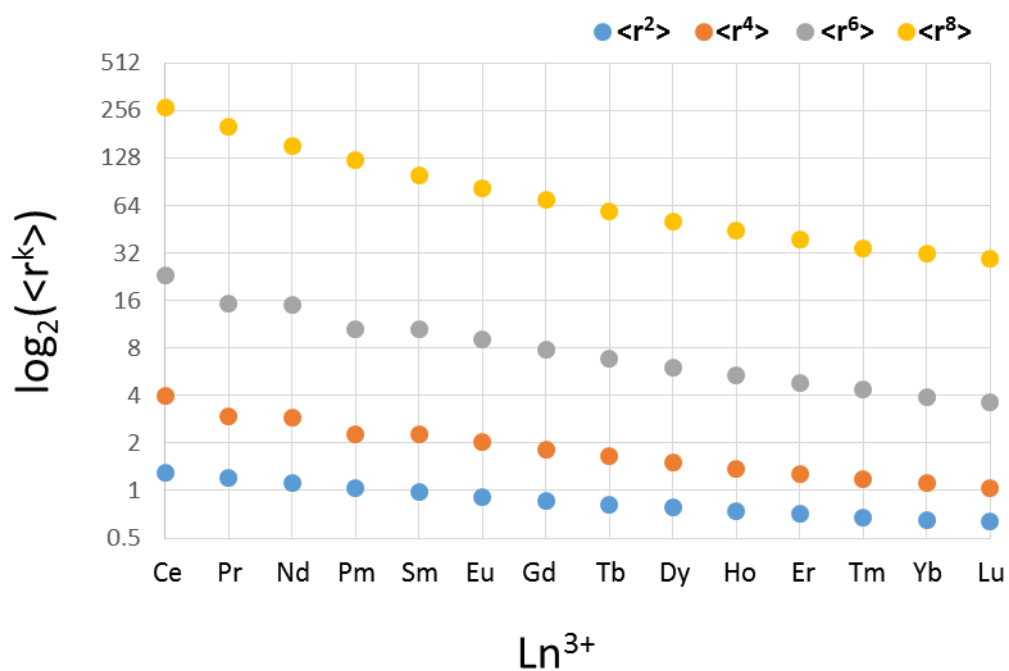
Tabela B1. Valores de a , b e c utilizados para o cálculo dos $\langle r^k \rangle$.

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
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 .

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
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)

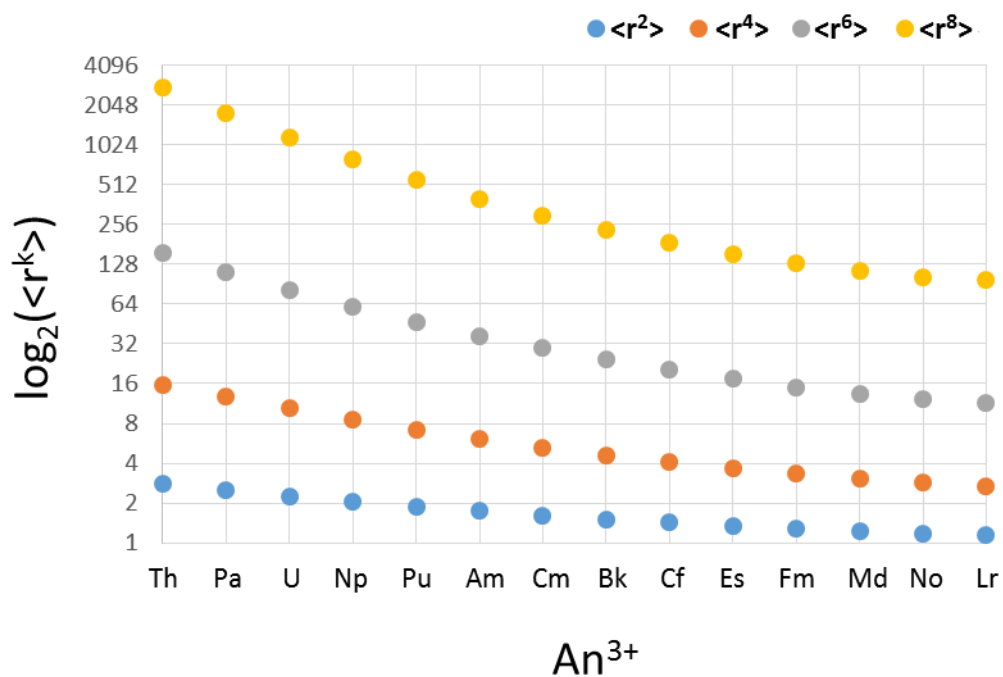


Figura B1. Gráficos de $\log_2(\langle r^k \rangle)$ em função do número atômico Z. (a) série dos Ln^{3+} e (b) série dos An^{3+} .

APÊNDICE C – Relação das integrais radiais $4f$ com δ_t

A partir da Eq. (2.9) na parte da **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA** é possível obter uma relação dos δ_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. (2.9):

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

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 – Estruturas otimizadas dos complexos

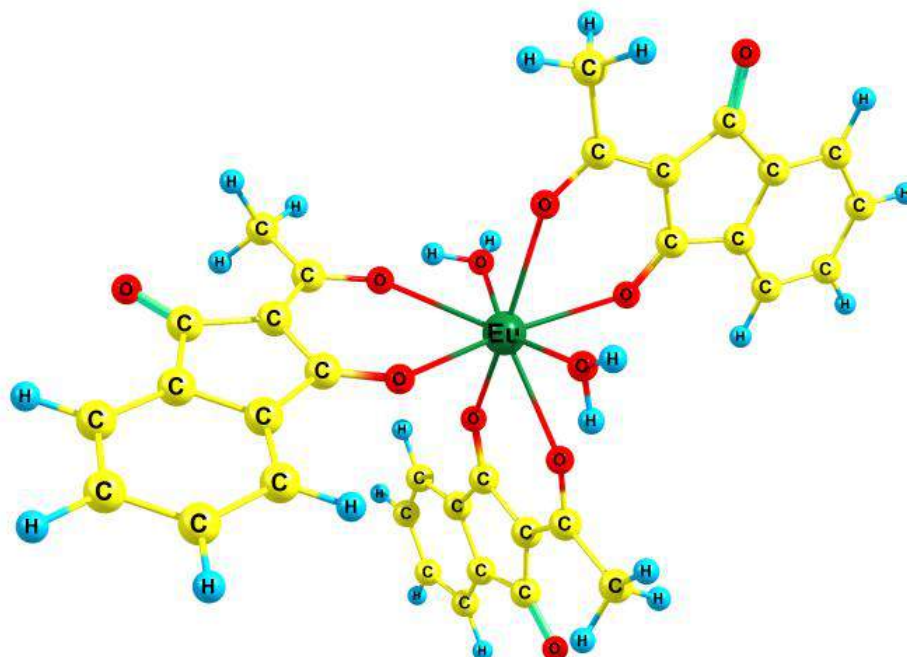


Figura D1. $[\text{Eu}(\text{AIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – AIND: 2-acetil-1,3-indandiona.

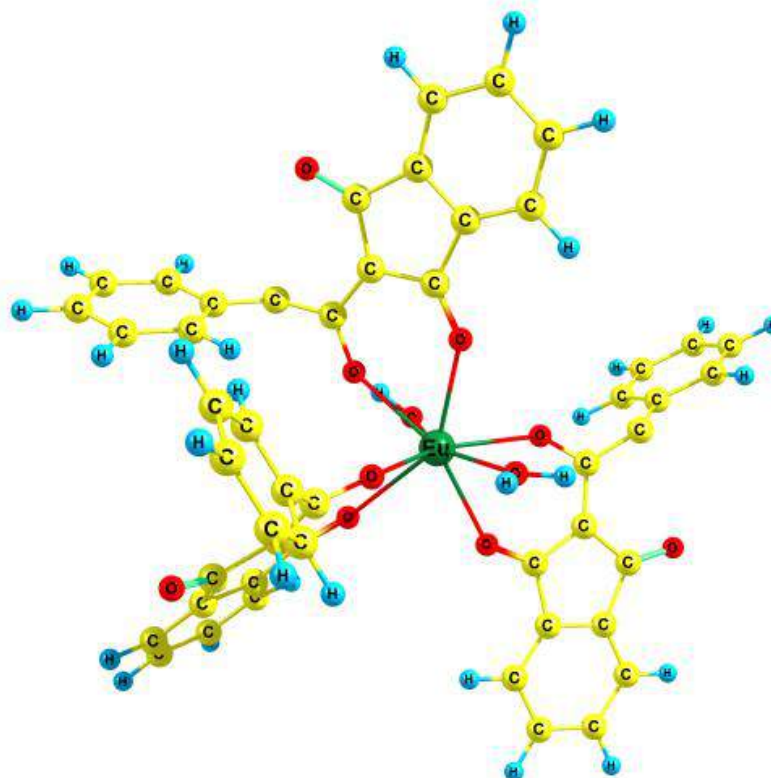


Figura D2. $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – BIND: 2-benzoi-1,3-indandiona.

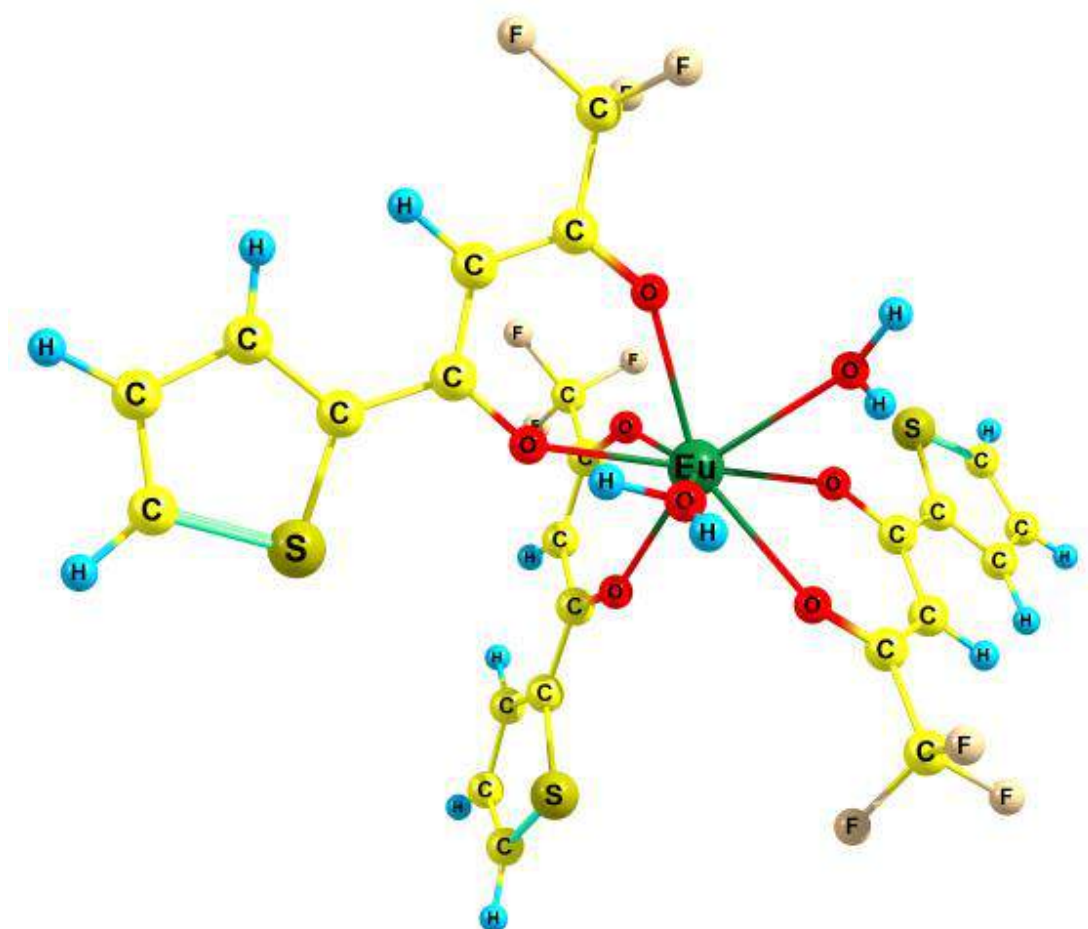


Figura D3. $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – TTA: 3-tenoiltrifluoroacetato.

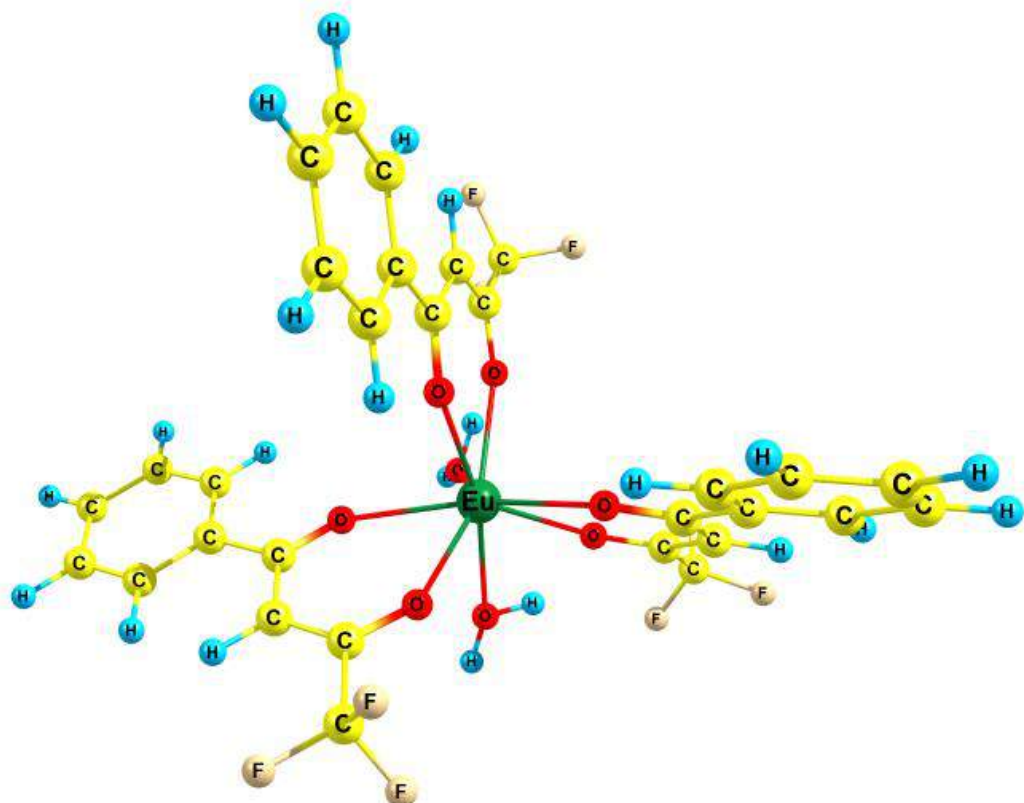


Figura D4. $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – BTFA: 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona.

Reinterpretando os efeitos do ambiente químico nos parâmetros de intensidades nas transições eletrônicas $f-f$

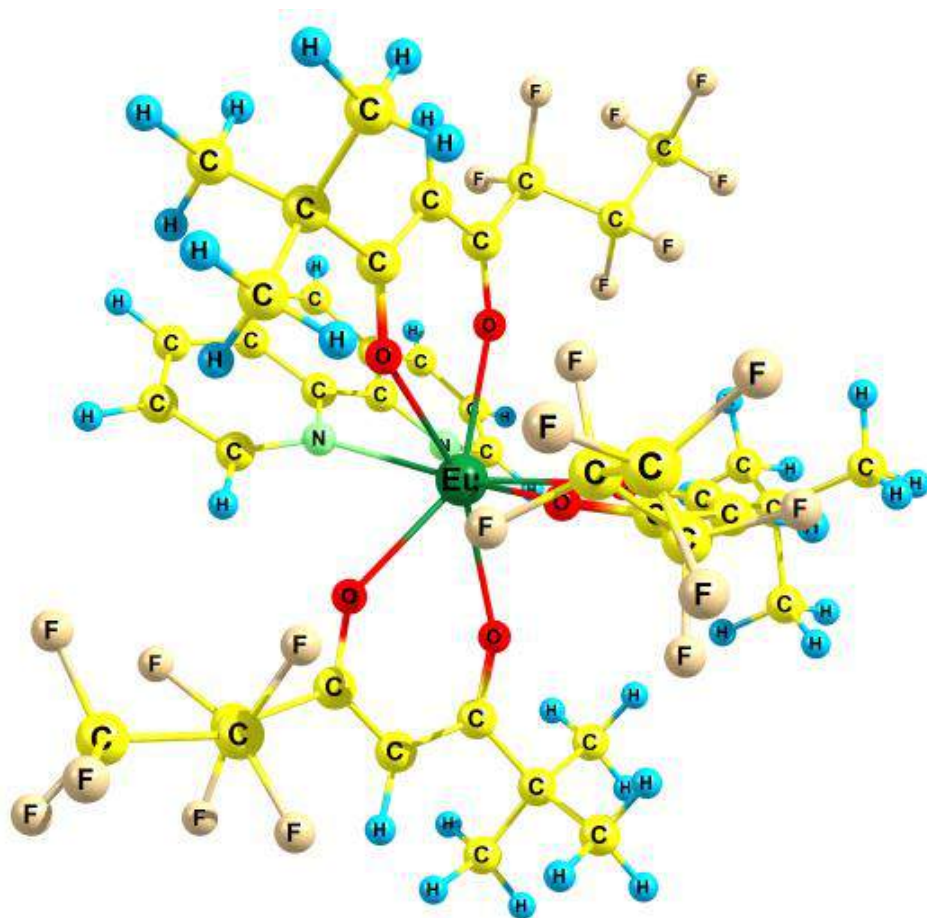


Figura D5. $[\text{Eu}(\text{FOD})_3(\text{DPbpy})]$ – DPbpy: 4,40-difenil-2,20-dipiridil.

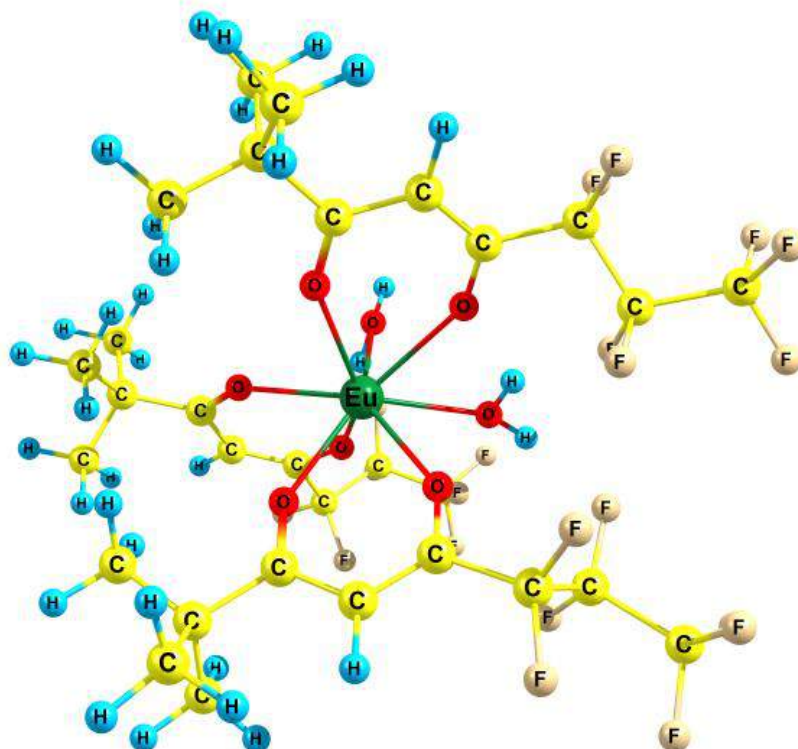


Figura D6. $[\text{Eu}(\text{FOD})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – FOD: 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octadionato.

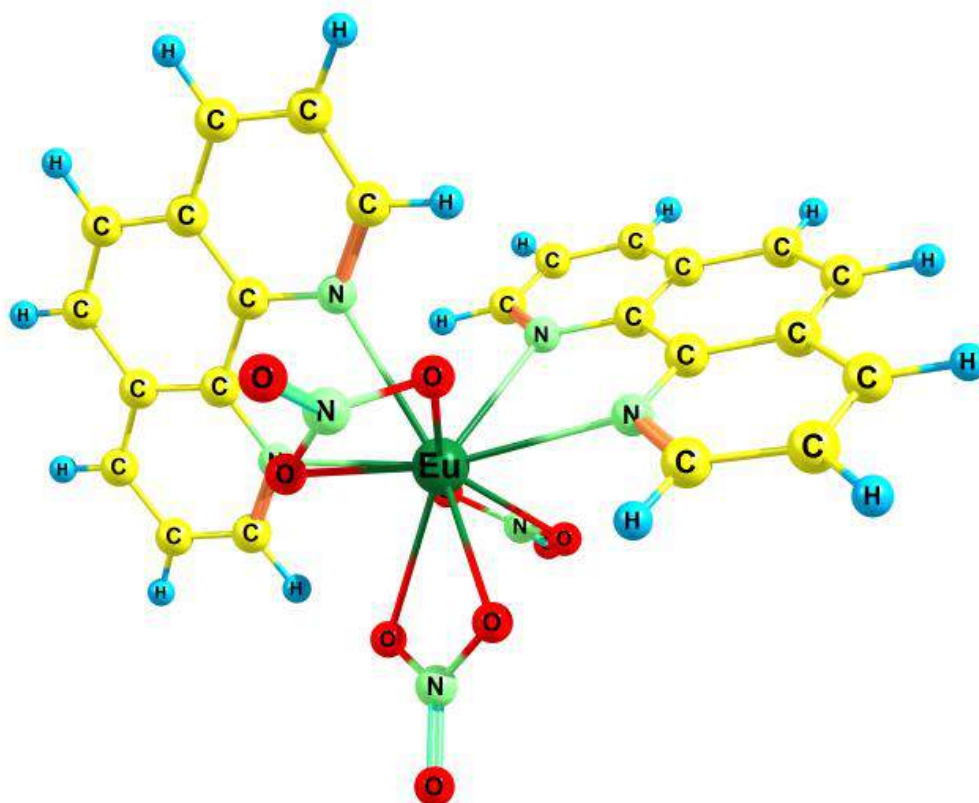


Figura D7. $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2]$ – Phen: ortofenantrolina.

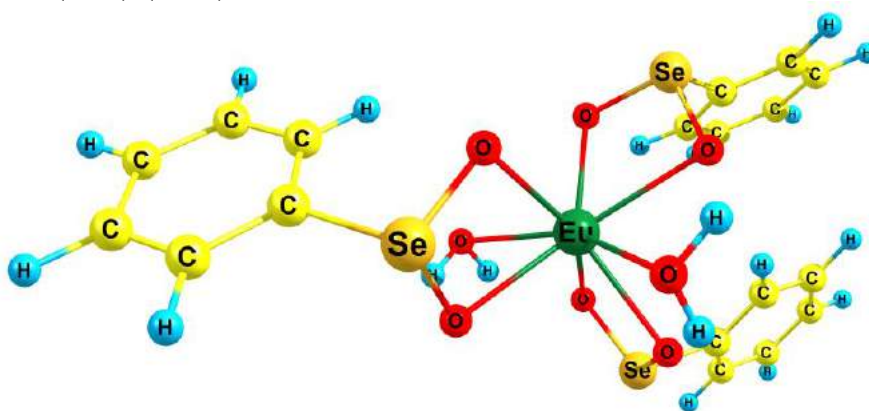


Figura D8. $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – ABSe: ácido benzenoselenínico.

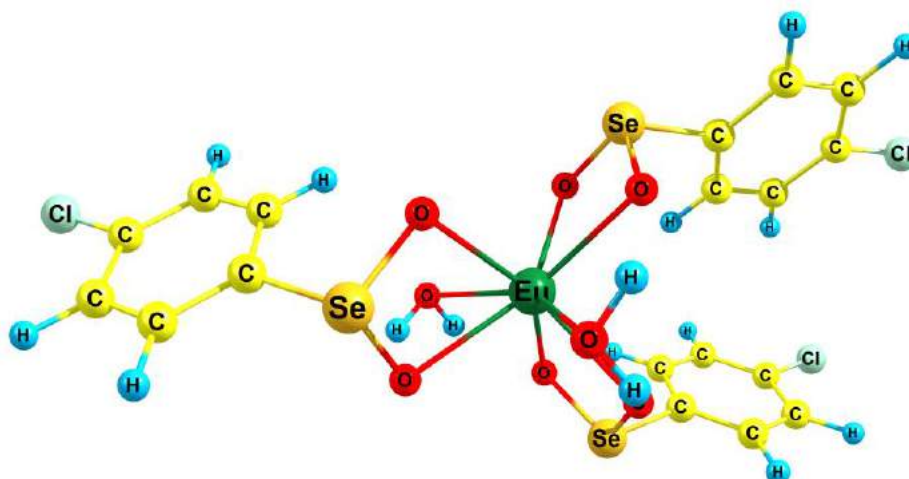


Figura D9. $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – ABSeCl: ácido 4-cloro-benzenoselenínico.

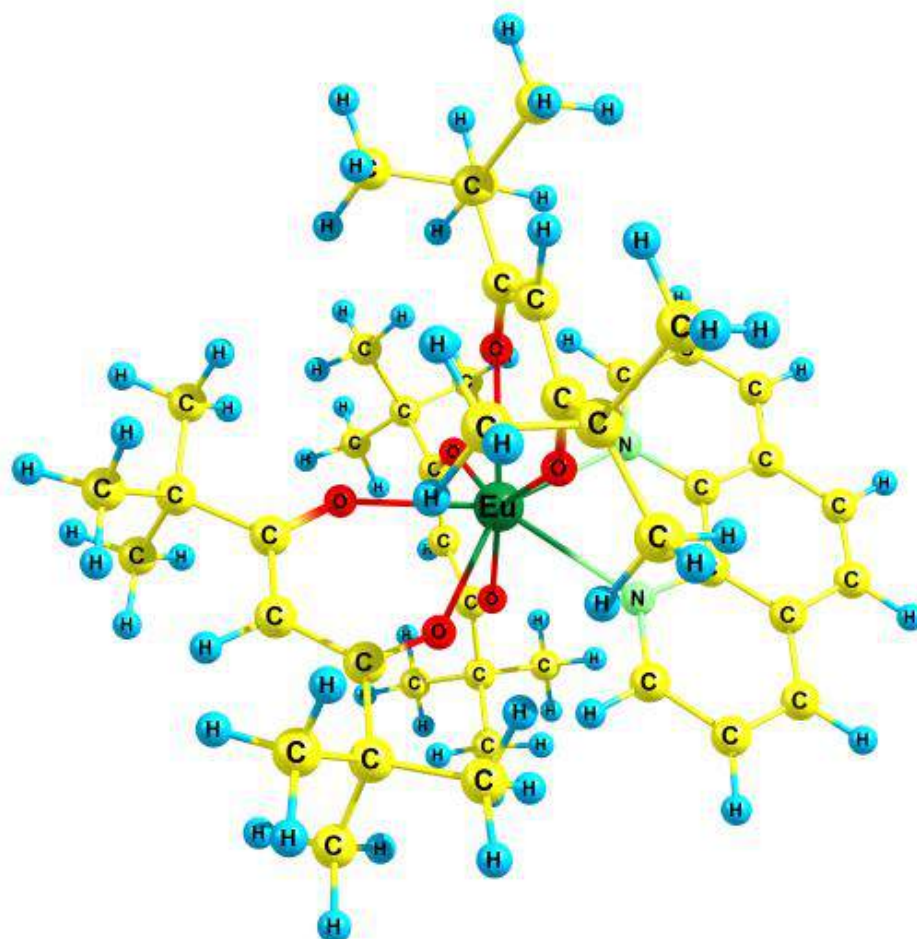


Figura D10. [Eu(DPM)₃Phen] – DPM: dipivaloilmetil.

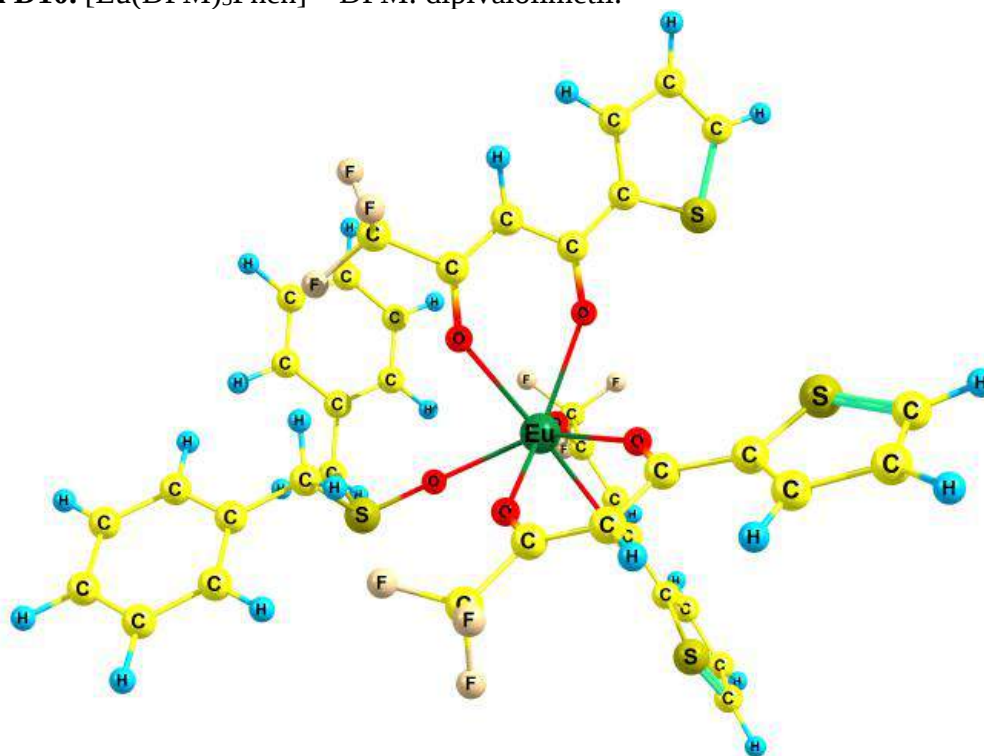


Figura D11. [Eu(TTA)₃DBSO] – DBSO: dibenzilsulfóxido.

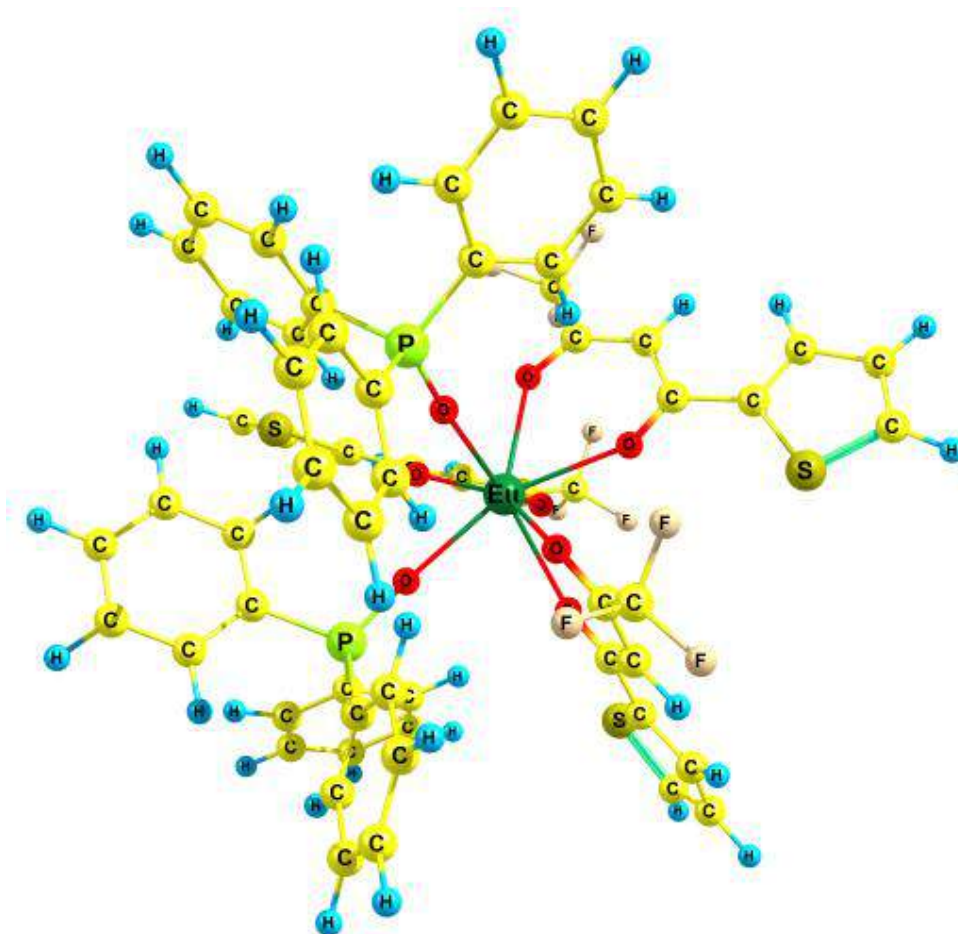


Figura D12. $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ – TPPO: trifenilfosfinóxido.

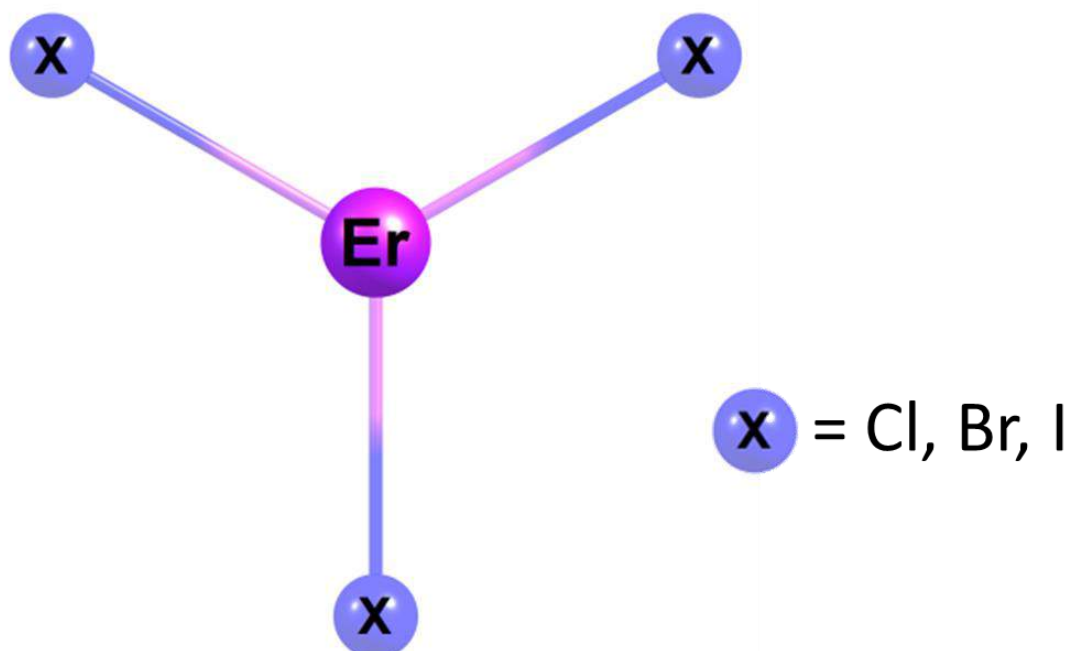


Figura D13. Halogenetos de Er^{3+} : ErCl_3 , ErBr_3 , ErI_3 .

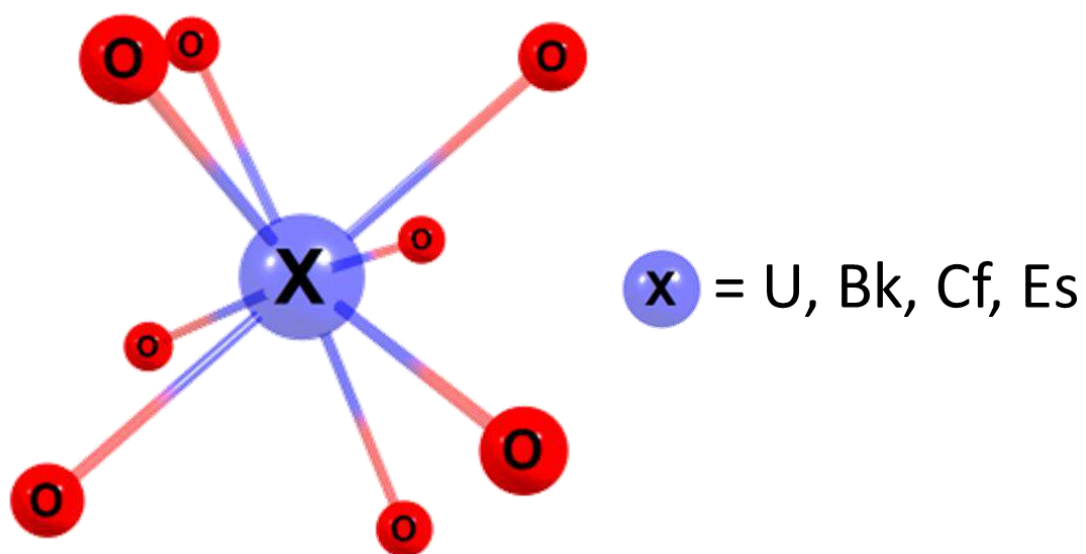


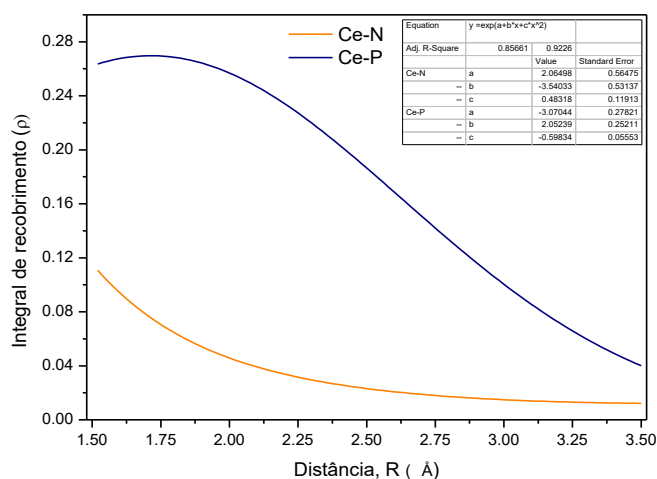
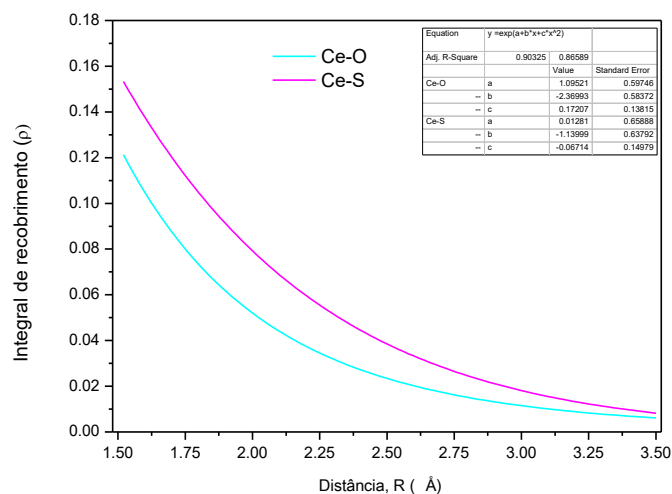
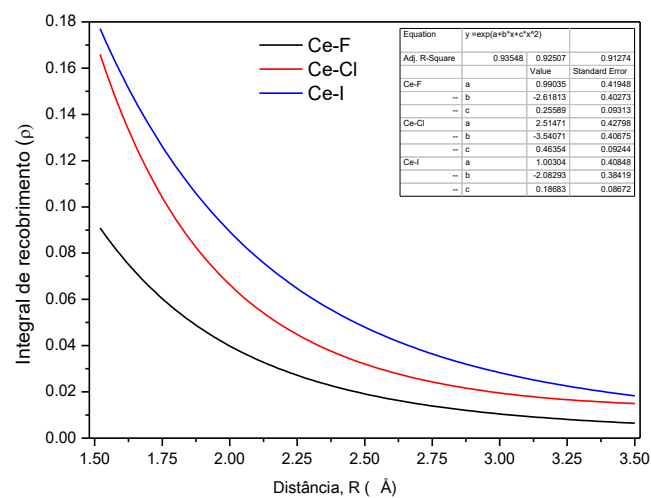
Figura D14. An^{3+} em solução aquosa, os átomos de hidrogênio das águas foram omitidos.

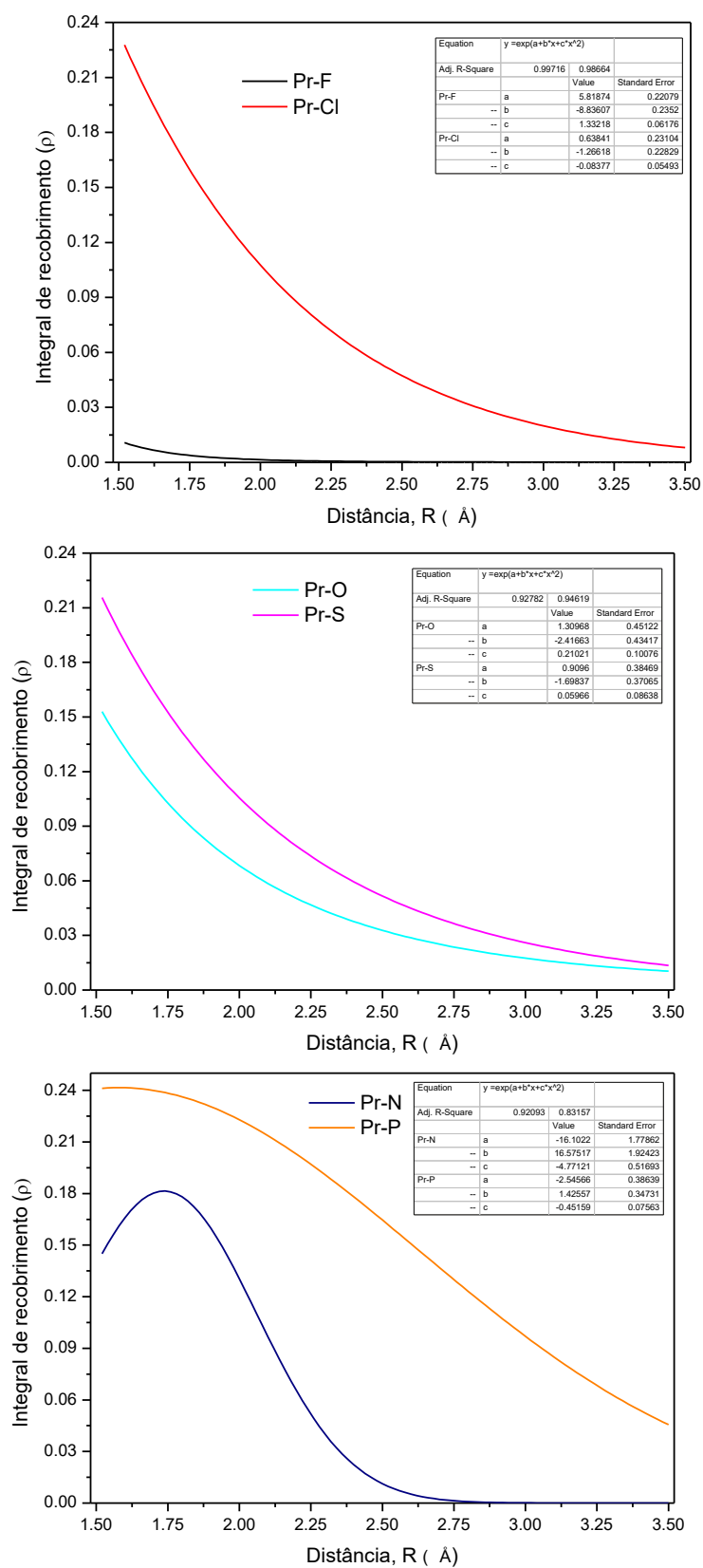
APÊNDICE E – Integrais de recobrimento ρ

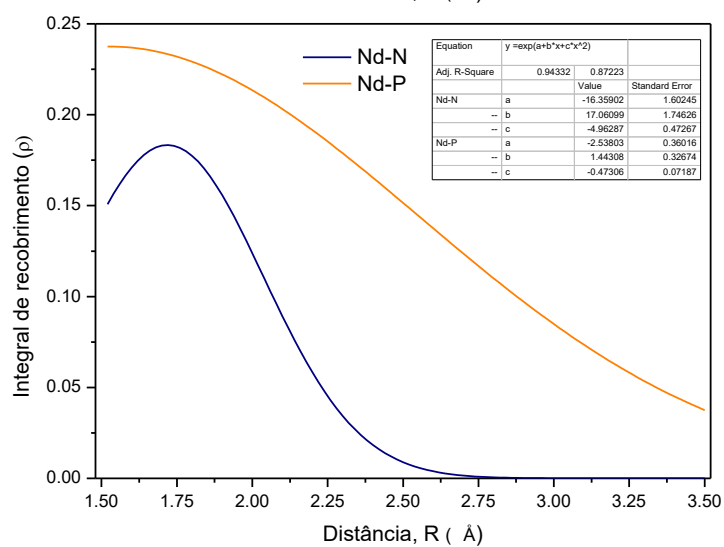
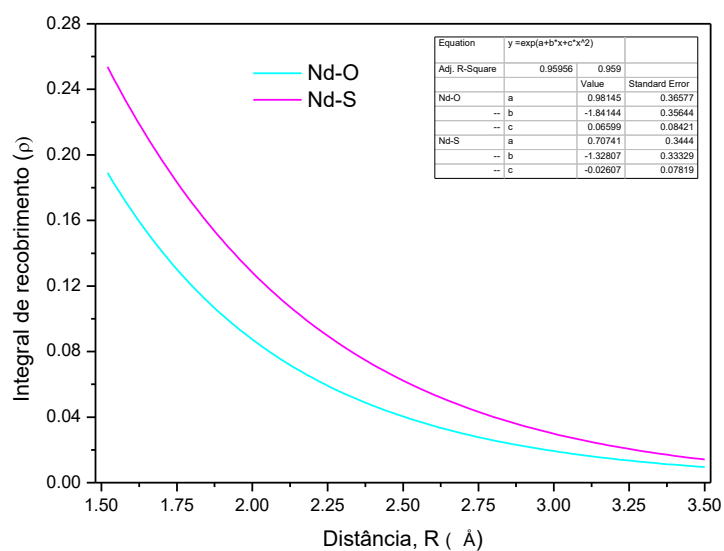
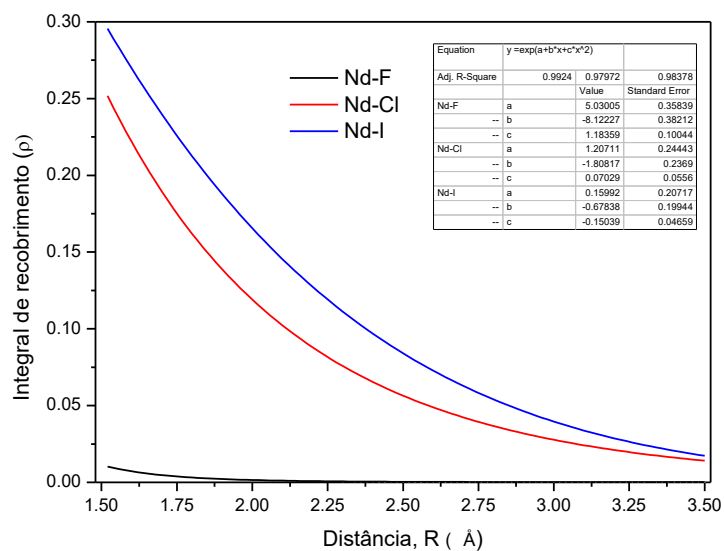
Integrais de recobrimento ρ calculadas para diatômicas do tipo TR-X (TR = Ln³⁺ ou An³⁺; X = N³⁻, O²⁻, F⁻, P³⁻, S²⁻, Cl⁻, Se²⁻, Br⁻ e I⁻) obtidas com o programa ADF com método DFT, funcional BP86, conjunto de funções de base TZ2P e correção relativística escalar ZORA.

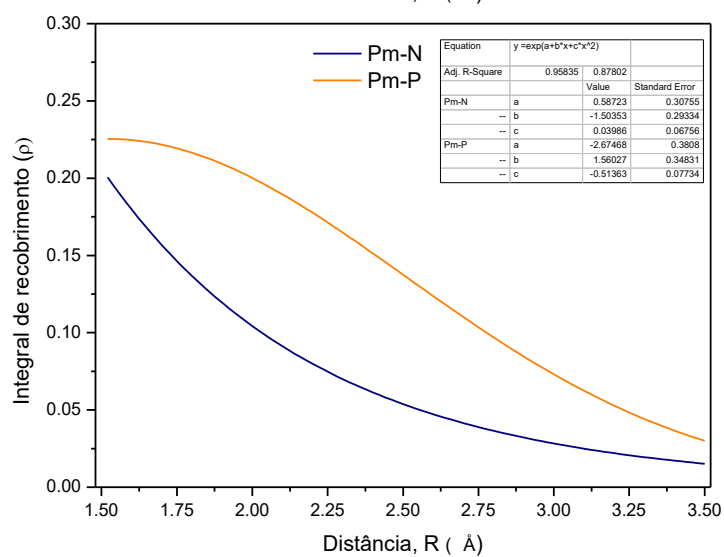
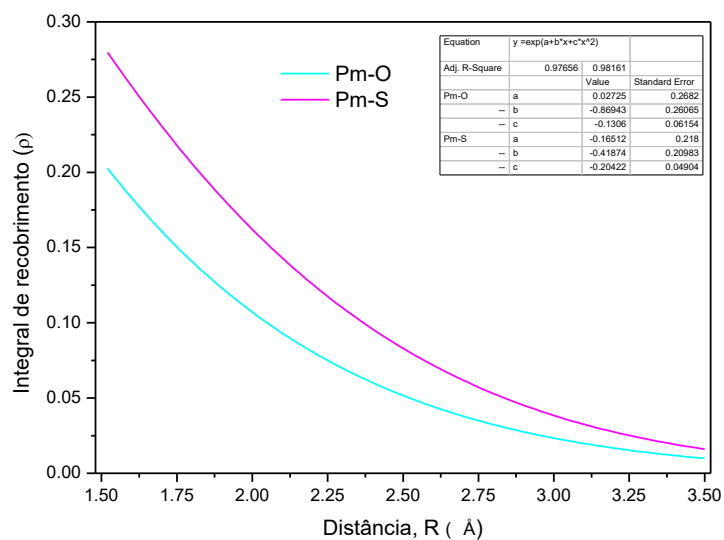
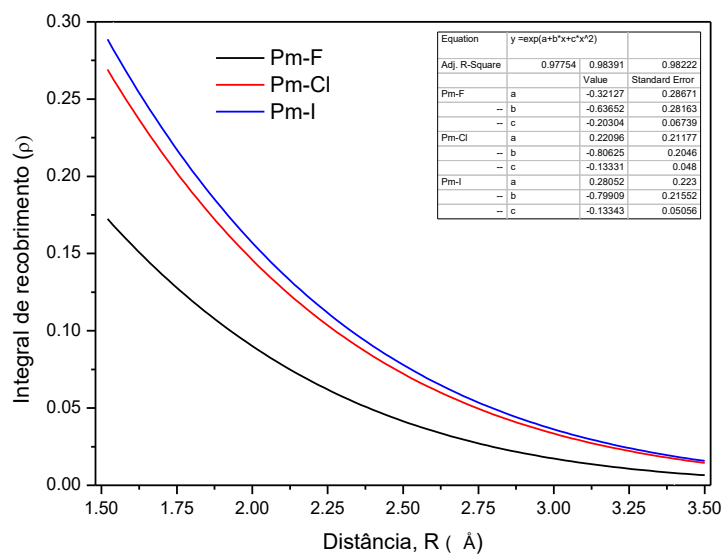
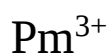
Cada par Ln-X contém três gráficos das integrais de recobrimento, cada gráfico é uma separação por grupos na tabela periódica, os primeiros de cada página seguinte são as integrais de recobrimento do lantanídeo com os halogênios (F, Cl, Br e I), o segundo com os calcogênios (O, S e Se) e o terceiro com os pnictogênios (N e P).

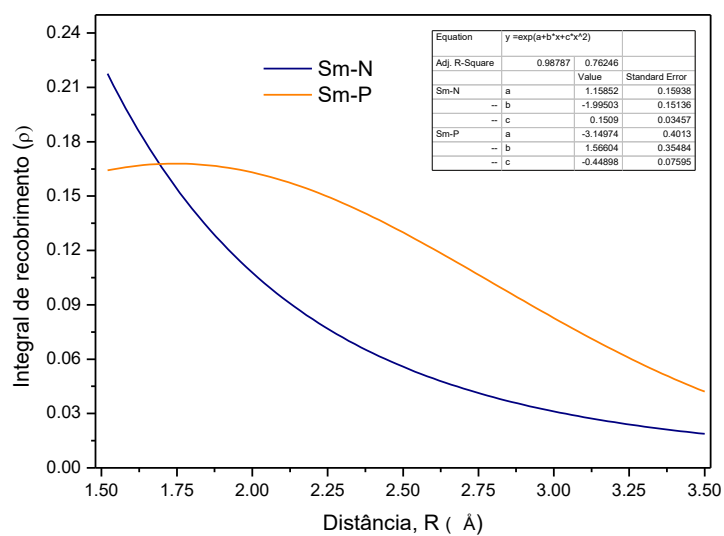
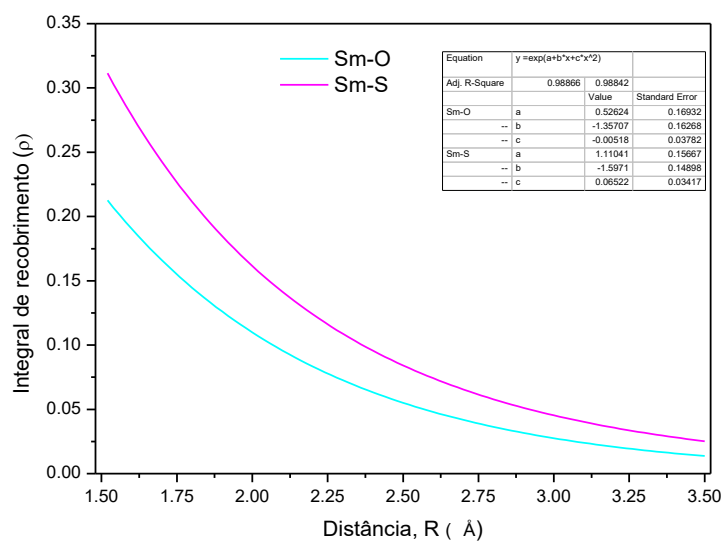
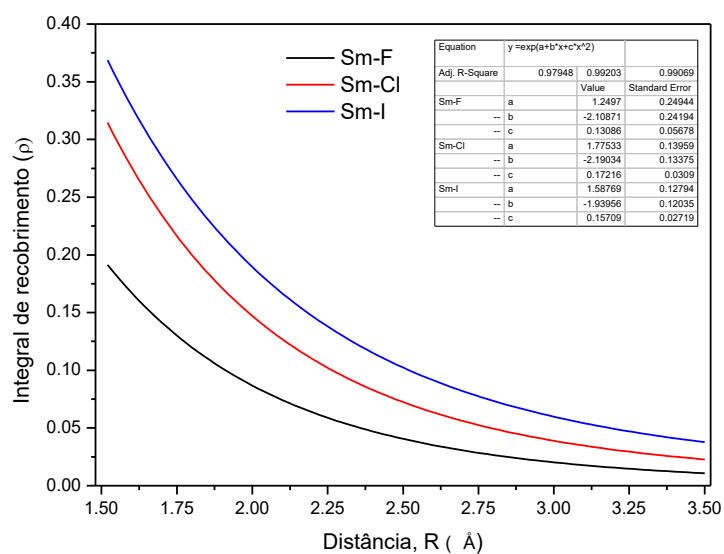
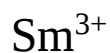
Os parâmetros de ajuste das curvas (a , b e c), assim com o valor do coeficiente de determinação R^2 destas curvas, estão listados na tabela no final deste apêndice.

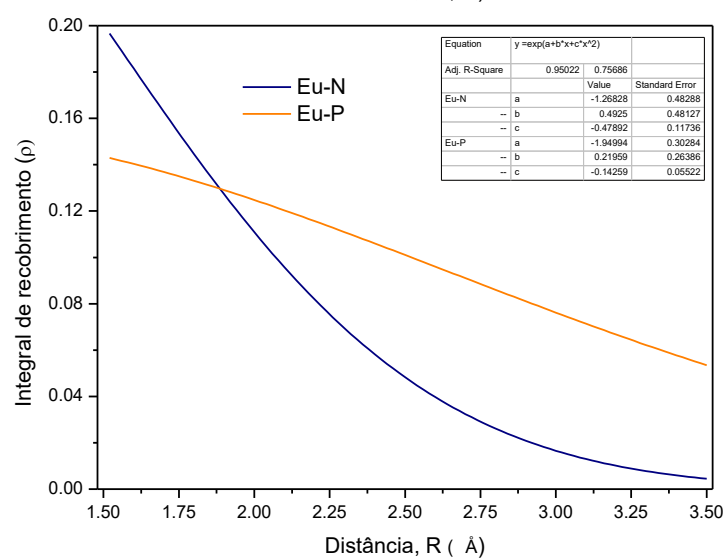
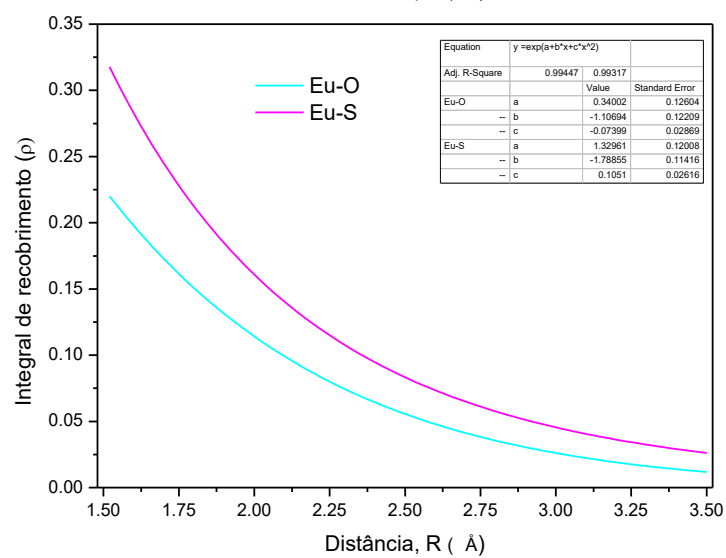
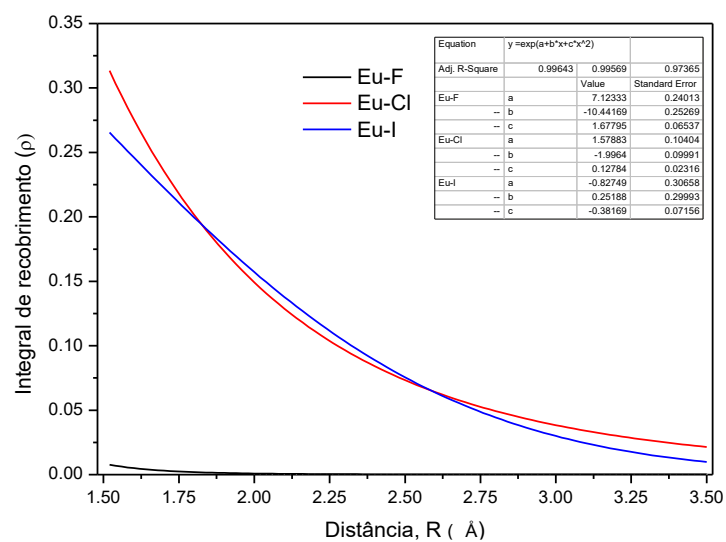


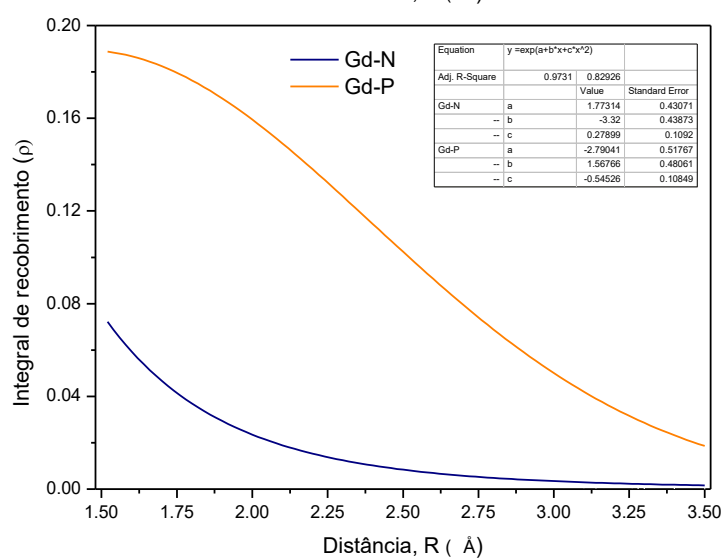
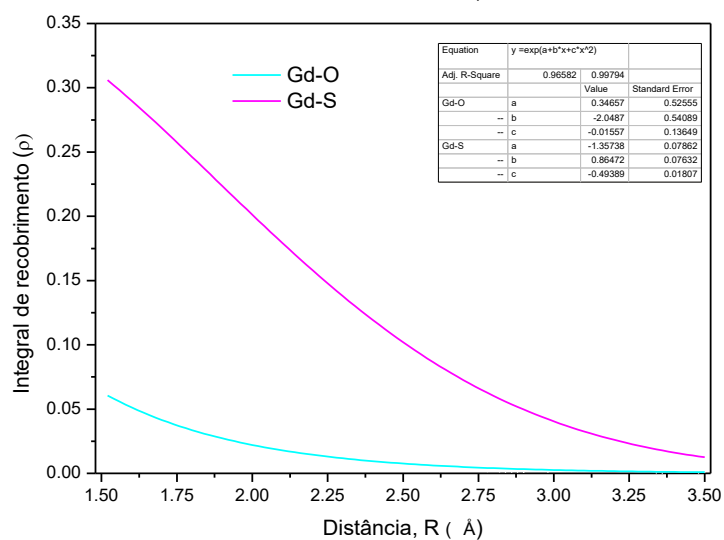
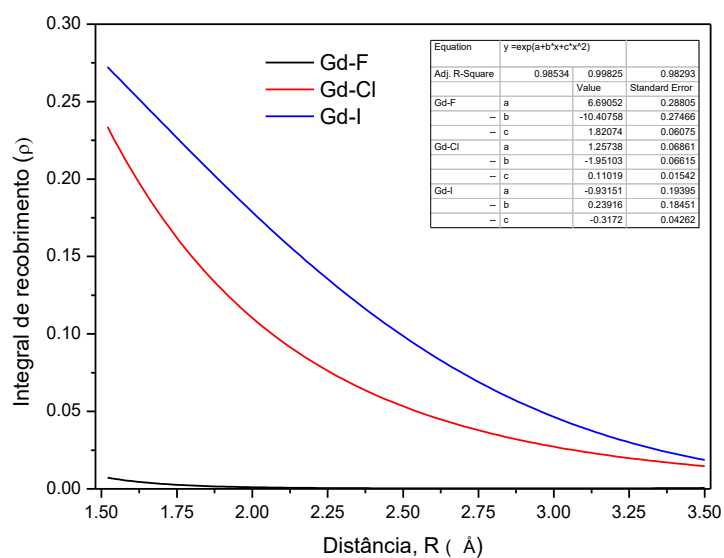


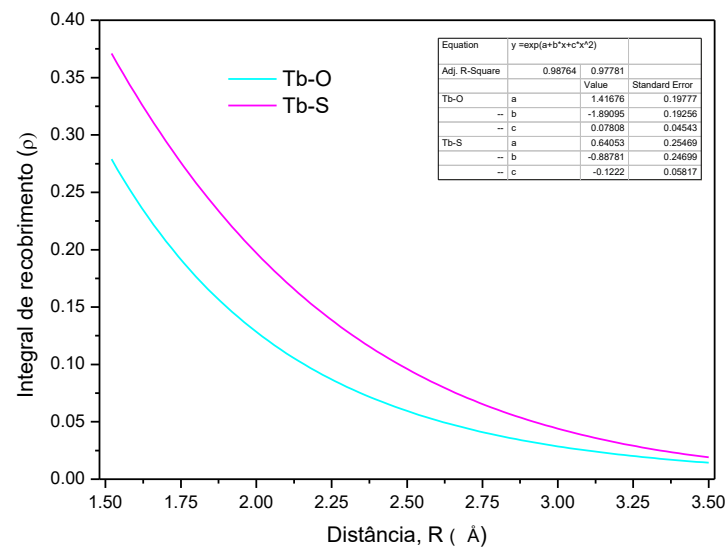
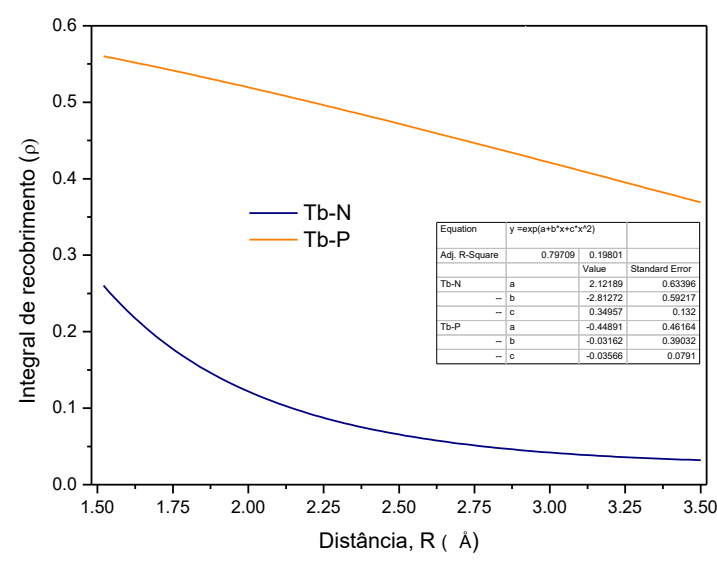
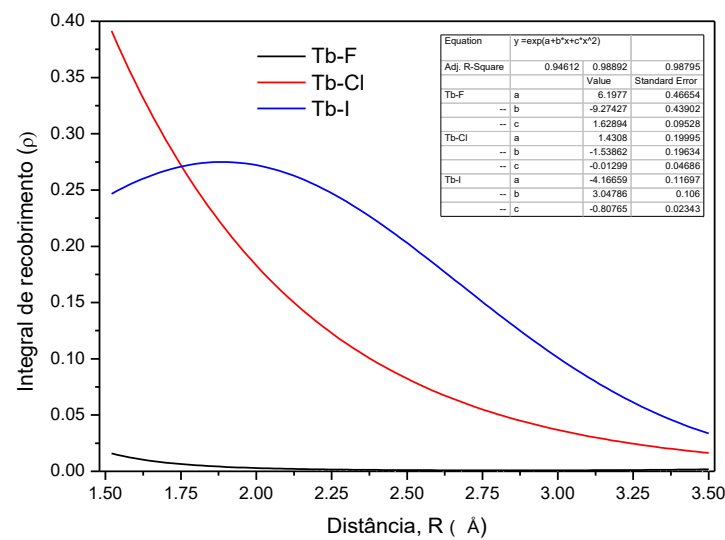


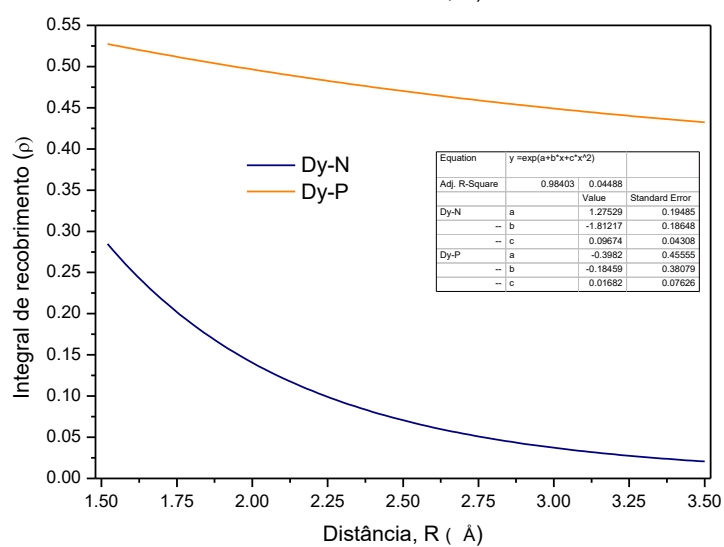
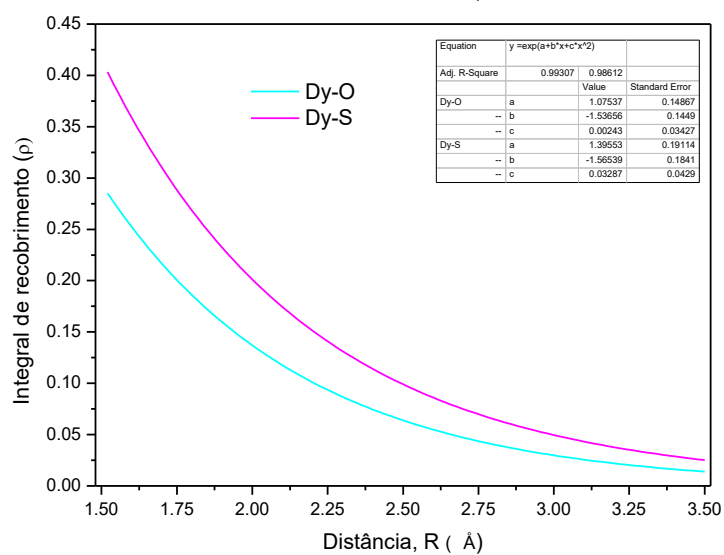
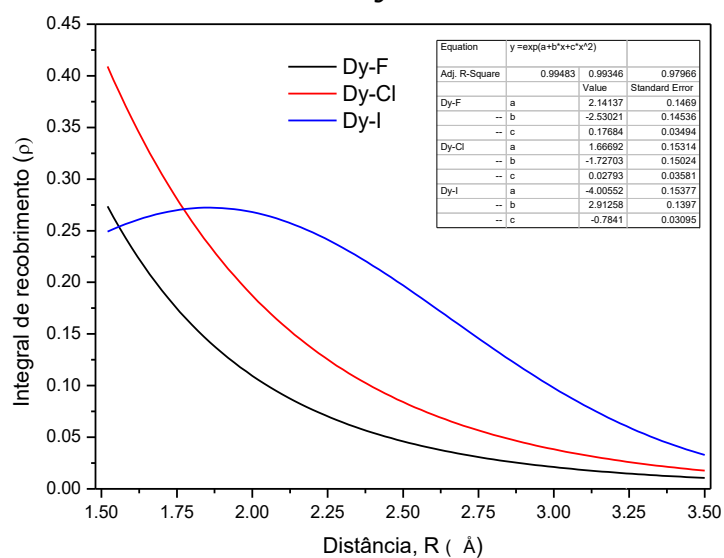


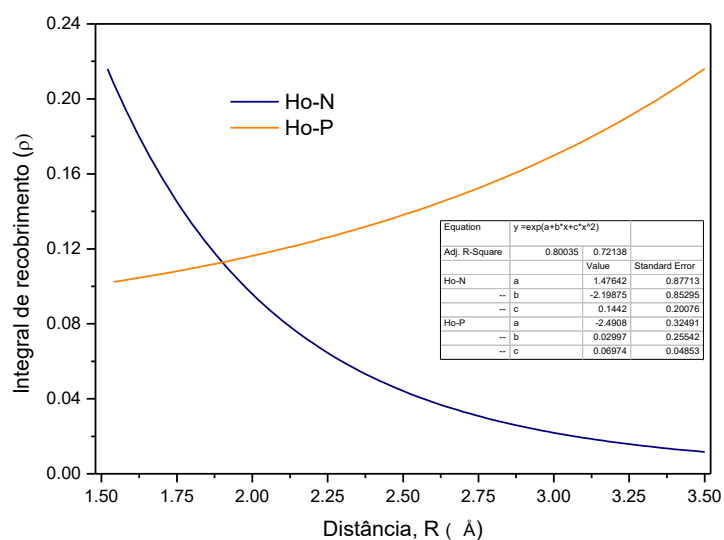
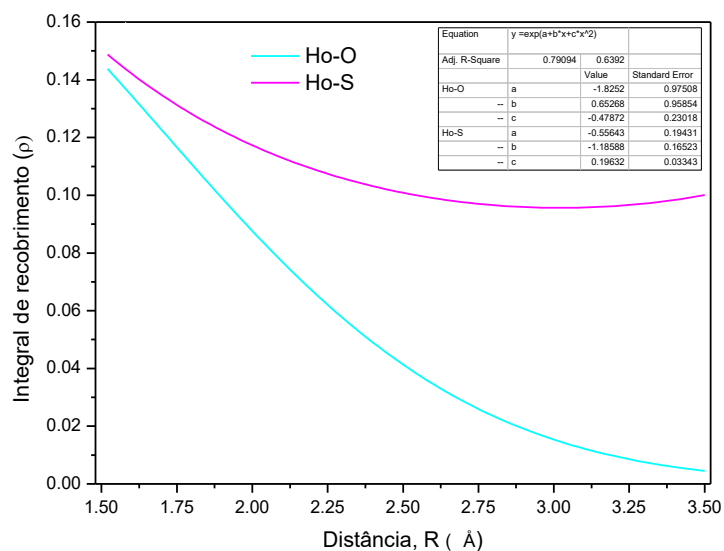
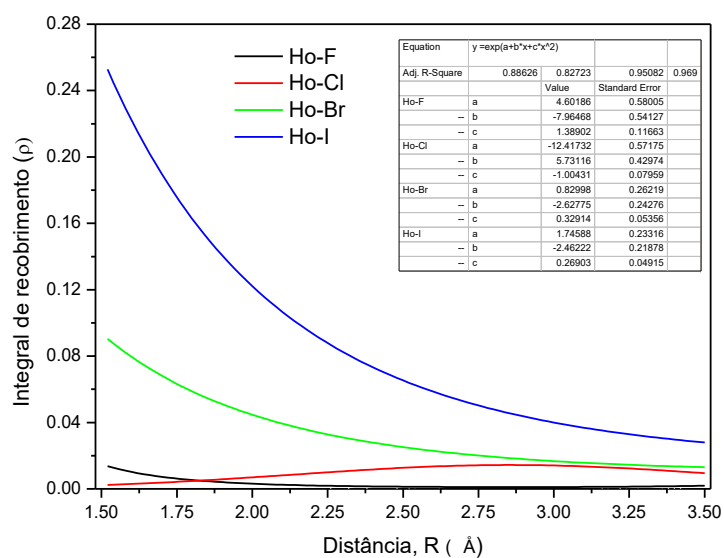
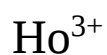


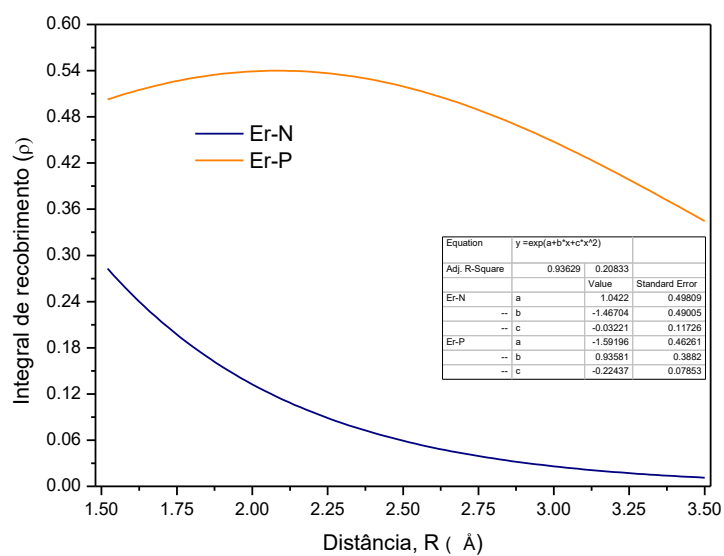
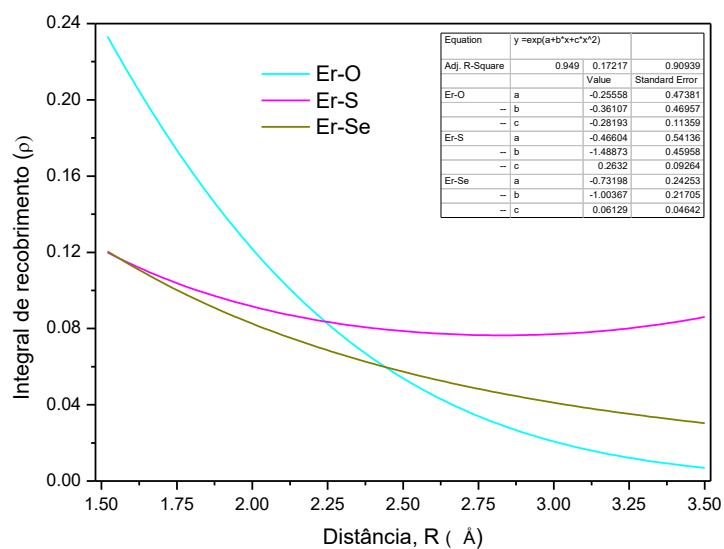
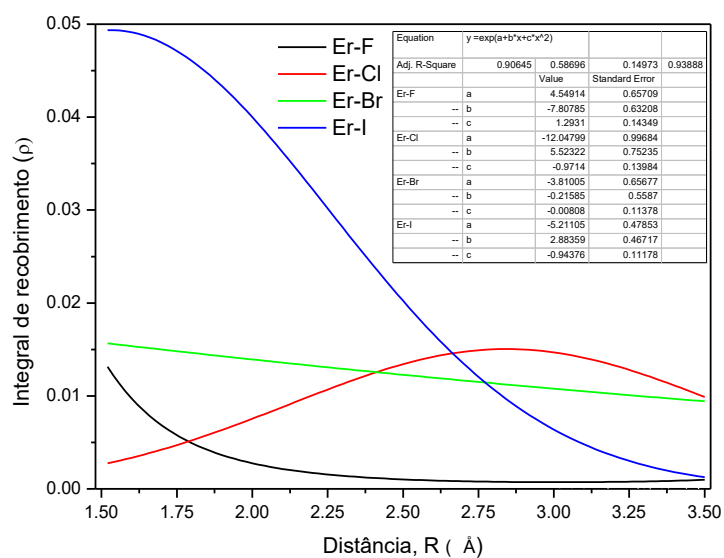


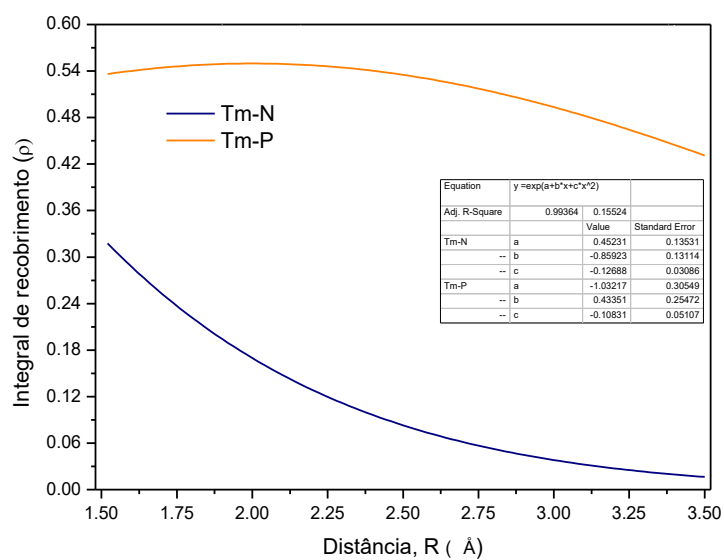
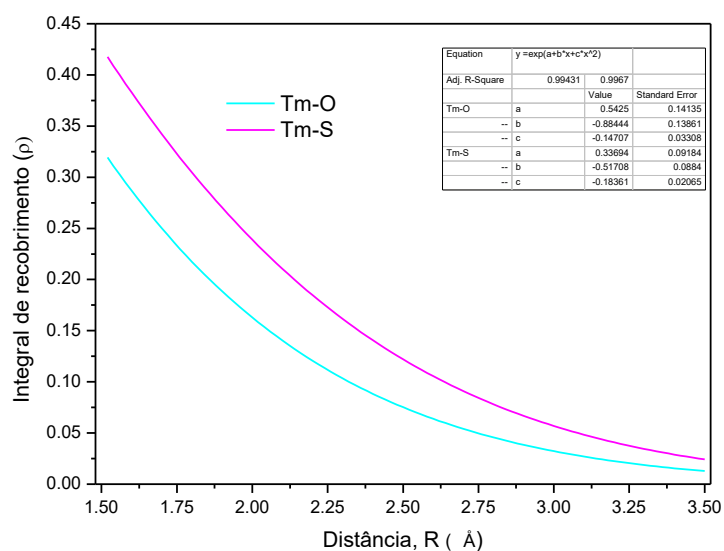
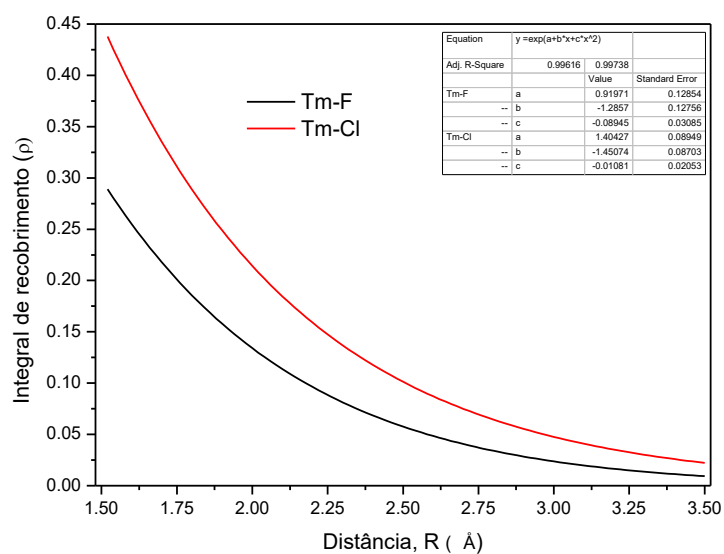
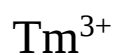


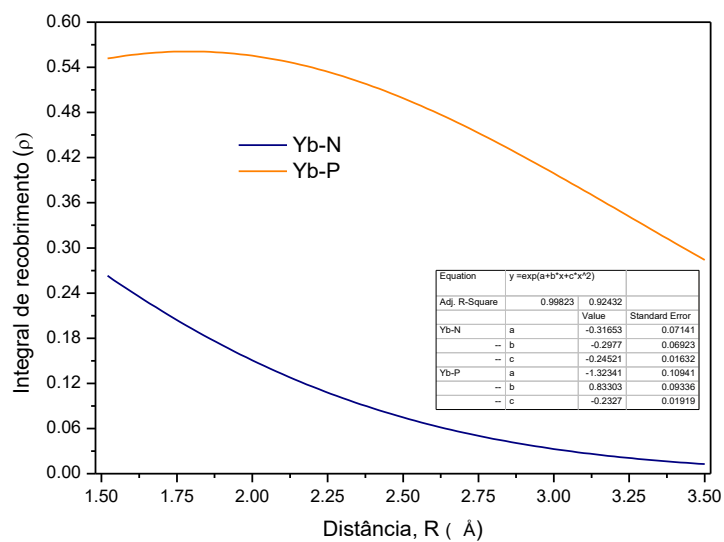
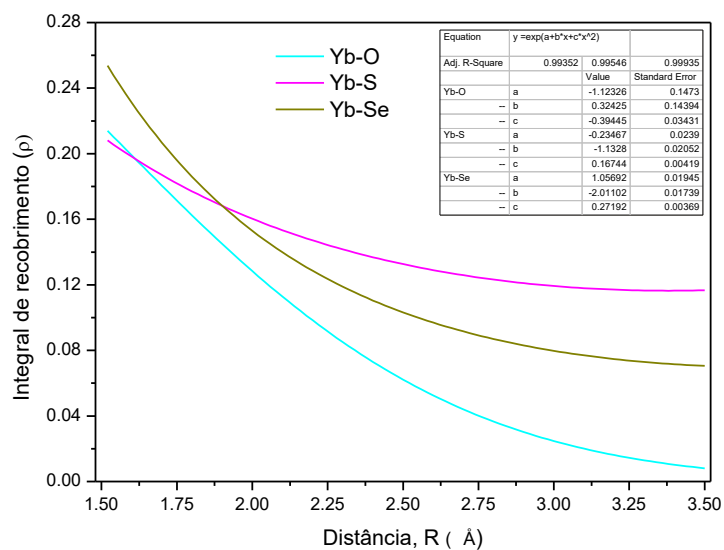
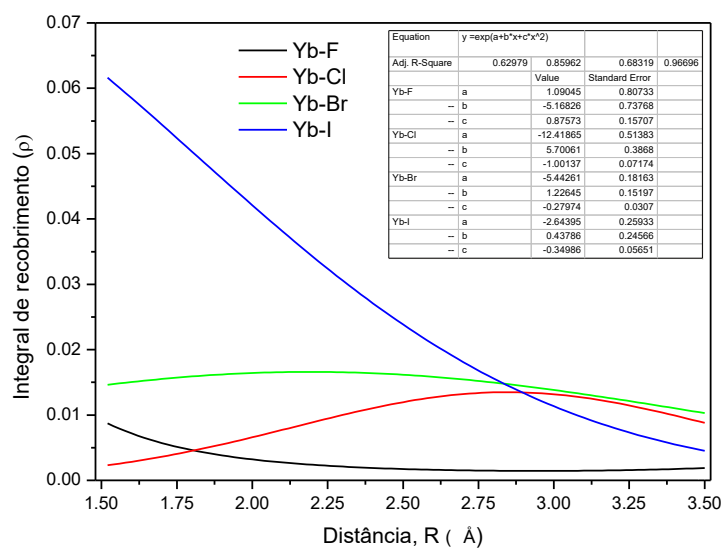
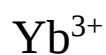


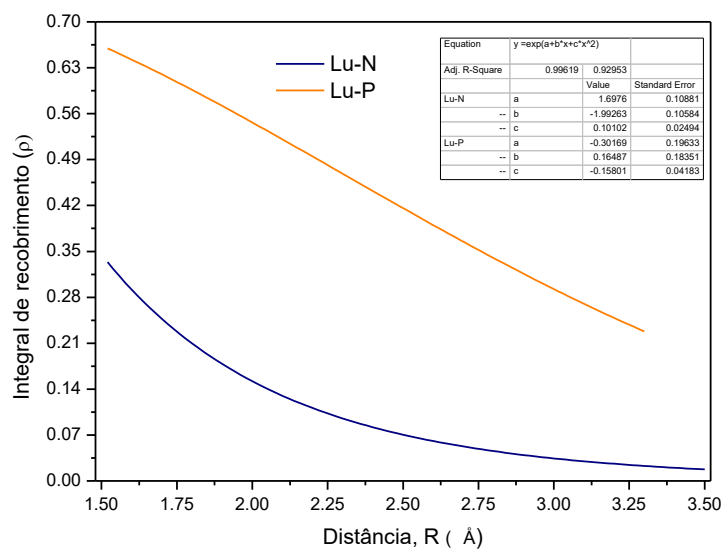
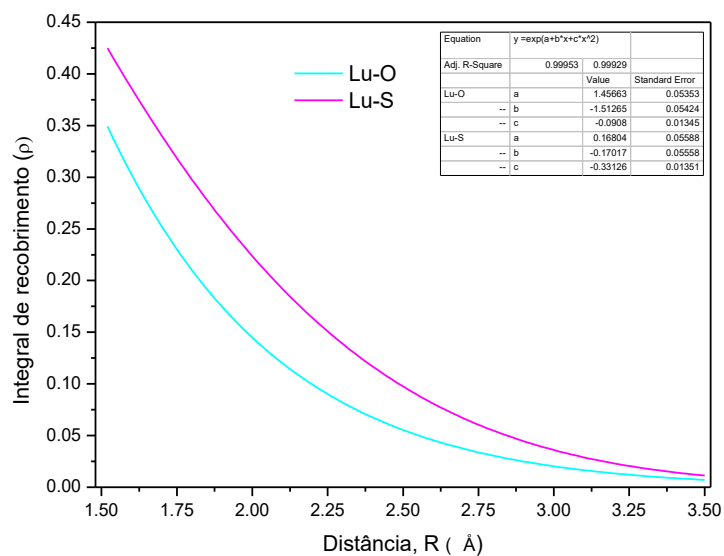
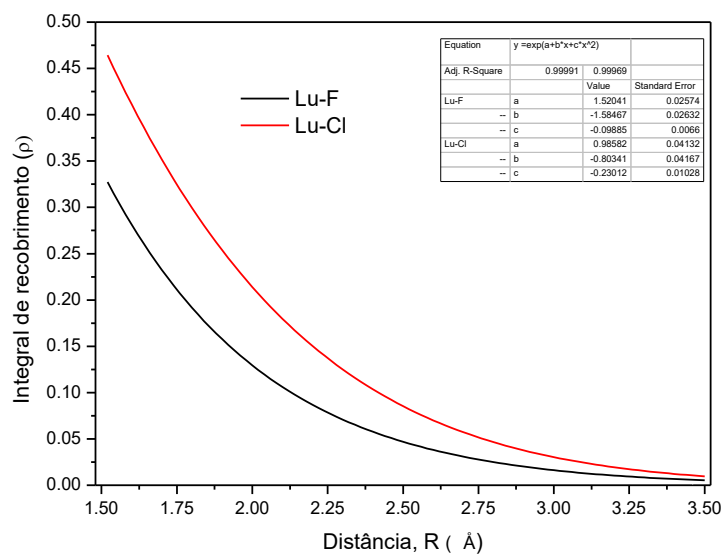
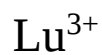












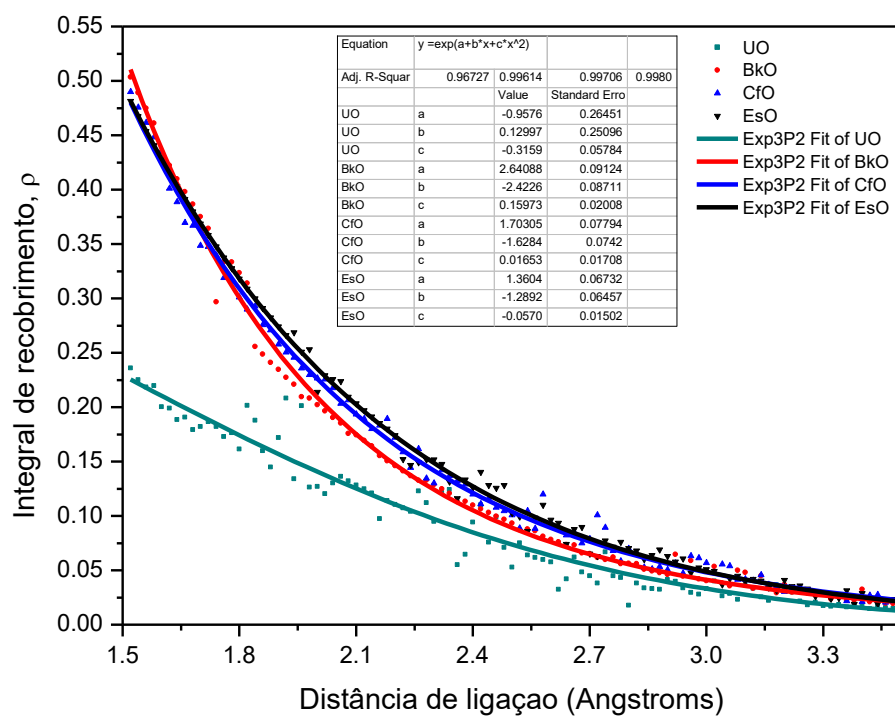
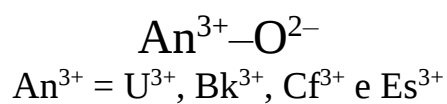


Tabela E1. Parâmetros de ajustes (para ρ) incluídos no código *JOYSpectra* para cada par TR–X, em ordem crescente do número atômico do TR e X.

TR ³⁺	X	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>R</i> ²
Ce ³⁺	N ^{3–}	2,06498	-3,54033	0,48318	0,85661
	O ^{2–}	1,09521	-2,36993	0,17207	0,90325
	F [–]	0,99035	-2,61813	0,25589	0,93548
	P ^{3–}	-3,07044	2,05239	-0,59834	0,9226
	S ^{2–}	0,01281	-1,13999	-0,06714	0,86589
	Cl [–]	2,51471	-3,54071	0,46354	0,92507
	Se ^{2–}	1,59389	-4,06716	0,46003	0,91011
	Br [–]	-1,97864	-1,389	0,0083	0,90668
	I [–]	1,00304	-2,08293	0,18683	0,91274
Pr ³⁺	N ^{3–}	-16,1022	16,57517	-4,77121	0,92093
	O ^{2–}	1,30968	-2,41663	0,21021	0,92782
	F [–]	5,81874	-8,83607	1,33218	0,99716
	P ^{3–}	-2,54566	1,42557	-0,45159	0,83157
	S ^{2–}	0,9096	-1,69837	0,05966	0,94619
	Cl [–]	0,63841	-1,26618	-0,08377	0,98664
	Se ^{2–}	2,63839	-5,47541	0,82327	0,98935
	Br [–]	-2,34925	-1,36594	0,03431	0,94112
	I [–]	3,8844	-6,50468	0,77633	0,99888

Tabela E1. Continuação...

TR^{3+}	X	a	b	c	R^2
Nd^{3+}	N^{3-}	-16,359	17,06099	-4,96287	0,94332
	O^{2-}	0,98145	-1,84144	0,06599	0,95956
	F^-	5,03005	-8,12227	1,18359	0,9924
	P^{3-}	-2,53803	1,44308	-0,47306	0,87223
	S^{2-}	0,70741	-1,32807	-0,02607	0,959
	Cl^-	1,20711	-1,80817	0,07029	0,97972
	Se^{2-}	2,29462	-5,24031	0,80754	0,95463
	Br^-	-3,63566	-0,412	-0,14747	0,89796
	I^-	0,15992	-0,67838	-0,15039	0,98378
Pm^{3+}	N^{3-}	0,58723	-1,50353	0,03986	0,95835
	O^{2-}	0,02725	-0,86943	-0,1306	0,97656
	F^-	-0,32127	-0,63652	-0,20304	0,97754
	P^{3-}	-2,67468	1,56027	-0,51363	0,87802
	S^{2-}	-0,16512	-0,41874	-0,20422	0,98161
	Cl^-	0,22096	-0,80625	-0,13331	0,98391
	Se^{2-}	0,84827	-4,07788	0,54187	0,9831
	Br^-	-4,30047	0,36758	-0,28704	0,84288
	I^-	0,28052	-0,79909	-0,13343	0,98222

Tabela E1. Continuação...

TR^{3+}	X	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	R^2
Sm^{3+}	N^{3-}	1,15852	-1,99503	0,1509	0,98787
	O^{2-}	0,52624	-1,35707	-0,00518	0,98866
	F^-	1,2497	-2,10871	0,13086	0,97948
	P^{3-}	-3,14974	1,56604	-0,44898	0,76246
	S^{2-}	1,11041	-1,5971	0,06522	0,98842
	Cl^-	1,77533	-2,19034	0,17216	0,99203
	Se^{2-}	-0,32775	-3,31255	0,42229	0,99502
	Br^-	-4,68695	0,5057	-0,29439	0,94887
	I^-	1,58769	-1,93956	0,15709	0,99069
Eu^{3+}	N^{3-}	-1,26828	0,4925	-0,47892	0,95022
	O^{2-}	0,34002	-1,10694	-0,07399	0,99447
	F^-	7,12333	-10,4417	1,67795	0,99643
	P^{3-}	-1,94994	0,21959	-0,14259	0,75686
	S^{2-}	1,32961	-1,78855	0,1051	0,99317
	Cl^-	1,57883	-1,9964	0,12784	0,99569
	Se^{2-}	-0,84833	-2,88765	0,31945	0,98508
	Br^-	-5,48565	1,2213	-0,45092	0,93571
	I^-	-0,82749	0,25188	-0,38169	0,97365

Tabela E1. Continuação...

TR^{3+}	X	a	b	c	R^2
Gd^{3+}	N^{3-}	1,77314	-3,32	0,27899	0,9731
	O^{2-}	0,34657	-2,0487	-0,01557	0,96582
	F^-	4,11034	-7,81405	1,43637	0,9077
	P^{3-}	-2,79041	1,56766	-0,54526	0,82926
	S^{2-}	-1,35738	0,86472	-0,49389	0,99794
	Cl^-	1,25738	-1,95103	0,11019	0,99825
	Se^{2-}	-2,58542	-1,24897	-0,04865	0,99409
	Br^-	-3,30128	-0,66297	0,00507	0,87477
	I^-	-0,93151	0,23916	-0,3172	0,98293
Tb^{3+}	N^{3-}	2,12189	-2,81272	0,34957	0,79709
	O^{2-}	1,41676	-1,89095	0,07808	0,98764
	F^-	6,1977	-9,27427	1,62894	0,94612
	P^{3-}	-0,44891	-0,03162	-0,03566	0,19801
	S^{2-}	0,64053	-0,88781	-0,1222	0,97781
	Cl^-	1,4308	-1,53862	-0,01299	0,98892
	Se^{2-}	-2,62525	-0,10325	-0,06746	0,46736
	Br^-	-6,36089	2,42177	-0,69251	0,86779
	I^-	-4,16659	3,04786	-0,80765	0,98795

Tabela E1. Continuação...

TR^{3+}	X	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	R^2
Dy^{3+}	N^{3-}	1,27529	-1,81217	0,09674	0,98403
	O^{2-}	1,07537	-1,53656	0,00243	0,99307
	F^-	2,14137	-2,53021	0,17684	0,99483
	P^{3-}	-0,3982	-0,18459	0,01682	0,04488
	S^{2-}	1,39553	-1,56539	0,03287	0,98612
	Cl^-	1,66692	-1,72703	0,02793	0,99346
	Se^{2-}	-4,0229	-0,49421	0,13636	0,10315
	Br^-	-5,29249	1,32251	-0,40949	0,79594
	I^-	-4,00552	2,91258	-0,7841	0,97966
Ho^{3+}	N^{3-}	1,47642	-2,19875	0,1442	0,80035
	O^{2-}	-1,8252	0,65268	-0,47872	0,79094
	F^-	4,60186	-7,96468	1,38902	0,88626
	P^{3-}	-2,4908	0,02997	0,06974	0,72138
	S^{2-}	-0,55643	-1,18588	0,19632	0,6392
	Cl^-	-12,4173	5,73116	-1,00431	0,82723
	Se^{2-}	-4,03082	-0,54609	0,18975	0,45768
	Br^-	0,82998	-2,62775	0,32914	0,95082
	I^-	1,74588	-2,46222	0,26903	0,969

Tabela E1. Continuação...

TR^{3+}	X	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	R^2
Er^{3+}	N^{3-}	1,0422	-1,46704	-0,03221	0,93629
	O^{2-}	-0,25558	-0,36107	-0,28193	0,949
	F^-	4,54914	-7,80785	1,2931	0,90645
	P^{3-}	-1,59196	0,93581	-0,22437	0,20833
	S^{2-}	-0,46604	-1,48873	0,2632	0,17217
	Cl^-	-12,048	5,52322	-0,9714	0,58696
	Se^{2-}	-0,73198	-1,00367	0,06129	0,90939
	Br^-	-3,81005	-0,21585	-0,00808	0,14973
	I^-	-5,21105	2,88359	-0,94376	0,93888
Tm^{3+}	N^{3-}	0,45231	-0,85923	-0,12688	0,99364
	O^{2-}	0,5425	-0,88444	-0,14707	0,99431
	F^-	0,91971	-1,2857	-0,08945	0,99616
	P^{3-}	-1,03217	0,43351	-0,10831	0,15524
	S^{2-}	0,33694	-0,51708	-0,18361	0,9967
	Cl^-	1,40427	-1,45074	-0,01081	0,99738
	Se^{2-}	-7,45812	2,38129	-0,33573	0,82019
	Br^-	-4,37205	0,36927	-0,13893	0,66112
	I^-	-3,62033	1,32341	-0,54771	0,98025

Tabela E1. Continuação...

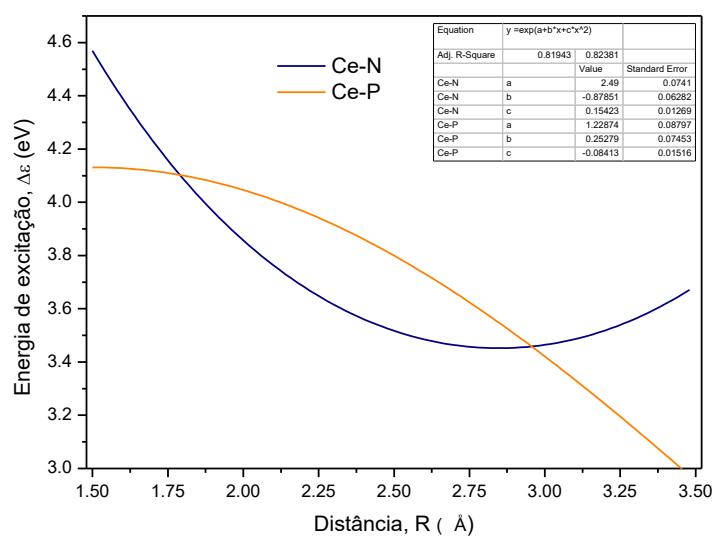
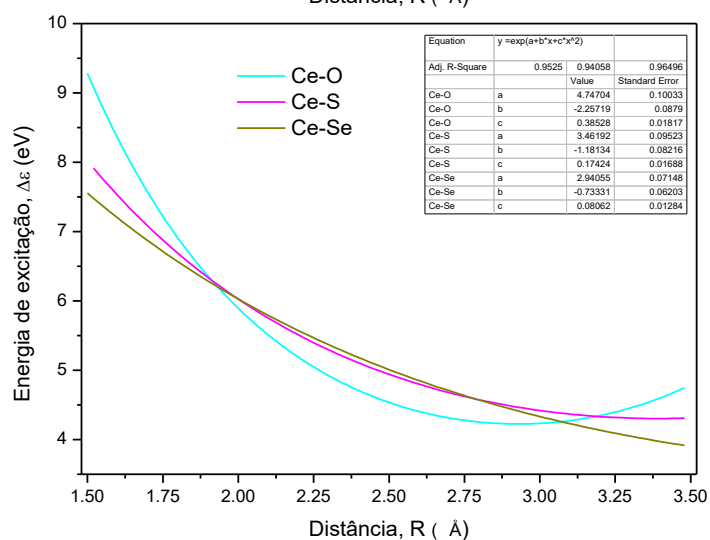
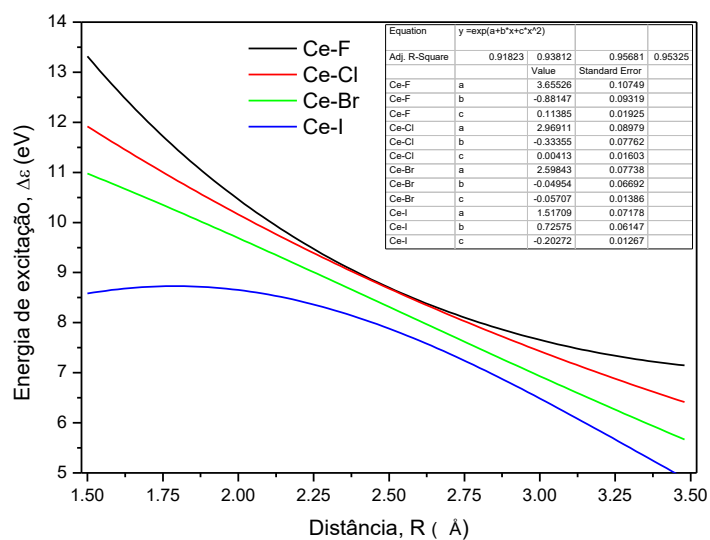
TR^{3+}	X	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	R^2
Yb ³⁺	N ³⁻	-0,31653	-0,2977	-0,24521	0,99823
	O ²⁻	-1,12326	0,32425	-0,39445	0,99352
	F ⁻	1,09045	-5,16826	0,87573	0,62979
	P ³⁻	-1,32341	0,83303	-0,2327	0,92432
	S ²⁻	-0,23467	-1,1328	0,16744	0,99546
	Cl ⁻	-12,4187	5,70061	-1,00137	0,85962
	Se ²⁻	1,05692	-2,01102	0,27192	0,99935
	Br ⁻	-5,44261	1,22645	-0,27974	0,68319
	I ⁻	-2,64395	0,43786	-0,34986	0,96696
Lu ³⁺	N ³⁻	1,6976	-1,99263	0,10102	0,99619
	O ²⁻	1,45663	-1,51265	-0,0908	0,99953
	F ⁻	1,52041	-1,58467	-0,09885	0,99991
	P ³⁻	-0,30169	0,16487	-0,15801	0,92953
	S ²⁻	0,16804	-0,17017	-0,33126	0,99929
	Cl ⁻	0,98582	-0,80341	-0,23012	0,99969
	Se ²⁻	-10,7925	5,34637	-0,84075	0,7564
	Br ⁻	-8,21744	3,00351	-0,4248	0,97481
	I ⁻	-1,22675	0,13693	-0,38535	0,98379

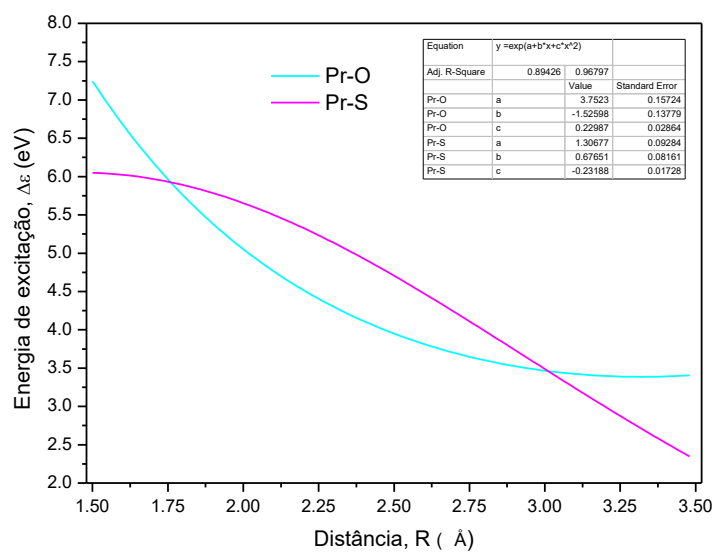
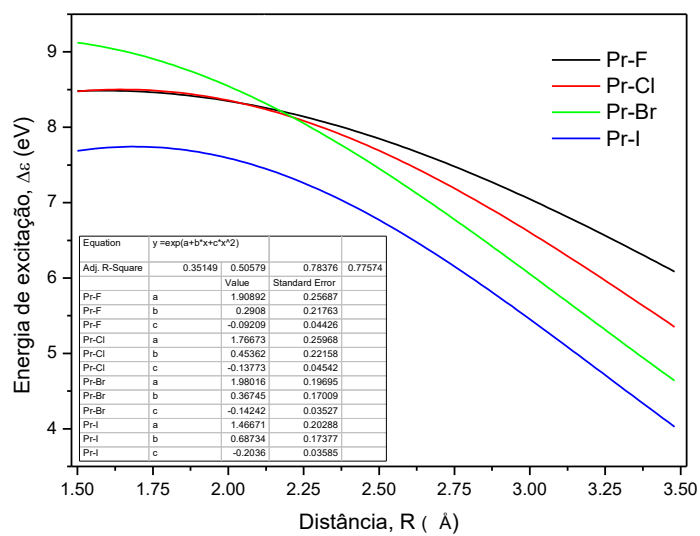
APÊNDICE F – Energias de excitações $\Delta\epsilon$

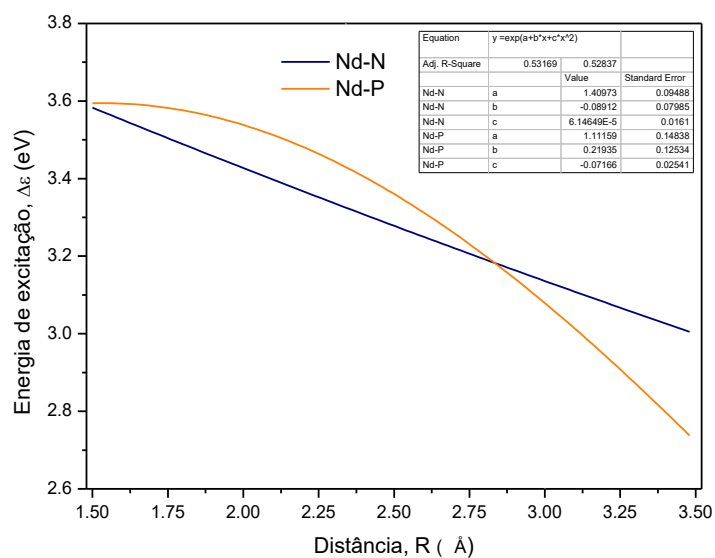
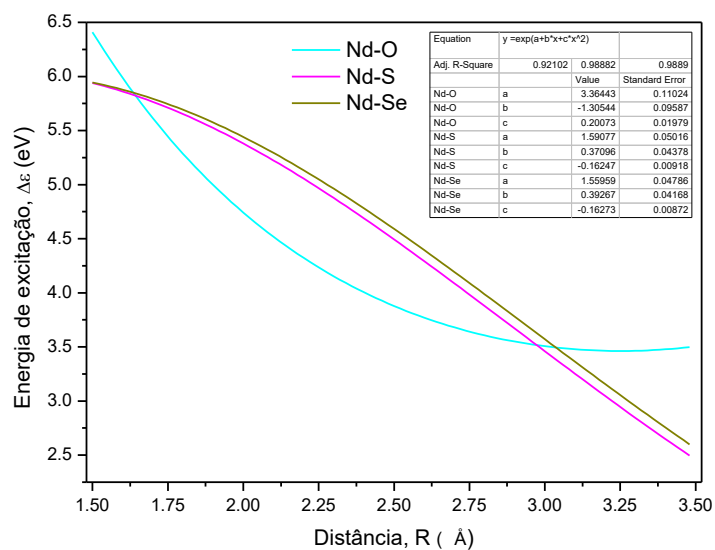
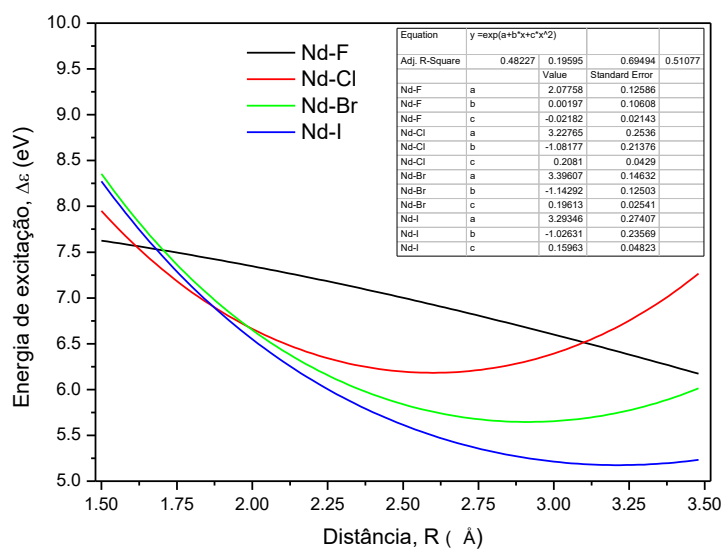
As energias de excitações foram calculadas para diatômicas do tipo TR-X (TR = Ln³⁺ ou An³⁺; X = N³⁻, O²⁻, F⁻, P³⁻, S²⁻, Cl⁻, Se²⁻, Br⁻ e I⁻) obtidas com o programa ADF com método DFT, funcional BP86, conjunto de funções de base TZ2P, correção relativística escalar ZORA e as 100 primeiras excitações foram obtidas com o método TDA (*Tamm-Dancoff approximation*). Os *scripts* responsáveis por gerarem os inputs e coletarem os dados para traçar as curvas foram o ExcitationsCalculator.sh e RunExcitations.sh, respectivamente. Estes códigos são apresentados no **APÊNDICE G**.

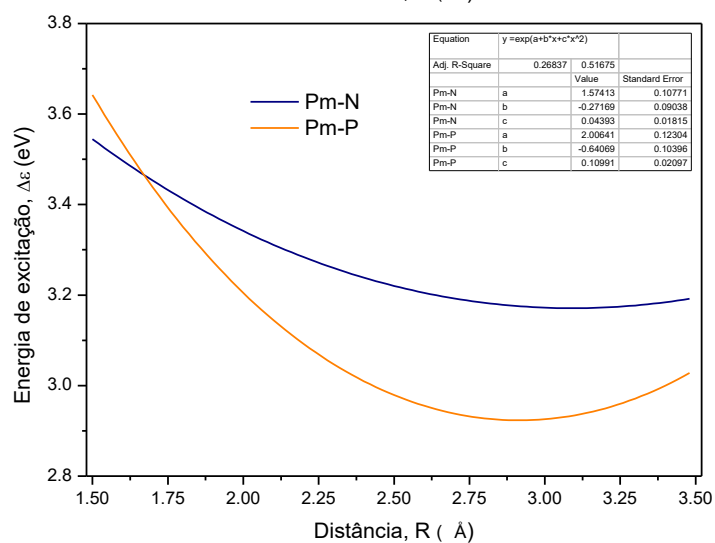
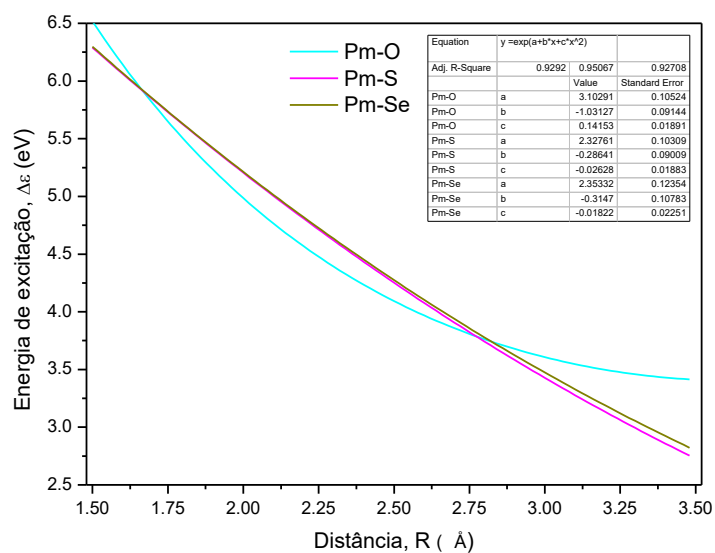
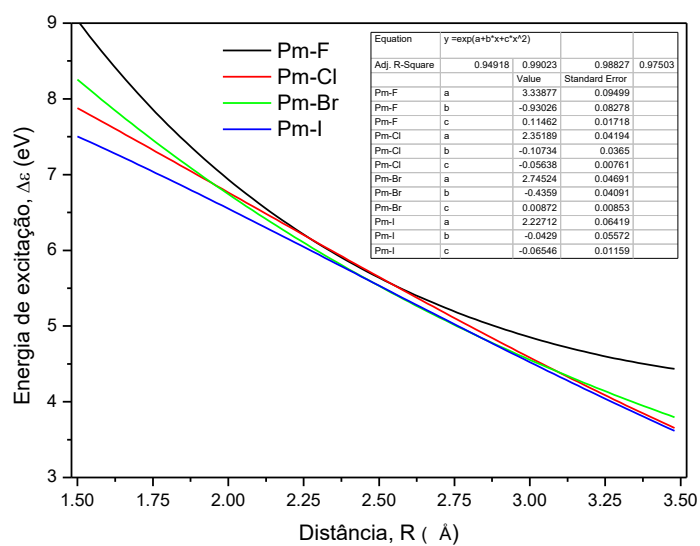
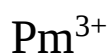
Cada par Ln-X contém três gráficos das energias médias de excitação, cada gráfico é uma separação por grupos na tabela periódica, os primeiros de cada página seguinte são energias de excitações do lantanídeo com os halogênios (F, Cl, Br e I), o segundo com os calcogênios (O, S e Se) e o terceiro com os pnícogênios (N e P).

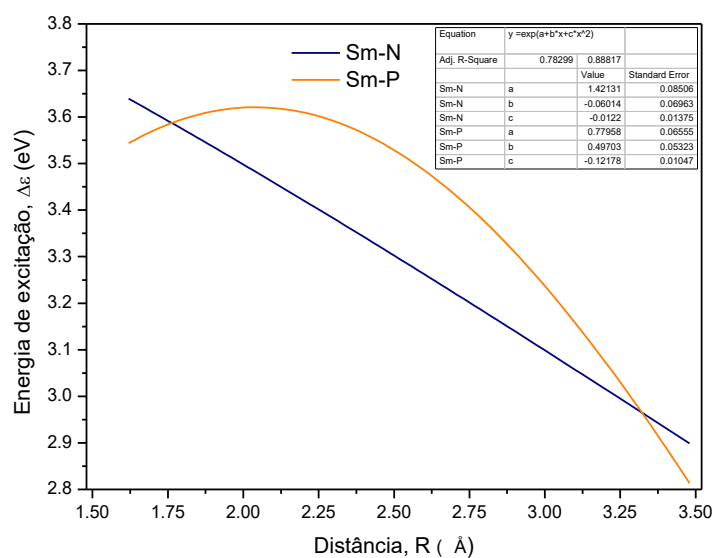
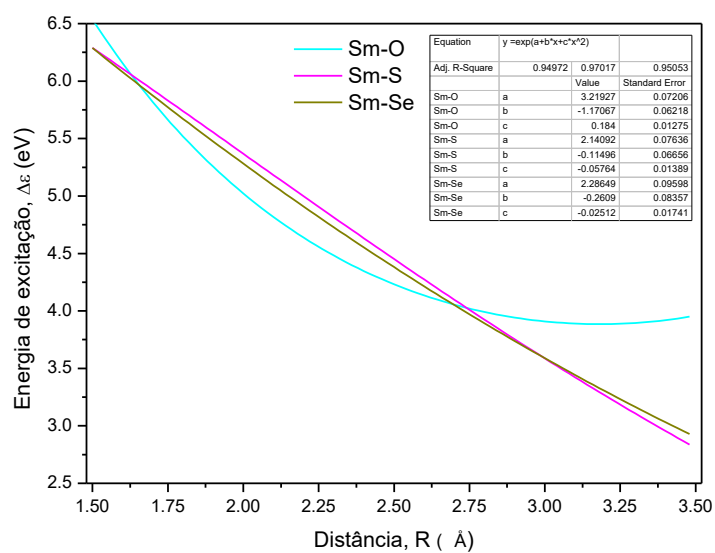
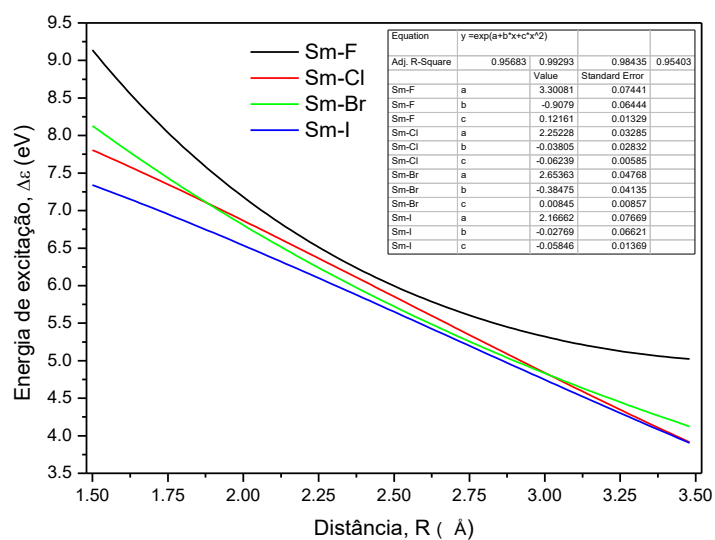
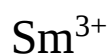
Os parâmetros de ajuste das curvas (a , b e c), assim com o valor do coeficiente de determinação R^2 destas curvas, estão listados na tabela no final deste apêndice.

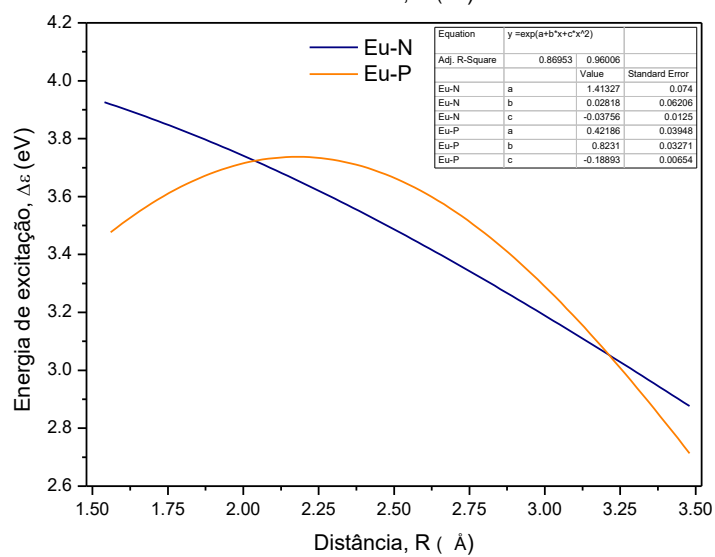
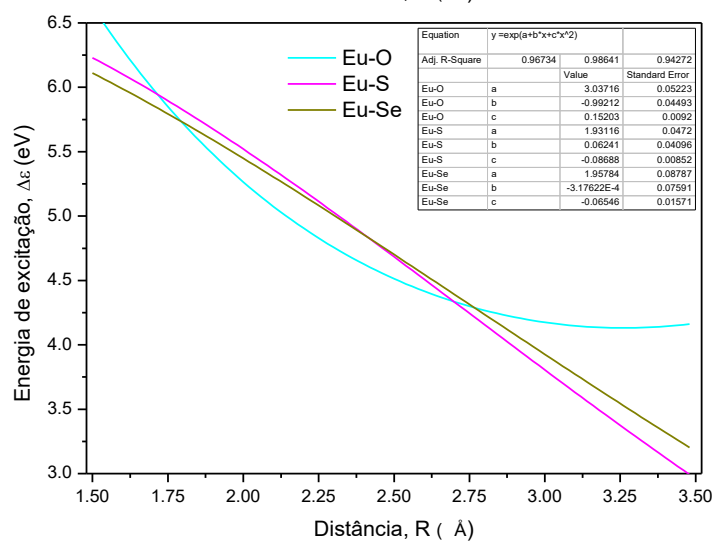
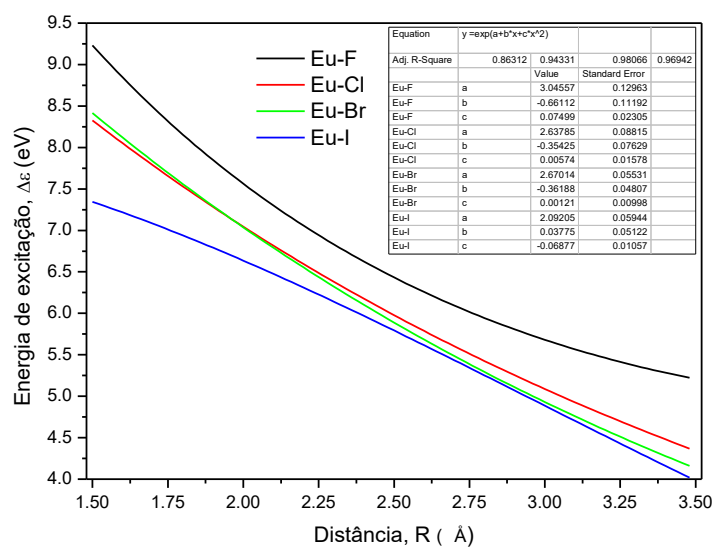


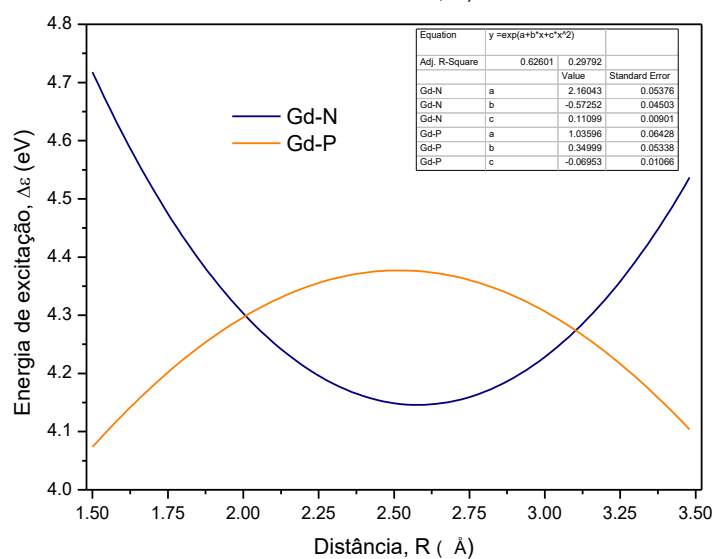
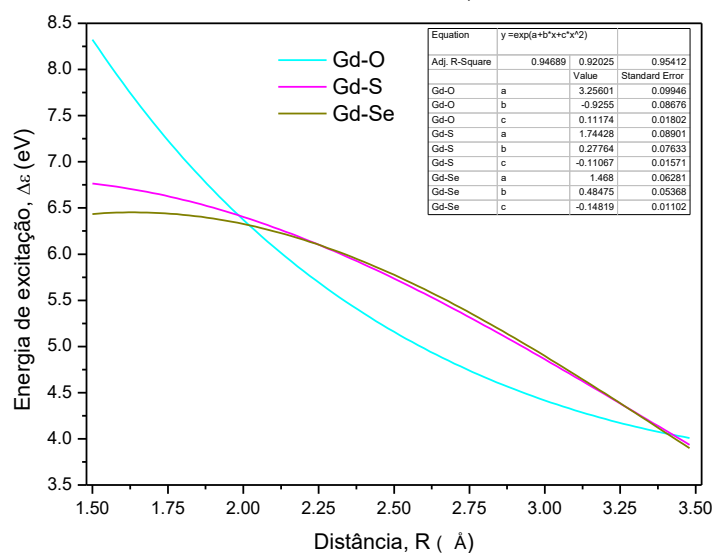
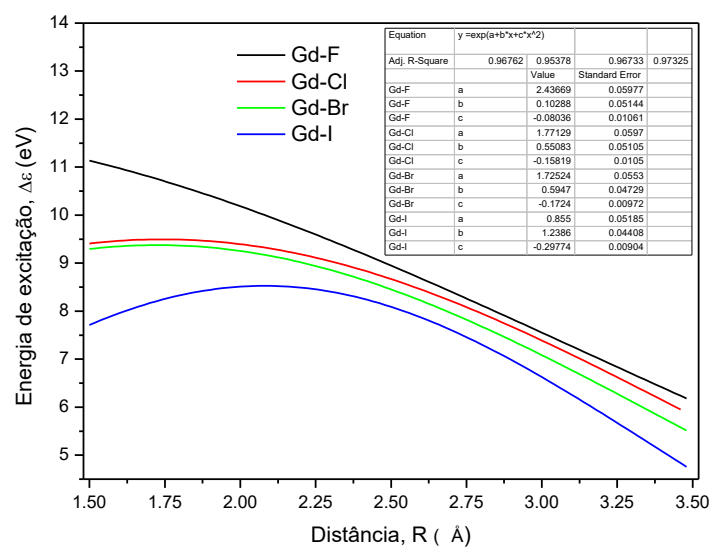


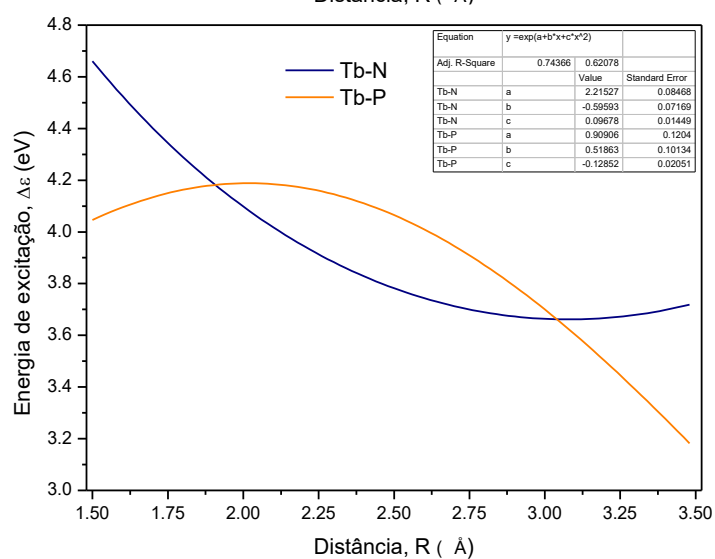
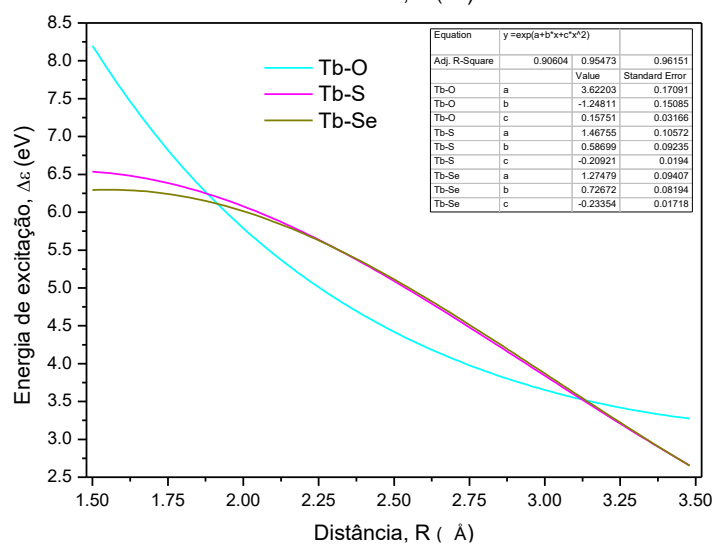
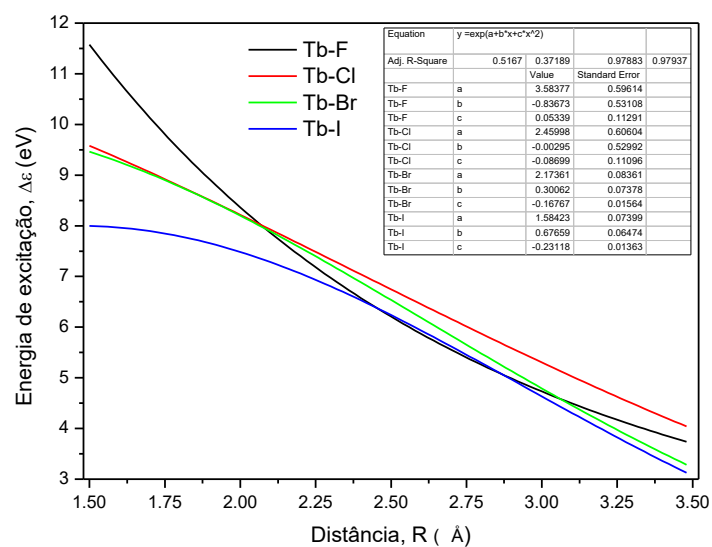
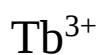


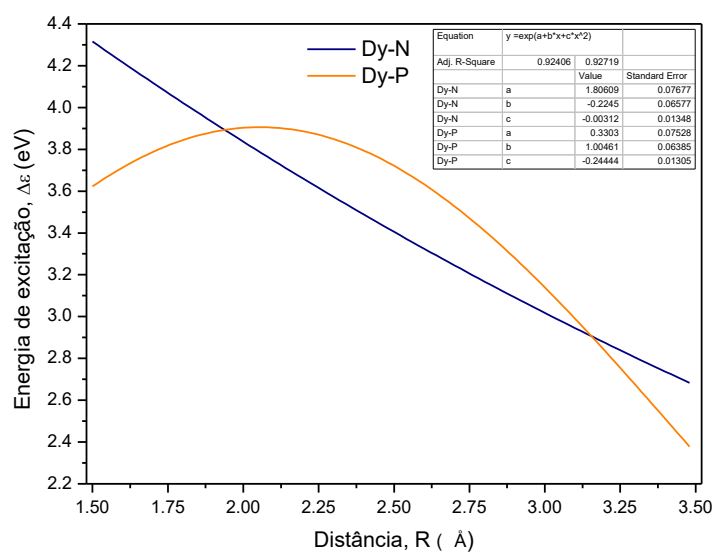
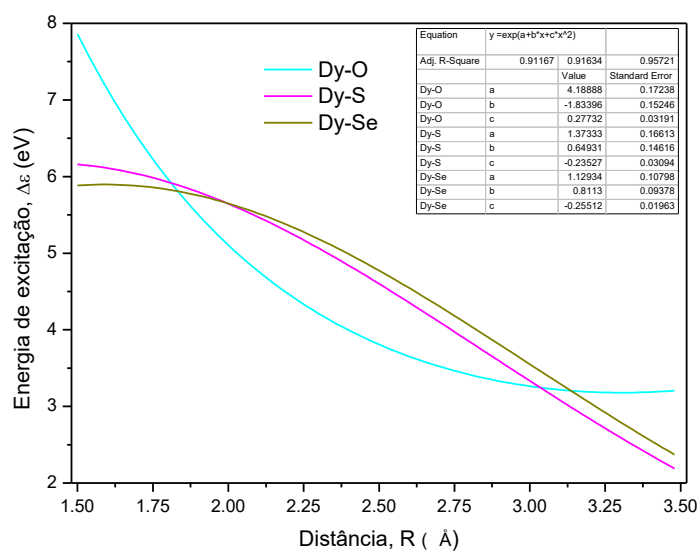
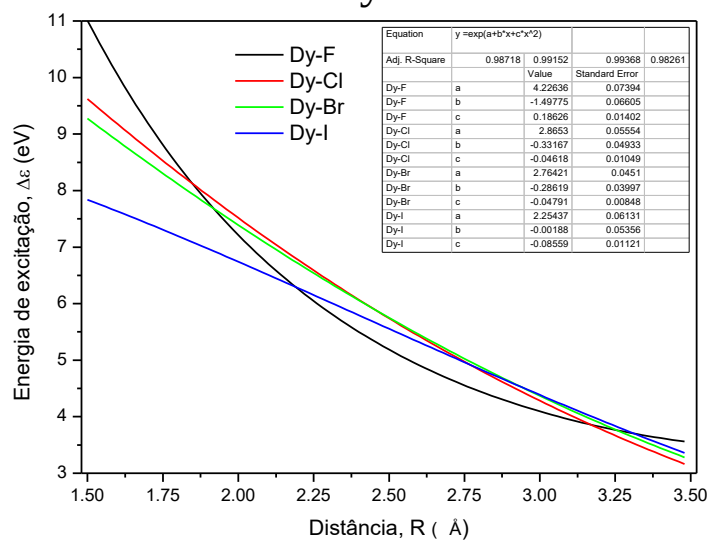


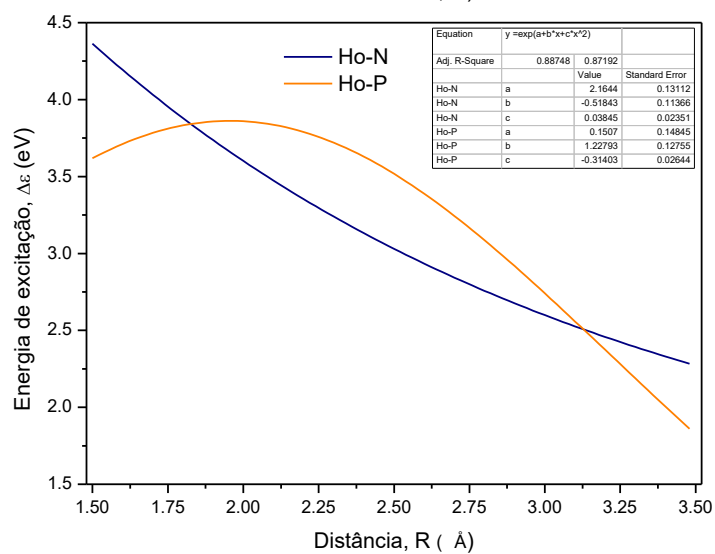
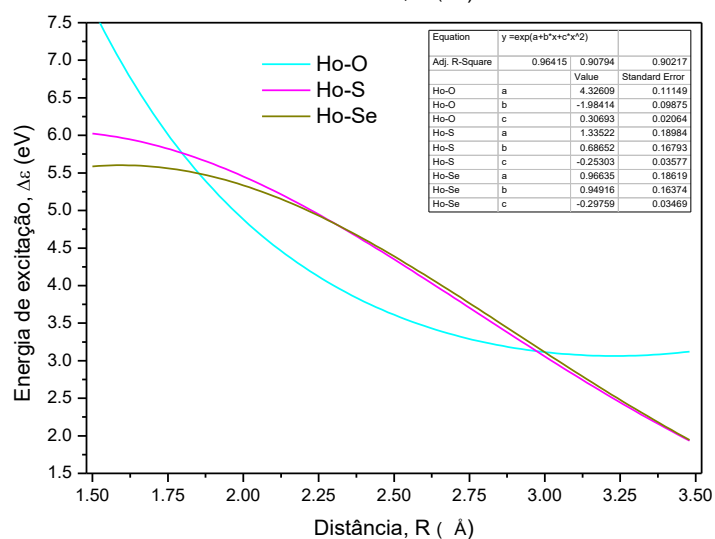
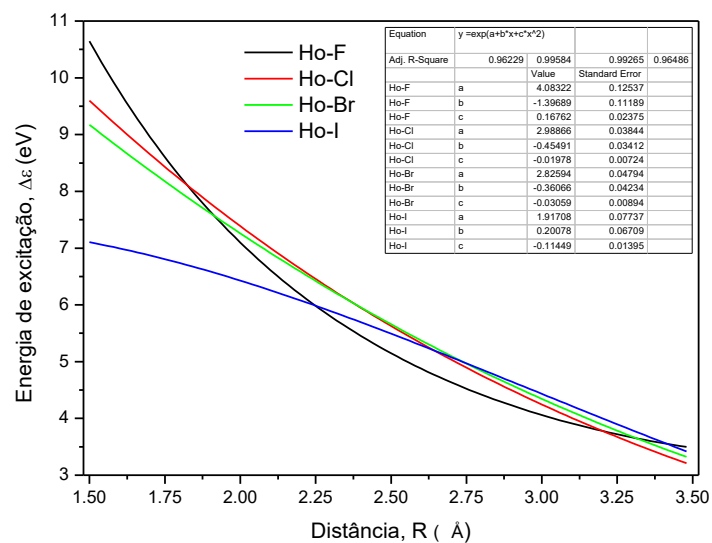
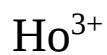


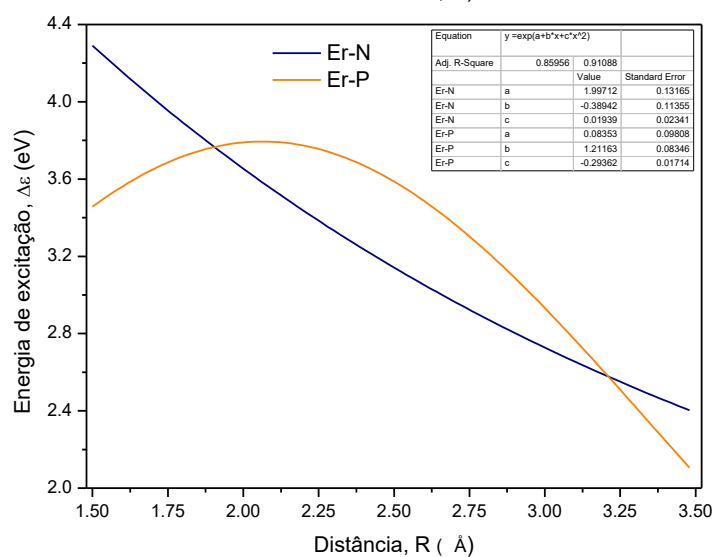
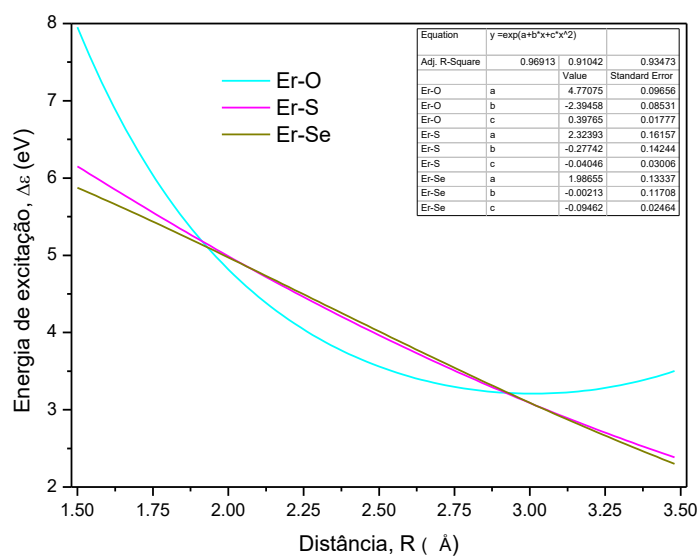
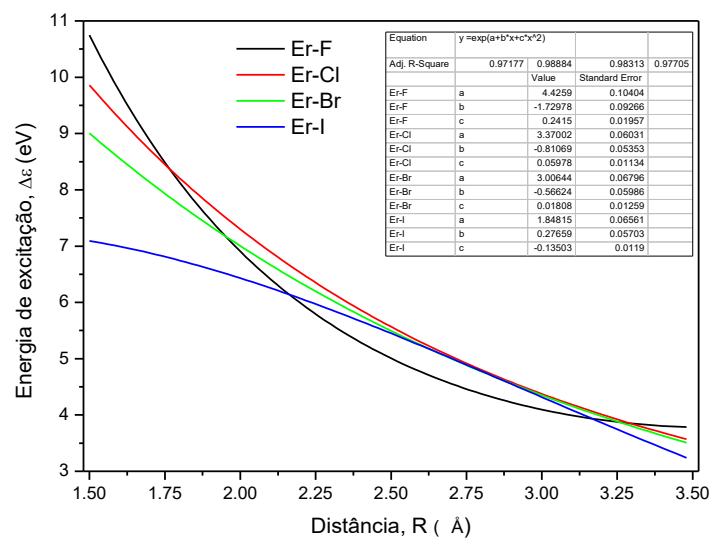




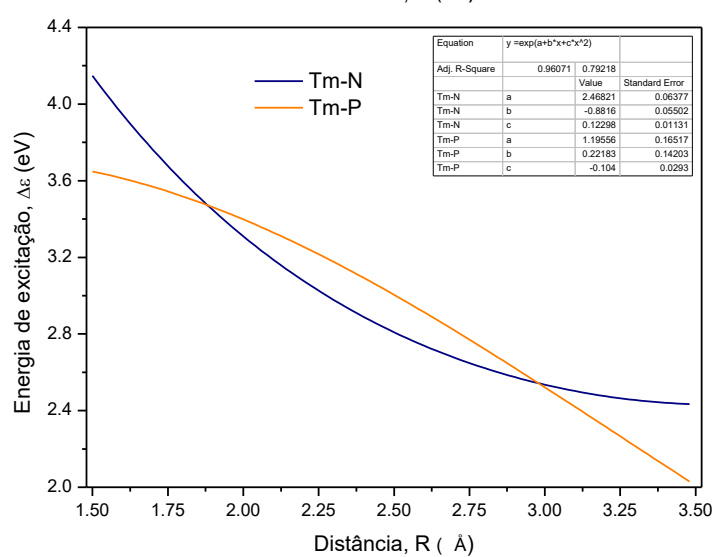
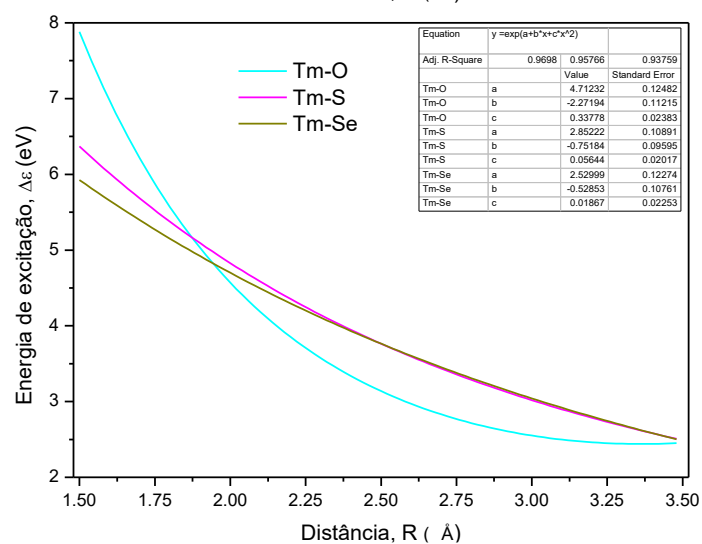
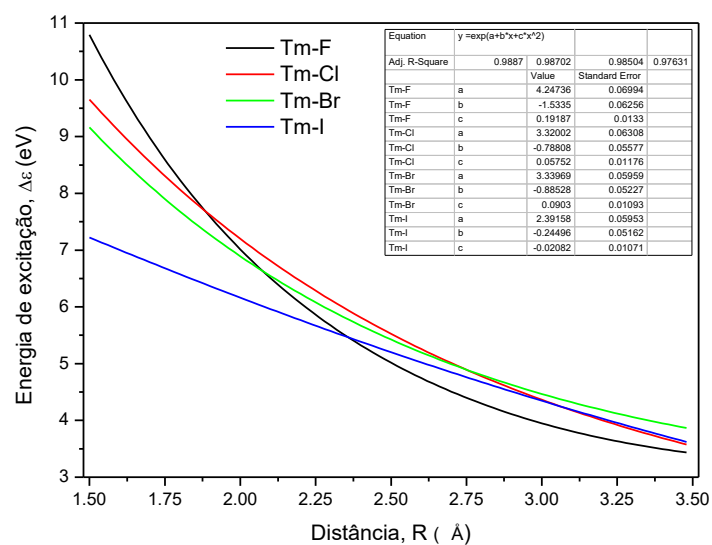


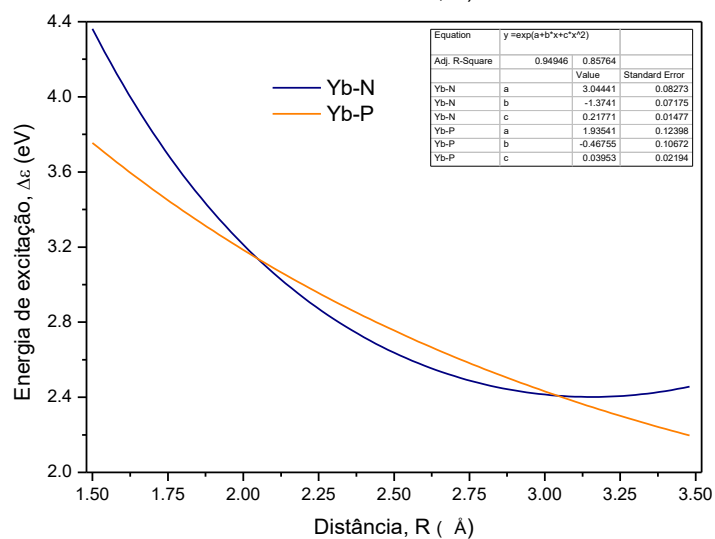
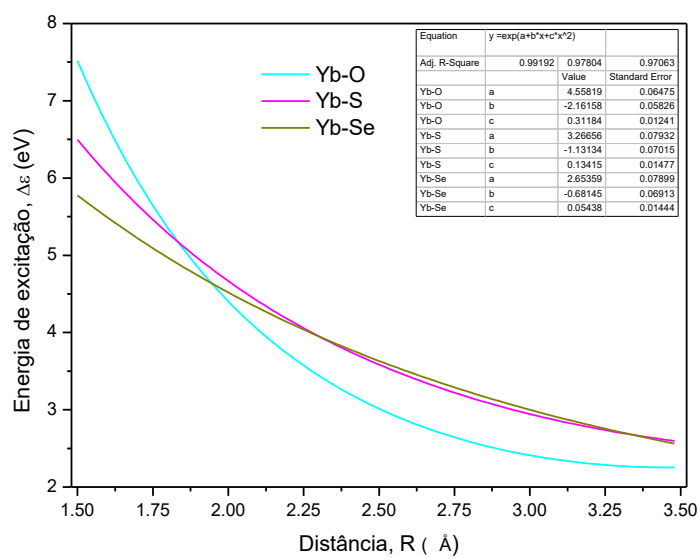
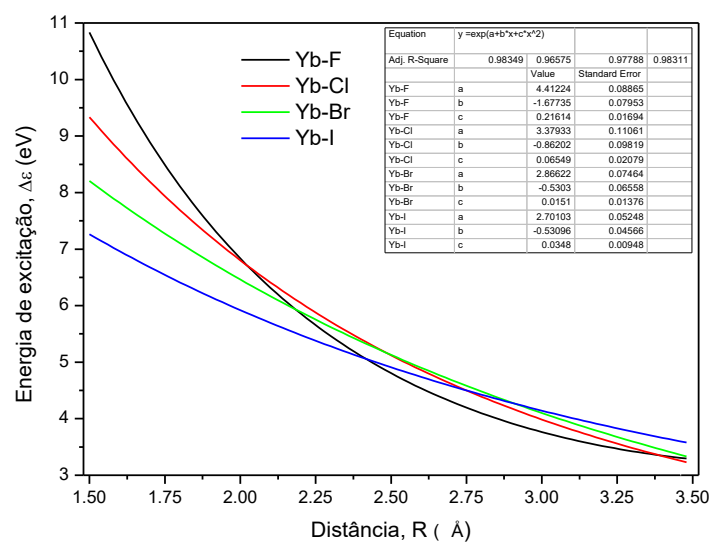
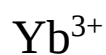






Tm^{3+}





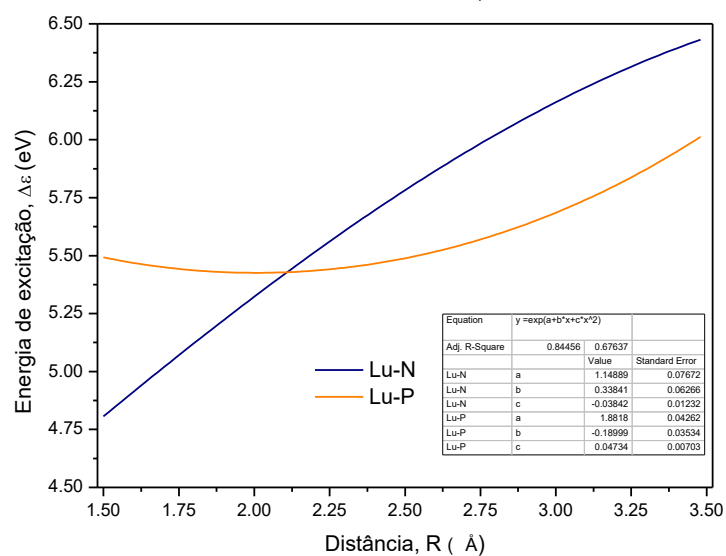
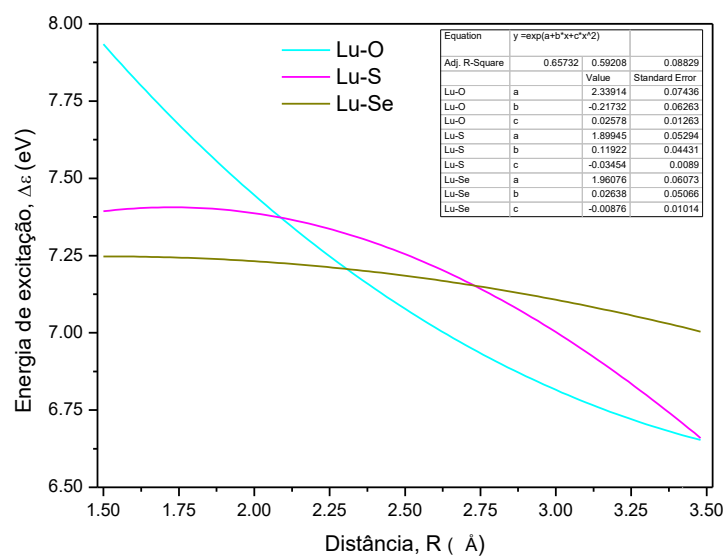
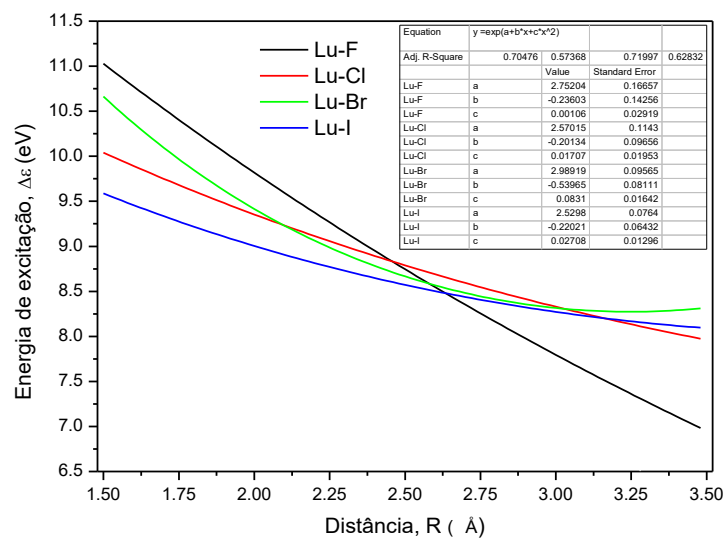
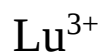


Tabela F1. Parâmetros de ajustes (para $\Delta\epsilon$) incluídos no código *JOYSpectra* para cada par Ln–X, em ordem crescente do número atômico do Ln e X.

TR^{3+}	X	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	R^2
Ce^{3+}	N^{3-}	2,49	-0,87851	0,15423	0,81943
	O^{2-}	4,74704	-2,25719	0,38528	0,9525
	F^-	3,65526	-0,88147	0,11385	0,91823
	P^{3-}	1,22874	0,25279	-0,08413	0,82381
	S^{2-}	3,46192	-1,18134	0,17424	0,94058
	Cl^-	2,96911	-0,33355	0,00413	0,93812
	Se^{2-}	2,94055	-0,73331	0,08062	0,96496
	Br^-	2,59843	-0,04954	-0,05707	0,95681
	I^-	1,51709	0,72575	-0,20272	0,95325
Pr^{3+}	N^{3-}	–	–	–	–
	O^{2-}	3,7523	-1,52598	0,22987	0,89426
	F^-	1,90892	0,2908	-0,09209	0,35149
	P^{3-}	–	–	–	–
	S^{2-}	1,30677	0,67651	-0,23188	0,96797
	Cl^-	1,76673	0,45362	-0,13773	0,50579
	Se^{2-}	–	–	–	–
	Br^-	1,98016	0,36745	-0,14242	0,783760
	I^-	1,46671	0,68734	-0,2036	0,77574

Tabela F1. Continuação...

TR^{3+}	X	a	b	c	R^2
Nd^{3+}	N^{3-}	1,40973	-0,08912	6,15E-05	0,53169
	O^{2-}	3,36443	-1,30544	0,20073	0,92102
	F^-	2,07758	0,00197	-0,02182	0,48227
	P^{3-}	1,11159	0,21935	-0,07166	0,52837
	S^{2-}	1,59077	0,37096	-0,16247	0,98882
	Cl^-	3,22765	-1,08177	0,2081	0,19595
	Se^{2-}	1,55959	0,39267	-0,16273	0,9889
	Br^-	3,39607	-1,14292	0,19613	0,69494
	I^-	3,29346	-1,02631	0,15963	0,51077
Pm^{3+}	N^{3-}	1,57413	-0,27169	0,04393	0,26837
	O^{2-}	3,10291	-1,03127	0,14153	0,9292
	F^-	3,33877	-0,93026	0,11462	0,94918
	P^{3-}	2,00641	-0,64069	0,10991	0,51675
	S^{2-}	2,32761	-0,28641	-0,02628	0,95067
	Cl^-	2,35189	-0,10734	-0,05638	0,99023
	Se^{2-}	2,35332	-0,3147	-0,01822	0,92708
	Br^-	2,74524	-0,4359	0,00872	0,98827
	I^-	2,22712	-0,0429	-0,06546	0,97503

Tabela F1. Continuação...

TR^{3+}	X	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	R^2
Sm^{3+}	N^{3-}	1,42131	-0,06014	-0,0122	0,78299
	O^{2-}	3,21927	-1,17067	0,184	0,94972
	F^{-}	3,30081	-0,9079	0,12161	0,95683
	P^{3-}	0,77958	0,49703	-0,12178	0,88817
	S^{2-}	2,14092	-0,11496	-0,05764	0,97017
	Cl^{-}	2,25228	-0,03805	-0,06239	0,99293
	Se^{2-}	2,28649	-0,2609	-0,02512	0,95053
	Br^{-}	2,65363	-0,38475	0,00845	0,98435
	I^{-}	2,16662	-0,02769	-0,05846	0,95403
Eu^{3+}	N^{3-}	1,41327	0,02818	-0,03756	0,86953
	O^{2-}	3,03716	-0,99212	0,15203	0,96734
	F^{-}	3,04557	-0,66112	0,07499	0,86312
	P^{3-}	0,42186	0,8231	-0,18893	0,96006
	S^{2-}	1,93116	0,06241	-0,08688	0,98641
	Cl^{-}	2,63785	-0,35425	0,00574	0,94331
	Se^{2-}	1,95784	-0,00032	-0,06546	0,94272
	Br^{-}	2,67014	-0,36188	0,00121	0,98066
	I^{-}	2,09205	0,03775	-0,06877	0,96942

Tabela F1. Continuação...

TR^{3+}	X	a	b	c	R^2
Gd^{3+}	N^{3-}	2,16043	-0,57252	0,11099	0,62601
	O^{2-}	3,25601	-0,9255	0,11174	0,94689
	F^-	2,43669	0,10288	-0,08036	0,96762
	P^{3-}	1,03596	0,34999	-0,06953	0,29792
	S^{2-}	1,74428	0,27764	-0,11067	0,92025
	Cl^-	1,77129	0,55083	-0,15819	0,95378
	Se^{2-}	1,468	0,48475	-0,14819	0,95412
	Br^-	1,72524	0,5947	-0,1724	0,96733
	I^-	0,855	1,2386	-0,29774	0,97325
Tb^{3+}	N^{3-}	2,21527	-0,59593	0,09678	0,74366
	O^{2-}	3,62203	-1,24811	0,15751	0,90604
	F^-	3,58377	-0,83673	0,05339	0,5167
	P^{3-}	0,90906	0,51863	-0,12852	0,62078
	S^{2-}	1,46755	0,58699	-0,20921	0,95473
	Cl^-	2,45998	-0,00295	-0,08699	0,37189
	Se^{2-}	1,27479	0,72672	-0,23354	0,96151
	Br^-	2,17361	0,30062	-0,16767	0,97883
	I^-	1,58423	0,67659	-0,23118	0,97937

Tabela F1. Continuação...

TR^{3+}	X	a	b	c	R^2
Dy^{3+}	N^{3-}	1,80609	-0,2245	-0,00312	0,92406
	O^{2-}	4,18888	-1,83396	0,27732	0,91167
	F^-	4,22636	-1,49775	0,18626	0,98718
	P^{3-}	0,3303	1,00461	-0,24444	0,92719
	S^{2-}	1,37333	0,64931	-0,23527	0,91634
	Cl^-	2,8653	-0,33167	-0,04618	0,99152
	Se^{2-}	1,12934	0,8113	-0,25512	0,95721
	Br^-	2,76421	-0,28619	-0,04791	0,99368
	I^-	2,25437	-0,00188	-0,08559	0,98261
Ho^{3+}	N^{3-}	2,1644	-0,51843	0,03845	0,88748
	O^{2-}	4,32609	-1,98414	0,30693	0,96415
	F^-	4,08322	-1,39689	0,16762	0,96229
	P^{3-}	0,1507	1,22793	-0,31403	0,87192
	S^{2-}	1,33522	0,68652	-0,25303	0,90794
	Cl^-	2,98866	-0,45491	-0,01978	0,99584
	Se^{2-}	0,96635	0,94916	-0,29759	0,90217
	Br^-	2,82594	-0,36066	-0,03059	0,99265
	I^-	1,91708	0,20078	-0,11449	0,96486

Tabela F1. Continuação...

TR^{3+}	X	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	R^2
Er^{3+}	N^{3-}	1,99712	-0,38942	0,01939	0,85956
	O^{2-}	4,77075	-2,39458	0,39765	0,96913
	F^-	4,4259	-1,72978	0,2415	0,97177
	P^{3-}	0,08353	1,21163	-0,29362	0,91088
	S^{2-}	2,32393	-0,27742	-0,04046	0,91042
	Cl^-	3,37002	-0,81069	0,05978	0,98884
	Se^{2-}	1,98655	-0,00213	-0,09462	0,93473
	Br^-	3,00644	-0,56624	0,01808	0,98313
	I^-	1,84815	0,27659	-0,13503	0,97705
Tm^{3+}	N^{3-}	2,46821	-0,8816	0,12298	0,96071
	O^{2-}	4,71232	-2,27194	0,33778	0,9698
	F^-	4,24736	-1,5335	0,19187	0,9887
	P^{3-}	1,19556	0,22183	-0,104	0,79218
	S^{2-}	2,85222	-0,75184	0,05644	0,95766
	Cl^-	3,32002	-0,78808	0,05752	0,98702
	Se^{2-}	2,52999	-0,52853	0,01867	0,93759
	Br^-	3,33969	-0,88528	0,0903	0,98504
	I^-	2,39158	-0,24496	-0,02082	0,97631

Tabela F1. Continuação...

TR^{3+}	X	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	R^2
Yb^{3+}	N^{3-}	3,04441	-1,3741	0,21771	0,94946
	O^{2-}	4,55819	-2,16158	0,31184	0,99192
	F^{-}	4,41224	-1,67735	0,21614	0,98349
	P^{3-}	1,93541	-0,46755	0,03953	0,85764
	S^{2-}	3,26656	-1,13134	0,13415	0,97804
	Cl^{-}	3,37933	-0,86202	0,06549	0,96575
	Se^{2-}	2,65359	-0,68145	0,05438	0,97063
	Br^{-}	2,86622	-0,5303	0,0151	0,97788
	I^{-}	2,70103	-0,53096	0,0348	0,98311
Lu^{3+}	N^{3-}	1,14889	0,33841	-0,03842	0,84456
	O^{2-}	2,33914	-0,21732	0,02578	0,65732
	F^{-}	2,75204	-0,23603	0,00106	0,70476
	P^{3-}	1,8818	-0,18999	0,04734	0,67637
	S^{2-}	1,89945	0,11922	-0,03454	0,59208
	Cl^{-}	2,57015	-0,20134	0,01707	0,57368
	Se^{2-}	1,96076	0,02638	-0,00876	0,08829
	Br^{-}	2,98919	-0,53965	0,0831	0,71997
	I^{-}	2,5298	-0,22021	0,02708	0,62832

APÊNDICE G – Códigos para os cálculos de ρ e $\Delta\epsilon$

```

1 #!/bin/bash
2 echo "
3     This script do the scan excitations for each pair Ln-A
4     where A is the ligating atom and Ln is the Lanthanide ion
5 "
6 echo "
7     These scans will be made with the ADF program, using GFT with SP66 functional,
8     unrestricted, TZ2P basis set. For each step, the 100 lowest excitations energies
9     will be done using Tamm-Dancoff approximation (TDA).
10 "
11 echo "
12     This script is part of the JOVSpectra program.
13 "
14 #
15 # Author: Albano N. Carneiro Neto
16 # Institution: UFPE
17
18 write_scripts() {
19     if [ ! -d $ion ]; then
20         mkdir $ion
21         cd $ion
22     else
23         cd $ion
24     fi
25     case "$ion" in
26         La)
27             alpha=4
28             beta=4
29         ;;
30         Ce)
31             alpha=5
32             beta=4
33         ;;
34         Pr)
35             alpha=6
36             beta=4
37         ;;
38         Nd)
39             alpha=7
40             beta=4
41         ;;
42         Sm)
43             alpha=9
44             beta=4
45         ;;
46         Eu)
47             alpha=10
48             beta=4
49         ;;
50         Gd)
51             alpha=11
52             beta=4
53         ;;
54         Tb)
55             alpha=11
56             beta=5
57         ;;
58         Dy)
59             alpha=11
60             beta=6
61         ;;
62         Ho)
63             alpha=11
64             beta=7
65         ;;
66         Er)
67             alpha=11
68             beta=8
69         ;;
70         Tm)
71             alpha=11
72             beta=9
73         ;;
74         Yb)
75             alpha=11
76             beta=10
77         ;;
78         Lu)
79             alpha=11
80             beta=11
81         ;;
82     esac
83     if [ ! -d $ion$ligand ]; then
84         mkdir $ion$ligand
85         cd $ion$ligand
86         cp ../ABC.run .
87         mv ABC.run $ion$ligand.run
88         sed "s/ABC/$ion/g" $ion$ligand.run >> ABC.run
89         sed "s/GFT/$ligand/g" ABC.run >> DEF.run
90         sed "s/GFT/$charge/g" DEF.run >> GHI.run
91         sed "s/GFT/$mult/g" GHI.run >> JKL.run
92         sed "s/MNO/$alpha/g" JKL.run >> MNO.run
93         sed "s/PQR/$beta/g" MNO.run >> $ion$ligand.inp
94         rm -rf *.run
95         mv $ion$ligand.inp $ion$ligand.run
96         chmod +x $ion$ligand.run
97         cd ../..
98     else
99         echo "The system $ion$ligand has already been calculated! Check the folder $ion/$ion$ligand/"
100         echo "End of ExcitationsCalculator script..."
101         exit 1
102     fi
103 }
104
105 echo "Choose the 'LnA' pair for excitations calculations..."
106 echo "Type the symbol of the lanthanide ion (Ln):"
107 read ion;
108 echo "Type the symbol of the ligating atom (A):"
109 read ligand;
110 echo "Type the total charge of the diatomic system (Ln-A):"
111 read charge;
112 echo "Type the number of unpair electrons in the system:"
113 echo "For Ln-A ions, you can use the values described in the table below..."
114 echo "
115 "
116 echo "
117 "
118 echo "
119 "
120 echo "
121 "
122 echo "
123 "
124 echo "
125 "
126 echo "
127 "
128 echo "
129 "
130 echo "
131 "
132 echo "
133 "
134 echo "
135 "
136 echo "
137 "
138 echo "
139 "
140 echo "
141 "
142 echo "
143 "
144 echo "
145 "
146 echo "
147 "
148 echo "
149 "
150 echo "
151 "
152 echo "
153 "
154 echo "
155 "
156 echo "
157 "
158 echo "
159 "
160 echo "
161 "
162 echo "
163 "
164 echo "
165 "
166 echo "
167 "
168 echo "
169 "
170 echo "
171 "
172 echo "
173 "
174 echo "
175 "
176 echo "
177 "
178 echo "
179 "
180 echo "
181 "
182 echo "
183 "
184 echo "
185 "
186 echo "
187 "
188 echo "
189 "
190 echo "
191 "
192 echo "
193 "
194 echo "
195 "
196 echo "
197 "
198 echo "
199 "
200 echo "
201 "
202 echo "
203 "
204 echo "
205 "
206 echo "
207 "
208 echo "
209 "
210 echo "
211 "
212 echo "
213 "
214 echo "
215 "
216 echo "
217 "
218 echo "
219 "
220 echo "
221 "
222 echo "
223 "
224 echo "
225 "
226 echo "
227 "
228 echo "
229 "
230 echo "
231 "
232 echo "
233 "
234 echo "
235 "
236 echo "
237 "
238 echo "
239 "
240 echo "
241 "
242 echo "
243 "
244 echo "
245 "
246 echo "
247 "
248 echo "
249 "
250 echo "
251 "
252 echo "
253 "
254 echo "
255 "
256 echo "
257 "
258 echo "
259 "
260 echo "
261 "
262 echo "
263 "
264 echo "
265 "
266 echo "
267 "
268 echo "
269 "
270 echo "
271 "
272 echo "
273 "
274 echo "
275 "
276 echo "
277 "
278 echo "
279 "
280 echo "
281 "
282 echo "
283 "
284 echo "
285 "
286 echo "
287 "
288 echo "
289 "
290 echo "
291 "
292 echo "
293 "
294 echo "
295 "
296 echo "
297 "
298 echo "
299 "
300 echo "
301 "
302 echo "
303 "
304 echo "
305 "
306 echo "
307 "
308 echo "
309 "
310 echo "
311 "
312 echo "
313 "
314 echo "
315 "
316 echo "
317 "
318 echo "
319 "
320 echo "
321 "
322 echo "
323 "
324 echo "
325 "
326 echo "
327 "
328 echo "
329 "
330 echo "
331 "
332 echo "
333 "
334 echo "
335 "
336 echo "
337 "
338 echo "
339 "
340 echo "
341 "
342 echo "
343 "
344 echo "
345 "
346 echo "
347 "
348 echo "
349 "
350 echo "
351 "
352 echo "
353 "
354 echo "
355 "
356 echo "
357 "
358 echo "
359 "
360 echo "
361 "
362 echo "
363 "
364 echo "
365 "
366 echo "
367 "
368 echo "
369 "
370 echo "
371 "
372 echo "
373 "
374 echo "
375 "
376 echo "
377 "
378 echo "
379 "
380 echo "
381 "
382 echo "
383 "
384 echo "
385 "
386 echo "
387 "
388 echo "
389 "
390 echo "
391 "
392 echo "
393 "
394 echo "
395 "
396 echo "
397 "
398 echo "
399 "
400 echo "
401 "
402 echo "
403 "
404 echo "
405 "
406 echo "
407 "
408 echo "
409 "
410 echo "
411 "
412 echo "
413 "
414 echo "
415 "
416 echo "
417 "
418 echo "
419 "
420 echo "
421 "
422 echo "
423 "
424 echo "
425 "
426 echo "
427 "
428 echo "
429 "
430 echo "
431 "
432 echo "
433 "
434 echo "
435 "
436 echo "
437 "
438 echo "
439 "
440 echo "
441 "
442 echo "
443 "
444 echo "
445 "
446 echo "
447 "
448 echo "
449 "
450 echo "
451 "
452 echo "
453 "
454 echo "
455 "
456 echo "
457 "
458 echo "
459 "
460 echo "
461 "
462 echo "
463 "
464 echo "
465 "
466 echo "
467 "
468 echo "
469 "
470 echo "
471 "
472 echo "
473 "
474 echo "
475 "
476 echo "
477 "
478 echo "
479 "
480 echo "
481 "
482 echo "
483 "
484 echo "
485 "
486 echo "
487 "
488 echo "
489 "
490 echo "
491 "
492 echo "
493 "
494 echo "
495 "
496 echo "
497 "
498 echo "
499 "
500 echo "
501 "
502 echo "
503 "
504 echo "
505 "
506 echo "
507 "
508 echo "
509 "
510 echo "
511 "
512 echo "
513 "
514 echo "
515 "
516 echo "
517 "
518 echo "
519 "
520 echo "
521 "
522 echo "
523 "
524 echo "
525 "
526 echo "
527 "
528 echo "
529 "
530 echo "
531 "
532 echo "
533 "
534 echo "
535 "
536 echo "
537 "
538 echo "
539 "
540 echo "
541 "
542 echo "
543 "
544 echo "
545 "
546 echo "
547 "
548 echo "
549 "
550 echo "
551 "
552 echo "
553 "
554 echo "
555 "
556 echo "
557 "
558 echo "
559 "
560 echo "
561 "
562 echo "
563 "
564 echo "
565 "
566 echo "
567 "
568 echo "
569 "
570 echo "
571 "
572 echo "
573 "
574 echo "
575 "
576 echo "
577 "
578 echo "
579 "
580 echo "
581 "
582 echo "
583 "
584 echo "
585 "
586 echo "
587 "
588 echo "
589 "
590 echo "
591 "
592 echo "
593 "
594 echo "
595 "
596 echo "
597 "
598 echo "
599 "
600 echo "
601 "
602 echo "
603 "
604 echo "
605 "
606 echo "
607 "
608 echo "
609 "
610 echo "
611 "
612 echo "
613 "
614 echo "
615 "
616 echo "
617 "
618 echo "
619 "
620 echo "
621 "
622 echo "
623 "
624 echo "
625 "
626 echo "
627 "
628 echo "
629 "
630 echo "
631 "
632 echo "
633 "
634 echo "
635 "
636 echo "
637 "
638 echo "
639 "
640 echo "
641 "
642 echo "
643 "
644 echo "
645 "
646 echo "
647 "
648 echo "
649 "
650 echo "
651 "
652 echo "
653 "
654 echo "
655 "
656 echo "
657 "
658 echo "
659 "
660 echo "
661 "
662 echo "
663 "
664 echo "
665 "
666 echo "
667 "
668 echo "
669 "
670 echo "
671 "
672 echo "
673 "
674 echo "
675 "
676 echo "
677 "
678 echo "
679 "
680 echo "
681 "
682 echo "
683 "
684 echo "
685 "
686 echo "
687 "
688 echo "
689 "
690 echo "
691 "
692 echo "
693 "
694 echo "
695 "
696 echo "
697 "
698 echo "
699 "
700 echo "
701 "
702 echo "
703 "
704 echo "
705 "
706 echo "
707 "
708 echo "
709 "
710 echo "
711 "
712 echo "
713 "
714 echo "
715 "
716 echo "
717 "
718 echo "
719 "
720 echo "
721 "
722 echo "
723 "
724 echo "
725 "
726 echo "
727 "
728 echo "
729 "
730 echo "
731 "
732 echo "
733 "
734 echo "
735 "
736 echo "
737 "
738 echo "
739 "
740 echo "
741 "
742 echo "
743 "
744 echo "
745 "
746 echo "
747 "
748 echo "
749 "
750 echo "
751 "
752 echo "
753 "
754 echo "
755 "
756 echo "
757 "
758 echo "
759 "
760 echo "
761 "
762 echo "
763 "
764 echo "
765 "
766 echo "
767 "
768 echo "
769 "
770 echo "
771 "
772 echo "
773 "
774 echo "
775 "
776 echo "
777 "
778 echo "
779 "
780 echo "
781 "
782 echo "
783 "
784 echo "
785 "
786 echo "
787 "
788 echo "
789 "
790 echo "
791 "
792 echo "
793 "
794 echo "
795 "
796 echo "
797 "
798 echo "
799 "
800 echo "
801 "
802 echo "
803 "
804 echo "
805 "
806 echo "
807 "
808 echo "
809 "
810 echo "
811 "
812 echo "
813 "
814 echo "
815 "
816 echo "
817 "
818 echo "
819 "
820 echo "
821 "
822 echo "
823 "
824 echo "
825 "
826 echo "
827 "
828 echo "
829 "
830 echo "
831 "
832 echo "
833 "
834 echo "
835 "
836 echo "
837 "
838 echo "
839 "
840 echo "
841 "
842 echo "
843 "
844 echo "
845 "
846 echo "
847 "
848 echo "
849 "
850 echo "
851 "
852 echo "
853 "
854 echo "
855 "
856 echo "
857 "
858 echo "
859 "
860 echo "
861 "
862 echo "
863 "
864 echo "
865 "
866 echo "
867 "
868 echo "
869 "
870 echo "
871 "
872 echo "
873 "
874 echo "
875 "
876 echo "
877 "
878 echo "
879 "
880 echo "
881 "
882 echo "
883 "
884 echo "
885 "
886 echo "
887 "
888 echo "
889 "
890 echo "
891 "
892 echo "
893 "
894 echo "
895 "
896 echo "
897 "
898 echo "
899 "
900 echo "
901 "
902 echo "
903 "
904 echo "
905 "
906 echo "
907 "
908 echo "
909 "
910 echo "
911 "
912 echo "
913 "
914 echo "
915 "
916 echo "
917 "
918 echo "
919 "
920 echo "
921 "
922 echo "
923 "
924 echo "
925 "
926 echo "
927 "
928 echo "
929 "
930 echo "
931 "
932 echo "
933 "
934 echo "
935 "
936 echo "
937 "
938 echo "
939 "
940 echo "
941 "
942 echo "
943 "
944 echo "
945 "
946 echo "
947 "
948 echo "
949 "
950 echo "
951 "
952 echo "
953 "
954 echo "
955 "
956 echo "
957 "
958 echo "
959 "
960 echo "
961 "
962 echo "
963 "
964 echo "
965 "
966 echo "
967 "
968 echo "
969 "
970 echo "
971 "
972 echo "
973 "
974 echo "
975 "
976 echo "
977 "
978 echo "
979 "
980 echo "
981 "
982 echo "
983 "
984 echo "
985 "
986 echo "
987 "
988 echo "
989 "
990 echo "
991 "
992 echo "
993 "
994 echo "
995 "
996 echo "
997 "
998 echo "
999 "
1000 echo "

```

Código do ExcitationsCalculator.sh

```

1 #!/bin/bash
2 #
3 # | This script run all folders and files, getting the 100 lowest excitations |
4 # | energies for the diatomic Ln-A system... All tables with excitations are put in |
5 # | LnA-Excitations.out file. |
6 # | Where A is the ligating atom and Ln is the lanthanide ion... |
7 #
8 #
9 # Author: Albano N. Carneiro Neto
10 # Institution: UFPE
11 echo "Type the Ln3+ ion:"
12 read ion;
13 echo "Type the ligating atom:"
14 read ligand;
15 cd $ion/$ion$ligand/
16 for i in `seq 100`; do
17     cd $ion$ligand$i
18     result=`echo 1.48 + $i \* 0.02 | bc`
19     echo -ne "R = $result : \n" >> ../$ion$ligand-Excitations.out
20     grep -A 102 'no.      E/a.u.      E/eV      f      Symmetry' $ion$ligand$i.log >> ../$ion$ligand-Excitations.out
21     cd ..
22 done
23 echo "Process completed! Check the file $ion/$ion$ligand/$ion$ligand-Excitations.out"
24 echo "End of RUN_EXCITATIONS script!"

```

Código do RunExcitations.sh

```

1 #!/bin/bash
2 #
3 # | This script do the overlap integrals calculations for each pair Ln-A |
4 # | Where A is the ligating atom and Ln is the Lanthanide ion... |
5 #
6 #
7 # Authors: Albano N. Carneiro Neto and Renaldo T. Moura Jr
8 # Institution: UFPE
9 write_scripts(){
10     if [ ! -d $ion ]; then
11         mkdir $ion
12         cd $ion
13     else
14         cd $ion
15     fi
16     mkdir $ion$ligand
17     cd $ion$ligand
18     cp ../../ABC.run .
19     mv ABC.run $ion$ligand.run
20     sed "s/ABC/$ion/g" $ion$ligand.run >> ABC.run
21     sed "s/DEF/$ligand/g" ABC.run >> DEF.run
22     sed "s/GHI/$charge/g" DEF.run >> GHI.run
23     sed "s/JKL/$mult/g" GHI.run >> $ion$ligand.inp
24     rm -rf *.run
25     mv $ion$ligand.inp $ion$ligand.run
26     chmod +x $ion$ligand.run
27     cd ../../
28 }
29 echo "Choose the 'LnA' pair for overlap integral calculations..."
30 echo "Type the symbol of the Lanthanide ion (Ln):"
31 read ion;
32 echo "Type the symbol of the ligating atom (A):"
33 read ligand;
34 echo "Type the total charge of the diatomic system (Ln-A):"
35 read charge;
36 echo "Type the multiplicity of the system:"
37 echo "For Ln3+ ions, you can use the values of unpaired electrons described by the table below..."
38 echo " "
39 echo "| Ion | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | "
40 echo "|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----| "
41 echo "| | | | | | | | | | | | | | | | | "
42 echo "| Number of | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 | "
43 echo "| unpaired e- | | | | | | | | | | | | | | | | "
44 echo "| | | | | | | | | | | | | | | | | "
45 read mult;
46 echo "Type the number of steps, each step is an additional of 0.02 angstroms from the R = 1.50 angstroms..."
47 echo "For instance, if you need to calculate the PmO overlaps from 1.50 Angstroms to 2.50 Angstroms, you need to type '50'."
48 read nsteps;
49 write_scripts;
50 cd $ion/$ion$ligand
51 for i in $(seq 1 $nsteps); do {
52     dir=$ion$ligand$i
53     mkdir $dir
54     cd $dir
55     result=`echo 1.50 + $i \* 0.02 | bc`
56     sed "s/1.50/$result/" ../$ion$ligand.run > $dir.run
57     chmod +x $dir.run
58     createjobadf $dir.run
59     qsub $ion$ligand$i.job
60     cd ..
61 }
62 done

```

Código do OverlapCalculator.sh

```

1  #!/bin/bash
2  # -----
3  # | This script do the overlap integrals calculations for each pair Ln-A |
4  # | Where A is the ligating atom and Ln is the Lanthanide ion... |
5  # | The BOPF_oc program must be compiled on the computer. |
6  # -----
7  #
8  # Authors: Albano N. Carneiro Neto And Renaldo T. Moura Jr
9  # Institution: UFPE
10 module load octa
11 module load bopp-2016
12 echo "Type the Ln3+ ion:"
13 read ion;
14 echo "Type the ligating atom:"
15 read ligand;
16 echo "Type the numbers of f blocks, for example: '52 81'"
17 read DEF;
18 echo "In the case of another f blocks, put the numbers of these blocks! If is not the case, just press ENTER to continue"
19 read MNO;
20 echo "Put the numbers of s blocks (ligand), for example '110 112' "
21 read GHI;
22 echo "Put the numbers of p blocks (ligand), for example '113 121' "
23 read JKL;
24 cd $ion/$ion$ligand/
25 if [ -e $ion$ligand-Overlaps.out ]; then
26     echo "**** The system $ion$ligand has already been calculated! Check out the file $ion/$ion$ligand/$ion$ligand-Overlaps.out ****"
27     echo "**** End of RUN_OVERLAPS script! ****"
28     exit 1
29 else
30     echo "Writing the file $ion/$ion$ligand/$ion$ligand-Overlaps.out ..."
31     fi
32 for i in `seq 100`; do
33     cd $ion$ligand$i
34     cp ../../OVER.inp $ion$ligand$i.inp
35     sed -i "s/ABC.log/$ion$ligand$i.log/g" $ion$ligand$i.inp
36     sed -i "s/DEF/$DEF/g" $ion$ligand$i.inp
37     sed -i "s/GHI/$GHI/g" $ion$ligand$i.inp
38     sed -i "s/JKL/$JKL/g" $ion$ligand$i.inp
39     if [ "$MNO" == "" ]; then
40         sed -i "s/MNO/\n/g" $ion$ligand$i.inp
41     else
42         sed -i "s/Atom_Blocks_A 1/Atom_Blocks_A 2/g" $ion$ligand$i.inp
43         sed -i "s/MNO/F $MNO/g" $ion$ligand$i.inp
44     fi
45     BOPF_oc $ion$ligand$i.inp $ion$ligand$i.overlap
46     grep 'R = ' $ion$ligand$i.overlap >> ../$ion$ligand-Overlaps.out
47     cd ..
48 done
49 echo "...Done! End of RUN_OVERLAPS script!"

```

Código do RunOverlaps.sh

APÊNDICE H – Arquivo de entrada para o JOYSpectra

Exemplos de *inputs* usados no programa *JOYSpectra*:

1 – Variação simétrica em θ (THETAVAR)

```

1  #CONTROL
2      MOL 9 8
3      PRINTS 1
4          addit
5  #END_CONTROL
6  #Omega
7
8      thetavar 45 4
9      3 1.0
10     4 1.0
11     7 1.0
12     9 1.0
13
14     GFactor READ 8
15     2 0.5
16     3 0.5
17     4 0.5
18     5 0.5
19     6 0.5
20     7 0.5
21     8 0.5
22     9 0.5
23
24     AlphaEFF READ 8
25     2 1.0
26     3 1.0
27     4 1.0
28     5 1.0
29     6 1.0
30     7 1.0
31     8 1.0
32     9 1.0
33
34  #end_Omega
35  #geometry
36  0.00000000  0.00000000  0.00000000 Eu
37  1.50000000  1.50000000 -1.50000000 O
38  1.50000000  1.50000000  1.50000000 O
39  1.50000000 -1.50000000  1.50000000 O
40  1.50000000 -1.50000000 -1.50000000 O
41 -1.50000000  1.50000000 -1.50000000 O
42 -1.50000000  1.50000000  1.50000000 O
43 -1.50000000 -1.50000000 -1.50000000 O
44 -1.50000000 -1.50000000  1.50000000 O
45  1 2
46  1 3
47  1 4
48  1 5
49  1 6
50  1 7
51  1 8
52  1 9
53  #end geometry

```

2 – Variação antissimétrica em θ (THETAVAR)

```

1  #CONTROL|
2    MOL  9  8
3    PRINTS 1
4      addit
5  #END_CONTROL
6  #Omega
7
8    thetavar 45 4
9    3 -1.0
10   4 1.0
11   7 -1.0
12   9 1.0
13
14   GFactor READ 8
15   2 0.5
16   3 0.5
17   4 0.5
18   5 0.5
19   6 0.5
20   7 0.5
21   8 0.5
22   9 0.5
23
24   AlphaEFF READ 8
25   2 1.0
26   3 1.0
27   4 1.0
28   5 1.0
29   6 1.0
30   7 1.0
31   8 1.0
32   9 1.0
33
34  #end_Omega
35  #geometry
36  0.00000000  0.00000000  0.00000000 Eu
37  1.50000000  1.50000000 -1.50000000 O
38  1.50000000  1.50000000  1.50000000 O
39  1.50000000 -1.50000000  1.50000000 O
40  1.50000000 -1.50000000 -1.50000000 O
41 -1.50000000  1.50000000 -1.50000000 O
42 -1.50000000  1.50000000  1.50000000 O
43 -1.50000000 -1.50000000 -1.50000000 O
44 -1.50000000 -1.50000000  1.50000000 O
45   1 2
46   1 3
47   1 4
48   1 5
49   1 6
50   1 7
51   1 8
52   1 9
53  #end_geometry

```

3 – Variação em ϕ (PHIVAR)

```

1  #CONTROL
2  MOL 10 9
3  PRINTS 1
4  addit
5  #END_CONTROL
6  #Omega
7  phivar 45 4
8  3 1.0
9  4 1.0
10 7 1.0
11 9 1.0
12 GFactor READ 9
13 2 0.5
14 3 0.5
15 4 0.5
16 5 0.5
17 6 0.5
18 7 0.5
19 8 0.5
20 9 0.5
21 10 0.5
22 AlphaEFF READ 9
23 2 1.0
24 3 1.0
25 4 1.0
26 5 1.0
27 6 1.0
28 7 1.0
29 8 1.0
30 9 1.0
31 10 1.0
32 #end_Omega
33 #geometry
34 0.000000000 0.000000000 0.000000000 Eu
35 1.299038106 1.299038106 -1.837117307 O
36 1.299038106 1.299038106 1.837117307 O
37 1.299038106 -1.299038106 1.837117307 O
38 1.299038106 -1.299038106 -1.837117307 O
39 -1.299038106 1.299038106 -1.837117307 O
40 -1.299038106 1.299038106 1.837117307 O
41 -1.299038106 -1.299038106 -1.837117307 O
42 -1.299038106 -1.299038106 1.837117307 O
43 0.000000000 0.000000000 2.598080000 O
44 1 2
45 1 3
46 1 4
47 1 5
48 1 6
49 1 7
50 1 8
51 1 9
52 1 10
53 #end geometry

```

4 – Variação em R (RVAR)

```

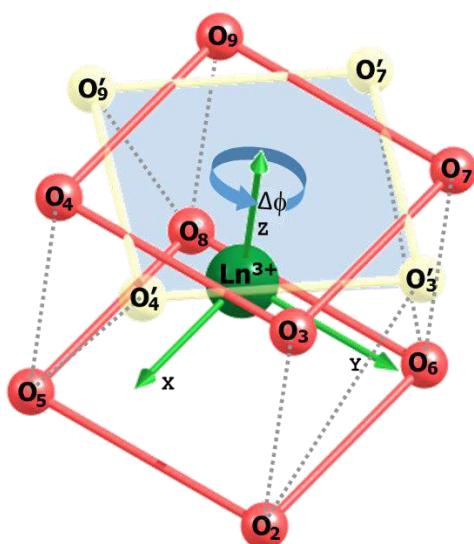
1  #CONTROL
2  MOL 10 9
3  PRINTS 1
4  addit
5  #END_CONTROL
6  #Omega
7  rvar 30 1
8  10 0.05
9
10 GFactor READ 9
11 2 0.5
12 3 0.5
13 4 0.5
14 5 0.5
15 6 0.5
16 7 0.5
17 8 0.5
18 9 0.5
19 10 0.5
20
21 AlphaEFF READ 9
22 2 1.0
23 3 1.0
24 4 1.0
25 5 1.0
26 6 1.0
27 7 1.0
28 8 1.0
29 9 1.0
30 10 1.0
31
32 #end_Omega
33 #geometry
34 0.0000 0.0000 0.0000 Eu
35 1.5000 1.5000 -1.5000 O
36 1.5000 1.5000 1.5000 O
37 1.5000 -1.5000 1.5000 O
38 1.5000 -1.5000 -1.5000 O
39 -1.5000 1.5000 -1.5000 O
40 -1.5000 1.5000 1.5000 O
41 -1.5000 -1.5000 -1.5000 O
42 -1.5000 -1.5000 1.5000 O
43 0.0000 0.0000 2.5981 O
44 1 2
45 1 3
46 1 4
47 1 5
48 1 6
49 1 7
50 1 8
51 1 9
52 1 10
53 #end geometry

```

APÊNDICE I – Demonstração analítica das variações dos Ω_λ

Soma entre os pares dos harmônicos esféricos (ANEXO A) para uma distorção em ϕ partindo de um cubo perfeito (simetria O_h).

Dados:



$$R_j = 2,5981 \text{ \AA para todos os } O_j$$

Plano inferior ($z < 0$):

$$\theta_l = \theta_2 = \theta_5 = \theta_6 = \theta_8 = \frac{3\pi}{4}$$

$$\phi_2 = 0; \phi_5 = \frac{\pi}{2}; \phi_6 = \pi; \phi_8 = \frac{3\pi}{2}$$

Plano superior ($z > 0$):

$$\theta_k = \theta_3 = \theta_4 = \theta_7 = \theta_9 = \frac{\pi}{4}$$

$$\phi_{3'} = 0 + \Delta; \phi_{4'} = \frac{\pi}{2} + \Delta;$$

$$\phi_{7'} = \pi + \Delta; \phi_{9'} = \frac{3\pi}{2} + \Delta$$

Harmônicos esféricos com $t = 1$ e $p = \pm 1$:

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

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

$$\begin{aligned} Y_{-1}^1 + Y_1^1 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin[\theta] [e^{-i\phi} + e^{i\phi}] = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin[\theta] [\cos\phi - i\sin\phi + \cos\phi + i\sin\phi] \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin[\theta] \cos[\phi] \end{aligned}$$

Fazendo a soma em j :

$$\begin{aligned}
 \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sum_j \text{sen}[\theta_j] \cos[\phi_j] &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \left[\sum_k^{\text{sup}} \text{sen}[\theta_k] \cos[\phi_k] + \sum_l^{\text{inf}} \text{sen}[\theta_l] \underbrace{\cos[\phi_l]}_{=1+0-1+0} \right] \\
 &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sum_k^{\text{sup}} \text{sen}[\theta_k] \cos[\phi_k] = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \text{sen}\left[\frac{\pi}{4}\right] \left[\sum_k^{\text{sup}} \cos[\phi_k] \right] \\
 &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{\sqrt{2}}{2} \left[\cos(0 + \Delta) + \cos\left(\frac{\pi}{2} + \Delta\right) + \cos(\pi + \Delta) + \cos\left(\frac{3\pi}{2} + \Delta\right) \right] \\
 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left[\cos(\Delta) + \underbrace{\cos\left(\frac{\pi}{2}\right)}_{=0} \cos(\Delta) - \underbrace{\text{sen}\left(\frac{\pi}{2}\right)}_{=1} \text{sen}(\Delta) + \underbrace{\cos(\pi)}_{=-1} \cos(\Delta) \right. \\
 &\quad \left. - \underbrace{\text{sen}(\pi)}_{=0} \text{sen}(\Delta) + \underbrace{\cos\left(\frac{3\pi}{2}\right)}_{=0} \cos(\Delta) - \underbrace{\text{sen}\left(\frac{3\pi}{2}\right)}_{=-1} \text{sen}(\Delta) \right] \\
 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \underbrace{[\cos(\Delta) - \text{sen}(\Delta) - \cos(\Delta) + \text{sen}(\Delta)]}_{=0} = 0
 \end{aligned}$$

Harmônico esférico com $t = 1$ e $p = 0$:

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

Fazendo a soma em j :

$$\sum_j \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos[\theta_j] = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sum_j \cos[\theta_j] = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \left[\sum_k^{\text{sup}} \cos[\theta_k] + \sum_l^{\text{inf}} \cos[\theta_l] \right]$$

Com a relação $\theta_l = \pi - \theta_k$, temos que $\cos[\theta_k] = -\cos[\theta_l]$.

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \left[\sum_k^{\text{sup}} \cos[\theta_k] + \sum_l^{\text{inf}} \cos[\theta_l] \right] = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \left[\sum_k^{\text{sup}} \cos[\theta_k] - \sum_k^{\text{sup}} \cos[\theta_k] \right] = 0$$

Harmônicos esféricos com $t = 3$ e $p = \pm 3$:

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

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

$$\begin{aligned} \sum_j \left(Y_{-3}^3(\theta, \phi) + Y_3^3(\theta, \phi) \right) \\ = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \left[\sum_k^{sup} \sin^3[\theta_k] [e^{-3i(\phi_k + \Delta)} - e^{3i(\phi_k + \Delta)}] + \sum_l^{inf} \sin^3[\theta_l] [e^{-3i(\phi_l)} - e^{3i(\phi_l)}] \right] \end{aligned}$$

Usando a relação $\sin[\theta_k] = \sin[\theta_l]$, temos que

$$\begin{aligned} \sum_j \left(Y_{-3}^3(\theta, \phi) + Y_3^3(\theta, \phi) \right) \\ = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3[\theta_k] \left[\sum_k^{sup} [e^{-3i(\phi_k + \Delta)} - e^{3i(\phi_k + \Delta)}] + \sum_l^{inf} [e^{-3i(\phi_l)} - e^{3i(\phi_l)}] \right] \\ = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3[\theta_k] \left[\underbrace{\cos(3(\phi_k + \Delta)) - \text{isen}(3(\phi_k + \Delta)) - \cos(3(\phi_k + \Delta)) + \text{isen}(3(\phi_k + \Delta))}_{=0} \right. \\ \left. + \underbrace{\cos(3\phi_l) - \text{isen}(3\phi_l) - \cos(3\phi_l) + \text{isen}(3\phi_l)}_{=0} \right] = 0 \end{aligned}$$

Harmônicos esféricos com $t = 3$ e $p = \pm 2$:

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

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

$$\begin{aligned}
\sum_j \left(Y_{-2}^3(\theta, \phi) + Y_2^3(\theta, \phi) \right) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sum_j \cos[\theta_j] \sin^2[\theta_j] (e^{-2i\phi_j} + e^{2i\phi_j}) \\
&= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \left[\sum_k^{sup} \cos[\theta_k] \sin^2[\theta_k] (e^{-2i(\phi_k+\Delta)} + e^{2i(\phi_k+\Delta)}) \right. \\
&\quad \left. + \sum_l^{inf} \cos[\theta_l] \sin^2[\theta_l] (e^{-2i\phi_l} + e^{2i\phi_l}) \right]
\end{aligned}$$

Usando a relação de Euler: $e^{\pm Aix} = \cos(Ax) \pm i \sin(Ax)$,

$$\begin{aligned}
\sum_j \left(Y_{-2}^3(\theta, \phi) + Y_2^3(\theta, \phi) \right) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \left[\sum_k^{sup} \cos[\theta_k] \sin^2[\theta_k] \left(\frac{e^{-2i(\phi_k+\Delta)} + e^{2i(\phi_k+\Delta)}}{2\cos(2(\phi_k+\Delta))} \right) \right. \\
&\quad \left. + \sum_l^{inf} \cos[\theta_l] \sin^2[\theta_l] \left(\frac{e^{-2i\phi_l} + e^{2i\phi_l}}{2\cos(2\phi_l)} \right) \right] \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \left[\sum_k^{sup} \cos[\theta_k] \sin^2[\theta_k] \cos(2(\phi_k + \Delta)) + \sum_l^{inf} \cos[\theta_l] \sin^2[\theta_l] \cos(2\phi_l) \right]
\end{aligned}$$

Com $\cos[\theta] = \cos[\theta_k] = -\cos[\theta_l]$ e $\sin[\theta] = \sin[\theta_k] = \sin[\theta_l]$,

$$\begin{aligned}
\sum_j \left(Y_{-2}^3(\theta, \phi) + Y_2^3(\theta, \phi) \right) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cos[\theta] \sin^2[\theta] \left[\sum_k^{sup} \cos(2(\phi_k + \Delta)) - \sum_l^{inf} \cos(2\phi_l) \right] \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cos[\theta] \sin^2[\theta] \left[\sum_k^{sup} \cos(2\phi_k + 2\Delta) - \sum_l^{inf} \cos(2\phi_l) \right] \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cos[\theta] \sin^2[\theta] \left[\sum_k^{sup} \cos(2\phi_k) \cos(2\Delta) - \sin(2\phi_k) \sin(2\Delta) \right. \\
&\quad \left. - \sum_l^{inf} \cos(2\phi_l) \right]
\end{aligned}$$

Substituindo os ângulos $\phi_2 = \phi_3 = 0$; $\phi_4 = \phi_5 = \frac{\pi}{2}$; $\phi_6 = \phi_7 = \pi$; $\phi_8 = \phi_9 = \frac{3\pi}{2}$, temos que

$$\begin{aligned}
& \sum_j \left(Y_{-2}^3(\theta, \phi) + Y_2^3(\theta, \phi) \right) \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cos[\theta] \sin^2[\theta] \left[\left(\underbrace{\cos(0)}_{=1} \cos(2\Delta) - \underbrace{\sin(0)\sin(2\Delta)}_{=0} + \underbrace{\cos\left(2\frac{\pi}{2}\right)}_{=-1} \cos(2\Delta) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \underbrace{\sin\left(2\frac{\pi}{2}\right)\sin(2\Delta)}_{=0} + \underbrace{\cos(2\pi)}_{=1} \cos(2\Delta) - \underbrace{\sin(2\pi)\sin(2\Delta)}_{=0} + \underbrace{\cos\left(2\frac{3\pi}{2}\right)}_{=-1} \cos(2\Delta) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \underbrace{\sin\left(2\frac{3\pi}{2}\right)\sin(2\Delta)}_{=0} \right) - \left(\underbrace{\cos(0)}_{=1} + \underbrace{\cos\left(2\frac{\pi}{2}\right)}_{=-1} + \underbrace{\cos(2\pi)}_{=1} + \underbrace{\cos\left(2\frac{3\pi}{2}\right)}_{=-1} \right) \right] \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cos[\theta] \sin^2[\theta] \left[\underbrace{(\cos(2\Delta) - \cos(2\Delta) + \cos(2\Delta) - \cos(2\Delta))}_{=0} \right. \\
&\quad \left. - \underbrace{(1 - 1 + 1 - 1)}_{=0} \right] = 0
\end{aligned}$$

Harmônicos esféricos com $t = 3$ e $p = \pm 1$:

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

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

$$\begin{aligned}
\sum_j \left(Y_{-1}^3(\theta, \phi) + Y_1^3(\theta, \phi) \right) &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \left[\sum_j (-1 + 5\cos^2[\theta]) \sin[\theta] (e^{-i\phi} - e^{i\phi}) \right] \\
&= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \left[\sum_k^{sup} (-1 + 5\cos^2[\theta_k]) \sin[\theta_k] (e^{-i(\phi_k+\Delta)} - e^{i(\phi_k+\Delta)}) \right. \\
&\quad \left. + \sum_l^{inf} (-1 + 5\cos^2[\theta_l]) \sin[\theta_l] (e^{-i\phi_l} - e^{i\phi_l}) \right]
\end{aligned}$$

Para o sistema cúbico, tem-se as relações $\cos^2[\theta] = \cos^2[\theta_k] = \cos^2[\theta_l]$ e $\sin[\theta] = \sin[\theta_k] = \sin[\theta_l]$,

$$\begin{aligned}
& \sum_j \left(Y_{-1}^3(\theta, \phi) + Y_1^3(\theta, \phi) \right) \\
&= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} (-1 + 5\cos^2[\theta]) \operatorname{sen}[\theta] \left[\sum_k^{\sup} (e^{-i(\phi_k + \Delta)} - e^{i(\phi_k + \Delta)}) + \sum_l^{\inf} (e^{-i\phi_l} - e^{i\phi_l}) \right] \\
&= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} (-1 \\
&\quad + 5\cos^2[\theta]) \operatorname{sen}[\theta] \left[\sum_k^{\sup} (\cos[\phi_k + \Delta] - i\operatorname{sen}[\phi_k + \Delta] - \cos[\phi_k + \Delta] \right. \\
&\quad \left. - i\operatorname{sen}[\phi_k + \Delta]) + \sum_l^{\inf} (\cos[\phi_l] - i\operatorname{sen}[\phi_l] - \cos[\phi_l] - i\operatorname{sen}[\phi_l]) \right] \\
&= \frac{-2i}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} (-1 + 5\cos^2[\theta]) \operatorname{sen}[\theta] \left[\sum_k^{\sup} \operatorname{sen}[\phi_k + \Delta] + \sum_l^{\inf} \operatorname{sen}[\phi_l] \right] \\
&= \frac{-2i}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} (-1 + 5\cos^2[\theta]) \operatorname{sen}[\theta] \left[\sum_k^{\sup} \operatorname{sen}[\phi_k] \cos[\Delta] + \operatorname{sen}[\Delta] \cos[\phi_k] \right. \\
&\quad \left. + \sum_l^{\inf} \operatorname{sen}[\phi_l] \right]
\end{aligned}$$

Substituindo os ângulos $\phi_2 = \phi_3 = 0$; $\phi_4 = \phi_5 = \frac{\pi}{2}$; $\phi_6 = \phi_7 = \pi$; $\phi_8 = \phi_9 = \frac{3\pi}{2}$, temos

$$\begin{aligned}
& \sum_j \left(Y_{-1}^3(\theta, \phi) + Y_1^3(\theta, \phi) \right) \\
&= \frac{-2i}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} (-1 \\
&\quad + 5\cos^2[\theta]) \operatorname{sen}[\theta] \left[\left(\underbrace{\operatorname{sen}[0]}_{=0} \cos[\Delta] + \operatorname{sen}[\Delta] \underbrace{\cos[0]}_{=1} + \underbrace{\operatorname{sen}\left[\frac{\pi}{2}\right]}_{=1} \cos[\Delta] \right. \right. \\
&\quad + \underbrace{\operatorname{sen}[\Delta] \cos\left[\frac{\pi}{2}\right]}_{=0} + \underbrace{\operatorname{sen}[\pi]}_{=0} \cos[\Delta] + \operatorname{sen}[\Delta] \underbrace{\cos[\pi]}_{=-1} + \underbrace{\operatorname{sen}\left[\frac{3\pi}{2}\right]}_{=-1} \cos[\Delta] \\
&\quad \left. + \operatorname{sen}[\Delta] \cos\left[\frac{3\pi}{2}\right] \right) + \left(\underbrace{\operatorname{sen}[0]}_{=0} + \underbrace{\operatorname{sen}\left[\frac{\pi}{2}\right]}_{=1} + \underbrace{\operatorname{sen}[\pi]}_{=0} + \underbrace{\operatorname{sen}\left[\frac{3\pi}{2}\right]}_{=-1} \right) \right] \\
&= \frac{-2i}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} (-1 + 5\cos^2[\theta]) \operatorname{sen}[\theta] \left[\underbrace{(\operatorname{sen}[\Delta] + \cos[\Delta] - \operatorname{sen}[\Delta] - \cos[\Delta])}_{=0} \right. \\
&\quad \left. + \underbrace{(0 + 1 + 0 - 1)}_{=0} \right] = 0
\end{aligned}$$

Harmônico esférico com $t = 3$ e $p = 0$:

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

$$\sum_j Y_0^3(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \left[\sum_k^{sup} (-3\cos[\theta_k] + 5\cos^3[\theta_k]) + \sum_l^{inf} (-3\cos[\theta_l] + 5\cos^3[\theta_l]) \right]$$

Para um sistema cúbico a relação dos cossenos do ângulo θ entre os planos superior e inferior é dado por $\cos[\theta_k] = -\cos[\pi - \theta_k] = -\cos[\theta_l]$. Portanto,

$$\begin{aligned} \sum_j Y_0^3(\theta, \phi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \left[\sum_k^{sup} (-3\cos[\theta_k] + 5\cos^3[\theta_k]) - \sum_k^{inf} (-3\cos[\theta_k] + 5\cos^3[\theta_k]) \right] \\ &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \left[\underbrace{\sum_k (-3\cos[\theta_k] + 5\cos^3[\theta_k]) - (-3\cos[\theta_k] + 5\cos^3[\theta_k])}_{=0} \right] = 0 \end{aligned}$$

Até aqui foram mostrados que todos os harmônicos esféricos, que compõem o parâmetro Ω_2 , zeram independentemente da distorção Δ . Por questão de simplificação não serão mostrados aqui que os $Y_{\pm 5}^5$ também zeram. Porém, será mostrado a seguir que a soma $Y_{-4}^5 + Y_4^5$ é a primeira não-nula, estas somas fazem parte da composição dos Ω_4 e Ω_6 .

Harmônicos esféricos com $t = 5$ e $p = \pm 4$:

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

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

$$\begin{aligned}
\sum_j (Y_{-4}^5(\theta, \phi) + Y_4^5(\theta, \phi)) &= \frac{3}{16} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \sum_j \cos[\theta_j] \sin^4[\theta_j] (e^{-4i\phi_j} + e^{4i\phi_j}) \\
&= \frac{3}{16} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \sum_j \cos[\theta_j] \sin^4[\theta_j] (\cos[4\phi_j] - i\sin[4\phi_j] + \cos[4\phi_j] + i\sin[4\phi_j]) \\
&= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \sum_j \cos[\theta_j] \sin^4[\theta_j] \cos[4\phi_j]
\end{aligned}$$

Separando em duas somas em k (plano superior) e l (plano inferior),

$$\begin{aligned}
\sum_j (Y_{-4}^5(\theta, \phi) + Y_4^5(\theta, \phi)) &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \left(\sum_k^{\sup} \cos[\theta_k] \sin^4[\theta_k] \cos[4\phi_k + 4\Delta] + \sum_l^{\inf} \cos[\theta_l] \sin^4[\theta_l] \cos[4\phi_l] \right)
\end{aligned}$$

Usando a relação $\sin[\theta_k] = \sin[\pi - \theta_k] = \sin[\theta_l] = \sin\left[\frac{\pi}{4}\right] = \frac{\sqrt{2}}{2}$,

$$\begin{aligned}
\sum_j (Y_{-4}^5(\theta, \phi) + Y_4^5(\theta, \phi)) &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^4 \left(\sum_k^{\sup} \cos[\theta_k] \cos[4\phi_k + 4\Delta] + \sum_l^{\inf} \cos[\theta_l] \cos[4\phi_l] \right) \\
&= \frac{3}{32} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \left(\sum_k^{\sup} \cos[\theta_k] \cos[4\phi_k + 4\Delta] + \sum_l^{\inf} \cos[\theta_l] \cos[4\phi_l] \right)
\end{aligned}$$

Aplicando a relação $\cos[\theta] = \cos[\theta_k] = -\cos[\pi - \theta_k] = -\cos[\theta_l]$,

$$\begin{aligned}
\sum_j (Y_{-4}^5(\theta, \phi) + Y_4^5(\theta, \phi)) &= \frac{3}{32} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \left(\sum_k^{\sup} \cos[\theta] \cos[4\phi_k + 4\Delta] - \sum_l^{\inf} \cos[\theta] \cos[4\phi_l] \right) \\
&= \frac{3}{32} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \cos[\theta] \left(\sum_k^{\sup} \cos[4\phi_k + 4\Delta] - \sum_l^{\inf} \cos[4\phi_l] \right) \\
&= \frac{3}{32} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \cos[\theta] \left(\sum_k^{\sup} \cos[4\phi_k] \cos[4\Delta] - \sin[4\phi_k] \sin[4\Delta] - \sum_l^{\inf} \cos[4\phi_l] \right)
\end{aligned}$$

Substituindo os ângulos $\phi_2 = \phi_3 = 0$; $\phi_4 = \phi_5 = \frac{\pi}{2}$; $\phi_6 = \phi_7 = \pi$; $\phi_8 = \phi_9 = \frac{3\pi}{2}$, tem-se

$$\begin{aligned}
& \sum_j \left(Y_{-4}^5(\theta, \phi) + Y_4^5(\theta, \phi) \right) \\
&= \frac{3}{32} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \cos[\theta] \left(\sum_k^{sup} \cos[4\phi_k] \cos[4\Delta] - \underbrace{\sin[4\phi_k]}_{=0} \sin[4\Delta] - \sum_l^{inf} \cos[4\phi_l] \right) \\
&= \frac{3}{32} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \cos[\theta] \left(\left[\underbrace{\cos[0]}_{=1} \cos[4\Delta] - \underbrace{\sin[0]}_{=0} \sin[4\Delta] + \underbrace{\cos\left[4\frac{\pi}{2}\right]}_{=1} \cos[4\Delta] \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \underbrace{\sin\left[4\frac{\pi}{2}\right]}_{=0} \sin[4\Delta] + \underbrace{\cos[4\pi]}_{=1} \cos[4\Delta] - \underbrace{\sin[4\pi]}_{=0} \sin[4\Delta] + \underbrace{\cos\left[4\frac{3\pi}{2}\right]}_{=1} \cos[4\Delta] \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \underbrace{\sin\left[4\frac{3\pi}{2}\right]}_{=0} \sin[4\Delta] \right] - \left[\underbrace{\cos[0]}_{=1} + \underbrace{\cos\left[4\frac{\pi}{2}\right]}_{=1} + \underbrace{\cos[4\pi]}_{=1} + \underbrace{\cos\left[4\frac{3\pi}{2}\right]}_{=1} \right] \right) \\
&= \frac{3}{32} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \cos[\theta] ([\cos[4\Delta] + \cos[4\Delta] + \cos[4\Delta] + \cos[4\Delta]] - [1 + 1 + 1 + 1]) \\
&\sum_j \left(Y_{-4}^5(\theta, \phi) + Y_4^5(\theta, \phi) \right) = \frac{3}{32} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \cos[\theta] (4\cos[4\Delta] - 4) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} \cos[\theta] (\cos[4\Delta] - 1) \\
&\neq 0 \text{ para todo } (\cos[4\Delta] - 1) \neq 0
\end{aligned}$$

Pode-se obter a periodicidade dos Ω_4 e Ω_6 com a seguinte condição:

$$\cos[4\Delta] - 1 = 0$$

$$\cos[4\Delta] = 1 \rightarrow \Delta = \frac{n\pi}{2} \text{ em que } n = 0, 1, 2, \dots$$

Esta periodicidade de $\pi/2$ é justamente o que se observa nos resultados das variações em ϕ dos planos superiores de um cubo.

ANEXO A – HARMÔNICOS ESFÉRICOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ANEXO B – ARTIGOS PUBLICADOS

J | A | C | S
ARTICLES

Published on Web 05/26/2009

Molecule-Like Eu^{3+} -Dimers Embedded in an Extended System
Exhibit Unique Photoluminescence PropertiesDuarte Ananias,[†] Mariya Kostova,[†] Filipe A. A. Paz,[†] Albano N. C. Neto,[‡]
Renaldo T. De Moura, Jr.,[‡] Oscar L. Malta,[‡] Luis D. Carlos,^{*,†} and João Rocha^{*,†}Departments of Chemistry and Physics, CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro,
Portugal, and Departamento de Química Fundamental, CCEN-UFPE, Recife-PE, 50670-901,
Brazil

Received March 9, 2009; E-mail: lcarlos@ua.pt; rocha@ua.pt

Abstract: Much is known about the photoluminescence of lanthanide-containing systems, particularly amorphous silicates or organic–inorganic hybrids and crystalline metal–organic frameworks. Comparatively, stoichiometric microporous Ln-silicates are poorly studied. Here, we report the exceptional photoluminescence of microporous AV-24, $\text{K}_7[\text{Ln}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{32}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$), the first silicate possessing $\text{Ln}^{3+}\text{—O—Ln}^{3+}$ dimers (inter-Ln distance ca. 3.9 Å), i.e., two edge-sharing $\{\text{LnO}_6\}$ octahedra embedded in a crystalline matrix. It is totally unprecedented that in AV-24 $\text{Eu}^{3+}\text{—O—Eu}^{3+}$ dimers behave like discrete entities, i.e., molecules: they (i) have a unique emission signature, with pseudopoint group symmetry (C_2), different from the symmetry (C_1) of each individual constituent Eu^{3+} ion, and (ii) exhibit the unusually long $^5\text{D}_0$ lifetime of 10.29 ms (12 K). In accord with the experimental evidence, a molecular orbital model shows that the $\text{Eu}^{3+}\text{—O—Eu}^{3+}$ dimers are energetically more stable than the individual metal ions.

1. Introduction

Trivalent lanthanide ions (Ln^{3+}) hold a special place in photonics because of their exceptional luminescence features, especially with respect to their application in phosphors,¹ generation, and amplification of light in lasers (e.g., Nd^{3+} in yttrium aluminum garnet, YAG)² and optical amplifiers (e.g., Er^{3+} -doped fiber amplifiers).³

Due to the parity and spin-forbidden character of the $4f\text{—}4f$ transitions, direct Ln^{3+} photoexcitation is not very efficient (typically with absorption cross sections smaller than $4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), thus limiting the light output. This may be overcome, with the resultant increase (often huge) of the Ln^{3+} luminescence intensity, thermal and photochemical stability, and mechanical and processability properties, through the smart design of Ln-containing multifunctional materials, such as organic–inorganic hybrids,⁴ metal–organic frameworks,⁵ and microporous (stoichiometric) silicates.⁶ The latter materials are reminiscent of zeolites, combining microporosity and photoluminescence, while preserving excellent thermal stabil-

ity. Certain microporous lanthanide silicates display very unusual photoluminescence properties. A case in point is that of chiral $\text{Na}_3[(\text{Y},\text{Ln})\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ for which it has been shown that Eu^{3+} photoluminescence spectroscopy, with excitation by unpolarized light in the absence of an external magnetic field, is able to identify enantiomeric domains.^{6d} Here we wish to report on the exceptional photoluminescence properties of another microporous lanthanide silicate, known as AV-24. Essentially, these properties stem from this being the first example of an extended solid in which $\text{Ln}^{3+}\text{—O—Ln}^{3+}$ dimers are embedded in the framework and behave like a molecule.

The importance of metal dimers on the optical properties of materials has been recognized. For example, some reports are available on heterobimetallic assemblies as a new class of visible-light absorbing chromophores, such as the anchored Zr(IV)—O—Cu(I) assembly on mesoporous silica MCM-41 (ref 7 and references therein). As far as Ln-containing materials are concerned, dimers have been found in many inorganic–organic hybrids. We have used the Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.30 November 2008 with one update) to perform a systematic search of such compounds. As expected, and largely due to the fast-growing research field of metal–organic frameworks, the vast majority of dimers arise from carboxylate *syn,syn*-bridges, with over 150 structures having Eu^{3+} . Remarkably, none has Ln centers in a typical octahedral geometry. For single-oxygen bridges, as those in the silicate materials reported in this paper, 119 compounds were found of which only two have Eu^{3+} in a typical octahedral coordination and sharing a polyhedron edge. Only the structure of Fleming et al. is a true dimer, though as a discrete complex, with an intermetallic distance of ca. 3.8 Å.⁸

[†] University of Aveiro.[‡] CCEN-UFPE.

- (1) (a) Justel, T.; Nikol, H.; Ronda, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3085–3103. (b) Werts, M. H. V. *Sci. Progress* **2005**, *88*, 101–131. (c) Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048–1077.
- (2) Marling, J. *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **1978**, *14*, 56–62.
- (3) Polman, A.; van Veggel, F. C. J. M. *J. Opt. Soc. Am. B* **2004**, *21*, 871–892.
- (4) (a) Comby, S.; Bünzli, J.-C. G. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneidner, K. A., Jr., Bünzli, J.-C. G., Pecharsky, V. K., Eds.; Elsevier Science: New York, 2007, pp 217–254. (b) Escribano, P.; Julian-Lopez, B.; Planelles-Arago, J.; Cordoncillo, E.; Viana, B.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 23–40. (c) Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; Bermudez, V. D.; Ribeiro, S. J. L. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 509–534.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} in $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

M. Bettinelli^{a,*}, A. Speghini^a, F. Piccinelli^a, A.N.C. Neto^b, O.L. Malta^b

^a Laboratory of Solid State Chemistry, Department of Biotechnology, University of Verona and INSTM, Udr Verona, Strada Le Grazie 15, 37134 Verona, Italy

^b Departamento de Química Fundamental—CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50590-470-Recife-PE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 August 2010

Received in revised form

5 January 2011

Accepted 20 January 2011

Available online 22 February 2011

Keywords:

Luminescence

Eu^{3+}

Garnet

ABSTRACT

$\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ doped with 1 mol% Eu^{3+} and having a cubic garnet structure was prepared by a solid state reaction. The low temperature luminescence spectrum shows no measurable $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ band, in agreement with the location of the lanthanide dopant in a site of D_2 symmetry, i.e. with a Ca^{2+} substitution. On the other hand, the spectrum is clearly dominated by the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ band, which is significantly stronger than that for the other transitions originating from the $^5\text{D}_0$ level. This unusual behavior is explained on the basis of a model describing the distortion of the EuO_8 coordination polyhedron from a cubic geometry to the actual D_2 one.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Calcium scandium silicate $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ is a well known compound. It corresponds to the mineral Eriangaite [1], and its crystal structure has been shown three decades ago to be of the garnet type [2]. This material has proved to be a suitable host for luminescent lanthanide ions. In fact, efficient 4f–4f luminescence of the Tb^{3+} and Sm^{3+} ions has been reported [3] and 5d–4f luminescence of the Ce^{3+} and Pr^{3+} ions has been observed and considered for applications in the field of phosphors and scintillators [4,5]. On the other hand, it is also well known that Eu^{3+} doped materials find numerous technological applications, and that the Eu^{3+} ion is a valuable spectral probe for the investigation of the number and the symmetry of the site(s) occupied by trivalent lanthanide ion in a solid [6]. However, to the best of our knowledge the luminescence of the Eu^{3+} ion in this garnet host has not been discussed in detail. We are carrying out a systematic investigation of the optical spectroscopy of trivalent lanthanide ions in silicate garnet hosts. In this paper we deal with the optical spectroscopy of $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ and we propose an explanation for the unusual intensity observed for the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transition on the basis of a model taking into account the distortion of the first coordination sphere around the Eu^{3+} ion from a cubic geometry.

2. Experimental

Crystalline samples of the garnet $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ doped with Eu^{3+} ions were prepared by solid state reaction at high temperature. High purity CaCO_3 , SiO_2 , Sc_2O_3 and 99.99% Eu_2O_3 were

thoroughly mixed and pressed into pellets. The samples underwent three heat treatments at 1450 °C for 3 h in air atmosphere with intermediate grindings. The doped samples contained 1 mol% of Eu^{3+} , substituting for Ca^{2+} .

X-ray diffraction (XRD) patterns Thermo ARL XTRA powder diffractometer, operating in the Bragg–Brentano geometry and equipped with a Cu-anode X-ray source (K_α , $\lambda = 0.15418$ nm), using a Peltier Si(Li) cooled solid state detector. The patterns were collected with a scan rate of 0.04°/s in the 5–90° 2θ range. The phase identification was performed with the PDF-4+ 2006 database provided by the International Centre for Diffraction Data (ICDD).

The emission spectra were measured using as the excitation source the 395 nm radiation of a tunable dye laser (Quanta System) operating with Exalite 395, pumped by the third harmonic (355 nm) of the fundamental radiation of a pulsed Nd-YAG laser (Quanta System). The emission radiation was collected using an optical fiber and dispersed with a half meter monochromator (Horiba-Jobin Yvon, model HR460) equipped with a 150 lines/mm grating. The emission radiation was measured in the 550–750 nm range by a CCD detector (Spectrum One, Jobin Yvon), which in this region has an almost constant quantum efficiency (maximum variation of 3% with respect to the average value). The decay curves were measured with a Hamamatsu GaAs photomultiplier connected to a Le Croy Waverunner 500 MHz digital oscilloscope.

3. Results and discussion

X-ray diffraction patterns showed that the obtained material is composed of a cubic single phase (space group Ia-3d, no. 230) with a garnet structure [2]. In this structure there is one site for Ca^{2+} with coordination number (CN) 8 and symmetry D_2 and one

* Corresponding author.

E-mail address: marco.bettinelli@univr.it (M. Bettinelli).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Modeling 4f–4f intensity parameters as a function of structural distortions in $\text{Ln}(\text{2,2'}\text{-bipyridine-1,1'-dioxide})_4(\text{ClO}_4)_3$ complexes ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$)

A.N. Carneiro^a, E. Huskowska^{b,1}, P. Gawryszewska^b, J. Legendziewicz^{b,*}, O.L. Malta^a^a Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco-CCEN, Cidade Universitária, Recife-PE 50670-901, Brazil^b Faculty of Chemistry, Wrocław University, 14 F. Joliot-Curie Street, Wrocław, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 November 2014

Received in revised form

15 February 2015

Accepted 17 February 2015

Available online 25 February 2015

Keywords:

Lanthanide coordination compounds

Intensity parameters

Structural distortions

ABSTRACT

This work reports on the influence of structural distortions on 4f–4f intensity parameters. These distortions in the first coordination sphere were applied to two complexes with similar structures, $\text{Ln}(\text{bpyO}_2)_4(\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ ions and $\text{bpyO}_2 = 2,2'\text{-bipyridine-1,1'-dioxide}$). The 4f–4f intensity theory and the PM3/Sparkle model were used. It is concluded that larger distortions are predicted in the case of the Pr complex, and that this point might contribute to the rationalization of the much higher values of the Ω_2 intensity parameters in the Pr complex than in the Nd one.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The most relevant features of the spectral intensities of 4f–4f transitions are described by the forced electric dipole (FED) and the ligand polarizability dependent dynamic coupling (DC) mechanisms, which are operative in the absence of an inversion center. Both mechanisms show a strong dependence on the ion and on the chemical environment, associated to the coordination geometry, ligand field and ligating atom polarizabilities. Notably, the particular 4f–4f transitions of each ion define the material photoluminescence. The complexes of formula $[\text{Ln}(\text{bpyO}_2)_4](\text{ClO}_4)_3$ are eight coordinated by oxygen atoms of the bpyO_2 molecules and the symmetry for metal ion center is close to a D_4 point group. These coordination compounds, synthesized by Huskowska et al. [1–3], have slightly different chemical environments. However, these small differences can significantly change the values of the intensity parameters.

This work presents a study for estimation of the theoretical intensities parameters (Ω_i) by inducing structural changes on the initial geometries obtained by the semi-empirical PM3/Sparkle [4–7] model taking the X-rays crystallographic data for the Nd complex as a reference (no crystallographic data is available for the case of the Pr complex). For example, in the case of the $[\text{Nd}(\text{bpyO}_2)_4](\text{ClO}_4)_3$ complex, the PM3/Sparkle bond distances (R) are overestimated when compared with the X-rays data. From the initial PM3/Sparkle

structure, the theoretical Ω_2 parameters for the $[\text{Pr}(\text{bpyO}_2)_4](\text{ClO}_4)_3$ complex were calculated by inducing small distortions in the bond distances and in the azimuthal angle in the (x,y) plane. In both complexes the optimized theoretical Ω_2 values were obtained by minimizing an error function based on the differences between theoretical and experimental Ω_2 values.

Our analysis indicates that in the case of the Pr complex much larger distortions are required, suggesting that in this complex the departure from the square anti-prism D_4 point symmetry to a lower symmetry is larger. This might contribute to the fact that the Ω_2 values are much larger in the Pr complex than in the Nd one.

2. Experimental

2.1. Synthesis

Crystals of $[\text{Nd}(\text{bpyO}_2)_4](\text{ClO}_4)_3$ [2] and $[\text{Pr}(\text{bpyO}_2)_4](\text{ClO}_4)_3$ [3] ($\text{bpyO}_2 = 2,2'\text{-bipyridine-1,10-dioxide}$) were synthesized using the method of Miller and Madan [8] as described in Refs. [1,9]. This kind of single crystals can be also obtained by slow evaporating aqueous solution containing $\text{Ln}(\text{III})$ and bpyO_2 at 1:4 ratio.

2.2. Crystal structures

Crystals of $[\text{Nd}(\text{bpyO}_2)_4](\text{ClO}_4)_3$ [2] were examined using a Kuma KM4CCD diffractometer equipped with a CCD camera. Precise cell constants were determined by the least-squares method using most of the measured reflections. The data were corrected for the

* Corresponding author.

E-mail addresses: janina.legendziewicz@chem.uni.wroc.pl,oscar@inict-inami.com.br (J. Legendziewicz).¹ In memoriam.<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.02.028>

0022-2313/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jluminEnergy transfer upconversion dynamics in $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Andrii Shyichuk^{a,b,*}, Sarita S. Câmara^c, Ingrid T. Weber^{b,c}, Albano N. Carneiro Neto^b, Luiz A.O. Nunes^d, Stefan Lis^a, Ricardo L. Longo^b, Oscar L. Malta^b^a Department of Rare Earth, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b 61-614, Poznań, Poland^b Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, Prof. Moraes Rego Ave., University city, CEP 50.740-560 Recife, PE, Brazil^c Institute of Chemistry, University of Brasília, University Campus Darcy Ribeiro, 04478, Asa Norte, CEP: 70910-000 Brasília, DF, Brazil^d São Carlos Institute of Physics, University of São Paulo, Trabalhador São-carlense Ave., 400, CEP: 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 February 2015

Received in revised form

3 July 2015

Accepted 5 July 2015

Available online 11 July 2015

Keywords:

Energy Transfer Upconversion

Theory

Calculations

Lifetime

Two-photon excitation

ABSTRACT

A new approach to calculate the effective Ln–Ln energy transfer rates in a doped crystal matrices was proposed and successfully applied to the $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion system. This approach is based on the known set of Ln–Ln distances obtained from the crystal structure of the matrix and the probabilities of their occurrence. The non-radiative energy transfer rates were calculated in the intermediate coupling scheme taking into account the shielding of the 4f electrons. The required partial (that is, forced electric dipole-only, lacking the dynamic coupling contribution) Judd–Ofelt Ω_2 parameters were calculated using the Simple Overlap Model (SOM). The spectral overlap factor F was estimated from optical absorption measurements. A simplified “one level-one manifold” energy level scheme was applied. The $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{S}_{3/2}$ states of Er^{3+} were treated as an effective level. The set of rate equations containing radiative, non-radiative and energy transfer processes was solved numerically using fourth-order Runge–Kutta method. Both continuous and pulsed excitation modes were simulated. The dependence of the upconversion intensity upon the pump power was found. The simulations resulted in good agreement with the experimental results and provided new insights into the dynamics of the upconversion process and a connection between the macroscopic properties and the microscopic description.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Upconversion is a non-linear optical process based on sequential absorption of two or more photons of lower energy (e.g., infrared or near infrared) to excited states with long lifetimes, followed by emission of photon of higher energy (visible) [1]. This peculiar process of infrared-to-visible anti-Stokes emission was realized several decades ago with lanthanide ions in crystalline and glass matrices [1]. More recently, upconverting systems have been extended to nanoparticles [2] and metal–organic frameworks [3,4].

These new materials have expanded the potential applications of upconversion processes to many technological areas (light-emitting diodes, solar cells, lasers, optical communications, telecommunications, data storage, security inks, flat-panel displays, luminescent probes, temperature sensors, etc.) as well as health

care (bioimaging and biosensing diagnostics, clinical immunoassays and other biomedical analyses) [5–13].

Many of these (potential) applications use the micro-to-millisecond range of the upconversion emission lifetimes that are much longer than the luminescence lifetimes (time-window) of biomolecules (pico-to-nanosecond). In addition, because biological tissues have low absorption cross-section in the infrared and near-infrared (NIR) region, the penetration of excitation light is more effective. Thus, upconverting materials can be used in a few types of medical therapies (photothermal, chemo, and photodynamic) providing enhanced temporal and spatial resolutions [14]. Indeed, several lanthanide-doped nanoparticle systems have been synthesized and studied *in vitro* and *in vivo* [13], as well as for tuning the color of the upconversion emission via mixtures of lanthanide ions or control of the nanoparticle size [15–17].

The energy transfer upconversion (APTE or ETU) between two neighboring ions is by far the most efficient process [1] and shall be explored in more detail. One of the simplest ETU systems consists of a sensitizer that is the ion absorbing two or more sequential photons in the proximity of another ion acting as an activator which has energy levels (nearly) matching the energy of absorbed photons. Depending on the separation between these ions, there may be a (phonon-assisted) nonradiative energy transfer from the (long-lived) excited

* Corresponding author at: Department of Rare Earth, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b 61-614, Poznań, Poland.

E-mail addresses: szyjczuk@amu.edu.pl (A. Shyichuk), saritacamara@gmail.com (S.S. Câmara), ingrid@ufpe.br (I.T. Weber), albano.carneironeto@ufpe.br (A.N. Carneiro Neto), luziant@ifsc.usp.br (L.A.O. Nunes), blis@amu.edu.pl (S. Lis), longo@ufpe.br (R.L. Longo), omimalta@gmail.com (O.L. Malta).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.005>
0022-2313/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu^{3+} complexes based on the chemical bond overlap polarizability

Renaldo T. Moura Jr.^{*}, Albano N. Carneiro Neto, Ricardo L. Longo, Oscar L. Malta

Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50.740–560, Recife, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 February 2015

Received in revised form

18 July 2015

Accepted 12 August 2015

Available online 20 August 2015

Keywords:

Overlap polarizability

Intensity parameters

Localized polarizability

Charge factor

Dynamic coupling

ABSTRACT

The concepts of chemical bond overlap polarizability (α_{OP}) and of specific ionic valence (ν) were used to characterize the Eu^{3+} -ligating atom bonds in complexes. The underlying chemical bond properties, namely, bond distance, overlap integral, force constant, and the energy excitation, were successfully calculated for the Eu^{3+} -ligating atom diatomic-like species under the influence of the molecular environment. The quantities α_{OP} and ν were used to reshape and reinterpret the expressions of the forced electric dipole (FED) and the dynamic coupling (DC) mechanisms responsible for the intensity parameters of 4f–4f transitions. These parameters were calculated with this new approach for a series of Eu^{3+} complexes: $[\text{EuL}_3\text{L}']$ with $\text{L} = \text{AIND}, \text{BIND}, \text{TTA}, \text{BTFA}, \text{FOD}, \text{ABSe}, \text{ABSeCl}, \text{DPM}$ and $\text{L}' = (\text{H}_2\text{O})_2, \text{NO}_3, \text{DTPpy}, \text{DBSO}, \text{TPPO}, \text{Phen}$, for which the experimental intensity parameters and some E_{00} ($= {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$) energies are available. Comparisons between the theoretical and experimental results suggest that this new methodology is reliable and an important step toward an approach to calculate the 4f–4f intensities free of adjustable parameters, which has been accomplished for complexes without aquo ligand.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The interaction between metal and ligand in lanthanide and actinide complexes is a type of chemical bond of considerable interest. For trivalent lanthanide ions, the f electrons have weak interactions with the environment due to chemical shielding experienced by the electrons radially outer filled subshells s and p. Although weak, this interaction is responsible for the unfolding of the energy levels of the f-electrons of these ions. A question is frequently raised on the covalent character of the metal ion–ligand interaction, which might be very important in describing the splitting of the energy levels of these lanthanide complexes that provide them interesting and useful luminescent properties [1,2]. On this issue, a matter of paramount importance is how to quantify or estimate the effects of covalency in the usual chemical sense of the sharing of valence electrons.

From experimental emission or absorption spectra, one can obtain the experimental intensity parameters Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$). Theoretically, two main mechanisms contribute to the description of

spontaneous emission coefficients: the mechanism of forced electric dipole (FED) and the dynamic coupling mechanism (DC). The FED mechanism occurs because of a small mixture of opposite parity electronic configurations, relaxing Laporte's rule as treated originally in the Judd–Ofelt theory [3,4]. The DC mechanism is simulated from the isotropic point dipole polarizability approximation of the ligating atoms [5a]. In this approach, the effect of the ligand is considered in a perturbative form, generating an induced dipole described by $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_i$, where α is the polarizability of the atom directly linked to the ion (the ligating atom) and $\vec{E}_i$ is the external exciting field. The dynamic coupling mechanism considers, in an effective way, the effects of the chemical environment surrounding the metal ion. This means that the ligating atom polarizability may be calculated as an effective quantity that takes into account the environment to which the ligating atom is bonded.

The covalent character of the metal ion–ligand bond has usually been associated to the Ω_2 parameter. However, a careful analysis, from the Ω_λ theoretical expressions, will show that this is not the case, where Judd has already in 1979 called attention to this point [5b]. For instance, small angular variations will mostly affect the Ω_2 parameter. This is certainly one of the reasons behind the so-called hypersensitive transitions. A detailed examination of the spherical harmonics dependent sum-over-ligating atoms

^{*} Correspondence to: Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Jornalista Aníbal Fernandes, s/n - Cidade Universitária - 50.740-560, Recife - PE, Brazil. Tel.: +55 81 21268459; fax: +55 81 21268442.
E-mail address: renaldotmj@gmail.com (R.T. Moura Jr.).

Effects of Dopant Addition on Lattice and Luminescence Intensity Parameters of Eu(III)-Doped Lanthanum Orthovanadate

Andrii Shyichuk,^{†,‡} Renaldo T. Moura, Jr.,[§] Albano N. Carneiro Neto,^{||} Marcin Runowski,[†] Mohammad S. Zarad,[†] Agata Szczeszak,[†] Stefan Lis,^{*,†} and Oscar L. Malta^{*,||}

[†]Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland

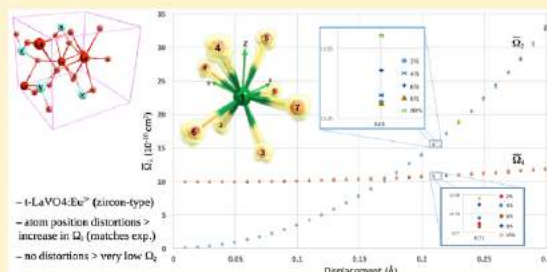
[‡]Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

[§]Department of Chemistry and Physics, Center of Agrarian Sciences, Federal University of Paraíba, Campus II – University city, 58397-000 Areia, PB, Brazil

^{||}Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, University City, CEP 50, Recife, PE, Brazil

Supporting Information

ABSTRACT: A series of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ samples with a different Eu^{3+} content was synthesized via a hydrothermal route. An increase in the dopant content resulted in a decrease in lattice constants of the materials. Plane-wave DFT calculations with PBE functional in CASTEP confirmed this trend. Next, CASTEP calculations were used to obtain force constants of Eu–O bond stretching, using a novel approach which involved displacement of the Eu^{3+} ion. The force constants were then used to calculate charge donation factors g for each ligand atom. The chemical bond parameters and the geometries from DFT calculations were used to obtain theoretical Judd–Ofelt intensity parameters Ω_λ . The effects of geometry changes caused by the dopant addition were analyzed in terms of Ω_λ . The effects of distortions in interatomic angles of the Eu^{3+} coordination geometry on the Ω_λ were analyzed. Effects of distortions of atomic positions in the crystal lattice on the Ω_λ and photoluminescence intensities of Eu^{3+} 4f–4f transitions were discussed. It was shown that the ideal database geometry of LaVO_4 corresponds to the highly symmetric coordination geometry of Eu^{3+} and very low Ω_2 . On the contrary, experimental intensities of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition and the corresponding Ω_2 parameters were high. Consequently, distortions of crystal structure that reduce the symmetry play an important role in the luminescence of the $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ materials and probably other Eu^{3+} -doped phosphors based on zircon-type rare earth orthovanadates.



1. INTRODUCTION

It is known from both theory¹ and experiment² that photoluminescence properties of lanthanide(III) cations, Ln^{3+} , are highly dependent on their coordination environment.³ For instance, the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition of Eu^{3+} is called hypersensitive.⁴ Indeed, even small changes of the Eu^{3+} coordination geometry might result in significant changes of the intensity of the mentioned transition.⁵ This feature can be used to test if the dopant coordination geometry is characterized by high or low symmetry. It is often convenient to use Judd–Ofelt intensity parameters to describe the photoluminescence of Ln^{3+} ions in emitting materials. Those are the three values of Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) that can be calculated from scratch as a sum of a forced electric dipole part and a dynamic coupling part of the $B_{\lambda\text{ep}}$, the so-called Stark intensity parameters.⁵ The calculation procedure requires two material-specific parameters α (the polarizability of ligand atom or group of atoms) and g (the charge factor). Recently, the classical approach was extended by separation of the α parameter into two parameters, namely α_{OP} (polarizability of the overlap

region corresponding to the chemical bond between the central ion and ligand ion) and α' (ligand core effective polarizability). Both g and α_{OP} parameters can be calculated *ab initio*.⁶ Multiplying the intensity parameters λ -wise times the respective doubly reduced matrix elements allows us to determine the dipole strength due to the forced electric dipole and dynamic coupling mechanisms.¹ The intensity parameters can be also obtained from the experimental emission spectra of Ln^{3+} , and therefore, the results can be easily compared with the theoretical ones. In the case of Eu^{3+} , the procedure is much simpler, as it requires no fitting: experimental (phenomenological) Ω_λ parameters are obtained from the ratios of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_\lambda$ peaks ($\lambda = 2, 4, 6$), with the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ intensity as a reference.⁷ The Eu^{3+} coordination geometry affects both the hypersensitive transition and the whole spectrum, and the intensity parameters are an elegant tool to express such effects (if the geometry is known).

Received: October 25, 2016

Published: November 22, 2016

ACS Publications

© 2016 American Chemical Society

28497

DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10778
J. Phys. Chem. C 2016, 120, 28497–28508



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

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

Comparative studies of structure, spectroscopic properties and intensity parameters of tetragonal rare earth vanadate nanophosphors doped with Eu(III)

Tomasz Grzyb^a, Agata Szczeszak^a, Andrii Shyichuk^b, Renaldo Tenorio Moura Jr.^c, Albano Neto Carneiro Neto^d, Nina Andrzejewska^a, Oscar Loureiro Malta^{d,e}, Stefan Lis^{a,*}

^a Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland

^b Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

^c Department of Chemistry and Physics, Center of Agrarian Sciences, Federal University of Paraíba, Campus II – University City, 58397-000 Areia, PB, Brazil

^d Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, Prof. Moraes Rego Ave., University City, 50670-901, Recife, PE, Brazil

^e Department of Chemistry, Federal University of Paraíba/CEN, University City, João Pessoa, PB 58051, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 September 2017

Received in revised form

5 January 2018

Accepted 7 January 2018

Available online 8 January 2018

Keywords:

Rare earth vanadates

Hydrothermal method

Nanomaterials

Luminescence

Judd-Ofelt intensity parameters

Crystal distortions

ABSTRACT

Hydrothermal method was applied in order to synthesize nanocrystalline YVO₄, LaVO₄ and GdVO₄ materials doped with Eu³⁺ ions. The conditions of synthesis were chosen to allow control of the process based on precipitation reaction in an autoclave, at elevated temperature and pressure. The prepared materials crystallized as single phase spherical-like nanocrystals of the tetragonal *I4₁/amd* structure. The average size of the particles was in the range of 7–10 nm in the YVO₄- and GdVO₄-based products and about 32 nm when LaVO₄ was the host compound. The excitation spectra of the materials prepared revealed a broad and intense band in the UV region. The band resulted from charge transfer phenomena: excitation of the VO₄³⁻ groups was followed by the energy transfer to Eu³⁺ ions. Intense, red emission of the samples was a result of electronic transitions in Eu³⁺ dopant ions. The theoretical Judd-Ofelt intensity parameters Ω_2 , obtained using the novel approach to the calculation of Eu-O bond stretching force constant and subsequently charge factors, were compared to the experimental Ω_2 . Forced electric dipole part of Ω_2 was calculated from scratch (using Eu³⁺ coordination geometry in REVO₄ from DFT calculations), while a single parameter in the dynamic coupling part was fitted to the experimental data. The issues related to the force constant calculation are discussed. Crucial influence of crystal lattice distortions on Ω_2 and Eu³⁺ emission intensities of the materials was shown.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Rare earth orthovanadates (REVO₄) are intensively investigated inorganic materials. The interest in the properties of REVO₄, in particular in their nanosized forms, has been evidenced in a number of papers devoted to them and published over the last few years [1–12]. These materials have been found attractive in many areas. REVO₄ materials co-doped with luminescent lanthanide (Ln³⁺) ions, e.g. Eu³⁺ or Tb³⁺, can be applied as phosphors for light emitting diodes (LEDs), transparent light-emitting layers for displays or phosphors for other purposes [13–15]. Besides, not only

down-conversion luminescence but also up-conversion one can be obtained from REVO₄ materials, when doped with near infrared absorbing Yb³⁺ ions and luminescent, Er³⁺, Ho³⁺ or Tm³⁺ co-dopants [1,12,16–18]. Because of their properties, Ln³⁺-doped REVO₄ materials can be applied in biomedical applications, such as bioimaging, and in design of multimodal probes or cancer therapy [5,19,20]. Another important area in which the properties of orthovanadates can be utilized is forensic science, where luminescence signals help to image fingerprints [21].

Recently developed methods for the synthesis of REVO₄-based materials allowed the preparation of nanocrystalline materials with various morphology and surface properties [3,11,12,18,22–24]. Also, advanced, multimodal, magnetic-luminescent nanomaterials often utilizing the core/shell structures were based on REVO₄ compounds [19,25,26]. Other fields in which REVO₄ can be applied include

* Corresponding author.

E-mail address: blis@amu.edu.pl (S. Lis).

<https://doi.org/10.1016/j.jalcom.2018.01.095>

0925-8388/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Theoretical study of geometric and spectroscopic properties of Eu(III) complexes with Ruhemann's Purple ligands

Albano N. Carneiro Neto^a, Renaldo T. Moura Jr.^{b,*}, Eduardo C. Aguiar^c, Carlos V. Santos Jr.^b, Miguel A.F.L.B. de Medeiros^c

^a Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, University City, 50670-901 Recife, PE, Brazil

^b Department of Chemistry and Physics, Center of Agrarian Sciences, Federal University of Paraíba, Campus II – University City, 5 8397-000 Areia, PB, Brazil

^c Federal Rural University of Pernambuco, Academic Unity of Serra Talhada, Serra Talhada, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Ruhemann's Purple
Eu³⁺ complexes
JOYSpectra program
DFT calculations
Intensity parameters
Solvent effects

ABSTRACT

The present work aims to report the theoretical study on the geometry and spectroscopy of different Ruhemann's Purple (RP) isomers and the spectroscopic study on different $[\text{Eu}(\text{RP})_2(\text{H}_2\text{O})_{Y-X}(\text{Cl})_X]$ coordination compounds, where $Y = 2$ or 3 and $X = 0, 1, 2$ and 3 (for $Y = 3$). Density functional theory (DFT) calculations were performed to examine the coordination energies, solvent effects and theoretical intensity parameters using B3LYP/MWB52/6-311++G(d,p) level of theory. Examination of the RP isomers geometries, tilt angles, relative coordination energies and excitation spectra indicate that the deprotonated RP is more suitable to coordinate with a lanthanide ion. The inclusion of solvent effects causes a blue shift in all theoretical excitation spectra, being crucial for a better description of the electronic situations of RP isomers and coordination compounds. The DFT calculations indicated that the probable coordination modes of the studied compounds have a distorted D_{2d} symmetry. In addition, there is the participation of chlorides in the composition of the first coordination sphere, a fact that was neglected by many authors. The values of the theoretical intensity parameters were obtained with acceptable values of a' , a_{OP} and g . These Q_k parameters are in excellent agreement with that obtained experimentally in the literature. With all the theoretical data, two structures can be assigned to the Eu^{3+} complex with RP: $[\text{Eu}(\text{RP})_2\text{Cl}_2]^-$ (coordination number = 8) and $[\text{Eu}(\text{RP})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]^-$ (coordination number = 9).

1. Introduction

The diketohydrindylidenediketohydrindamine, also called *Ruhemann's Purple* (RP) which structure is represented in Fig. 1a, is a colored compound with a strong absorption band around 570 nm applied to indicate the presence and quantify amino acids easily identified by the naked eye under natural light [1–6]. The RP is formed by ninhydrin (2,2-dihydroxyindane-1,3-dione) specific reaction with primary and secondary amines [1,3,7,8], in which ninhydrin is widely applied in forensic sciences as a reagent for developing latent fingerprints [6,9–13]. Several studies involving ninhydrin and RP focus the synthesis of compounds analog to ninhydrin, a search of carrier medium to enhance the color and formulate non-destructive fingerprint development methods or to be applied on different kind of surfaces.

Many authors have reported a post-treatment of the reaction product, i.e. RP, by introducing transition metal ions to increase the color, such as Zn(II) and Cd(II), followed by cooling the resulting complex [14–17]. These transition metal complexes exhibit photoluminescence

when excited with appropriated light source providing sensibility and contrast to detect fingerprints [17]. The coordination of RP with zinc and cadmium shifts the absorbing band from 570 nm to 490 nm and 505 nm, respectively, while these complexes luminescence occurs at 550 nm with Zn(II) and 590 nm with Cd(II) [6]. Davies and collaborators [14,18] reported the 1:2 Zn:RP hexacoordinated complex as a red precipitated compound formed independently of the initial concentration of either metal or RP, unlike Cd:RP complex which can have 1:1 and 1:2 stoichiometry, both hexacoordinated. These authors also concluded that reduction in tilt angle between the two indandione moieties of RP ligand is not the only factor responsible for the enhancement of Zn and Cd RP complexes photoluminescence.

Menzel and collaborators [9,19–21] studied trivalent europium and terbium complexes with RP and analog ligands in order to make possible laser examination of ninhydrin treated surface. The authors reported Ln^{3+} emission enhancement due to charge transfer phenomena when complexed with RP and the blue shift of ligand absorption band, i.e. 580–502 nm for Tb-RP compounds, like those reported for Zn and

* Corresponding author.

E-mail address: renaldo.mourajr@cca.ufpb.br (R.T. Moura).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.014>

Received 31 January 2018; Received in revised form 25 April 2018; Accepted 6 May 2018

Available online 09 May 2018

0022-2313/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.