



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

José Diogo de Lisboa Dutra

Desenvolvimento e Aplicação do Pacote Computacional LUMPAC

Recife
2017

José Diogo de Lisboa Dutra*

Desenvolvimento e Aplicação do Pacote Computacional LUMPAC

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

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire
Coorientador: Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas

*Bolsista de Doutorado do CNPq

Recife
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

D978d Dutra, José Diogo de Lisboa.
 Desenvolvimento e aplicação do pacote computacional LUMPAC / José
 Diogo de Lisboa Dutra. – 2017.
 314 f.: fig., tab.

 Orientador: Ricardo Oliveira Freire.
 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
 Química Fundamental, Recife, 2017.
 Inclui referências, apêndices e anexo.

 1. Química inorgânica. 2. Química de coordenação. 3. Luminescência
 de íons lantanídeos. 4. Pacote computacional LUMPAC. I. Freire, Ricardo
 Oliveira (Orientador). II. Título.

 546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2017-07

JOSÉ DIOGO DE LISBOA DUTRA

***DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DO PACOTE
COMPUTACIONAL LUMPAC***

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: 26/01/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Ricardo Oliveira Freire (Orientador)

Departamento de Química
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Severino Alves Junior

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Hélcio José Batista

Departamento de Química
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Gerd Bruno da Rocha

Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba

Agradecimentos

Ao prof. Ricardo Freire pela amizade, incentivo e orientação desde a iniciação científica (2007);

Ao prof. Alfredo Simas pela disponibilidade em coorientar e pelos tantos trabalhos publicados em colaboração;

Ao prof. Nivan Bezerra pela amizade e prontidão em ajudar sempre;

Aos professores que compuseram a banca: prof. Alfredo Arnóbio, prof. Severino Júnior, prof. Hécio José e prof. Gerd Bruno pela colaboração para o texto da tese e discussões levantadas;

Aos pesquisadores: prof. Lippy Marques (UERJ), prof.^a Flávia Machado (UFJF), prof.^a Maria Helena (UFMG), prof. Alex Borges (IFES), prof. Fernando Sigoli (UNICAMP), Dr. Jorge Monteiro e Dr.^a Nathália Bezerra pelos trabalhos em colaboração;

Aos professores do Departamento de Química Fundamental da UFPE, em especial: Claudete Fernandes, Thereza Amélia, Oscar Malta, Gilberto de Sá e Ricardo Longo;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE (PPG/Química);

Aos amigos com quem tive oportunidade de dividir moradia em Recife: ao casal Daniel Nunez e Diana Serrano, e ao grande amigo Oscar Marquez;

Aos colegas da Pós-Graduação: Stterferson Silva, Jeisyanne Souza, Diego Raposo, Vítor Ribeiro, Pedro Ribeiro e Keyla Nunes pelos momentos de muito aprendizado e descontração;

Ao Laboratório Pople de Química Computacional (UFS) pela disponibilidade dos recursos computacionais e aos colegas Danylinho, Nailton, Edna, Camilla, Elias, Neto, Abdias e Marcelo pela descontração e pelas discussões científicas levantadas;

Ao Laboratório de Computação de Alto Desempenho (LCAD) da UFS pela disponibilidade dos recursos computacionais;

Ao Laboratório de Arquitetura Molecular (LAM) pela disponibilidade dos recursos computacionais e aos colegas prof. Gustavo Moura, Camila Machado, Cristiano Lopez, Márcia Bellar e Fred Vultor pelas conversas e aprendizado;

Aos meus pais (José Dutra e Josefa Neide), tia Visco (segunda mãe), irmãos (Ubiratan, Leonardo e Jorge), cunhadas (Isabela, Jamilly e Dayseane) e sobrinhos (Jordanny, João Eduardo, Guilherme e Isabele). Sem dúvidas, uma família unida faz toda diferença;

Um agradecimento especial a minha esposa Priscilla Gama pelo companheirismo, enorme paciência e compreensão, e também a seus familiares;

A todos que contribuíram diretamente e indiretamente para a realização desse trabalho que por descuido da minha parte não foram citados;

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Resumo

Metodologias teóricas são úteis para complementar investigações experimentais e guiar novos experimentos envolvendo compostos luminescentes de lantanídeos. A ausência de uma ferramenta computacional contendo tais métodos motivou o desenvolvimento do LUMPAC. Se por um lado o LUMPAC difundiu o uso dessas metodologias, por outro as suas limitações também foram evidenciadas. Nesse sentido, pôde-se conhecer melhor quais métodos merecem uma atenção especial, a saber: cálculo dos parâmetros de intensidade (Ω_λ), cálculo da energia dos estados excitados dos ligantes e cálculo da taxa de emissão não-radiativa (A_{nrad}). O objetivo geral do presente trabalho de doutoramento consiste em corrigir algumas dessas limitações. Quanto ao cálculo dos Ω_λ , conseguimos atenuar o problema com uma nova forma de ajuste dos fatores de carga e das polarizabilidades através de um procedimento que foi denominado de *Modelo da Unicidade QDC*, o qual faz uso de um conjunto bastante reduzido de parâmetros (Q , D e C). A importância do ajuste *QDC* é que todas as quantidades derivadas se tornam também únicas para uma dada geometria do complexo, incluindo um esquema proposto de partição químico da taxa de emissão radiativa (A_{rad}) em termos dos efeitos dos ligantes. Para demonstrar uma das possíveis aplicações dessa partição, foi considerado o caso de complexos ternários de Eu^{3+} de ligantes não-iônicos repetidos e com os ligantes betadicionatos DBM, TTA e BTFA. A partição ordenou perfeitamente a combinação não óbvia de pares de ligantes não-iônicos que levam aos compostos misturados com os maiores valores de A_{rad}^{exp} . Quanto ao cálculo dos estados excitados dos ligantes, é proposta uma parametrização do método CIS baseado na aproximação NDDO, exclusivamente para sistemas lantanídicos. Além disso, realizamos um estudo avaliativo de metodologias TDDFT aplicadas ao cálculo de estados excitados de ligantes em complexos de lantanídeos. Dentre os funcionais e funções de base avaliados, a combinação LC- ω PBE/6-31G(d) foi aquela que forneceu as energias tripleto mais concordantes com os dados obtidos na literatura, sendo o erro médio absoluto correspondente em torno de 1600 cm^{-1} . Através da parametrização do modelo NDDO-CIS implementado no programa ORCA foi possível obter um modelo semiempírico para o cálculo da energia tripleto de complexos de lantanídeo com qualidade bem superior a da melhor metodologia TDDFT avaliada.

Palavras-chave: LUMPAC. Estados Excitados. Complexos de Európio. Desenvolvimento de Métodos. Parâmetros de Intensidade. Taxa de Emissão Radiativa.

Abstract

Theoretical methodologies are useful to complement experimental investigations, and to guide new experiments involving luminescent lanthanide compounds. The lack of a software containing these methods motivated us to the development of the user friendly software package LUMPAC. And indeed, LUMPAC is slowly popularising the use of these theoretical methodologies - methodologies that are being put to more frequent tests, and are, consequently, slowly revealing their limitations. In this sense, we identified which aspects of the methods would deserve a more special attention, namely: intensity parameters calculations (Ω_λ), calculation of the excited state energies of the ligands, and the calculation of the non-radiative decay rate (A_{nrad}). The overall objective of this doctoral work is to correct some of these limitations as well as to advance new developments. Regarding the Ω_λ calculation, we mitigated this problem with a new way to adjust the charge factors and polarizabilities through a procedure we called the *QDC Uniqueness Model*, which makes use of a fairly small set of adjustable parameters (Q , D , and C). The importance of the *QDC* adjustment is that all derived quantities become also unique for a given complex geometry, including the chemical partition of the radiative emission rate (A_{rad}) in terms of the effects of the ligands, which is being advanced here. To demonstrate one of the possible applications of this chemical partition, we address the case of repeating non-ionic ligand ternary complexes of europium(III) with DBM, TTA, and BTFA. The chemical partition perfectly ordered the non-obvious combination of pairs of non-ionic ligands that led to the mixed ligand compounds with the highest values of A_{rad}^{exp} . Regarding the calculation of the excited states of the ligands, a new parametrization of the CIS method based on the NDDO approximation is being proposed, exclusively for lanthanide complexes. In addition, we carried out a study to evaluate some TDDFT methodologies for the calculation of excited states of ligands in lanthanide complexes. Among the functionals and basis sets evaluated, the combination LC- ω PBE/6-31G(d) was the one that led to the lowest UME (unsigned mean error), of around 1600 cm^{-1} , for the triplet energies in comparison with data from the literature. The parametrization of the NDDO-CIS model implemented into ORCA provided a semiempirical method for the triplet energy calculation of lanthanide complexes with better prediction power than the best assessed TDDFT method.

Keywords: LUMPAC. Excited States. Europium Complexes. Methods Development. Intensity Parameters. Radiative Emission Rate.

Lista de Figuras

1.1	Etapas implementadas no LUMPAC para possibilitar o estudo das propriedades luminescentes de um composto em especial.	28
2.1	Funções de onda radiais dos níveis de energia $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do íon Gd^{+} calculadas com o método Hartree-Fock por Freeman e Watson [5].	45
2.2	Remoção da degenerescência dos estados eletrônicos de uma configuração $4f$ devido às interações de repulsão eletrônica (H_{RE}), acoplamento spin-órbita (H_{SO}) e campo ligante (H_{CL}). Na figura é mostrada a ordem de magnitude de cada uma dessas interações.	46
2.3	Espectro de emissão de um dado complexo de európio sendo evidenciadas as transições responsáveis pela emissão no visível.	65
2.4	Diagrama simplificado de energia, mostrando os principais canais de transferência de energia durante a sensibilização dos lantanídeos através dos ligantes.	75
2.5	(a) Transferência de energia radiativa, onde o doador excitado (D^*) emite a energia na forma de fótons, que excita o receptor (A). (b) Transferência de energia não radiativa, onde o doador excitado (D^*) transfere energia diretamente para o receptor (A). Ilustração adaptada da referência [56]	77
2.6	Sobreposição entre o espectro de emissão do doador e de absorção do aceitador, ao lado tem-se os níveis de energia do doador e do aceitador, sendo assinaladas as transições acopladas.	78
2.7	Representação esquemática dos mecanismos coulômbico (a) e de troca (b) de transferência de energia de excitação. CI: interação coulômbica; EE: troca de elétron. A seta $\leftrightarrow$ representa a reversibilidade do processo.	79
2.8	Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia usado para tratar os processos de transferência de energia de sistemas a base do íon európio. Os canais de transferência de energia são rotulados por $W[D \rightarrow A]$, em que D e A representam os estados doador e aceitador de energia.	91
3.1	Módulo do LUMPAC responsável pelo cálculo dos parâmetros de intensidade usando o Modelo da Unicidade, também denominado de ajuste QDC	105
3.2	Estrutura molecular 2D dos ligantes.	108
3.3	Vista em perspectiva da geometria cristalográfica do complexo $Eu(BTFA)_3(4,4-BPY)(EtOH)$, GIPCAK.	109

4.1	Módulo do LUMPAC responsável pelo cálculo da partição química da $A_{rad'}$	129
4.2	Partição química da $A_{rad'}$ por ligante para as duas conformações dos complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{TPPO})_2$: uma conformação apresenta os dois TPPOs não adjacentes e a outra os dois TPPOs adjacentes um ao outro.	131
4.3	Estrutura molecular dos ligantes não iônicos DBSO, PTSO e TPPO.	133
4.4	Escolha (representado pelas setas) dos pares de ligantes não iônicos (entre parênteses) a partir dos valores (em vermelho) da $A_{rad'}^{\text{não iônica}}$ dos complexos com ligantes não iônicos repetidos (dentro dos retângulos), perfeitamente ordenada para todos os complexos com ligantes não iônicos misturados em termos de seus valores de A_{rad}^{exp} (em azul).	137
5.1	(a) Estrutura molecular do ligante 5LI-IAM-X, (b) sistema modelo usado para calcular os estados singleto e tripleto, (c) estrutura cristalográfica do complexo $\text{Eu}(\text{IAM})_2$ (Código CSD EMEVUN) a partir da qual o sistema modelo foi construído, os átomos de hidrogênio foram ocultados.	145
5.2	Espectro de fosforescência do complexo $\text{Gd}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2$ obtido a 77K, usando as técnicas espectroscópicas no estado estacionário (a) e resolvida no tempo (0,5 ms) (b). Ambos os espectros foram obtidos usando comprimento de onda de excitação igual a 322 nm. Ilustração adaptada da referência [87].	150
5.3	Espectro de emissão deconvoluído do complexo $\text{Gd}(4\text{-bba})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, em que 4-bba representa o 4-bromobenzoato, obtido por Monteiro e colaboradores a 77K [26].	151
5.4	Curvas de energia potencial mostrando o processo de excitação do sistema a um nível singleto excitado com posterior emissão a partir do estado tripleto.	152
5.5	Comparação entre o valor de energia tripleto teoricamente e o obtido do espectro de fosforescência do complexo de Gd^{3+} . T_1 representa o estado tripleto de menor energia.	153
5.6	Estrutura cristalográfica dos complexos de Gd^{3+} usados na avaliação dos funcionais de troca-correlação de longo alcance e das funções de base considerados nos cálculos TDDFT.	155
5.7	Estrutura molecular bidimensional dos ligantes coordenados aos complexos de Gd^{3+} usados na avaliação dos funcionais de troca-correlação de longo alcance e das funções de base considerados nos cálculos TDDFT.	156
5.8	Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{L})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{CH}_3\text{CN}$ a 77 K obtido da referência [94]. Em vermelho está destacado o valor reportado no artigo e em azul a estimativa feita aqui para fins de padronização.	157
5.9	Número de funções de base para cada um dos complexos de Gd^{3+}	159
5.10	Valores de estado tripleto (T_1) calculados a partir da estrutura cristalográfica dos complexos de Gd^{3+} tal como disponibilizada no Cambridge Structural Data Base (CSD) (ver Figura 5.6). Neste caso, os valores de T_1 estão apresentados em termos das funções de base para cada um dos respectivos funcionais.	161
5.11	Valores de estado tripleto (T_1), em termos dos funcionais para cada uma das funções de base usadas, calculados a partir da estrutura cristalográfica dos complexos de Gd^{3+} tal como disponibilizada no Cambridge Structural Data Base (CSD) (ver Figura 5.6). As moléculas do solvente e do contra-íon foram mantidas.	162

5.12	Comparação entre os valores T_1 calculados para os complexos de Gd^{3+} em que as estruturas cristalográficas foram consideradas sem (barras sem preenchimento) e com (barras com preenchimento) a presença explícita das moléculas do solvente e do contra-íon.	165
5.13	Tempo de CPU em termos das funções de base para o funcional CAM-B3LYP relativo ao tempo de CPU demandado pelo cálculo mais rápido, o CAM-B3LYP/6-31G.	166
5.14	Sobreposição entre as geometrias cristalográficas dos complexos de Gd^{3+} (em vermelho) e as geometrias dos complexos de Eu^{3+} (em azul) correspondentes. Entre parênteses está apresentado o valor do RMSD. Ln representa o íon Eu^{3+} e Gd^{3+}	169
5.15	Energias tripleto calculadas com o método INDO/S-CIS implementado no programa ORCA a partir das estruturas sem as moléculas de solvente e contra-íon quando presentes.	170
6.1	(a) O aproximação CNDO falha na descrição da repulsão entre elétrons em orbitais do mesmo centro e (b) da repulsão eletrônica entre elétrons orientados em direções diferentes. Ilustração adaptada da referência [9].	198
6.2	Ilustrações das configurações de cargas pontuais correspondentes aos vários multipolos.	204
6.3	Gráfico de correlação entre as energias tripleto obtidas com o modelo NDDO-CIS usando as estruturas cristalográficas e usando as geometrias otimizadas com o modelo RM1 para Eu^{3+}	226
6.4	Distribuição do erro relativo percentual para cada uma das energias T_1 calculadas com o modelo NDDO-CIS e com a abordagem TDDFT usando as estruturas cristalográficas assim como com o modelo NDDO-CIS usando as geometrias otimizadas com o modelo RM1 para Eu^{3+} frente aos valores experimentais de T_{0-0}	227
7.1	Estrutura molecular do ligante N-metil- ϵ -caprolactama (NMC).	239
7.2	Ajuste RMS e alinhamento das estruturas cristalográfica (amarela) e <i>Sparkle</i> /RM1 (azul) do complexo $Eu(TTA)_3(NMC)(H_2O)$	241
7.3	Geometria do estado fundamental dos complexos $Eu(TTA)_3(NMC)(H_2O)$ (a) e $Eu(TTA)_3(H_2O)_2$ (b) calculada pelo modelo <i>Sparkle</i> /RM1.	241
7.4	Diagrama de energia esquemático para os complexos $Eu(TTA)_3(NMC)(H_2O)$ e $Eu(TTA)_3(H_2O)_2$	246
7.5	(A) Geometria do estado fundamental de um fragmento da LnMOF calculada usando o modelo <i>Sparkle</i> /PM3, (B) poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} , (C) grupos carboxilatos que atuam no modo de coordenação em ponte na direção dos centros de Eu^{3+}	248
7.6	Diagrama de energia para o sistema $\{[Eu_2(2,5\text{-tdc})_3(dmsO)_2].H_2O\}_n$ mostrando os canais prováveis para os processos de transferência de energia.	250
7.7	Três centros de Eu^{3+} assimétricos presentes no sistema estudado.	251
7.8	Representação de um sistema hipotético ilustrando o procedimento adotado pelos (A) Método do Centróide, (B) Método dos Poliedros Sobrepostos e (C) Método do Poliedro Individual.	252
7.9	Fragmento do sistema considerado no cálculo dos estados excitados singleto e tripleto, contendo os três centros diferentes. No procedimento de cálculo cada íon európio foi convenientemente substituído por uma carga pontual $3e+$	255

- D.1 Vista em perspectiva das estruturas cristalográficas dos complexos utilizados na aplicação do Modelo da Unicidade, com os respectivos átomos ligantes rotulados.295

Lista de Tabelas

2.1	Comparação entre os lantanídeos e os metais de transição do bloco d . Tabela adaptada da referência [4].	44
2.2	Número de subníveis derivados de um termo do tipo $^{2S+1}L_J$ para diferentes classes de simetria. Tabela extraída da referência [6].	47
2.3	Regras de seleção e intensidades relativas aproximadas, I_{rel} , para as transições $f-d$ e $f-f$. Tabela adaptada da referência [29].	64
2.4	Características das transições luminescentes $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ para o íon Eu^{3+} . Tabela adaptada de [4].	67
3.1	Valores de fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) obtidos a partir de diferentes ajustes realizados para o complexo $\text{Eu}(\text{ISOVIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$, considerando a geometria cristalográfica. Os valores de Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} são $40, 90 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $17, 50 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [17], respectivamente.	102
3.2	Complexos de Eu^{3+} com estrutura cristalográfica disponível no banco de dados Cambridge Structural Database, CSD, cujos valores de Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} foram publicados.	107
3.3	Densidade eletrônica ZDO (q) e superdeslocalizabilidade eletrofílica (SE) calculadas com os modelos <i>Sparkle</i> /RM1 e RM1 para cada átomo ligante ao íon Eu^{3+} , no complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(4,4\text{-BPY})(\text{EtOH})$, código CSD GIPCAK, juntamente com os fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) correspondentes obtidos através do procedimento de ajuste. Os valores calculados para os parâmetros de intensidade concordam com os valores experimentais, $\Omega_2^{\text{exp}} = 28, 8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_4^{\text{exp}} = 6, 7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	110
3.4	Valores ajustados de Q , D e C para todos os complexos estudados, com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas calculadas por cálculos 1SCF <i>Sparkle</i> /RM1 na geometria cristalográfica, juntamente com os valores de Ω_λ teóricos e experimentais. [†]	111
3.5	Valores ajustados de Q , D e C para todos os complexos estudados, com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas calculadas por cálculos 1SCF usando o RM1 para Eu^{3+} na geometria cristalográfica, juntamente com os valores de Ω_λ teóricos e experimentais. [†]	111

3.6	Valores de Q , D e C para todos os complexos estudados com as densidades eletrônicas e as superdeslocalizabilidades calculadas com o <i>Sparkle</i> /RM1 para a geometria otimizada completamente com os modelo <i>Sparkle</i> /RM1, juntamente com os valores de Ω_λ calculados e experimentais. As células correspondentes às geometrias que levaram a parâmetros de intensidade aceitáveis estão destacadas em cinza. [†]	112
3.7	Valores de Q , D e C para todos os complexos estudados com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas calculadas com o RM1 para Eu^{3+} na geometria otimizada com o RM1, juntamente com os valores de Ω_λ calculados e experimentais. As células correspondentes às geometrias que levaram a parâmetros de intensidade aceitáveis estão destacadas em cinza. [†]	113
3.8	Valores de RMSD para todos os complexos considerados entre os poliedros de coordenação cristalográficos e os teóricos para todos os métodos semiempírico disponíveis. As células correspondentes a geometrias que levaram a parâmetros de intensidade teóricos (ver Tabelas 3.6, 3.7, D.1 e D.2) estão destacados em cinza. [†]	115
4.1	Taxas de decaimento radiativo experimental e teórica, A_{rad}^{exp} e $A_{rad'}$, assim como partições iônicas e não iônicas de $A_{rad'}$, $A_{rad'}^{iônica}$ (soma das contribuições de cada um dos três ligantes β -dicetonatos idênticos) e $A_{rad'}^{não\ iônica}$ (soma das contribuições de cada um dos dois ligantes não iônicos) para os complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$. $A_{rad'}$ corresponde às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$, sendo consequentemente menor que a A_{rad}^{exp} a qual, em adição, também inclui as transições para os estados ${}^7F_{0,1,3,5}$. As geometrias foram otimizadas com o modelo RM1 (exceto onde é dito o contrário).	134
4.2	Taxas de decaimento radiativo experimental e teórica, A_{rad}^{exp} e $A_{rad'}$, assim como partições iônicas e não iônicas de $A_{rad'}$, $A_{rad'}^{iônica}$ (soma das contribuições de cada um dos três ligantes β -dicetonatos idênticos) e $A_{rad'}^{não\ iônica}$ (soma das contribuições de cada um dos dois ligantes não iônicos) para os complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L, L')$. $A_{rad'}$ corresponde às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$, sendo consequentemente menor que a A_{rad}^{exp} a qual, em adição, também inclui as transições para os estados ${}^7F_{0,1,3,5}$. As geometrias foram otimizadas com o modelo RM1 (exceto onde é dito o contrário).	135
5.1	Energia tripleto 0-0-fônon (T_{0-0}) dos complexos de Gd^{3+} que apresentam as estruturas cristalográficas resolvidas para o correspondente complexo de Eu^{3+} . Para alguns desses complexos a energia do estado singleto excitado mais baixo (S_1) também foi determinada.	156
5.2	Erro médio absoluto (EMA) entre os valores T_{0-0} e os T_1 calculados com o método TDDFT usando o funcional B3LYP e o conjunto de função de base 6-31G(d).	160
5.3	Erro médio absoluto (EMA) com relação aos valores tripleto experimentais para cada combinação de funcional e função de base avaliada. As estruturas usadas no cálculo dos estados excitados foram consideradas da mesma forma que disponibilizadas no CSD e também sem as moléculas do solvente e contra-íon quando presentes.	165

5.4	Estados singleto e tripleto de menor energia calculados com o método CAM-B3LYP/6-31+G(d). As moléculas do solvente bem como do contra-íon foram removidas. Gd (MWB53) e Eu (MWB52) representam os valores de estados excitados obtidos a partir das geometrias dos complexos de Gd^{3+} e Eu^{3+} correspondentes, considerando os seus respectivos ECPs. Para o caso Eu (MWB53), o íon Eu^{3+} foi substituído pelo Gd^{3+} e o ECP (MWB53) foi usado.	168
5.5	Energias tripleto calculadas com o método INDO/S-CIS implementado no programa ORCA para as diferentes janelas de excitação consideradas. As moléculas do solvente e do contra-íon foram removidas quando presentes.	171
6.1	Integrais de 2-elétrons de dois centros para uma função de base constituída apenas por orbitais s e p calculadas na aproximação NDDO. A notação σ representa a componente z do orbital p e π representa tanto a componente x quanto y . . .	202
6.2	Especificação das configurações de cargas pontuais mais relevantes. As componentes do sistema de coordenadas cartesianas rotuladas por α e β estão mostradas na Figura 6.2	203
6.3	Expressões para os momentos multipolares das distribuições de carga relevantes e das configurações de carga pontual correspondentes.	205
6.4	Parâmetros usados nos principais métodos semiempíricos usados pela comunidade científica. Os parâmetros otimizados por um dado método são indicados por um *. Um + indica que o valor do parâmetro foi obtido a partir do experimento (não otimizado). Se nenhum símbolo é apresentado, o parâmetro associado não é usado pelo método correspondente. Fonte: http://openmopac.net	207
6.5	Regras de Slater-Condon para os elementos de matriz envolvendo o estado fundamental Hartree-Fock e os operadores de um e dois elétrons.	209
6.6	Conjunto referência usado para parametrização do modelo NDDO-CIS. Através do código CSD pode-se ter acesso à estrutura cristalográfica dos complexos considerados no seguinte endereço eletrônico: https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-form	216
6.7	Parâmetros do método AM1, os quais foram tomados como estimativa inicial para a parametrização do NDDO-CIS para complexos de lantanídeos.	219
6.8	Conjunto de parâmetros obtidos para o modelo NDDO-CIS para o cálculo das posições tripleto de complexos de íon lantanídeos.	222
6.9	Energias tripleto calculadas com a melhor combinação de funcional e funções de base avaliada no Capítulo 5 , LC- ω PBE/6-31G(d), assim como calculadas com a parametrização NDDO-CIS proposta neste trabalho em relação ao conjunto referência confeccionado.	224
6.10	Energias tripleto calculadas com o modelo NDDO-CIS usando as geometrias cristalográficas bem como otimizadas com o modelo RM1.	225
7.1	Coordenadas atômicas esféricas para o poliedro de coordenação <i>Sparkle</i> /RM1, fatores de carga (q) e polarizabilidades (α) dos átomos ligantes para os complexos $Eu(TTA)_3(H_2O)_2$ e $Eu(TTA)_3(H_2O)(NMC)$	242
7.2	Parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ^{exp}), taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) do nível emissor 5D_0 determinados para os complexos $Eu(TTA)_3(NMC)(H_2O)$ e $Eu(TTA)_3(H_2O)_2$	243

7.3	Relação entre o valor de R_L e da posição dos estados singleto e tripleto em termos da janela de excitação escolhida para o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$. n_{ocup} e n_{desocup} representam o número de orbitais ocupados e desocupados considerados no procedimento de interação de configurações simples.	244
7.4	Parâmetros de intensidade teóricos (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), eficiência (η) e rendimento quântico (q) obtidos a partir da geometria otimizada com o modelo <i>Sparkle/PM3</i> . τ é o tempo de vida do centro de Eu^{3+}	249
7.5	Valores calculados das taxas de transferência (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) de energia para o sistema $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$	249
7.6	Parâmetros de intensidade e taxa de emissão radiativa para cada poliedro individual obtidos pelo Método do Poliedro Individual. Dentro dos parênteses está mostrada a contribuição percentual de cada poliedro para a A_{rad} teórica total. .	254
7.7	Parâmetros de intensidade e taxa de emissão radiativa para cada poliedro individual obtidos pelo Método dos Poliedros Sobrepostos. Dentro dos parênteses está mostrada a contribuição percentual de cada poliedro para a A_{rad} teórica total.	254
7.8	Valores de R_L calculados para cada poliedro assimétrico.	256
7.9	Taxas de transferência e retrotransferência de energia calculadas para cada poliedro assimétrico.	256
7.10	Valores teóricos de A_{rad} , eficiência (η) e rendimento quântico (q) calculado para cada poliedro.	257
D.1	Densidades eletrônicas ZDO, q , e superdeslocalizabilidades eletrofílicas, SE , calculadas com os modelos <i>Sparkle/RM1</i> e <i>RM1</i> para Eu^{3+} para cada átomo diretamente coordenado ao íon Eu^{3+} , nos 12 complexos restantes utilizados para aplicação do Modelo da Unicidade. Os valores dos fatores de carga, g , e polarizabilidades, α , obtidos através do procedimento de ajuste também são apresentados. As propriedades eletrônicas foram calculadas considerando a estrutura cristalográfica.	296
D.2	Valores de Q , D e C para todos os complexos usados para a aplicação do Modelo da Unicidade com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas calculadas com os modelos <i>Sparkle/AM1</i> , <i>Sparkle/PM3</i> , <i>Sparkle/PM6</i> e <i>Sparkle/PM7</i> na geometria otimizada correspondente a cada modelo, juntamente com os valores de Ω_λ calculados e experimentais. As células correspondentes a geometrias que levaram a parâmetros de intensidade aceitáveis estão destacados em cinza [†]	301
E.1	Valores ajustados de Q , D e C para todos os complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{TPPO})_2$, em que β -dicetonato representa os ligantes TTA, BTFA e DBM, com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas, juntamente com os valores teóricos e experimentais de Ω_λ . Os complexos foram otimizados com o modelo <i>RM1</i> para Eu^{3+} , exceto quando dito o contrário. [†] . .	303
E.2	Valores ajustados de Q , D e C para todos os complexos estudados, com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas, juntamente com os valores teóricos e experimentais de Ω_λ . Os complexos foram otimizados com o modelo <i>RM1</i> para Eu^{3+} , exceto quanto dito o contrário. Complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$, em que β -dicetonato representa os ligantes TTA, BTFA e DBM; L representa os ligantes não iônicos DBSO, PTSO e TPPO. [†] . .	304

- E.3 Valores ajustados de Q , D e C para todos os complexos estudados, com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas, juntamente com os valores teóricos e experimentais de Ω_λ . Os complexos foram otimizados com o modelo RM1 para Eu^{3+} . Complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L, L')$, em que β -dicetonato representa os ligantes TTA, BTFA e DBM; L e L' representam os ligantes não iônicos DBSO, PTSO e TPPO.[†] 304
- E.4 Taxas de decaimento radiativo experimental e teórica, A_{rad}^{exp} e $A_{rad'}$, assim como partições iônicas e não iônicas de $A_{rad'}$, $A_{rad'}^{iônica}$ e $A_{rad'}^{não\ iônica}$ para os complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{TPPO})_2$. $A_{rad'}$ corresponde às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4,6}$, sendo consequentemente menor que a A_{rad}^{exp} a qual, em adição, também inclui as transições para os estados $^7F_{0,1,3,5}$. A partição $A_{rad'}^{iônica}$ compreende os termos para cada um três ligantes β -dicetonato, ordenado nos valores máximo (Max), médio (Med) e mínimo (Min). A partição $A_{rad'}^{não\ iônica}$ compreende os termos para cada um dos dois ligantes não iônicos idênticos, ordenada nos valores máximo (Max) e médio (Med). As geometrias foram otimizadas com o modelo RM1 (exceto onde é dito o contrário). 305
- E.5 Taxas de decaimento radiativo experimental e teórica, A_{rad}^{exp} e $A_{rad'}$, assim como partições iônicas e não iônicas de $A_{rad'}$, $A_{rad'}^{iônica}$ e $A_{rad'}^{não\ iônica}$ para os complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$. $A_{rad'}$ corresponde às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4,6}$, sendo consequentemente menor que a A_{rad}^{exp} a qual, em adição, também inclui as transições para os estados $^7F_{0,1,3,5}$. A partição $A_{rad'}^{iônica}$ compreende os termos para cada um três ligantes β -dicetonato, ordenado nos valores máximo (Max), médio (Med) e mínimo (Min). A partição $A_{rad'}^{não\ iônica}$ compreende os termos para cada um dos dois ligantes não iônicos idênticos, ordenada nos valores máximo (Max) e médio (Med). As geometrias foram otimizadas com o modelo RM1 (exceto onde é dito o contrário). 306
- E.6 Taxas de decaimento radiativo experimental e teórica, A_{rad}^{exp} e $A_{rad'}$, assim como partições iônicas e não iônicas de $A_{rad'}$, $A_{rad'}^{iônica}$ e $A_{rad'}^{não\ iônica}$ para os complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L, L')_2$. $A_{rad'}$ corresponde às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4,6}$, sendo consequentemente menor que a A_{rad}^{exp} a qual, em adição, também inclui as transições para os estados $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,3,5}$. A partição $A_{rad'}^{iônica}$ compreende os termos para cada um três ligantes β -dicetonato, ordenado nos valores máximo (Max), médio (Med) e mínimo (Min). A partição $A_{rad'}^{não\ iônica}$ compreende os termos para cada um dos dois ligantes não iônicos misturados, ordenada nos valores máximo (Max) e médio (Med). As geometrias foram otimizadas com o modelo RM1 (exceto onde é dito o contrário). 307

Lista de Siglas

AM1	<i>Austin Method 1</i>
CI	Interação de Configurações (do inglês “ <i>Configuration Interaction</i> ”)
CIS	Interação de Configurações Simples (do inglês “ <i>Configuration Interaction Single</i> ”)
CNDO	Negligência Completa da Sobreposição Diferencial (do inglês “ <i>Complete Neglect of Differential Overlap</i> ”)
CSD	<i>Cambridge Structural Data Base</i>
<i>dc</i>	acoplamento dinâmico (do inglês “ <i>dynamics coupling</i> ”)
ECP	Potenciais efetivos de caroço (do inglês “ <i>Effective Core Potentials</i> ”)
<i>ed</i>	dipolo elétrico (do inglês “ <i>electric dipole</i> ”)
EMA	Erro Médio Absoluto
FRET	Transferência de Energia por Ressonância de Förster (do inglês “ <i>Förster Resonance Energy Transfer</i> ”)
GSA	“ <i>Generalized Simulated Annealing</i> ”
INDO	Negligência Intermediária da Sobreposição Diferencial (do inglês “ <i>Intermediate Neglect of Differential Overlap</i> ”)
INDO/S-CIS	“ <i>Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy-Configuration Interaction Singles</i> ”
IPM	Método do Poliedro Individual (do inglês “ <i>Individual Polyhedron Method</i> ”)
LMCT	Transferência de Carga Ligante-Metal (do inglês “ <i>Ligand-to-Metal Charge Transfer</i> ”)
Ln	lantânídeo
LnMOFs	Redes de coordenação metal-orgânica contendo íons lantanídeos (do inglês “ <i>Lanthanide Metal Organic Frameworks</i> ”)
LUMPAC	<i>LUMinescence PACkage</i>
<i>md</i>	dipolo magnético (do inglês “ <i>magnetic dipole</i> ”)
MNDO	Negligência Modificada da Sobreposição Diatômica (do inglês “ <i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i> ”)
NDDO	Negligência da Sobreposição Diferencial Diatômica (do inglês “ <i>Neglect of Diatomic Differential Overlap</i> ”)

OPM	Método dos Poliedros Sobrepostos (do inglês “ <i>Overlapped Polyhedra Method</i> ”)
PCEM	Modelo Eletrostático das Cargas Pontuais (do inglês “ <i>Point Charge Electrostatic Model</i> ”)
PM3	<i>Parametric Method 3</i>
PM6	<i>Parametric Method 6</i>
PM7	<i>Parametric Method 7</i>
RET	Transferência de Energia por Ressonância (do inglês “ <i>Resonance Energy Transfer</i> ”)
RHF	Hartree-Fock Restrito (do inglês “ <i>Restricted Hartree-Fock</i> ”)
RM1	<i>Recife Model 1</i>
RMSD	Desvio do Quadrado Médio da Raiz das posições atômicas (do inglês “ <i>Root-Mean-Square Deviation of atomic positions</i> ”)
SCF	Procedimento Campo Auto-Consistente (do inglês “ <i>Self-consistent Field</i> ”)
SOM	Modelo Simples de Recobrimento (do inglês “ <i>Simple Overlap Model</i> ”)
TDDFT	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (do inglês “ <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i> ”)
TDHF	Teoria Hartree-Fock Dependente do Tempo (do inglês “ <i>Time-Dependent Hartree-Fock</i> ”)
UHF	Hartree-Fock Não-restrito (do inglês “ <i>Unrestricted Hartree-Fock</i> ”)
ZDO	“ <i>Zero Differential Overlap</i> ”

Lista de Símbolos

A_{rad}^{exp}	taxa de emissão radiativa experimental
C_q^k	componente do operador tensorial C^k
σ_λ	constante de blindagem
$B_{\lambda,t,p}^{dc}$	contribuição do acoplamento dinâmico para os parâmetros de intensidade
$B_{\lambda,t,p}^{ed}$	contribuição do dipolo elétrico forçado para os parâmetros de intensidade
$\langle f C^\lambda f \rangle$	elemento de matriz do operador tensorial de Racah de posto λ
$\langle \psi_f U^\lambda \psi_i \rangle$	elemento de matriz duplamente reduzido
$S_{f \leftarrow i}$	força do oscilador da transição eletrônica envolvendo os estados ψ_i e ψ_f
$F^k(nl, nl)$	integrais de Slater para a parte radial da interação eletrostática
$\langle r^\lambda \rangle$	integrais radiais
$A(i, i')$	matriz da eficácia da luminescência entre os átomos i e i'
$\hat{s}$	operador de spin de um elétron
U^k	operador tensorial unitário
ζ_{nl}	parâmetro da interação spin-órbita
B_q^k	parâmetro de campo ligante
Γ_p^t	parâmetro de campo ligante de posto ímpar dependente da polarizabilidade
γ_p^t	parâmetro de campo ligante de posto ímpar
$\Omega_\lambda^{\text{calc}}$	parâmetro de intensidade calculado
Ω_λ	parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt
$\Omega_\lambda^{\text{ed}}$	parâmetro de intensidade devido ao mecanismo de dipolo elétrico
$\Omega_\lambda^{\text{exp}}$	parâmetro de intensidade experimental
α_{OP}	polarizabilidade associada à região do recobrimento
α'	polarizabilidade intrínseca ao átomo ligante
$A_{rad'}^{\text{não iônica}}$	soma das contribuições de cada um dos ligantes não iônicos
$A_{rad'}^{\text{iônica}}$	soma das contribuições de cada um dos três ligantes iônicos
SE_μ	superdeslocalizabilidade eletrofílica de um dado átomo μ
$A_{rad'}$	taxa de emissão radiativa considerando apenas o mecanismo dipolo elétrico
W_{ET}^{d-m}	taxa de transferência de energia via mecanismo dipolo- 2^λ polo
W_{ET}^{d-d}	taxa de transferência de energia via mecanismo dipolo-dipolo
W_{ET}^{ex}	taxa de transferência de energia via mecanismo de troca
α	polarizabilidade

η^5D_0	população energética do nível 5D_0
η_{S_0}	população energética do nível S_0
$^{2S+1}L_J$	termo espectroscópico
A_{nrad}	taxa de emissão não-radiativa
A_{rad}	taxa de emissão radiativa
<i>c.p.f.</i>	coeficiente de parentesco fracionário
F	fator de Franck-Condon
g	fator de carga
H_C	operador das interações de Coulomb
H_{CC}	operador hamiltoniano da aproximação do campo central
H_{CF}	operador hamiltoniano de campo cristalino (CF, do inglês “ <i>Crystal Field</i> ”)
H_{CL}	operador hamiltoniano do campo ligante
H_{ex}	operador da interação de troca
H_{RE}	operador hamiltoniano da interação de repulsão eletrônica
H_{SO}	operador hamiltoniano do acoplamento spin-órbita
J	momento de acoplamento spin-órbita
L	momento angular resultante
M_J	componente do momento magnético J
N_c	número de coordenação do complexo
N_v	força do campo cristalino
$P_{j,k}$	operador de troca de Dirac
q_μ	densidade eletrônica <i>ZDO</i> de um dado átomo μ
Q, D e C	parâmetros ajustáveis do Modelo da Unicidade
R_L	distância entre os estados doador e aceitador envolvidos no processo de transferência de energia
S	momento angular dos spins
S_0	estado fundamental singleto
S_1	estado excitado singleto de mais baixa energia
T	estado tripleto qualquer
T_{0-0}	estado tripleto de menor energia associado à transição 0-0 fônon
T_1	estado tripleto teórico de menor energia
W_{BT}	taxa de retro-transferência de energia

W_{ET}	taxa de transferência de energia
W_{ij}	taxa de transferência de energia entre dois estados i e j
η	eficiência quântica
τ	tempo de vida

Sumário

1	Introdução, Justificativa e Objetivos	24
1.1	Introdução	24
1.2	LUMPAC: Contexto que Levou ao seu Desenvolvimento, sua Importância e Estado da Arte	27
1.3	Objetivos Geral e Específicos	33
	Referências	34
2	Estrutura Eletrônica dos Íons Lantanídeos	43
2.1	Configuração Eletrônica dos Lantanídeos e Orbitais $4f$	43
2.2	Cálculo da Estrutura dos Níveis de Energia	48
2.2.1	Elementos de Matriz da Interação Coulombiana	52
2.2.2	Elementos de Matriz da Interação Spin-órbita	55
2.2.3	Campo Cristalino e Elementos de Matriz	57
2.3	Intensidades Espectrais: Teoria de Judd-Ofelt	61
2.3.1	Transições Eletrônicas do Íon Európio Trivalente	65
2.3.2	Cálculo Experimental dos Parâmetros de Intensidade	68
2.3.3	Cálculo Teórico dos Parâmetros de Judd-Ofelt	70
2.4	Processos de Transferência de Energia	73
2.4.1	Cálculo Teórico das Taxas de Transferência de Energia	76
2.4.2	Transferência de Energia via Interação Coulômbica Direta	82
2.4.3	Transferência de Energia Metal-Ligante via Interação Coulômbica de Troca	85
2.5	Cálculo Teórico do Rendimento Quântico de Emissão	89
	Referências	92
3	Modelo da Unicidade QDC	99
3.1	Proposição do Modelo da Unicidade	101
3.1.1	Unicidade de g_i e α_i	101
3.1.2	Determinação de g_i e α_i unicamente a partir de cálculos semiempíricos.	103
3.2	Implementação do Modelo da Unicidade no LUMPAC	105
3.3	Aplicação do Modelo da Unicidade em Complexos de Eu^{3+}	107
	Referências	115

4	Partição Química da A_{rad} de Compostos de Coordenação com o Íon Európio	121
4.1	Partição da A_{rad} em Termos dos Ligantes	122
4.2	Partição Química da $A_{rad'}$	126
4.3	Implementação da Partição Química no LUMPAC	128
4.4	Interpretação da Partição Química em Termos dos Ligantes	129
4.5	Sensibilidade da Partição Química à Geometria do Complexo	130
4.6	Aplicações da Partição Química	132
	Referências	138
5	Cálculo de Estados Excitados Singleto e Tripleto de Complexos de Lantanídeos	140
5.1	Cálculo de Estados Excitados Singleto e Tripleto de Complexos de Lantanídeos	141
5.2	Problemas Relacionados à Obtenção Experimental dos Estados Excitados Singleto e Tripleto	149
5.3	Atribuição Teórica dos Estados Excitados Tripleto	152
5.4	Avaliação de Métodos TDDFT e Semiempíricos	153
	Referências	171
6	Desenvolvimento de um Modelo Semiempírico para o Cálculo dos Estados Excitados Tripleto de Complexos de Ln	185
6.1	Fundamentos dos Métodos Semiempíricos	186
6.1.1	Invariância Rotacional	191
6.1.2	Caso da Invariância Rotacional (Método CNDO)	193
6.1.3	Teoria com Negligência Intermediária da Sobreposição Diferencial (INDO)	198
6.1.4	Teoria com Negligência da Sobreposição Diferencial Diatômica (NDDO)	200
6.2	Método de Interação de Configurações	208
6.3	Modelo Semiempírico para o Cálculo de Estados Excitados de Complexos de Lantanídeos	213
6.3.1	Confecção do Banco de Dados	214
6.3.2	Estratégias de Parametrização	217
6.3.3	Preparação dos Programas para o Processo de Parametrização	221
6.4	Parametrização NDDO-CIS para o Cálculo de Estados Excitados de Complexos de Lantanídeos	221
	Referências	228
7	Aplicações do Pacote Computacional LUMPAC	238
7.1	Investigação Luminescente de um Novo Complexo de Ln(III)-TTA Coordenado ao Ligante N-metil- ϵ -caprolactama	239
7.2	Estudo Teórico de uma Nova Rede de Coordenação de Eu(III) com o Ânion 2,5-tiofenodicarboxilato	247
7.3	Estudo Teórico das Propriedades Luminescentes de um Sistema Polinuclear de Eu^{3+} Contendo Três Ambientes de Simetria Diferentes	250
7.3.1	Método do Poliedro Individual (IPM, do inglês “ <i>Individual Polyhedron Method</i> ”)	253
7.3.2	Método dos Poliedros Sobrepostos (OPM, do inglês “ <i>Overlapped Polyhedra Method</i> ”)	254
	Referências	257

8	Conclusões e Perspectivas	260
8.1	Conclusões	260
8.2	Perspectivas	262
A	Momento Angular e Símbolos $3j$ e $6j$	263
B	Operadores Tensoriais e Teorema de Wigner-Eckart	273
C	Teoria de Judd-Ofelt Padrão	282
D	Tabelas e Figuras Adicionais do Capítulo 3	291
E	Tabelas Adicionais do Capítulo 4	303
	ANEXO. Trabalhos Publicados Vinculados à Tese	308

1

Introdução, Justificativa e Objetivos

1.1. Introdução

As diversas aplicações que sistemas contendo íons lantanídeos (Ln) apresentam têm impulsionado um aumento cada vez mais expressivo de trabalhos publicados neste tema. O interesse surpreendente na luminescência dos lantanídeos é estimulado pela necessidade crescente e contínua em desenvolver materiais luminescentes que atendam aos requisitos rigorosos da telecomunicação [1], iluminação [2, 3], dispositivos eletroluminescentes [4] e marcadores para imunoensaios [3, 5], dentre outras. Como exemplo, alguns lantanídeos trivalentes absorvem no ultravioleta e emitem no visível (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) sendo aplicados como biossondas em imunoensaios [6], outros absorvem no visível e emitem no infravermelho próximo (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) encontrando aplicações como amplificadores de sinais óticos em redes de telecomunicação [1, 7].

Todas essas aplicações decorrem basicamente de duas características típicas da luminescência intraconfiguracional $4f$ exibida pelos lantanídeos: i) bandas de emissão estreitas e ii) estados excitados com longos tempo de vida. Em 1937, Van Vleck decifrou o quebra-cabeça em que consiste o espectro ótico dos lantanídeos trivalentes, atribuindo as linhas espectrais finas a transições intraconfiguracionais $4f-4f$ [8]. Van Vleck considerou que essas transições proibidas eram relaxadas devido à presença do campo ligante, o qual não poderia apresentar centro de inversão de modo a viabilizar a mistura dos orbitais. Nesse mesmo trabalho, Van Vleck estabeleceu a natureza das transições eletrônicas e as classificou como governadas por dipolo elétrico, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. Em 1945, Broer e colaboradores concluíram que a natureza da transição $4f-4f$ é de fato governada pelo dipolo elétrico forçado [9]. É justamente a

natureza proibida das transições intraconfiguracionais $4f$ que é responsável pelos longos tempos de vida, da ordem de milissegundos, que normalmente os estados excitados dos íons lantanídeos apresentam [3].

Embora a luminescência dos íons lantanídeos motive toda uma série de aplicações, a sua excitação direta é muito ineficiente devido à natureza proibida das transições internas $4f-4f$, o que resulta em pequenas absortividades molares ($\epsilon = 1 - 10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [10, 11]. Contudo, em 1942, Weissman descobriu que a emissão em complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos poderia ser desencadeada quando a excitação fosse realizada diretamente nos níveis excitados dos ligantes [12]. Através da transferência de energia intramolecular dos estados excitados dos ligantes, a espécie lantanídica é então sensibilizada a emitir. Dessa forma, os estados excitados do íon lantanídeo são excitados indiretamente. Esta descoberta provou ser o maior impacto para o projeto de compostos luminescentes contendo íons Ln [13], sendo denominada sensibilização da luminescência. Mais tarde, esse processo caracterizado pela conversão descendente de energia via um processo sequencial de absorção de radiação eletromagnética, transferência de energia intramolecular e emissão de luz, envolvendo componentes absorvedores e emissores distintos, foi denominado de efeito antena por Jean-Marie Lenh [14]. O termo “efeito antena” já aparece na literatura desde 1982 [15], contudo foi Lenh quem aplicou a sistemas contendo lantanídeos.

Até o final da década de 90, a síntese de novos materiais eficientemente luminescentes contendo íons lantanídeos acontecia essencialmente através da estratégia tentativa-erro [13], fazendo uso apenas de alguns conceitos semiquantitativos e de algumas regras para guiar a investigação. No entanto, o desenvolvimento de cálculos com maior exatidão [16, 17], aliados à revisão de conceitos da espectroscopia dos lantanídeos, bem como a publicação de muitos estudos sistemáticos abordando diversos valores de rendimento quântico e de tempo de vida [18, 19], têm contribuído para tornar viável o *design* de sistemas altamente luminescentes a base de lantanídeos [2, 13, 20, 21].

Nessa perspectiva, a união entre o Grupo de Química Teórica e o Grupo de Espectroscopia em Terras Raras, ambos da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), propiciou o desenvolvimento de modelos teóricos direcionados para o estudo da luminescência de complexos de lantanídeos. O surgimento do modelo *Sparkle* [22] para o tratamento de geometria no estado fundamental de complexos de lantanídeos consistiu no marco inicial dessa frutífera integração entre teoria e experimento. Tal integração veio a ser fortalecida com o desenvolvi-

mento de modelos baseados na teoria das transições $4f-4f$ por Malta [23, 24]. Como resultado, em 2000, foi publicado um trabalho de revisão no periódico *Coordination Chemistry Reviews*, reportando os estudos desenvolvidos pelos dois grupos. Dada a importância de tais estudos, atualmente tal publicação consta de aproximadamente 1100 citações na base de dados *Web of Science* (consulta realizada em 23/01/2017).

Um procedimento teórico foi então proposto por de Sá e colaboradores para modelar a transferência de energia em complexos com o íon Eu^{3+} coordenados a moléculas orgânicas em busca de sistemas que apresentem elevados valores de rendimento quântico [20]. Tal procedimento consiste em: a) Otimização da geometria no estado fundamental: basicamente a geometria do sistema pode ser otimizada via (i) métodos *ab initio* ou DFT, através dos potenciais efetivos de caroço de Stuttgart-Dresden para tratar a estrutura eletrônica do íon lantanídeo [25, 26] ou (ii) usando modelos semiempíricos, os quais podem ser baseados na aproximação *Sparkle* [27–31] ou no modelo RM1 [32]; b) Cálculo da posição dos estados excitados singlete e tripleto: os estados excitados dos ligantes basicamente podem ser calculados usando métodos baseados na teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT) [33] ou métodos semiempíricos, como por exemplo, o método INDO/S-CIS [34]; c) Cálculo das taxas de transferência de energia entre a parte ligante e o íon Ln(III) usando abordagens teóricas baseadas nos mecanismos de Forster [35] e Dexter [36], adaptadas por Malta e colaboradores [23, 24] para viabilizar a modelagem da transferência de energia intramolecular; d) A partir de todas essas quantidades, as equações de taxa são construídas, fornecendo a população dos níveis de energia envolvidos no processo de transferência de energia e então o rendimento quântico teórico é calculado [20, 37]. O rendimento quântico é uma das quantidades mais importantes usadas para o *design* de novos materiais luminescentes.

A ausência de uma ferramenta computacional contendo um modelo de transferência de energia implementado, bem como o protocolo de modelagem teórica proposto por de Sá e colaboradores motivou o surgimento do LUMPAC [38] (*LUMinescence PACkage*). Nos tópicos que seguem, será dada uma descrição detalhada acerca do programa LUMPAC assim como de algumas aplicações feitas por diversos grupos de pesquisa usando tal pacote computacional. Além do mais, algumas limitações apresentadas pelos modelos e métodos sugeridos na modelagem teórica serão abordadas. O objetivo principal desse trabalho de doutoramento consiste justamente em corrigir algumas dessas limitações através do desenvolvimento de novos modelos.

1.2. LUMPAC: Contexto que Levou ao seu Desenvolvimento, sua Importância e Estado da Arte

É inegável que o desenvolvimento de novas metodologias e modelos teóricos tem se mostrado muito importante ao longo das últimas décadas, uma vez que fornecem informações úteis para complementar e enriquecer as investigações experimentais [39–43], além de guiar novos experimentos [44–48]. Diversos modelos teóricos foram desenvolvidos desde o início da década de 80, buscando modelar os processos de transferência de energia [23, 24, 49, 50], as interações de campo ligante [51, 52], propriedades da ligação química [53, 54], otimização de geometria [22, 27] e cálculo de estados excitados [55]. Muitos desses modelos contaram com a contribuição direta de Oscar Malta. Dada a contribuição internacional de Malta para os estudos teóricos envolvendo espectroscopia de lantanídeos, o periódico *Journal of Luminescence* reservou um volume especial em homenagem ao seu sexagenário. Além do mais, a referência [56] descreve os avanços recentes no campo da luminescência de lantanídeos no Brasil, bem como assinala todas as contribuições importantes feitas por Malta e colaboradores.

Contudo, o uso dessas ferramentas era de certo modo restrito a certos grupos de pesquisa, pois não estavam implementadas em um pacote computacional de fácil uso e disponível gratuitamente para a comunidade científica. Foi justamente a ausência dessa ferramenta que motivou o desenvolvimento do LUMPAC. O LUMPAC é um *software* que vem sendo desenvolvido desde 2008 no Laboratório Pople de Química Computacional, situado no Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe, sob coordenação do prof. Ricardo Freire. A primeira versão do LUMPAC foi publicada no início de 2014 [38] e em aproximadamente três anos mais de 300 licenças já foram distribuídas.

Com o intuito de facilitar o seu uso, o LUMPAC apresenta-se dividido em módulos. A estruturação dos módulos segue justamente o protocolo teórico proposto por de Sá e colaboradores [20] para modelar a transferência de energia em complexos de Eu^{3+} coordenados a moléculas orgânicas (**Figura 1.1**). O primeiro módulo é dedicado ao cálculo da geometria do estado fundamental usando a aproximação *Sparkle* [22] implementada no programa MOPAC [57, 58]. O segundo módulo funciona integrado ao programa ORCA [59], o que possibilita o cálculo dos estados excitados singlete e tripleto da parte orgânica do sistema. O terceiro módulo é destinado ao estudo das propriedades luminescentes do sistema, sendo dividido em quatro submódulos. O primeiro submódulo permite o cálculo das seguintes propriedades ex-

perimentais: parâmetros de intensidade (Ω_λ), taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), e eficiência quântica (η). O segundo submódulo é responsável pelo cálculo teórico dos parâmetros de intensidade. O terceiro viabiliza o cálculo das taxas de transferência de energia e do rendimento quântico de emissão (q) através de modelos desenvolvidos por Malta. O quarto submódulo possibilita o cálculo do espectro de absorção teórico.

As etapas envolvidas quando se aplica o LUMPAC, seja para a proposição de novos sistemas luminescentes ou apenas para a investigação dos processos luminescentes de um composto em especial, estão apresentadas na **Figura 1.1**. A partir da geometria do sistema obtém tanto os estados excitados da parte ligante quanto os valores de A_{rad} (função dos parâmetros de intensidade) e A_{nrad} (se fornecido o tempo de vida experimental). Na sequência, as taxas de transferência de energia (W_{ij}) entre dois estados i e j envolvidos são calculadas. A partir dos valores de W_{ij} juntamente com os valores de A_{rad} e A_{nrad} o sistema de equações de taxa no regime estacionário é montado e resolvido, resultando nas populações dos i -ésimos níveis de energias (η_i) considerados. Por fim, obtém-se o rendimento quântico teórico, o qual é definido como o número de fótons emitidos pelo lantanídeo sobre o número de fótons absorvidos pela antena.

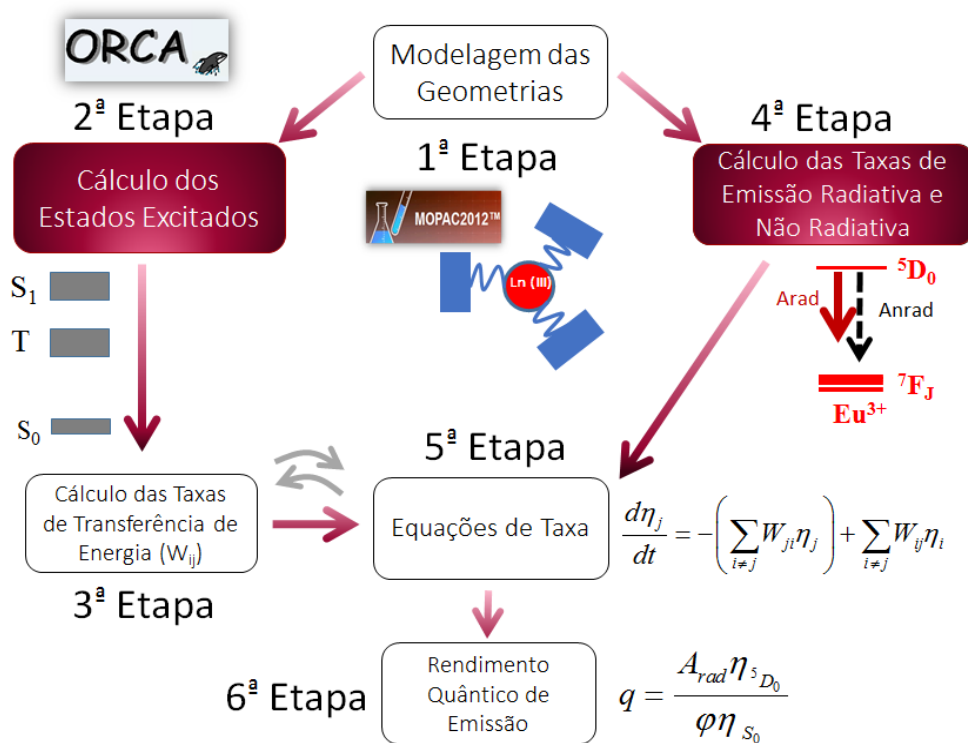


Figura 1.1. Etapas implementadas no LUMPAC para possibilitar o estudo das propriedades luminescentes de um composto em especial.

O LUMPAC tem difundido o uso de metodologias teóricas por grupos de pesquisa teóricos e experimentais que concentram seus esforços em entender e projetar novos dispositivos luminescentes a base de lantanídeo em todo o mundo. O LUMPAC permitiu que grupos de pesquisas situados na Índia [60–62], Espanha [63], Portugal [64, 65], Estados Unidos [66], China [67] e no Brasil [68, 69] com tradição em desenvolver trabalhos de natureza experimental pudessem fazer uso da modelagem teórica proposta por de Sá e colaboradores. Uma simples busca na literatura mostra que até o final de 2014 pouquíssimos trabalhos contendo apenas pesquisadores experimentais foram publicados aplicando tal modelagem teórica [70–72]. Todos os demais trabalhos publicados envolveram pesquisadores com alguma formação teórica no Departamento de Química Fundamental da UFPE. Esses pesquisadores foram orientados por pelo menos um dos seguintes professores: Gilberto de Sá, Oscar Malta, Ricardo Longo ou Alfredo Simas. A aplicação da modelagem teórica por esses grupos de pesquisa dependia de implementações próprias, em sua maioria, codificadas usando o *software* MATHCADTM.

Com o LUMPAC, pela primeira vez, o grupo do prof. Severino Alves Júnior (Universidade Federal de Pernambuco), o qual apresenta forte tradição na realização de trabalhos experimentais voltados ao estudo da luminescência de sistemas contendo íons lantanídeos e mantém forte colaboração com grupos de pesquisas teóricos, pôde fazer uso das metodologias teóricas sem que houvesse colaboração com algum pesquisador teórico [73]. Este trabalho ilustra bem o propósito que se busca alcançar com o LUMPAC, que é o de viabilizar a aplicação das metodologias teóricas sobretudo por grupos experimentais. Nos parágrafos que seguem será dada uma breve descrição de alguns trabalhos que aplicaram o LUMPAC, com e sem a colaboração de pesquisadores teóricos, para a obtenção de informações que completaram as investigações experimentais.

O grupo do renomado prof. Keneth Raymond (Universidade da Califórnia, Berkeley) usou o LUMPAC para calcular o rendimento quântico de emissão teórico de uma série constituída por 10 complexos de Eu^{3+} coordenados a ligantes tetradentados, os quais diferiam entre si pelo comprimento dos ligantes substituintes alifáticos [66]. Para alguns casos, os valores de rendimento quântico calculados foram superiores aos esperados. Desde que altas taxas de transferência de energia metal-ligante e pequenas taxas de retrotransferência sejam obtidas, é habitual o rendimento quântico calculado ser próximo à eficiência quântica, pois, nestas situações, os únicos canais de despopulação do estado emissor do íon Eu^{3+} são as taxas de emissão radiativa e não-radiativa.

O grupo do prof. Fernando Sigoli (Universidade de Campinas) aplicou o LUMPAC para entender a correlação entre ligantes possuindo diferentes halogênios em sua estrutura com os processos de transferência de energia de seus respectivos complexos [68]. Este entendimento fornece indícios para o planejamento de futuras antenas que forneçam valores de rendimentos quânticos cada vez maiores. Os maiores valores de rendimento quântico foram obtidos para os complexos que não apresentaram moléculas de água coordenadas na primeira esfera de coordenação. A análise dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt revelou que a presença de diferentes halogênios na posição *para* do ligante assim como moléculas do solvente presentes não alteraram significativamente o grau de covalência da ligação Eu-O.

O grupo do prof. Luís Dias Carlos (Universidade de Aveiro, Portugal), referência internacional no estudo da luminescência de sistemas contendo íons lantanídeos, aplicou o LUMPAC para estudar teoricamente a fotoluminescência de um complexo de Eu^{3+} com ligante do tipo betadicionato incorporado no material mesoporoso MCM-41 [64]. A geometria no estado fundamental considerada do sistema MCM-Eu foi baseada em uma molécula do complexo coordenada a ligantes betadicionatos inseridos em um poro truncado do MCM-41. Mesmo assim, o sistema a ser calculado resultou em 708 átomos, viável apenas de ser calculado usando abordagens semiempíricas, tais como a baseada na aproximação *Sparkle*. Os cálculos mostraram que o canal de transferência de energia dominante é aquele que envolve o estado tripleto de menor energia do ligante e o nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} . Em colaboração com o grupo do prof. Luís Carlos, o grupo do prof. Fa-Nian Shi (Shenyang University of Technology, China) usou o LUMPAC para estudar a relação entre estrutura cristalina e propriedades luminescentes de complexos mistos de Eu,La(1,10-fenantroline). O grupo da prof.^a Leni Campos Akcelrud (Universidade Federal do Paraná), também em colaboração com o grupo do prof. Luís Carlos, realizou um estudo fotoluminescente detalhado de um derivado de polifluoreno contendo íons Eu^{3+} coordenados, o qual consiste em um copolímero alternante [69]. Para tanto, foram realizados cálculos baseados na teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT) assim como com o LUMPAC. As análises apontaram os canais de transferência dominantes como sendo aqueles envolvendo o estado tripleto do ligante e os estados excitados $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} .

O grupo do prof. Reddy (Índia) em colaboração com o prof. Ricardo Freire, aplicou o LUMPAC para estudar uma série formada por 4 complexos de Eu^{3+} coordenados a ligantes do tipo betadicionatos [61]. Os parâmetros luminescentes (Ω_λ , taxa de emissão radiativa, rendi-

mento e eficiência quântica) obtidos a partir da estrutura otimizada com o modelo *Sparkle*/PM3 [28] foram concordantes com os valores obtidos experimentalmente, mostrando assim a eficácia dos modelos teóricos aplicados. Em um outro trabalho realizado pelo grupo do prof. Reddy [62], a geometria do composto de coordenação $\text{Eu}(\text{DPPF})_3(\text{DDXPO})$ calculada com o modelo *Sparkle*/RM1 [32] forneceu dados fotofísicos preditos com os modelos teóricos implementados no LUMPAC em excelente concordância com os obtidos experimentalmente. Já em outro trabalho em colaboração com o Laboratório Pople de Química Computacional e Jean-Claude Bunzli, Biju e colaboradores [60] aplicaram o LUMPAC para estudar a fundo os processos luminescentes da transferência e retrotransferência de energia de um complexo dimérico do tipo $\text{Eu(III)-Tetrakis}(\beta\text{-dicetonato})$ usando os modelos desenvolvidos por Malta [50]. Através desse estudo pôde-se elucidar a geometria do complexo por meio do modelo *Sparkle*/AM1.

Além do protocolo de modelagem teórica implementado, o LUMPAC apresenta um módulo bastante simples de ser aplicado destinado ao cálculo dos parâmetros de intensidades de Judd-Ofelt e da taxa de emissão radiativa a partir do espectro de emissão fornecido. Por exemplo, o grupo do prof. Nassar [74] aplicou essa funcionalidade do LUMPAC para obter os parâmetros de intensidade experimentais de complexos de Eu^{3+} incorporados em matriz de sílica.

Em colaboração com o Laboratório Pople, Marques e colaboradores investigaram as propriedades fotofísicas da MOF (rede de coordenação metal-orgânica, do inglês “*Metal Organic Framework*”) de fórmula $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ experimentalmente quanto teoricamente com o LUMPAC [75]. O tratamento da geometria da MOF foi feito levando em consideração as condições periódicas de contorno para obter então uma estrutura no estado sólido. O uso de todas as versões do modelo *Sparkle* [27–31] levou a resultados bastante similares. Um fragmento da MOF foi então considerado no cálculo dos estados excitados singlete e tripleto da parte ligante do sistema usando o método semiempírico INDO/S-CIS [34] implementado no programa ORCA [59]. A análise dos parâmetros de intensidade permitiu investigar tanto o mecanismo mais operativo quanto a natureza da interação átomo ligante–íon lantanídeo. Os processos de transferência de energia também foram analisados. O grupo do prof. Luís Dias Carlos também aplicou o LUMPAC para estudar uma MOF, usando uma abordagem semelhante [65].

Mesmo tendo encontrado todas essas aplicações, a primeira versão do LUMPAC contou basicamente com a implementação da modelagem teórica de complexos de Eu^{3+} proposta por de Sá e colaboradores. Vale ressaltar que o LUMPAC consiste na única ferramenta computa-

cional contendo tal protocolo implementado. Se por um lado o LUMPAC difundiu o uso das metodologias teóricas, por outro as limitações dessas metodologias também ficaram mais evidentes. Dessa forma, com o uso do LUMPAC pela comunidade pôde-se conhecer melhor quais métodos merecem uma atenção especial devido à presença de falhas que podem comprometer seriamente o processo de estudo espectroscópico de um dado composto.

A segunda e quarta etapas do procedimento de modelagem teórica (**Figura 1.1**) merecem uma atenção especial, a saber: cálculo da energia dos estados excitados, cálculo dos parâmetros de intensidade e cálculo da taxa de emissão não radiativa. A etapa mais crítica para a aplicação das metodologias teóricas para estudar a luminescência de complexos de lantanídeos consiste na ausência de expressões analíticas para o cálculo da A_{nrad} . Nos casos onde é pretendido o estudo das propriedades luminescentes de um composto de coordenação de Eu^{3+} em especial, a determinação da A_{nrad} é condicionada ao fornecimento do tempo de vida do estado $^5\text{D}_0$ determinado experimentalmente. Assim, a partir do tempo de vida fornecido e da A_{rad} calculada, a A_{nrad} é então determinada. Esta limitação torna-se bastante mais crítica quando se busca aplicar tais metodologias para a proposição de novos sistemas luminescentes. O que tem sido feito nessas situações é considerar a mesma A_{nrad} que aquela obtida para o sistema de partida, o qual é denominado de composto matriz [44, 46].

Quanto ao cálculo dos estados excitados é importante mencionar a forte dependência que o cálculo apresenta com o número de estados que é considerado. O método INDO/S-CIS foi desenvolvido em 1976 [34], sendo que os recursos computacionais que se dispunham nos grandes centros na época eram bastante limitados, até mesmo quando comparados com os computadores pessoais de hoje. Por essa razão, era necessário truncar o número de orbitais moleculares ocupados e virtuais usados para a construção dos determinantes de Slater excitados simplesmente. Pois, o número desses determinantes cresce com $N_{det} = \overbrace{(n_{ocup} \times 2)}^{\text{Número de elétrons}} \overbrace{(n_{desocup} \times 2)}^{\text{elétrons } \alpha \text{ ou } \beta}$, em que n_{ocup} e $n_{desocup}$ são os números de orbitais moleculares ocupados e desocupados. Evidentemente que nos dias atuais não há mais necessidade em realizar tal truncamento. Contudo, quando cálculos são feitos considerando todos os orbitais moleculares ocupados e virtuais, obtidos a partir do conjunto de base mínima que representa apenas os orbitais atômicos de valência dos átomos envolvidos, os valores de energia dos estados excitados são subestimados para algumas classes de compostos, principalmente para aqueles ligantes que apresentam o anel tiofeno em sua estrutura. O cálculo dos estados excitados da parte ligante do sistema com exatidão considerável é de crucial importância para avaliar a influência da antenna considerada sobre as

propriedades luminescentes do íon lantanídeo.

Os parâmetros de intensidade além de fornecerem informações sobre a natureza química da ligação metal-átomo ligante são também usados no cálculo da taxa de emissão radiativa. O cálculo dos parâmetros de intensidade conta com a contribuição de dois mecanismos: dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico. A parcela devida ao mecanismo dipolo elétrico é usada no cálculo das taxas de transferência de energia metal-ligante através da interação coulômbica direta [23]. Até o momento, os parâmetros de intensidade são determinados a partir de parâmetros ajustáveis. Em adição, quando calculados teoricamente através do procedimento de ajuste convencional, um grande espaço de soluções é obtido para as quantidades ajustadas, a saber: fatores de carga e polarizabilidades dos átomos ligantes. A depender dos valores que sejam obtidos para esses parâmetros ajustáveis a contribuição via dipolo elétrico ou acoplamento dinâmico pode não ser única.

Assim, as soluções que estão sendo propostas para cada uma dessas etapas são: (i) Cálculo dos estados excitados: propomos a reparametrização do método de interação de configurações simples baseado na aproximação NDDO, exclusivamente para sistemas lantanídicos. Além disso, motivados pela ausência de um estudo comparativo de metodologias *ab initio* envolvendo cálculo de estados excitados de ligantes em complexos de lantanídeos, realizamos tal estudo. (ii) Cálculo dos parâmetros de intensidade: propusemos uma nova forma de parametrização dos fatores de carga e das polarizabilidades fazendo uso de um conjunto bastante reduzido de parâmetros.

1.3. Objetivos Geral e Específicos

O objetivo geral dessa tese consiste em aprimorar e implementar novos métodos teóricos no programa LUMPAC para viabilizar estudos teóricos da luminescência de sistemas lantanídicos.

Como objetivos específicos destacam-se:

- Obter parâmetros de intensidade de maneira única usando uma quantidade fixa e reduzida de parâmetros;
- Propor um esquema de partição da taxa de emissão da luminescência (A_{rad}) de complexos de európio nos respectivos efeitos dos ligantes;
- Avaliar a exatidão de métodos TDDFT e do semiempírico INDO/S-CIS para o cálculo

dos estados excitados singleto e tripleto de complexos de lantanídeos;

- Desenvolvimento de um modelo semiempírico para o cálculo dos estados excitados singleto e tripleto da parte ligante do sistema;
- Aplicar o LUMPAC a diferentes sistemas a fim de extrair propriedades espectroscópicas e fotofísicas complementares às experimentais.

No próximo capítulo (**Capítulo 2**), os fundamentos teóricos que norteiam o tratamento da estrutura eletrônica dos níveis $4f$ e das intensidades das transições $4f-4f$ serão apresentados de maneira resumida, objetivando fornecer uma fundamentação teórica geral para o que será apresentado no restante desta tese. No **Capítulo 3**, será proposta uma abordagem teórica que permite o ajuste dos parâmetros de intensidade de complexos de Eu^{3+} de maneira única através do ajuste de três parâmetros, os quais foram denominados Q , D e C . Essa abordagem faz uso das funções de onda obtidas via cálculo usando métodos semiempíricos. No **Capítulo 4** será introduzido um novo formalismo para a partição da taxa de decaimento da luminescência de complexos de európio, nos respectivos efeitos dos ligantes. Será mostrado que tal esquema de partição química é geral e aplicável a qualquer complexo de európio. No **Capítulo 5**, a exatidão de métodos TDDFT e semiempírico para o cálculo de estados excitados singleto e tripleto de complexos de Gd^{3+} será avaliada. No **Capítulo 6** será apresentado o desenvolvimento de um modelo semiempírico baseado na reparametrização da aproximação NDDO-CIS, especialmente para o cálculo dos estados excitados tripleto de complexos de lantanídeos. O **Capítulo 7** apresentará alguns trabalhos nos quais o programa LUMPAC foi usado e que foram realizados em colaboração com grupos de pesquisas brasileiros. Por fim, no **Capítulo 8** serão apresentadas as conclusões e perspectivas.

Referências

- [1] BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion, *Journal of Rare Earths*, v. 28, n. 6, p. 824–842, 2010.

- [2] ARMELAO, L.; QUICI, S.; BARIGELLETTI, F.; ACCORSI, G.; BOTTARO, G.; CAVAZZINI, M.; TONDELLO, E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 254, n. 5-6, p. 487–505, 2010.
- [3] BUNZLI, J. C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions, *Chemical Society Reviews*, v. 34, n. 12, p. 1048–1077, 2005.
- [4] XU, H.; SUN, Q.; AN, Z. F.; WEI, Y.; LIU, X. G. Electroluminescence from europium(III) complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 293, p. 228–249, 2015.
- [5] ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J. C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences, *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 1, p. 189–227, 2010.
- [6] HAGAN, A. K.; ZUCHNER, T. Lanthanide-based time-resolved luminescence immunoassays, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 400, n. 9, p. 2847–2864, 2011.
- [7] YE, H. Q.; LI, Z.; PENG, Y.; WANG, C. C.; LI, T. Y.; ZHENG, Y. X.; SAPELKIN, A.; ADAMOPOULOS, G.; HERNÁNDEZ, I.; WYATT, P. B.; GILLIN, W. P. Organo-erbium systems for optical amplification at telecommunications wavelengths, *Nat Mater*, v. 13, n. 4, p. 382–386, 2014.
- [8] VLECK, J. H. V. The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 41, n. 1, p. 67–80, 1937.
- [9] BROER, L. J. F.; GORTER, C. J.; HOOGSCHAGEN, J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions, *Physica*, v. 11, n. 4, p. 231–250, 1945.
- [10] COTTON, S., Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley & Sons Inc, 2006, ISBN: 9780470010075.
- [11] MOORE, E. G.; SAMUEL, A. P. S.; RAYMOND, K. N. From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence, *Accounts of Chemical Research*, v. 42, n. 4, p. 542–552, 2009.
- [12] WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium, *The Journal of Chemical Physics*, v. 10, p. 214–217, 1942.
- [13] BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 293294, p. 19–47, 2015.

- [14] LEHN, J. M. Perspectives in Supramolecular Chemistry - from Molecular Recognition Towards Molecular Information-Processing and Self-Organization, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, v. 29, n. 11, p. 1304–1319, 1990.
- [15] NG, D.; GUILLET, J. E. Studies of the antenna effect in polymer molecules. 3. Singlet electronic energy transfer in poly[(9-phenanthryl)methyl methacrylate] and its copolymers, *Macromolecules*, v. 15, n. 3, p. 724–727, 1982.
- [16] DOLG, M.; CAO, X. Y. Relativistic Pseudopotentials: Their Development and Scope of Applications, *Chemical Reviews*, v. 112, n. 1, p. 403–480, 2012.
- [17] DOLG, M., Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley & Sons, 2015, p. 480, ISBN: 9781118688298.
- [18] YANG, Y. T.; LI, J. J.; LIU, X.; ZHANG, S. Y.; DRIESEN, K.; NOCKEMANN, P.; BINNEMANS, K. Listening to lanthanide complexes: Determination of the intrinsic luminescence quantum yield by nonradiative relaxation, *Chemphyschem*, v. 9, n. 4, p. 600–606, 2008.
- [19] AEBISCHER, A.; GUMY, F.; BUNZLI, J.-C. G. Intrinsic quantum yields and radiative lifetimes of lanthanide tris(dipicolinates), *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, n. 9, p. 1346–1353, 2009.
- [20] SA, G. F. de; MALTA, O. L.; DONEGA, C. D.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA, E. F. da Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, p. 165–195, 2000.
- [21] HASEGAWA, Y.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, v. 5, n. 3, p. 183–202, 2004.
- [22] ANDRADE, A. V. M. de; COSTA, N. B. da; SIMAS, A. M.; SA, G. F. de Sparkle Model for the Quantum-Chemical Am1 Calculation of Europium Complexes, *Chemical Physics Letters*, v. 227, n. 3, p. 349–353, 1994.
- [23] MALTA, O. L. Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach, *Journal of Luminescence*, v. 71, n. 3, p. 229–236, 1997.

- [24] SILVA, F. R. G. E.; MALTA, O. L. Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange interactions, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 250, n. 1-2, p. 427–430, 1997.
- [25] DOLG, M.; STOLL, H.; PREUSS, H. Energy-Adjusted Abinitio Pseudopotentials for the Rare-Earth Elements, *Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 3, p. 1730–1734, 1989.
- [26] DOLG, M.; STOLL, H.; SAVIN, A.; PREUSS, H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements, *Theoretica Chimica Acta*, v. 75, n. 3, p. 173–194, 1989.
- [27] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III), *Inorganic Chemistry*, v. 44, n. 9, p. 3299–3310, 2005.
- [28] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM3 for the Modeling of Europium(III), Gadolinium(III), and Terbium(III) Complexes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 9, p. 1638–1645, 2009.
- [29] FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III), *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 6, n. 7, p. 2019–2023, 2010.
- [30] DUTRA, J. D. L.; FILHO, M. A. M.; ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; STEWART, J. J. P. Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 9, n. 8, p. 3333–3341, 2013.
- [31] FILHO, M. A. M.; DUTRA, J. D. L.; CAVALCANTI, H. L. B.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O. RM1 Model for the Prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 10, n. 8, p. 3031–3037, 2014.
- [32] FILHO, M. A. M.; DUTRA, J. D. L.; ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes, *Rsc Advances*, v. 3, n. 37, p. 16747–16755, 2013.
- [33] STRATMANN, R. E.; SCUSERIA, G. E.; FRISCH, M. J. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules, *Journal of Chemical Physics*, v. 109, n. 19, p. 8218–8224, 1998.

- [34] RIDLEY, J. E.; ZERNER, M. C. Triplet-States Via Intermediate Neglect of Differential Overlap - Benzene, Pyridine and Diazines, *Theoretica Chimica Acta*, v. 42, n. 3, p. 223–236, 1976.
- [35] FÖRSTER, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Annalen der Physik*, v. 437, n. 1-2, p. 55–75, 1948.
- [36] DEXTER, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, *Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 5, p. 836–850, 1953.
- [37] MALTA, O. L.; SILVA, F. R. G. E. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 54, n. 11, p. 1593–1599, 1998.
- [38] DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly, *Journal of Computational Chemistry*, v. 35, n. 10, p. 772–775, 2014.
- [39] NOVA, S. P. V.; BATISTA, H. J.; ALVES, S.; DONEGA, C. D.; LONGO, R. L.; SA, G. F. de; THOMPSON, L. C. Theoretical and experimental photophysical studies of the tris(4,4,4-trifluoro-1-naphthyl)-1,3-butanedionate) (2,2'-bipyridyl)-europium(III), *Journal of Luminescence*, v. 118, n. 1, p. 83–90, 2006.
- [40] RODRIGUES, M. O.; COSTA, N. B. da; SIMONE, C. A. de; ARAUJO, A. A. S.; BRITO-SILVA, A. M.; PAZ, F. A. A.; MESQUITA, M. E. de; JUNIOR, S. A.; FREIRE, R. O. Theoretical and experimental studies of the photoluminescent properties of the coordination polymer [Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)(2)] center dot 4H₂O, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 14, p. 4204–4212, 2008.
- [41] RODRIGUES, M. O.; BRITO-SILVA, A. M.; ALVES, S.; DE SIMONE, C. A.; ARAUJO, A. A. S.; CARVALHO, P. H. V. de; SANTOS, S. C. G.; ARAGAO, K. A. S.; FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E. Structural and Spectroscopic Studies of the 2d Coordination Polymers (Infinity)[Tb(Dpa)(Hdpa)] and (Infinity)[Gd(Dpa)(Hdpa)], *Quimica Nova*, v. 32, n. 2, p. 286–U28, 2009.
- [42] RODRIGUES, M. O.; PAZ, F. A. A.; FREIRE, R. O.; SA, G. F. de; GALEMBECK, A.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; ARAUJO, A. N.; ALVES, S. Modeling, Structu-

- ral, and Spectroscopic Studies of Lanthanide-Organic Frameworks, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 36, p. 12181–12188, 2009.
- [43] LIMA, P. P.; NOLASCO, M. M.; PAZ, F. A. A.; FERREIRA, R. A. S.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. PhotoClick Chemistry to Design Highly Efficient Lanthanide β -Diketonate Complexes Stable under UV Irradiation, *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 4, p. 586–598, 2013.
- [44] FAUSTINO, W. M.; ROCHA, G. B.; SILVA, F. R. G. E.; MALTA, O. L.; SA, G. F. de; SIMAS, A. M. Design of ligands to obtain lanthanide ion complexes displaying high quantum efficiencies of luminescence using the sparkle model, *Journal of Molecular Structure-Theochem*, v. 527, p. 245–251, 2000.
- [45] FREIRE, R. O.; ALBUQUERQUE, R. Q.; JUNIOR, S. A.; ROCHA, G. B.; MESQUITA, M. E. de On the use of combinatory chemistry to the design of new luminescent Eu³⁺ complexes, *Chemical Physics Letters*, v. 405, n. 1-3, p. 123–126, 2005.
- [46] FREIRE, R. O.; SILVA, F. R. G. E.; RODRIGUES, M. O.; MESQUITA, M. E. de; JUNIOR, N. B. D. Design of europium(III) complexes with high quantum yield, *Journal of Molecular Modeling*, v. 12, n. 1, p. 16–23, 2005.
- [47] ALBUQUERQUE, R. Q.; DA COSTA, N. B.; FREIRE, R. O. Design of new highly luminescent Tb³⁺ complexes using theoretical combinatorial chemistry, *Journal of Luminescence*, v. 131, n. 12, p. 2487–2491, 2011.
- [48] DUTRA, J. D. L.; GIMENEZ, I. F.; COSTA, N. B. da; FREIRE, R. O. Theoretical design of highly luminescent europium (III) complexes: A factorial study, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v. 217, n. 2-3, p. 389–394, 2011.
- [49] FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; SA, G. F. de Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: A theoretical approach, *Journal of Chemical Physics*, v. 122, n. 5, 2005.
- [50] 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.
- [51] MALTA, O. L. A Simple Overlap Model in Lanthanide Crystal-Field Theory, *Chemical Physics Letters*, v. 87, n. 1, p. 27–29, 1982.

- [52] MALTA, O. L. Theoretical Crystal-Field Parameters for the Yoc1 - Eu-3+ System - A Simple Overlap Model, *Chemical Physics Letters*, v. 88, n. 3, p. 353–356, 1982.
- [53] 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, 2002.
- [54] 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.
- [55] ANDRADE, A. V. M. de; COSTA, N. B. da; MALTA, O. L.; LONGO, R. L.; SIMAS, A. M.; SA, G. F. de Excited state calculations of europium(III) complexes, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 250, n. 1-2, p. 412–416, 1997.
- [56] GONÇALVES E SILVA, F. R.; CAPELO, R. G.; ALBUQUERQUE, R. Q. Recent advances in lanthanide spectroscopy in Brazil, *Journal of Luminescence*, v. 170, Part, p. 472–483, 2016.
- [57] STEWART, J. J. P., *MOPAC2012*, USA, 2012.
- [58] MAIA, J. D. C.; CARVALHO, G. A. U.; MANGUEIRA, C. P.; SANTANA, S. R.; CABRAL, L. A. F.; ROCHA, G. B. GPU Linear Algebra Libraries and GPGPU Programming for Accelerating MOPAC Semiempirical Quantum Chemistry Calculations, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 8, n. 9, p. 3072–3081, 2012.
- [59] NEESE, F. The ORCA program system, *Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.
- [60] BIJU, S.; FREIRE, R. O.; EOM, Y. K.; SCOPELLITI, R.; BÜNZLI, J.-C. G.; KIM, H. K. A EuIII Tetrakis(β -diketonate) Dimeric Complex: Photophysical Properties, Structural Elucidation by Sparkle/AM1 Calculations, and Doping into PMMA Films and Nanowires, *Inorganic Chemistry*, v. 53, n. 16, p. 8407–8417, 2014.
- [61] FRANCIS, B.; HEERING, C.; FREIRE, R. O.; REDDY, M. L. P.; JANIYAK, C. Achieving visible light excitation in carbazole-based Eu3+-[β]-diketonate complexes via molecular engineering, *Rsc Advances*, v. 5, n. 110, p. 90720–90730, 2015.

- [62] GEORGE, T. M.; SAJAN, M. J.; GOPAKUMAR, N.; REDDY, M. L. P. Bright red luminescence and triboluminescence from PMMA-doped polymer film materials supported by Eu^{3+} -triphenylphosphine based β -diketonate and 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 317, p. 88–99, 2016.
- [63] MARTINS, J. P.; MARTÍN-RAMOS, P.; CHAMORRO-POSADA, P.; PEREIRA SILVA, P. S.; MARTÍN-GIL, J.; HERNÁNDEZ-NAVARRO, S.; RAMOS SILVA, M. Experimental and Theoretical Studies on the Structure and Photoluminescent Properties of New Mononuclear and Homodinuclear Europium (III) β -Diketonate Complexes, *Advances in Condensed Matter Physics*, v. 2015, 2015.
- [64] FELICIO, M. R.; NUNES, T. G.; VAZ, P. M.; BOTAS, A. M. P.; RIBEIRO-CLARO, P.; FERREIRA, R. A. S.; FREIRE, R. O.; VAZ, P. D.; CARLOS, L. D.; NUNES, C. D.; NOLASCO, M. M. Modelling the luminescence of extended solids: an example of a highly luminescent MCM-41 impregnated with a Eu^{3+} [small beta]-diketonate complex, *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, n. 45, p. 9701–9711, 2014.
- [65] NOLASCO, M. M.; MENDES, R. F.; LIMA, P. P.; ALMEIDA PAZ, F. A.; CARLOS, L. D.; ROCHA, J. Modelling the Luminescence of Phosphonate Lanthanide Organic Frameworks, *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2015, n. 7, p. 1254–1260, 2015.
- [66] DAUMANN, L. J.; TATUM, D. S.; ANDOLINA, C. M.; PACOLD, J. I.; D'ALÉO, A.; LAW, G.-I.; XU, J.; RAYMOND, K. N. Effects of Ligand Geometry on the Photophysical Properties of Photoluminescent $\text{Eu}(\text{III})$ and $\text{Sm}(\text{III})$ 1-Hydroxypyridin-2-one Complexes in Aqueous Solution, *Inorganic Chemistry*, v. 55, n. 1, p. 114–124, 2016.
- [67] TANG, S.-F.; LI, X. Lanthanide diphosphonates based on a V-shaped ligand: syntheses, structures, experimental and theoretical luminescence properties, *Crystengcomm*, v. 17, n. 40, p. 7723–7730, 2015.
- [68] MONTEIRO, J. H. S. K.; BETTENCOURT-DIAS, A. de; MAZALI, I. O.; SIGOLI, F. A. The effect of 4-halogenobenzoate ligands on luminescent and structural properties of lanthanide complexes: experimental and theoretical approaches, *New Journal of Chemistry*, v. 39, n. 3, p. 1883–1891, 2015.

- [69] TURCHETTI, D. A.; NOLASCO, M. M.; SZCZERBOWSKI, D.; CARLOS, L. D.; AKCELRUD, L. C. Light emission of a polyfluorene derivative containing complexed europium ions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 39, p. 26238–26248, 2015.
- [70] OLIVEIRA, G. M. de; HORNER, M.; MACHADO, A.; BACK, D. F.; MONTEIRO, J. H. S. K.; DAVOLOS, M. R. New chelate complexes of trivalent Y and lanthanides (Eu, Ho, Yb) with a triazene N-oxide: Synthesis, structural characterization and luminescence properties, *Inorganica Chimica Acta*, v. 366, n. 1, p. 203–208, 2011.
- [71] OLIVEIRA, G. M. de; MACHADO, A.; GOMES, G. W.; MONTEIRO, J. H. S. K.; DAVOLOS, M. R.; ABRAM, U.; JAGST, A. Integrated X-ray crystallography, optical and computational methods in studies of structure and luminescence of new synthesized complexes of lanthanides with ligands derived from 2,6-diformylpyridine, *Polyhedron*, v. 30, n. 5, p. 851–859, 2011.
- [72] MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R.; VICENTI, J. R. M.; BURROW, R. A. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new beta-diketonate complex with trivalent europium and gadolinium, *New Journal of Chemistry*, v. 35, n. 6, p. 1234–1241, 2011.
- [73] SOUZA RAMOS, T. J. de; DA SILVA VIANA, R.; SCHAIDHAUER, L.; CASSOL, T.; ALVES JUNIOR, S. Thermoreversible luminescent ionogels with white light emission: an experimental and theoretical approach, *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, n. 41, p. 10934–10942, 2015.
- [74] AZEVEDO, C. B.; BATISTA, T. M.; FARIA, E. H. de; ROCHA, L. A.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J. Nanospherical Silica as Luminescent Markers Obtained by SolGel, *Journal of Fluorescence*, v. 25, n. 2, p. 433–440, 2015.
- [75] MARQUES, L. F.; CORREA, C. C.; RIBEIRO, S. J. L.; SANTOS, M. V. dos; DUTRA, J. D. L.; FREIRE, R. O.; MACHADO, F. C. Synthesis, structural characterization, luminescent properties and theoretical study of three novel lanthanide metal-organic frameworks of Ho(III), Gd(III) and Eu(III) with 2,5-thiophenedicarboxylate anion, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 227, p. 68–78, 2015.

2

Estrutura Eletrônica dos Íons Lantanídeos

Neste capítulo serão introduzidas as características peculiares da estrutura eletrônica dos íons lantanídeos, as quais sob o efeito do ambiente químico são responsáveis pela luminescência típica exibida por esses íons. Além disso, será apresentado o formalismo matemático necessário para o cálculo dos níveis de energia para uma configuração eletrônica do tipo f^N . Serão apresentados também os aspectos teóricos relacionados ao cálculo das intensidades de absorção ou emissão através da Teoria de Judd-Ofelt [1, 2], sendo que as expressões que fornecem os conhecidos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_λ , serão descritas em detalhes. Em adição, a natureza das transições eletrônicas que ocorrem em espectros de emissão de sistemas contendo o íon európio trivalente, definitivamente o mais estudado dentre os íons lantanídeos, será discutida.

O processo de transferência de energia do tipo metal-ligante envolvendo complexos de lantanídeos será abordado. Ênfase será dada a importância dos estados excitados singleto e tripleto dos ligantes para a promoção da excitação eletrônica do íon lantanídeo. A abordagem teórica proposta por Malta e colaboradores para o cálculo das taxas de transferência de energia metal-ligante de sistemas contendo íons lantanídeos também será descrita detalhadamente.

2.1. Configuração Eletrônica dos Lantanídeos e Orbitais $4f$

Os lantanídeos trivalentes são caracterizados por apresentarem a seguinte configuração eletrônica fundamental, bem definida como $[\text{Xe}]4f^N$, em que N assume valores que vão de 0 (Lantânio) até 14 (Lutécio). Contudo, os íons divalentes diferem na sua configuração eletrônica f , similar aos íons trivalentes $[\text{Xe}] 4f^{N+1}$ [$N = 3$ (Nd), 5 (Sm), 6 (Eu), 9 (Dy), 12 (Tm), 13 (Yb)], en-

quanto que para outros é $[\text{Xe}]4f^N 5d^1$ [$N = 0$ (La), 1 (Ce), 2 (Pr), 7 (Gd), 8 (Tb), 10 (Ho), 11 (Er), 14 (Lu)].

Com exceção do La^{3+} e Lu^{3+} , todos os lantanídeos trivalentes apresentam transições $f-f$ e suas linhas de emissão $f-f$ cobrem o espectro do ultravioleta (Gd^{3+}) passando pela região do visível (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) e chegando até a região do infravermelho próximo (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) [3]. Como ácidos duros de Pearson, as interações entre os lantanídeos e o campo ligante são descritas por ligações quase que puramente iônicas. Como resultado, altos números de coordenação e ligação preferencial com bases duras de Pearson são as principais características químicas dos lantanídeos quando complexados. A **Tabela 2.1** apresenta algumas comparações que merecem atenção entre os lantanídeos e os metais de transição do bloco 3d.

Tabela 2.1. Comparação entre os lantanídeos e os metais de transição do bloco d. Tabela adaptada da referência [4].

	4f	3d
Estado de oxidação estável	normalmente +3	variável
Número de coordenação nos complexos	8-10	normalmente 6
Poliedros de coordenação nos complexos	repulsão mínima	direcional
Átomos doadores nos complexos	átomos duros preferíveis	duro e mole
Energia de hidratação	alta	normalmente moderada
Reações de troca de ligantes	normalmente rápida	rápida e lenta
Propriedade magnética dos íons	independe do ambiente	depende do ambiente e do campo ligante
Espectro eletrônico dos íons	linhas estreitas	linhas largas
Efeito do campo cristalino nos complexos	fraco	forte
Compostos organometálicos	usualmente iônicos, alguns com caráter covalente	covalentemente ligados

Basicamente, as características peculiares dos íons lantanídeos apresentadas na **Tabela 2.1** resultam da blindagem que os orbitais 4f sofrem pelos subníveis preenchidos e externos radialmente $5s^2$ e $5p^6$ (**Figura 2.1**). Nota-se que os orbitais 4f penetram consideravelmente o caroço do xenônio. Por causa disso, os orbitais 4f não se sobrepõem com os orbitais dos ligantes,

não participando portanto significativamente da ligação. Devido aos elétrons $4f$ serem praticamente isolados da interação com os ligantes, os efeitos do campo ligante são pequenos. Por essa razão, as propriedades magnéticas e eletrônicas dos íons lantanídeos sofrem pequena influência do ambiente químico, se comparado, por exemplo, com metais de transição.

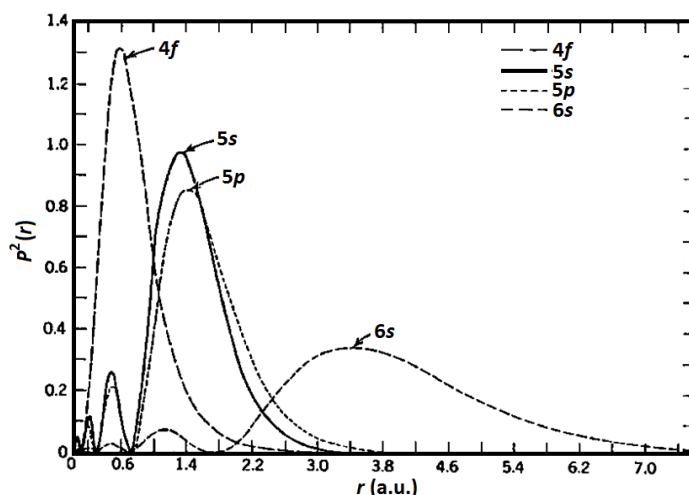


Figura 2.1. Funções de onda radiais dos níveis de energia $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do íon Gd^{3+} calculadas com o método Hartree-Fock por Freeman e Watson [5].

As configurações $4f^N$ geram uma grande quantidade de níveis eletrônicos caracterizados por termos espectroscópicos representados pela fórmula geral $^{2S+1}L_J$, em que $2S+1$ representa a multiplicidade do termo, S o número quântico do momento angular de spin total, L o número quântico do momento angular resultante e J ($J = L + S$) o número quântico do acoplamento spin-órbita. Sob a influência de um ambiente químico, os termos espectroscópicos são desdobrados ainda mais, gerando os níveis de campo ligante também conhecidos como níveis Stark, os quais são rotulados por $^{2S+1}L_{J,M_J}$. O fato de que os elétrons são férmions, isto é, partículas com spin semi-inteiro, restringe as possíveis combinações dos números quânticos que caracterizam um elétron em especial (n_i , l_i , m_{s_i} e m_{l_i}) de modo que o princípio de exclusão de Pauli seja obedecido. Cada combinação de números quânticos em especial corresponde a um microestado. O número de microestados ($N_{estados}$), que satisfaz o princípio de exclusão de Pauli, para uma dada configuração é calculado por $N_{estados} = \frac{(4l+2)!}{N!(4l+2-N)!}$. Por exemplo, para o íon Eu^{3+} ($4f^6$, $l = 3$ e $N = 6$) há 3003 maneiras diferentes dos elétrons serem arranjados nos orbitais $4f^6$, assim a degenerescência total da configuração é de 3003.

As interações que atuam na remoção da degenerescência dos estados derivados de uma configuração f^N , em ordem decrescente de magnitude, são: interação elétron-elétron, acoplamento spin-órbita e campo cristalino, conforme ilustrado na **Figura 2.2**. A alta repulsão inte-

reletrônica é responsável por uma separação da ordem de 10.000 cm^{-1} nos níveis de energia, removendo a degenerescência em S e L . Para uma configuração f^6 , a repulsão eletrônica leva a formação de 119 termos do tipo $^{2S+1}L(\tau)$ em que τ é um número quântico adicional para distinguir termos com os mesmos valores de S e L . Um dado termo $^{2S+1}L(\tau)$ apresenta degenerescência igual a $(2S+1)(2L+1)$. Já o acoplamento spin-órbita é responsável pela remoção da degenerescência em J e promove uma separação de energia de aproximadamente 1.000 cm^{-1} . Para uma configuração f^6 , os 119 termos do tipo $^{2S+1}L(\tau)$ são desdobrados pelo acoplamento spin-órbita em 295 níveis do tipo $^{2S+1}L(\tau)_J$, em que os possíveis valores de J , segundo a álgebra do momento angular (ver **Apêndice A**), obedecem à relação: $|L - S| \leq J \leq L + S$.

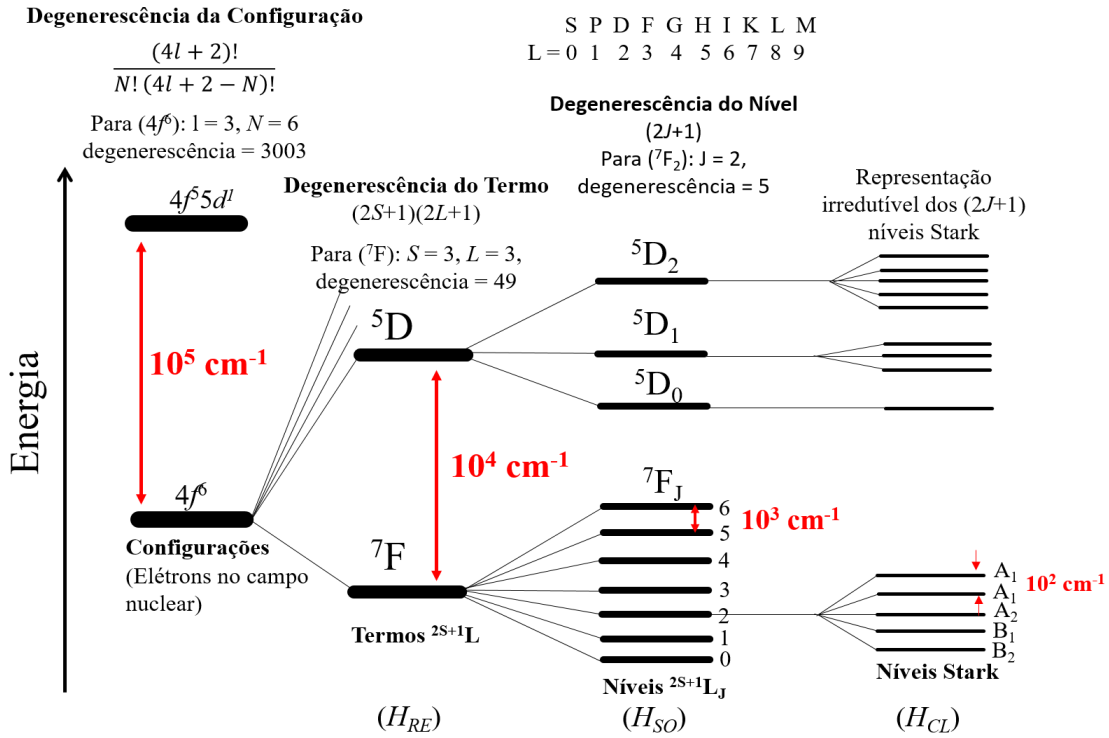


Figura 2.2. Remoção da degenerescência dos estados eletrônicos de uma configuração $4f$ devido às interações de repulsão eletrônica (H_{RE}), acoplamento spin-órbita (H_{SO}) e campo ligante (H_{CL}). Na figura é mostrada a ordem de magnitude de cada uma dessas interações.

Em uma menor magnitude, devido à blindagem dos orbitais $4f$, o efeito do campo ligante é responsável por diferenças de energia entre os níveis eletrônicos em cerca de apenas 100 cm^{-1} , removendo a degenerescência de M_J (componentes do momento magnético J). O desdobramento dos multipletos $^{2S+1}L_J$ ($J > 0$) são dependentes da simetria, sendo que para uma simetria baixa os multipletos $^{2S+1}L_J$ são desdobrados em até $2J + 1$ estados. Mais precisamente, o padrão segundo o qual os níveis $^{2S+1}L_J$ são desdobrados depende da classe de simetria a qual pertence um dado grupo pontual e não do grupo pontual em si [6]. Por exemplo,

o padrão de desdobramento é o mesmo para todos os grupos tetragonais (D_{4h} , D_4 , C_{4v} , C_{4h} , C_4 , D_{2d} e S_4). A **Tabela 2.2** mostra o número de subníveis de um termo $^{2S+1}L_J$ para diferentes classes de simetria. A diferença entre diferentes grupos pontuais é refletida em diferentes regras de seleção ou em diferentes números de transições que são permitidas entre dois termos $^{2S+1}L_J$ [6].

Tabela 2.2. Número de subníveis derivados de um termo do tipo $^{2S+1}L_J$ para diferentes classes de simetria. Tabela extraída da referência [6].

Classe de Simetria	Grupos Pontuais	$J = 0$	$J = 1$	$J = 2$	$J = 3$	$J = 4$	$J = 5$	$J = 6$
Icosaédrico	I_h, I	1	1	1	2	2	3	4
Cúbico	O_h, O, T_d, T_h, T	1	1	2	3	4	4	6
Octagonal	D_8, C_{8v}, S_8, D_{4d}	1	2	3	4	6	7	8
Hexagonal	$D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}$	1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal	$D_{5h}, D_5, C_{5v}, C_{5h}, C_5$	1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal	$D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, S_4, D_{2d}$	1	2	4	5	7	8	10
Trigonal	$D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6, C_3$	1	2	3	5	6	7	9
Ortorrômbico	D_{2h}, D_2, C_{2v}	1	3	5	7	9	11	13
Monoclínico	C_{2h}, C_2, C_s	1	3	5	7	9	11	13
Triclínico	C_1, C_i	1	3	5	7	9	11	13

Dado que o campo ligante é muito fraco, o espectro eletrônico dos íons lantanídeos em seus compostos se assemelham aos dos íons livres, contrastando ao que se observa na química dos metais de transição, por exemplo. No caso dos metais de transições, o desdobramento devido ao campo ligante domina o acoplamento spin-órbita.

A primeira sinopse do cálculo dos níveis de energia $4f^N$ de todos os lantanídeos trivalentes como dopantes em vários cristais e compreendendo as regiões espectrais do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foi dada por G. H. Dieke [7]. Neste capítulo será dada ênfase ao tratamento matemático necessário para viabilizar o cálculo dos níveis de energia de uma dada configuração f^N . Por meio desse tratamento matemático é possível quantificar os estados de energia, exemplificados na **Figura 2.2** para qualquer configuração eletrônica do tipo f^N .

2.2. Cálculo da Estrutura dos Níveis de Energia

A obtenção de um Hamiltoniano completo para tratar as configurações $4f^N$ é habitualmente aproximado em duas etapas [8]. Na primeira etapa, apenas as interações eletrônicas fundamentais do íon livre, tais como interações coulômbicas e acoplamento spin-órbita, são incluídas por meio da teoria quântica da espectroscopia atômica. Na segunda etapa, inclui-se o efeito do ambiente químico decorrente da interação com o campo cristalino. Embora simples, essa abordagem funciona muito bem para os íons lantanídeos, pois o fato dos elétrons $4f^N$ participarem fracamente da formação das ligações químicas permite o tratamento dos desdobramentos devido ao campo ligante como uma perturbação sobre os níveis $^{2S+1}L_J$ [4, 9]. Contudo, correções adicionais através de operadores efetivos podem ser consideradas para melhorar a reprodução das estruturas de níveis de energia observadas experimentalmente [8]. Basicamente tais correções consistem em considerar interações de ordens superiores no tratamento do íon livre assim como incluir correções nas interações do campo cristalino.

O Hamiltoniano para um íon com N elétrons, na ausência de campos externos, é comumente expresso como:

$$H = H_0 + H_C + H_{SO} \quad (2.1)$$

em que, o termo H_0 representa a contribuição de ordem zero da energia cinética e da energia potencial dos elétrons no campo nuclear, H_C a contribuição devido à repulsão coulômbica e por fim H_{SO} representa a contribuição de energia resultante da interação spin-órbita para a energia do íon multieletrônico. Cada um desses termos é dado por:

$$H_0 = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (2.2)$$

$$H_C = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

$$H_{SO} = \sum_i^N \xi(r_i) l_i \cdot S_i \quad (2.4)$$

O efeito do potencial esferossimétrico devido a H_0 consiste em provocar um deslocamento de energia por igual em todos os níveis de energia pertencentes a uma mesma configuração. Isso significa que se apenas esse potencial for considerado no Hamiltoniano, todos os micro-

estados oriundos de uma dada configuração eletrônica seriam degenerados, pois as interações sentidas pelos elétrons entre si estariam sendo desprezadas.

O termo H_C representa as repulsões eletrônicas entre pares de elétrons separados por uma distância r_{ij} . A repulsão eletrônica coulômbica é responsável pela remoção da degenerescência de determinados estados pertencentes a uma mesma configuração, dando origem aos termos espectroscópicos ^{2S+1}L .

O termo H_{SO} pode ser entendido como interações do tipo dipolo magnético do momento angular orbital e dipolo magnético de spin dos elétrons [8]. O parâmetro de acoplamento spin-órbita, ξ , é constante para todos os estados de uma dada configuração $4f$ em um dado material.

A equação de Schroedinger não apresenta solução exata para sistemas com mais de um elétron devido à presença do potencial elétron-elétron, o qual não é esferossimétrico. Nessas ocasiões, costuma-se recorrer à aproximação do campo central, base do método Hartree-Fock [10]. Nesta aproximação é considerado que cada elétron i move-se independentemente em um campo formado pelos núcleos, $\frac{-Ze}{r_i}$, e pelo campo potencial esférico médio devido aos demais elétrons, $\left\langle \sum_{j=1}^N e^2/r_{ij} \right\rangle$ [8]. Dessa forma, os elétrons passam a moverem-se em um potencial esferossimétrico, $-U(r_i)/e$. Fazendo uso da aproximação do campo central (H_{CC}), o termo H_0 pode ser substituído por [9]:

$$H_{CC} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \quad (2.5)$$

A diferença entre os Hamiltonianos H e H_{CC} corresponde justamente à parte não simétrica e pode ser tratada agora como um potencial V de perturbação, isto é,

$$V = H - H_{CC} = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} - \sum_{i=1}^N U(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) l_i \cdot S_i$$

em que

$$\sum_{i=1}^N U(r_i) = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle$$

assim,

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_i \xi(r_i) l_i \cdot S_i$$

ao considerar $j > i$ evita-se que a mesma repulsão eletrônica seja contabilizada duas vezes para

o Hamiltoniano. Já o termo da repulsão coulômbica é escrito como:

$$H'_C = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (2.6)$$

Quando os termos do acoplamento spin-órbita são suficientemente pequenos, o potencial V pode ser tratado como uma perturbação para o potencial do campo central. A vantagem da utilização de tal aproximação é que se a parte não esférica das interações eletrônicas for tratada como uma perturbação no potencial esferossimétrico, a base constituída pelas funções de um elétron é então utilizada na construção das funções de onda de um íon multieletrônico [9]. Em outras palavras, as autofunções de H_{CC} para um íon multieletrônico são obtidas como uma combinação linear de funções de onda de um elétron que satisfaçam o princípio de exclusão de Pauli e são sujeitas as condições de ortonormalidade. Por outro lado, os efeitos das interações do campo não central, incluindo o acoplamento spin-órbita e as interações eletrônicas de muitos corpos, são considerados pela introdução de um operador efetivo adicional.

No método Hartree-Fock para átomos, a função de onda de cada elétron é expressa como um produto de funções radiais e angulares dos harmônicos esféricos, multiplicados por uma função de spin dada por:

$$\Psi_{nlm_l m_s}(r, m) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \sigma(m_s) \quad (2.7)$$

a função $R_{nl}(r)$ apresenta dependência apenas com o potencial do campo central (H_{CC}), e determina a distribuição de carga radial. Os harmônicos esféricos, $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$, são caracterizados pelos números quânticos l e m_l .

O propósito primário da aproximação do campo central é usar funções de onda de N -elétrons definidas pelo determinante de Slater,

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\lambda_1) & \psi_2(\lambda_1) & \dots & \psi_N(\lambda_1) \\ \psi_1(\lambda_2) & \psi_2(\lambda_2) & \dots & \psi_N(\lambda_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\lambda_N) & \psi_2(\lambda_N) & \dots & \psi_N(\lambda_N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

em que o subscrito i em ψ_i identifica os quatro números quânticos e λ_j representa as coordenadas espaciais e de spin do elétron j , como funções de base para os termos da perturbação

das interações coulômbicas e spin-órbita para o Hamiltoniano. Isto é, uma vez resolvido o problema do campo central e obtido um conjunto adequado de funções de onda antissimetrizadas, tais funções são utilizadas para calcular os elementos de matriz das perturbações adicionais.

A especificação de um conjunto de base completo em termos de algum esquema de acoplamento de momento angular facilita o cálculo dos elementos de matriz do Hamiltoniano da perturbação em questão [8]. Consequentemente, um esquema de acoplamento frequentemente usado é o Russell-Saunders, também conhecido como acoplamento LS . Neste acoplamento, os momentos angulares orbitais (l_i) são vetorialmente acoplados para fornecer um momento angular orbital total ($L = \sum_i l_i$) e separadamente os momentos angulares de spin (s_i) são acoplados fornecendo um momento angular de spin total ($S = \sum_i s_i$). Por sua vez, os momentos angulares S e L são então somados para fornecer um momento angular total J ($J = L + S$), sendo os possíveis valores de J iguais a $|L - S| \leq J \leq L + S$. O momento angular J tem $2J + 1$ estados representados pelo número quântico magnético $M = -J, -J + 1, \dots, J$. No acoplamento Russell-Saunders, os números S e L definem um termo da configuração e o símbolo $^{2S+1}L_J$ é usado para rotular um estado do íon livre ou um multiplete.

Em algumas configurações é preciso definir um número quântico adicional, τ , para evitar ambiguidade entre termos que apresentam mesmos valores de S e L . Os números quânticos adicionais usualmente não têm sentido físico e são introduzidos baseados em certas propriedades de grupos matemáticos. Especificamente, para as configurações f^N os grupos usados são aqueles denotados por R_7 e G_2 . O número quântico τ é consistente com esse esquema. Mesmo com a adição desses números quânticos, algumas duplicações ocorrem para as configurações f^N . Entretanto, tais ambiguidades foram arbitrariamente resolvidas por Racah em seu trabalho sobre a energia eletrostática das configurações f^N [11]. Contudo, na prática a notação $^{2S+1}L_J(\tau)$ é preferível.

Um estado particular da base é rotulado especificando os números quânticos $nl\tau SLJM$, isto é, $\psi = |nl\tau SLJM\rangle$, sendo os elementos de matriz do Hamiltoniano da perturbação escrito como $\langle nl\tau SLJM | V | nl'\tau' S' L' J' M' \rangle$. A diagonalização da matriz constituída pelos elementos de matriz do operador V fornece as energias e as funções de onda dos níveis de energia.

A seguir será apresentada a fundamentação teórica que fornece os elementos de matrizes para cada um dos termos presentes no Hamiltoniano expresso pela Eq. (2.1). Normalmente, esses elementos de matriz são dados em termos apenas do conjunto de estados de uma configuração eletrônica em particular.

Em uma série de trabalhos publicados entre 1942 e 1949, Racah sistematizou a análise dos níveis de energia atômicos [11–14]. Os métodos introduzidos por Racah complementam o trabalho de Slater [15], tão importante para a análise dos níveis de energia dos átomos pesados. Através desses métodos pode-se encontrar expressões fechadas para calcular elementos de matriz de operadores com propriedades de transformação conhecidas assim como matrizes que determinam níveis de energia de íons nas configurações l^N . Os símbolos $3j$ (Eq. (A.25)) e $6j$ (Eq. (A.30)) assim como os coeficientes de parentesco fracionários (*c.p.f.*) introduzidos por Racah, assumem um papel fundamental.

2.2.1. Elementos de Matriz da Interação Coulombiana

Os elementos de matriz da interação eletrostática dentro das configurações f^N normalmente são calculados usando os métodos de Racah [11]. Para N elétrons equivalentes em um dado orbital l^N , os elementos de matriz do operador Hamiltoniano para as interações eletrostáticas coulômbicas são expressos por [9]:

$$\langle l^N \tau LS | H_C | l^N \tau LS \rangle = \left\langle l^N \tau LS \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right| l^N \tau LS \right\rangle = \sum_k f_k(l, l) F^{(k)}(nl, nl) \quad (2.9)$$

em que $F^{(k)}(nl, nl)$, com $k = 0, 2, 4, 6$, são as integrais de Slater para a parte radial da interação eletrostática, definidas como:

$$F^{(k)}(nl, nl) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} [R_{nl}(r_i)]^2 [R_{nl}(r_j)]^2 dr_i dr_j \quad (2.10)$$

Na literatura encontra-se duas notações para as integrais de Slater, as quais são relacionadas entre si por:

$$F_{(0)} = F^{(0)} \quad (2.11a)$$

$$F_{(2)} = F^{(2)}/225 \quad (2.11b)$$

$$F_{(4)} = F^{(4)}/1089 \quad (2.11c)$$

$$F_{(6)} = 25F^{(6)}/184041 \quad (2.11d)$$

Usando métodos *ab initio* pode-se calcular as funções radiais $R_{nl}(r_i)$, as quais fornecem

por sua vez os valores de $F^{(k)}$ por meio da Eq. (2.10). Contudo, é habitual tratar as quantidades $F^{(k)}$ como parâmetros ajustáveis, com o objetivo de reproduzir o baricentro da energia dos níveis de energia experimentais oriundos da configuração $4f^N$ [16]. O *software* RELIC, desenvolvido por Markus Hehlen do “Los Alamos National Laboratory”, possibilita o ajuste dos parâmetros $F^{(k)}$ a partir de informações extraídas do espectro de absorção de sistemas contendo íons lantanídeos trivalentes [16].

A parte angular da Eq. (2.9), $f_k(l, l)$, é definida como:

$$f_k(l, l) = \left\langle l^N \tau L S \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N C^{(k)}(i) \cdot C^{(k)}(j) \right| l^N \tau L S \right\rangle$$

Em combinação com as propriedades de simetria do momento angular, a quantidade $f_k(l, l)$ pode ser expressa em função dos elementos de matriz reduzidos do operador tensorial unitário U^k [8] como:

$$f_k(l, l) = \frac{1}{2}(2l+1)^2 \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left\{ \frac{1}{2L+1} \sum_{\tau' L'} |\langle l^N \tau S L \| U^{(k)} \| l^N \tau' S' L' \rangle|^2 - \frac{N}{2l+1} \right\} \quad (2.12)$$

devido às propriedades de simetria dos símbolos $3j$ (ver **Apêndice A**), $f_k(l, l)$ será diferente de zero apenas se $l + l \geq k \geq |l - l|$ e k tem que ser par. Para os elétrons $4f$, $l = 3$ e então $f_k(l, l)$ é não nulo para $k = 0, 2, 4, 6$.

O termo $\langle l^N \tau S L \| U^{(k)} \| l^N \tau' S' L' \rangle$ consiste em um elemento de matriz duplamente reduzido e pode ser calculado por uma fórmula de recursão em termos dos coeficientes de parentesco fracionário, $(l^{N-1} \bar{S} \bar{L} | l^N S L)$ [11, 17]

$$\begin{aligned} \langle l^N \tau S L \| U^{(k)} \| l^N \tau' S' L' \rangle &= N \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \\ &\times \sum_{\psi(l^{N-1})} (l^{N-1} \bar{S} \bar{L} | l^N S L) (l^{N-1} \bar{S} \bar{L} | l^N S' L') \begin{Bmatrix} L & l & \bar{L} \\ l & L' & k \end{Bmatrix} (-1)^{\bar{L}+L+l+k} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Os elementos de matriz duplamente reduzidos são constantes para um dado íon lantanídeo e então independem do ambiente local. Para as configurações eletrônicas conjugadas $4f^{N-1}$ tem-se a seguinte relação: $\langle l^{14-N} \tau S L \| U^{(k)} \| l^{14-N} \tau' S' L' \rangle = -(-1)^k \langle l^N \tau S L \| U^{(k)} \| l^N \tau' S' L' \rangle$ [11, 17]. É importante frisar que as relações apresentadas pela Eq. (2.11) também são válidas para as conversões entre as notações $f_{(k)}$ e $f^{(k)}$.

Os *c.p.f.* relacionam os estados de uma configuração l^N com aqueles derivados de l^{N-1} (seus pais) [9]. A introdução desses coeficientes facilita o cálculo de elementos de matriz envolvendo configurações eletrônicas complicadas. Usando os *c.p.f.*'s pode-se expandir um estado do tipo $(\psi l^N \tau SL)$ em termos de produtos dos estados dos primeiros $N - 1$ elétrons com aqueles dos N elétrons da seguinte forma:

$$\psi(l^N \tau SL) = \sum_{\bar{\tau} \bar{S} \bar{L}} (l^{N-1} \bar{\tau} \bar{S} \bar{L} | l^N \tau SL) \psi(l^{N-1} (\bar{\tau} \bar{S} \bar{L}) ; SL) \quad (2.14)$$

A soma da Eq. (2.14) se estende em torno de todos os estados $\bar{\psi}(l^{N-1} (\bar{\tau} \bar{S} \bar{L}))$ do conjunto completo para a configuração l^{N-1} . Os estados $\bar{\tau} \bar{S} \bar{L}$ da configuração l^N são conhecidos como pais dos estados τSL da configuração l^N . Os coeficientes da expansão $(l^{N-1} \bar{\tau} \bar{S} \bar{L} | l^N \tau SL)$, comumente abreviados como $(\bar{\psi} | \psi'_1)$, são escolhidos de modo a fornecer autofunções adequadamente antissimetrizadas das configurações l^N , sendo nulos para todos os estados proibidos da configuração. Além do mais, os coeficientes são normalizados e satisfazem a relação:

$$\sum_{\bar{\tau} \bar{S} \bar{L}} (l^N \tau SL | l^{N-1} \bar{\tau} \bar{S} \bar{L}) (l^{N-1} \bar{\tau} \bar{S} \bar{L} | l^N \tau' SL) = \delta_{\tau, \tau'}$$

Embora o operador $f_k(l, l)$ seja um escalar com relação ao grupo R_3 , ele não tem as propriedades de transformação dos grupos R_7 e G_2 [9]. Tomando combinações lineares destes operadores é possível construir novos operadores, os quais apresentam propriedades de transformação simples com relação aos grupos R_7 e G_2 . Os elementos de matriz da Eq. (2.9) podem então ser escritos como:

$$\langle l^N \tau LS | H_C | l^N \tau LS \rangle = \sum_{k=0}^3 e_k E^k \quad (2.15)$$

em que e_k 's são as partes angulares dos novos operadores, relacionados aos termos f_k 's pelas expressões:

$$e_0 = f_{(0)} = N(N - 1) \quad (2.16a)$$

$$e_1 = \frac{9f^0}{7} + \frac{f^2}{42} + \frac{f^4}{77} + \frac{f^6}{462} \quad (2.16b)$$

$$e_2 = \frac{143f^2}{42} - \frac{130f^4}{77} + \frac{35f^6}{462} \quad (2.16c)$$

$$e_3 = \frac{11f^2}{42} + \frac{4f^4}{77} - \frac{7f^6}{462} \quad (2.16d)$$

enquanto que E_k 's são combinações lineares dos operadores F_k 's:

$$E^{(0)} = F_{(0)} - F_{(2)} - 33F_{(4)} - 286F_{(6)} \quad (2.17a)$$

$$E^{(1)} = (70F_{(2)} + 231F_{(4)} + 2002F_{(6)}) / 9 \quad (2.17b)$$

$$E^{(2)} = (F_{(2)} - 3F_{(4)} + 7F_{(6)}) / 9 \quad (2.17c)$$

$$E^{(3)} = (5F_{(2)} + 6F_{(4)} - 91F_{(6)}) / 3 \quad (2.17d)$$

Os elementos de matriz duplamente reduzidos dados pela Eq. (2.13), os *c.p.f.*'s para todos os estados das configurações f^N ($N \leq 7$), além dos elementos de matriz $e_k(l, l)$ para as configurações p^N , d^N e f^N foram tabelados por Nielson e Korster [18]. Cabe ressaltar que a integral de Slater $F_{(0)}$ produz um deslocamento uniforme na energia de todos os estados de uma dada configuração, o qual é irrelevante quando as energias são referenciadas ao multipletto do estado fundamental $[\text{Xe}]4f^N$ [16]. Por essa razão, $F_{(0)}$ é habitualmente omitida.

2.2.2. Elementos de Matriz da Interação Spin-órbita

No acoplamento LS , os elementos de matriz dos N elétrons equivalentes da interação spin-órbita são expressos em termos do operador tensorial $V^{(11)}$ de modo que o elemento de matriz possa ser escrito como:

$$\left\langle nl^N \tau LSJM \left| \sum_{i=1}^N \xi(r_i) l_i \cdot S_i \right| nl^N \tau' L' S' J' M' \right\rangle = \zeta_{nl} A_{SO}(nl) \quad (2.18)$$

em que ζ_{nl} é o parâmetro da interação spin-órbita e consiste em uma integral radial definida por:

$$\zeta_{nl} = \int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 \xi(r) dr \quad (2.19)$$

O parâmetro de spin-órbita pode ser calculado numericamente usando potenciais de campo central Hartree-Fock, mas normalmente é ajustado de modo que as energias calculadas reproduzam as observadas experimentalmente, seguindo a mesma abordagem habitualmente usada para as quantidades $F^{(k)}$. Além de permitir o ajuste das integrais de Slater, o *software* RELIC [16] também possibilita o ajuste do parâmetro da interação spin-órbita.

A quantidade $A_{SO}(nl)$ é calculada pela equação [8]:

$$A_{SO}(nl) = (-1)^{L+S'+J} \sqrt{(2l+1)(l+1)l} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} \langle l^N \tau LS \| V^{(11)} \| l^N \tau' L' S' \rangle \quad (2.20)$$

em que $\begin{Bmatrix} \end{Bmatrix}$ é um símbolo 6j, ver Eq. (A.30). O elemento de matriz reduzido do operador $V^{(11)}$ é dado por:

$$\begin{aligned} \langle l^N \tau LS \| V^{(11)} \| l^N \tau' L' S' \rangle &= N \sqrt{s(s+1)(2s+1)(2S+1)(2L+1)(2S'+1)(2L'+1)} \\ &\times \sum_{\psi(l^{N-1})} (l^{N-1} \bar{S} \bar{L} | l^N SL) (l^{N-1} \bar{S} \bar{L} | l^N S' L') \\ &\times (-1)^{\bar{S} + \bar{L} + S + L + s + l + x + 1} \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ s & s & \bar{S} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ l & l & \bar{L} \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (2.21)$$

para os elétrons f , $s = 1/2$ e $l = 3$. A soma presente na Eq. (2.21) se estende por todos os estados pais de $\langle l^N SL |$, os quais são denotados por $\psi(l^{N-1})$ e por seus respectivos números quânticos, $\bar{S}$ e $\bar{L}$. Para a configuração eletrônica f^{N-1} tem-se a seguinte relação [9]:

$$\langle l^{14-N} \tau LS \| V^{(11)} \| l^{14-N} \tau' L' S' \rangle = (-1) \langle l^N \tau LS \| V^{(11)} \| l^{14} \tau' L' S' \rangle \quad (2.22)$$

A partir dos elementos de matriz obtidos para os operadores $\hat{H}_{CC}$ e $\hat{H}_{SO}$, um novo conjunto de autofunções é obtido através da diagonalização da matriz dada por $\hat{H}_{CC} + \hat{H}_{SO}$. Assim, as novas funções de onda são combinações lineares do conjunto de base LS e são conhecidas como funções no esquema do acoplamento intermediário. Como a matriz da interação spin-órbita não é diagonal no conjunto de base de S e L no esquema de acoplamento LS , $\hat{H}_{SO}$ contribuirá com os elementos não diagonais para a matriz Hamiltoniana. Dessa forma, $\hat{H}_{SO}$ é responsável por misturar todos os estados que apresentam mesmo valor de J [9]. Desde que acoplamentos entre diferentes configurações não sejam incluídos, as autofunções no esquema de acoplamento intermediário são expressas como:

$$\Psi(nlJ) = \sum_{\tau LS} a_{\tau LSJ} |nl\tau LSJ\rangle \equiv |f^N SLJ\rangle' = \sum_i c_i |f^N SLJ\rangle \quad (2.23)$$

Os coeficientes da combinação linear, $a_{\tau LSJ}$, os quais são os componentes dos autovetores

pertencentes ao estado da base no acoplamento LS , são determinados da seguinte forma:

$$a_{\tau LSJ} = \sum_{\tau' L' S'} \langle nl\tau LSJ | H'_C + H_{SO} | nl\tau' L' S' J' \rangle \delta_{JJ'} \quad (2.24)$$

o termo $\delta_{JJ'}$ garante que apenas os termos LS que apresentam os mesmos valores de J sejam misturados no esquema do acoplamento intermediário.

2.2.3. Campo Cristalino e Elementos de Matriz

O entendimento teórico acerca das interações do campo cristalino sobre a estrutura eletrônica do íon livre é essencial para o desenvolvimento de modelos paramétricos de espectros de campo cristalino [19]. A influência do campo elétrico produzido pelo ambiente cristalino promove a remoção da simetria esférica da estrutura eletrônica do íon lantanídeo. Enquanto que a classe de simetria do grupo pontual dos átomos ligantes ao íon determina a maneira como os $2J + 1$ estados pertencentes ao nível $^{2S+1}L_J$ serão desdobrados (**Figura 2.2**), a magnitude do desdobramento é determinada pelos parâmetros do campo cristalino presentes no operador Hamiltoniano efetivo.

Os métodos empíricos são de longe os mais efetivos para calcular os parâmetros de campo cristalino, enquanto que, a modelagem fenomenológica e os cálculos *ab initio* das interações íon-ligante são capazes de fornecer uma orientação teórica para a análise [8]. As principais referências que trazem um detalhamento com certo grau de profundidade sobre a teoria do campo cristalino são [9, 19, 20].

Desde que as interações do campo cristalino possam ser tratadas aproximadamente como uma perturbação de cargas pontuais sobre os estados do íon livre, os quais tem as suas autofunções construídas na base dos harmônicos esféricos, os operadores efetivos da interação de campo cristalino são definidos em termos dos operadores tensoriais de harmônicos esféricos $C_q^{(k)}(i)$. Seguindo o formalismo de Wybourne [9], o potencial de campo cristalino, H_{CF} (CF do inglês “*Crystal Field*”), pode ser definido como

$$H_{CF} = \sum_{k,q,i} B_q^{(k)} C_q^{(k)}(i) \quad (2.25)$$

em que a soma envolve os i -ésimos elétrons do íon perturbado, $B_q^{(k)}$ são os parâmetros de campo cristalino e $C_q^{(k)}$ são os componentes do operador tensorial $C^{(k)}$ que se transformam

como harmônicos esféricos e são definidos como

$$C_q^{(k)} = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq} \quad (2.26)$$

Os níveis de energia do campo cristalino são obtidos através da diagonalização da matriz do campo cristalino. Da Eq. (2.25), pode-se expressar um elemento de matriz geral envolvendo o operador H_{CF} como

$$\left\langle l^N \tau SLJM \mid H_{CF} \mid l^{N'} \tau S' L' J' M' \right\rangle = \sum_{k,q} B_q^{(k)} \left\langle l^N \tau SLJM \mid \sum_i C_q^{(k)}(i) \mid l^{N'} \tau S' L' J' M' \right\rangle \quad (2.27)$$

A parte angular do elemento de matriz na Eq. (2.27), contendo as coordenadas dos elétrons, é calculada exatamente usando técnicas padrões de álgebra tensorial [9]. Fazendo uso dessas técnicas, o elemento de matriz envolvendo a soma em torno dos operadores tensoriais é escrito como

$$\left\langle l^N \tau SLJM \mid \sum_i C_q^{(k)}(i) \mid l^{N'} \tau S' L' J' M' \right\rangle = \langle l^N \tau SLJM \mid U_q^{(k)} \mid l^{N'} \tau S' L' J' M' \rangle \langle l \parallel C^{(k)} \parallel l \rangle \quad (2.28)$$

em que os elementos de matrizes envolvendo o operador tensorial $U_q^{(k)}$ são diagonais no spin S . Os elementos de matriz reduzidos $\langle l \parallel C^{(k)} \parallel l \rangle$ dependem apenas do estado l dos elétrons e são dados por

$$\langle l \parallel C^{(k)} \parallel l \rangle = (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

A aplicação do teorema de Wigner-Eckart (ver **Apêndice B**) no elemento de matriz $\langle l^N \tau SLJM \mid U_q^{(k)} \mid l^{N'} \tau S' L' J' M' \rangle$ da Eq. (2.28) fornece

$$\langle l^N \tau SLJM \mid U_q^{(k)} \mid l^{N'} \tau S' L' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle l^N \tau SLJ \parallel U^{(k)} \parallel l^{N'} \tau S' L' J' \rangle \quad (2.30)$$

Os elementos de matriz reduzidos $\langle l^N \tau SLJ \parallel U^{(k)} \parallel l^{N'} \tau S' L' J' \rangle$ são independentes de M

e M' . Uma redução adicional fornece

$$\begin{aligned} \langle l^N \tau S L J \| U^{(k)} \| l^N \tau' S' L' J' \rangle &= (-1)^{S+L'+J+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\ &\times \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \langle l^N \tau S L \| U^{(k)} \| l^N \tau' S L' \rangle \end{aligned} \quad (2.31)$$

sendo os elementos de matriz duplamente reduzidos dados pela Eq. (2.13).

Embora os elementos de matriz duplamente reduzidos sejam constantes para um dado íon lantanídeo, por outro lado, os elementos de matriz simplesmente reduzido dependem de um dos seguintes esquemas de acoplamento aplicado: acoplamento Russel-Saunders, acoplamento intermediário ou mistura de J [9]. Além do mais, esses parâmetros variam de sistema para sistema em decorrência das pequenas variações dos parâmetros do íon livre. Na realidade, apenas para um estado puro tem-se que o elemento de matriz simplesmente reduzido é dado pela Eq. (2.31).

Contudo, na aproximação do acoplamento intermediário, em que as funções de onda são expressas pela Eq. (2.23), o elemento de matriz de um operador X , $\langle l^N \tau S L J \| X \| l^N \tau' S' L' J' \rangle'$, entre duas funções de onda obtidas via acoplamento intermediário, $|f^N S L J\rangle'$ e $|f^N S' L' J'\rangle'$, é então dado por

$$\langle l^N \tau S L J \| X \| l^N \tau' S' L' J' \rangle' = \sum_i \sum_j c_i c_j \langle l^N \tau S L J \| X \| l^N \tau' S' L' J' \rangle \quad (2.32)$$

em que o somatório duplo envolve os componentes i e j de duas funções do acoplamento intermediário. Os elementos de matriz reduzidos $\langle l^N \tau S L J \| X \| l^N \tau' S' L' J' \rangle$ aplica-se às Eqs. (2.21) e (2.31).

Fazendo uso das Eqs. (2.29)-(2.31), pode-se escrever a Eq. (2.28) como

$$\begin{aligned} \left\langle l^N \tau S L J M \left| \sum_i C_q^{(k)}(i) \right| l^N \tau' S' L' J' M' \right\rangle &= (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} (-1)^{S+L'+J+k} \\ &\times \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \\ &\times (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle l^N \tau S L \| U^{(k)} \| l^N \tau' S L' \rangle \end{aligned} \quad (2.33)$$

Como uma primeira aproximação, o desdobramento de um nível J é independente do desdobramento do outro nível J de modo que os elementos de matriz são avaliados dentro de um mesmo multipletto $^{2S+1}L_J$. Assim, caso somente a configuração $4f$ ($l = 3$) seja considerada, a Eq. (2.33) passa a ser escrita como

$$\begin{aligned} \left\langle l^N \tau SLJM \left| \sum_i C_q^{(k)}(i) \right| l^N \tau' S' L' J M' \right\rangle &= (-1)^{2J-M+S+L+k+l} (2J+1) (2l+1) \\ &\times \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J & J & k \\ L & L & S \end{Bmatrix} \langle l^N \tau SL \| U^{(k)} \| l^N \tau' SL \rangle \end{aligned} \quad (2.34)$$

Por fim, usando a Eq. (2.34) um dado elemento de matriz do operador do campo cristalino tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle l^N \tau SLJM | H_{CF} | l^N \tau' S' L' J' M' \rangle &= \\ \sum_{k,q} \left[B_q^{(k)} (-1)^{2J-M+S+L+k+l} (2J+1) [(2l+1) (2l'+1)]^{1/2} \right. \\ &\times \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J & J & k \\ L & L & S \end{Bmatrix} \langle l^N \tau SL \| U^{(k)} \| l^N \tau' SL \rangle \left. \right] \end{aligned} \quad (2.35)$$

Como os valores dos símbolos $3j$ e $6j$ assim como dos elementos de matriz duplamente reduzido dos tensores unitários são conhecidos para um dado multipletto do íon livre, torna-se óbvio que o cálculo do desdobramento do campo cristalino depende somente dos valores fornecidos para os parâmetros de campo cristalino, $B_q^{(k)}$. Os valores de k e q para os quais os elementos de matriz não são nulos são determinados pela simetria do campo cristalino e do momento angular dos elétrons f . Para configurações f^N ($l = 3$), as regras de seleção dos símbolos $3j$ restringem que k seja igual a 0, 2, 4 e 6, e $|q| \leq 0$. Os valores de q também são restritos ao grupo pontual do ambiente local do íon lantanídeo, pois o Hamiltoniano do campo cristalino tem que ser invariante sob todas as operações de simetria do grupo pontual [9].

Para o elemento de matriz correspondente a $k = q = 0$, a interação de campo cristalino de ordem zero é esferossimétrica e não desdobra os níveis de energia do íon livre, contudo induz um deslocamento de todos os níveis de energia na mesma configuração f^N [19]. Em geral B_0^0 não é incluído no cálculo do desdobramento do campo cristalino. Consequentemente, a sua contribuição é combinada com os componentes esferossimétricos da interação eletrostática do íon livre, através dos parâmetros $F_{(0)}$.

Devido à presença de elementos não diagonais entre diferentes multipletos J (Eq. (2.35)), os operadores de campo cristalino podem induzir mistura entre os J e assim J e M passam a não ser mais bons números quânticos. Como resultado da mistura dos J , a autofunção de um nível do campo cristalino apresenta a forma

$$|\mu\rangle = \sum_{J,M} a_{JM} |JM\rangle \quad (2.36)$$

em que, em princípio, a soma é em torno de todos os termos JM de uma dada configuração f^N . A inclusão de todos os multipletos J resulta em matrizes extremamente grandes, particularmente, para as configurações com $4 \leq N \leq 10$. Na prática, os níveis de energia considerados no cálculo são restringidos a uma região espectral definida, compreendendo na maioria dos casos os níveis abaixo de 40.000 cm^{-1} , os quais são úteis para a análise espectral. Como o acoplamento do campo cristalino diminui à medida que a diferença de energia entre dois multipletos do íon livre aumenta, este truncamento é legítimo teoricamente.

Para sistemas lantanídicos, a interação de campo cristalino é sempre mais fraca que a repulsão eletrônica. Contudo, em certas situações em que a perturbação do campo cristalino é uma interação mais forte que a repulsão eletrônica, o esquema de acoplamento intermediário não é apropriado para a descrição dos níveis de energia e a mistura dos J tem que ser contabilizada. A negligência da mistura dos J , levando a diagonalização da matriz de energia dentro de um multipletto $^{2S+1}L_J$ é útil para a obtenção de estimativas para os parâmetros de campo cristalino a partir de medidas experimentais de multipletos isolados. Quando o acoplamento LS e mesmo o esquema intermediário são altamente violados, os diferentes multipletos $^{2S+1}L_J$ são então completamente misturados e o conceito de um nível do íon livre não faz mais sentido.

Na literatura, a interação do campo cristalino é sempre caracterizada por comparações quantitativas da força do campo cristalino, definida como:

$$N_v = \left[\frac{1}{4\pi} \sum_{k,q} \frac{(B_q^k)^2}{2k+1} \right]^{1/2} \quad (2.37)$$

2.3. Intensidades Espectrais: Teoria de Judd-Ofelt

Embora Van Vleck tenha discutido a natureza das transições eletrônicas típicas de espectros de íons lantanídeos, classificando-as como dipolo elétrico, dipolo magnético ou quadrupolo

elétrico, a sua conclusão de que todos os três tipos de mecanismos são importantes foi criticado por Broer e colaboradores [21]. Esses autores mostraram que as transições seriam intensas demais para serem governadas pelos mecanismos de dipolo magnético e quadrupolo elétrico, concluindo então que as transições f - f são governadas pelo mecanismo do dipolo elétrico forçado.

Em trabalhos independentes, Judd [1] e Ofelt [2] descreveram a importância do mecanismo de dipolo elétrico para a intensidade das transições $4f$ - $4f$. Para tanto, foi considerada uma mistura entre as configurações fundamentais $4f^N$ com as configurações excitadas de paridade oposta devido aos termos ímpares do Hamiltoniano do campo ligante. Em seus respectivos trabalhos, Judd e Ofelt descreveram um modelo similar para a parametrização empírica das intensidades do espectro ótico dos lantanídeos em termos dos ditos parâmetros de intensidade, também conhecidos como parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_λ . Os trabalhos teóricos de Judd e Ofelt permitiram descrever, comparar e prever espectros eletrônicos de íons lantanídeos em cristais isotrópicos, de vidros e de compostos de coordenação. O **Apêndice C** traz uma derivação da teoria de Judd-Ofelt padrão. Nesta versão da teoria, apenas a contribuição do dipolo elétrico para as transições eletrônicas é levada em consideração.

Uma transição de dipolo elétrico é permitida quando há mudança na paridade dos estados final e inicial, esta condição é conhecida como regra de Laporte. Como consequência, as transições f - f são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico. No entanto, o íon lantanídeo sofre a influência de um campo elétrico estático devido ao ambiente químico quando o íon se encontra em um sítio não centrossimétrico. Dessa forma, é induzida uma mistura de estados eletrônicos de paridade oposta com as funções de onda $4f$. Assim, as regras de seleção são relaxadas e a transição passa a ser então parcialmente permitida [3]. Este efeito é conhecido como transição por dipolo elétrico forçado. Dessa forma, as misturas ocorrem entre os orbitais $4f$ ($l = 3$) com aqueles orbitais de energia superior, tais como o $5d$, que apresenta $l = 2$, tendo paridade oposta aos elétrons f .

Com a teoria de Judd-Ofelt, a tarefa de reproduzir o espectro de um material dopado com um dado íon lantanídeo é reduzido ao problema de ajustar no máximo três parâmetros de acordo com a seguinte expressão [1]:

$$S_{f \leftarrow i} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \psi_f || U^{(\lambda)} || \psi_i \rangle|^2 \quad (2.38)$$

em que $S_{f \leftarrow i}$ corresponde à força do oscilador da transição eletrônica envolvendo os estados ψ_i

e ψ_f . $\langle \psi_f || U^{(\lambda)} || \psi_i \rangle$ são elementos duplamente reduzidos para o acoplamento intermediário dados pela Eq. (2.31). Esses elementos de matriz foram tabelados por Carnall para todos os íons lantanídeos trivalentes em complexos fluoretos [22]. Embora os parâmetros de Judd-Ofelt possam ser calculados através da Eq. (C.28), é mais comum tratá-los como parâmetros fenomenológicos, os quais podem ser ajustados a dados extraídos de espectro de emissão ou absorção.

A anomalia mais importante que a teoria de Judd-Ofelt padrão não consegue explicar teoricamente é a hipersensibilidade que certas transições de íon lantanídeos apresentam. Estas transições são fortemente dependentes da simetria do grupo pontual do íon metálico, assim como do pH, temperatura e tipo de ligante [23]. A razão pela qual a versão padrão da teoria falha é atribuída ao fato de que nem todas as interações metal-ligante são levadas em consideração. Nesta versão, os ligantes geram um potencial de campo cristalino de paridade ímpar que por sua vez induz estados $4f$ de paridades misturadas, onde, as funções de onda perturbadas são localizadas no íon lantanídeo. O componente do dipolo elétrico dos fótons incidentes por sua vez induz transições entre estes estados misturados, mas os ligantes mesmo não são afetados pela radiação incidente. Por essa razão, a teoria padrão é também conhecida como modelo do acoplamento estático.

Jørgensen e Judd [24] notaram que as transições hipersensíveis conhecidas obedeciam as seguintes regras de seleção: $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 2$ e $\Delta J \leq 2$. Embora estas regras de seleção sejam as mesmas de uma transição quadrupolar pura, cálculos revelaram que a intensidade das transições hipersensíveis seria grande demais para apresentar caráter quadrupolar e por essa razão foram denominadas de transições pseudo-quadrupolar. Estas transições são normalmente observadas em sistemas que apresentam grandes valores de U^2 presente na Eq. (2.31) [25].

A mais bem-sucedida explicação deu-se com o mecanismo do acoplamento dinâmico proposto por Mason e colaboradores [26]. Esta teoria resgata as ideias de Fajans relativas à polarização do ligante pelo íon metálico central [27]. No modelo do acoplamento dinâmico é assumido que a distribuição de carga causada pela transição $f-f$ induz dipolos, responsáveis pela polarização dos ligantes. Neste sentido, o modelo leva em consideração a perturbação sofrida pela função de onda dos ligantes devido ao íon lantanídeo. O mecanismo do acoplamento dinâmico leva à expressão para a força do oscilador semelhante a Eq. (2.38).

Algumas interpretações são atribuídas aos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt [25]. No caso do Ω_2 , ele é fortemente influenciado pelo acoplamento dinâmico entre os ligantes e o

íon lantanídeo, sendo relacionado às mudanças no campo gerado pelos ligantes em decorrência da luz incidente. O Ω_4 não mostra nenhuma tendência e envolve os mecanismos de acoplamento estático e dinâmico. O Ω_6 por sua vez é fortemente influenciado pela rigidez da matriz onde o íon lantanídeo está incorporado. Em um trabalho de revisão sobre as intensidades das transições $f-f$, Peacock [28] discute a variação sofrida pelos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt tanto com relação ao número de elétrons quanto com o ambiente químico em torno do íon lantanídeo.

Para o mecanismo de dipolo magnético, a transição será permitida caso os estados final e inicial tenham a mesma paridade, isto é, elas independem da regra de seleção de Laporte. Contudo, mesmo sendo permitida, para a transição $4f-4f$ sua intensidade é fraca, apresentando magnitude da mesma ordem que as transições governadas pelos mecanismos do dipolo elétrico forçado. A causa deste tipo de transição deve-se à interação do íon lantanídeo com o componente do campo magnético da luz via um dipolo magnético. A intensidade de uma transição dipolo magnético é fortemente independente do ambiente e pode ser considerada constante como uma primeira aproximação.

O tratamento matemático da mistura de paridade pela perturbação do campo ligante fornece as regras de seleção para as transições $f-f$ listadas na **Tabela 2.3**.

Tabela 2.3. Regras de seleção e intensidades relativas aproximadas, I_{rel} , para as transições $f-d$ e $f-f$. Tabela adaptada da referência [29].

Transição	Paridade	$ \Delta S $	$ \Delta L $	$ \Delta J $	I_{rel}
DE forçado, $f-f$	Mesma	0	$\leq 6^a$ (2,4,6 se L ou $L' = 0$)	$\leq 6^c$ (2,4,6 se J ou $J' = 0$)	10^{-4}
DM, $f-f$	Mesma	0	0	$\leq 1^c$	10^{-6}
QE	Mesma	0	$\leq 2^b$	$\leq 2^d$	10^{-10}
DE vibrônico $f-f$	Mesma	0	$\leq 6^a$ (2,4,6 se L ou $L' = 0$)	$\leq 6^c$ (2,4,6 se J ou $J' = 0$)	$10^{-7}-10^{-10}$

^a $L = 0 \leftrightarrow L' = 0$ proibido, ^b $L = 0 \leftrightarrow L' = 0, 1$ proibido, ^c $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ proibido, ^d $J = 0 \leftrightarrow J' = 0, 1$ proibido. DE = dipolo elétrico, DM = dipolo magnético, QE = quadrupolo elétrico.

Para o íon Eu^{3+} , as quantidades Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 estão relacionadas com as intensidades das respectivas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ que aparecem em seu espectro de emissão. Normalmente, o parâmetro Ω_6 não é estimado, pois a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ não é observada experimentalmente, pois ela aparece fora do intervalo de comprimento de onda dos detectores dos espectrofluorômetros. Os valores relativos dos parâmetros de intensidade são usados como uma referência para estudar o efeito do campo ligante assim como da força de ligação ligante- Eu^{3+} [30–32].

2.3.1. Transições Eletrônicas do Íon Európio Trivalente

Como já mencionado, por causa da blindagem efetiva sofrida pelos orbitais $4f$ e das restrições das regras de seleção, as transições eletrônicas dos compostos de íons lantanídeos são bastante estreitas, assemelhando-se a um espectro atômico. Essas propriedades características que os espectros dos compostos de íons lantanídeos apresentam lhes conferem aplicações especiais em fotônica com relação a conversão, amplificação e geração de luz. Dessa forma, a pequena influência do campo cristalino torna os íons lantanídeos excelentes espécies luminescentes, especialmente estruturas contendo Eu^{3+} que mostram bandas estreitas na região do vermelho referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$), justamente como demonstrado na **Figura 2.3**. A depender da simetria local do ambiente químico, o padrão de desdobramento dos termos espectroscópicos pode diferir deste apresentado na **Figura 2.3**.

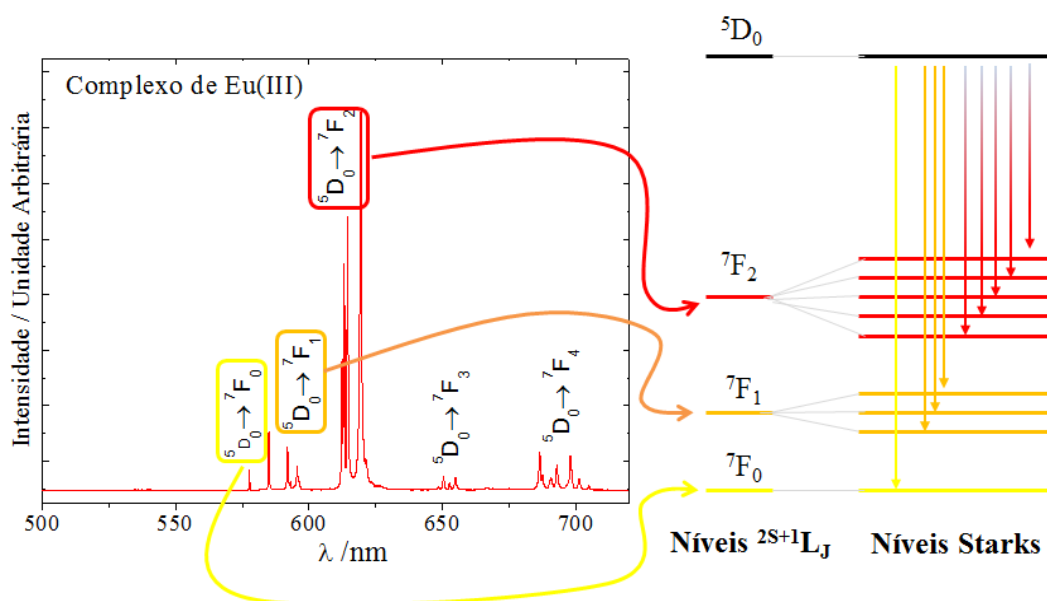


Figura 2.3. Espectro de emissão de um dado complexo de európio sendo evidenciadas as transições responsáveis pela emissão no visível.

Dentre os íons lantanídeos o mais estudado é o íon Eu^{3+} e várias razões explicam esse fato [6, 33]. A primeira delas se deve ao estado fundamental $^7\text{F}_0$ e ao estado excitado emissor mais importante, $^5\text{D}_0$, serem ambos não-degenerados, não sendo, portanto, desdobrados pelo campo ligante. Isto facilita imensamente a interpretação de espectros de emissão e de absorção, pois as transições mais importantes em espectros de emissão são $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, com baixos valores de J ($J = 0, 1, 2$). Além do mais, a interpretação do espectro é facilitada devido ao número de transições possíveis entre os estados desdobrados pelo campo ligante ser pequeno. As diferentes

linhas $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ são bem separadas, de modo que praticamente não há sobreposição entre os níveis Stark pertencentes aos diferentes níveis 7F_J . Além de tudo isso, os compostos de Eu^{3+} geralmente apresentam uma luminescência intensa devido à grande diferença de energia entre o estado 5D_0 e o nível mais alto do multiplete 7F_J [6, 33].

Mesmo o íon Eu^{3+} apresentando todas essas propriedades que tornam o seu estudo teórico atrativo, cabe ressaltar que a luminescência de compostos de Eu^{3+} é influenciada por estados de transferência de carga metal-ligante. Na maioria das vezes, esses estados não são simples de serem identificados. Em adição, o íon Eu^{3+} apresenta propriedades espectroscópicas que merecem uma atenção especial. O primeiro estado excitado 7F_1 é localizado a 300 cm^{-1} acima do estado fundamental, de modo que, mesmo a temperatura ambiente, a sua população térmica é de 25-30% [34]. Por outro lado, o estado 5D_1 é localizado a apenas 1700 cm^{-1} do nível emissor 5D_0 , podendo evidentemente participar dos processos de transferência de energia, pois as excitações de energia devido às transições $^5D_0 \leftarrow ^7F_1, ^5D_1 \leftarrow ^7F_1$ são permitidas via dipolo magnético [29].

A investigação da intensidade e do padrão de desdobramento de certas transições no espectro de fluorescência de compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+} pode revelar informações sobre o ambiente no qual o íon lantanídeo está inserido [4]. Devido à baixa intensidade das transições por dipolo elétrico, as transições por dipolo magnético são de intensidade comparáveis. Para o Eu^{3+} , as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ocorrem predominantemente por dipolo elétrico para J par e por dipolo magnético para J ímpar. As principais características das transições luminescentes devido às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ para o íon Eu^{3+} estão descritas na **Tabela 2.4**.

O trabalho de revisão recentemente publicado por Koen Binnemans, sobre a interpretação de espectros de Eu^{3+} , fornece uma introdução sobre as propriedades espectroscópicas, enfatizando a estrutura dos níveis de energia, a intensidade das transições $f-f$ e os tempos de decaimento dos estados excitados do íon Eu^{3+} [6]. Com isso, o autor busca ilustrar como extrair o máximo de informações possível a partir de espectros seja de absorção ou emissão de compostos de Eu^{3+} a fim de evitar falhas corriqueiras de interpretação. Cada uma das transições típicas do íon Eu^{3+} para diferentes sistemas é discutida de maneira bastante pormenorizada.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ viola as regras de seleção da teoria de Judd-Ofelt, pois uma transição 0-0 é proibida pela regra de seleção do ΔJ . A explicação mais óbvia para explicar a ocorrência dessa transição é assumir a mistura de J 's devido à perturbação da parte ímpar do campo cristalino que causa mistura de funções de onda de termos com valores diferentes de J [6]. O efeito

Tabela 2.4. Características das transições luminescentes $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ para o íon Eu^{3+} . Tabela adaptada de [4].

J	Caráter Principal*	Região (nm) [cm^{-1}]	Intensidade	Comentário
0	DE	(577-581) [17331-17211]	muito fraca	ausente em algumas simetrias - “proibida”
1	DM	(585-600) [17094-16667]	forte	intensidade fortemente dependente do ambiente químico
2	DE	(610-625) [16393-16000]	muito fraca à muito forte	ausente se o íon estiver em um sítio com centro de inversão; hipersensível (muito sensível ao ambiente químico)
3	DE	(640-655) [15625-15267]	muito fraca	“proibida”
4	DE	(680-710) [14706-14085]	média à forte	sensível ao ambiente químico.

*DE = mecanismo de dipolo elétrico. DM = mecanismo de dipolo magnético

da mistura de J 's postula a participação dos estados 7F_2 , 7F_4 e 7F_6 na composição final do estado 7F_0 [35]. Devido a não degenerescência dos níveis 5D_0 e 7F_0 , a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é útil para a determinação de sítios não equivalentes em um cristal hospedeiro ou para a determinação do número de diferentes espécies de Eu^{3+} em solução, caso apareça mais de um pico associado a essa transição. Contudo, não é possível determinar o número exato de sítios uma vez que sítios com simetria diferente de C_{nv} , C_n ou C_s não apresentam transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ observável [6].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é governada pelo mecanismo de dipolo magnético e não tem contribuição do dipolo elétrico, sendo considerada insensível quando há mudanças no ambiente químico [34]. Por essa razão, esta transição tem sido utilizada como uma referência para se estudar a influência da vizinhança química sobre os estados eletrônicos do íon Eu^{3+} . A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é chamada de transição hipersensível, pois mudanças sutis no ambiente químico levam a mudanças significativas em sua intensidade. A razão entre as áreas associadas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é usada quando se busca comparar as intensidades de transições hipersensíveis em compostos de Eu^{3+} . A intensa luminescência que o íon Eu^{3+} apresenta na

região do vermelho deve-se principalmente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Embora a alta intensidade desta transição seja frequentemente atribuída à baixa simetria do Eu^{3+} é mais realístico considerar a alta polarizabilidade (baseada no mecanismo do acoplamento dinâmico) dos ligantes quelantes betadicetonatos como sendo o fator responsável [36]. Assim como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ também é governada pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 3, 5$) são proibidas pelos mecanismos de dipolo elétrico, dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico. Entretanto, elas podem ser observadas no espectro devido à mistura dos J induzida pelo efeito do campo ligante [37]. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ não são consideradas quando o íon Eu^{3+} é usado como sonda espectroscópica.

2.3.2. Cálculo Experimental dos Parâmetros de Intensidade

Quando radiação eletromagnética incide sobre um complexo de európio, seus ligantes absorvem os fótons como antenas. Subsequentemente, os ligantes transferem a energia para o íon európio trivalente, o qual é excitado principalmente para o excitado 5D_0 . Em sequência, o íon sofre decaimentos tanto radiativos quanto não-radiativos de maneira competitiva. Radiativamente, isto é, via emissão de fótons, a radiação decai do estado 5D_0 para qualquer um dos estados 7F_J , com J variando de 0 a 6, emitindo principalmente luz de comprimento de onda no espectro do vermelho alaranjado, em torno de 612 nm~614 nm, devido à intensa transição do 5D_0 para o 7F_2 . O restante da radiação dissipa não-radiativamente. Obviamente que, os complexos mais luminescentes são aqueles que apresentam os menores decaimentos através dos canais não-radiativos.

A taxa de decaimento radiativo experimental, A_{rad}^{exp} , é a soma das taxas de decaimento de cada transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ que ocorre simultaneamente:

$$A_{rad}^{exp} = \sum_{J=0}^6 A_{rad}^{exp}[^5D_0 \rightarrow ^7F_J] \quad (2.39)$$

em que a transição dentro dos colchetes serve indexa a quantidade antes deles, neste caso a A_{rad}^{exp} .

Como já mencionado, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, com $J = 0, 3$ e 5 , são proibidas pelos três mecanismos: dipolo magnético, dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico. Entretanto, elas usualmente aparecem, embora com intensidade muito baixa, devido ao efeito da mistura de J . Essas transições costumam ser negligenciadas.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é governada pelo mecanismo de dipolo magnético e não tem contribuições do dipolo elétrico. Ela é considerada insensível às mudanças no ambiente químico e pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$A_{rad}^{exp}[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1] = (0,31 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) n^3 \nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1]^3 \quad (2.40)$$

em que n é o índice de refração do meio e $\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1]$ é o baricentro da respectiva linha espectral que corresponde à média ponderada das frequências em cm^{-1} da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. A partir deste valor, pode-se calcular as outras taxas de decaimento radiativo, com J variando de 0 a 6.

$$A_{rad}^{exp}[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J] = \frac{\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1] S[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]}{\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J] S[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1]} A_{rad}^{exp}[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1] \quad (2.41)$$

em que $\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]$ são as energias dos baricentros das respectivas transições e $S[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]$ são as áreas sob as correspondentes transições.

Finalmente, os parâmetros de intensidade experimentais, Ω_{λ}^{exp} , podem ser calculados exclusivamente para transições governadas pelo mecanismo de dipolo elétrico, $J = 2, 4, 6$, a partir de $A_{rad}^{exp}[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]$ de acordo com:

$$\Omega_{\lambda=J}^{exp} = \frac{3\hbar A_{rad}^{exp}[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]}{32e^2\pi^3\chi\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]^3 |\langle {}^5D_0 || U^{(\lambda)} || {}^7F_J \rangle|^2} \quad (2.42)$$

em que $\hbar$ é a constante reduzida de Planck-Dirac, e é a carga elétrica fundamental, χ é o termo da correção do campo local de Lorentz dado por $\chi = n(n^2 + 2)^2/9$, sendo n o índice de refração do meio e $|\langle {}^5D_0 || U^{(\lambda)} || {}^7F_J \rangle|^2$ são os elementos de matriz reduzidos ao quadrado cujos valores obtidos por Carnall para complexos de lantanídeos coordenados a fluoretos são 0,0032, 0,0023 e 0,0002 para $J = 2, 4$ e 6 [22]. Para o caso do európio, $J = \lambda$. Outra maneira de obter o Ω_{λ}^{exp} é a partir do espectro de absorção [38]. Neste procedimento, o Ω_{λ}^{exp} são obtidos por parametrização de modo que as forças do oscilador calculadas reproduzam aquelas obtidas experimentalmente a partir do espectro de absorção. Nesse tipo de procedimento o erro da parametrização é propagado para os parâmetros de intensidade que foram ajustados. Apesar do que, erros adicionais podem ser derivados de incertezas na escolha das transições experimentais usadas no procedimento de ajuste. Na verdade, quando os parâmetros de Judd-Ofelt são estimados a partir do espectro de absorção desta forma, os erros são da ordem de 10%

- 20% [38].

2.3.3. Cálculo Teórico dos Parâmetros de Judd-Ofelt

A taxa de decaimento radiativo conta com a contribuição das transições governadas pelos mecanismos de dipolo elétrico forçado e dipolo magnético, $A_{rad}^{ed,md}$, sendo dada por $A_{rad}^{ed,md} = A_{rad}^{ed} + A_{rad}^{md}$. Para o európio pode-se expressar

$$A_{rad}^{ed} = \frac{32e^2\pi^3\chi}{3\hbar(2J'+1)} \sum_{J=2,4,6} \nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]^3 \Omega_{\lambda=J}^{calc} |\langle {}^5D_0 || U^{(\lambda)} || {}^7F_J \rangle|^2 \quad (2.43)$$

$$A_{rad}^{md} = \frac{32\pi^3n^3\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1]^3}{3\hbar} S_{md} \quad (2.44)$$

em que e é a carga elementar, $2J' + 1$ é a degenerescência do estado inicial, neste caso 5D_0 , e consequentemente $J' = 0$. $\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]$ nos cálculos teóricos é usualmente considerado como sendo a diferença entre o baricentro de energia dos níveis 5D_0 e 7F_J ($J = 2, 4, 6$), os quais foram determinados por Carnall para os íons lantanídeos trivalentes em complexos fluoretos [22]. As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, com $J = 0, 3$ e 5 , dependem da contribuição de ambos os mecanismos de dipolo magnético e elétrico e então não são facilmente calculadas. Felizmente, as suas intensidades são baixas e podem seguramente ser negligenciadas. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é a única que não tem contribuição do dipolo elétrico, consequentemente não é sensível a presença dos ligantes em torno do íon európio e apresenta relativamente baixa intensidade: sua intensidade é teoricamente avaliada como sendo $S_{md} = 9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ [39].

Os parâmetros de intensidade teóricos, Ω_{λ}^{calc} ($\lambda = 2, 4$ e 6), emergem da teoria de Judd-Ofelt e são proporcionais às intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$, respectivamente. Estes parâmetros descrevem a interação entre o íon lantanídeo e os ligantes em dado composto de coordenação e são calculados de acordo com a seguinte expressão:

$$\Omega_{\lambda}^{calc} = (2\lambda + 1) \sum_{t=\lambda-1}^{\lambda+1(\text{ímpar})} \sum_{p=-t}^{t(\text{todos})} \frac{|B_{\lambda,t,p}|^2}{(2t+1)} \quad (2.45)$$

sendo $B_{\lambda,t,p}$ dado por

$$B_{\lambda,t,p} = B_{\lambda,t,p}^{ed} + B_{\lambda,t,p}^{dc} \quad (2.46)$$

em que $B_{\lambda,t,p}^{ed}$ corresponde à contribuição do dipolo elétrico forçado e $B_{\lambda,t,p}^{dc}$ corresponde à contribuição do acoplamento dinâmico. O cálculo de cada uma dessas parcelas segundo uma

notação proposta por Malta [30] é dado por:

$$B_{\lambda,t,p}^{ed} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t \quad (2.47)$$

$$B_{\lambda,t,p}^{dc} = - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{2\lambda + 1} \right]^{1/2} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t,\lambda+1} \quad (2.48)$$

em que ΔE é uma constante, introduzida por Malta através do método do denominador médio de energia, sendo aproximadamente dada pela diferença de energia entre os baricentros da configuração do estado fundamental $4f^N$ e da configuração excitada de menor energia de paridade oposta $4f^{(N-1)}5d$ do íon európio; $\langle r^2 \rangle = 2,56754 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\langle r^4 \rangle = 1,58188 \times 10^{-33} \text{ cm}^4$, $\langle r^6 \rangle = 1,98086 \times 10^{-49} \text{ cm}^6$, e $\langle r^8 \rangle = 6,74786 \times 10^{-65} \text{ cm}^8$ são integrais pré-definidas para o íon európio [40], com $\langle r^8 \rangle$ obtido por extrapolação; $(1 - \sigma_\lambda)$ é uma constante de blindagem devido aos subníveis preenchidos $5s$ e $5p$ do íon lantanídeo [30], com $\sigma_2 = 0,600$, $\sigma_4 = 0,139$ e $\sigma_6 = 0,100$ para $\text{Eu}^{3+}(\text{III})$; $\langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle$ é um operador tensorial de Racah de posto $\lambda = 2, 4$ e 6 cujos valores são: $-1,3660$, $1,128$ e $-1,270$, respectivamente, para qualquer íon lantanídeo; finalmente, $\delta_{t,\lambda+1}$ é um símbolo delta de Kronecker. $\theta(t, \lambda)$ são fatores numéricos para um dado íon lantanídeo, dados por

$$\begin{aligned} \theta(t, \lambda) = & \left[\langle f \| C^{(1)} \| g \rangle \langle g \| C^{(t)} \| f \rangle \begin{Bmatrix} f & t & g \\ 1 & f & \lambda \end{Bmatrix} \right. \\ & \left. + (1 - 2\delta_t) \langle f \| C^{(1)} \| d \rangle \langle d \| C^{(t)} \| f \rangle \begin{Bmatrix} f & t & d \\ 1 & f & \lambda \end{Bmatrix} \right] \end{aligned} \quad (2.49)$$

em que

$$\delta_t = \frac{\sum_{n'=3,4} \langle 4f | r | n'd \rangle \langle n'd | r^t | 4f \rangle}{\langle 4f | r^{t+1} | 4f \rangle} \quad (2.50)$$

os fatores δ_t são estimados a partir de um cálculo Hartree-Fock das integrais radiais como sendo, $\delta_1 = 0,539$, $\delta_3 = 0,223$, $\delta_5 = 0,082$ e $\delta_7 \approx 0$ [30]. O uso desses valores na Eq. (2.49) fornece: $\theta(1, 2) = -0,17$; $\theta(3, 2) = 0,345$; $\theta(3, 4) = 0,18$; $\theta(5, 4) = -0,24$; $\theta(5, 6) = -0,24$; $\theta(7, 6) = 0,24$;

Os parâmetros de campo ligante de posto ímpar, γ_p^t , segundo o Modelo Simples de Recobrimento proposto por Malta em 1982 (SOM, do inglês “*Simple Overlap Model*”) [41, 42], são

dados por:

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_i \rho_i (2\beta_i)^{t+1} \frac{g_i}{R_i^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_i, \phi_i) \quad (2.51)$$

em que o índice i percorre todos os átomos ligantes, ρ_j e β_i são definidos de acordo com o SOM como

$$\rho_i = \rho_0 \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^n \quad (2.52)$$

$$\beta_i = \frac{1}{1 \pm \rho_i} \quad (2.53)$$

e representam a correção introduzida pelo SOM para os parâmetros de campo cristalino do Modelo Eletrostático das Cargas Pontuais (PCEM). Na verdade, a diferença por átomo ligante i , entre $\gamma_{p,i}^t(\text{SOM})$ do SOM, Eq. (2.51), e $\gamma_{p,i}^t(\text{PCEM})$ é

$$\gamma_{p,i}^t(\text{SOM}) = \rho_i (2\beta_i)^{t+1} \gamma_{p,i}^t(\text{PCEM}) \quad (2.54)$$

Nas equações acima, ρ_0 é uma constante igual a 0,05 para qualquer íon lantanídeo, R_0 é a menor distância entre o íon lantanídeo e um átomo ligante, R_j é a distância entre o íon lantanídeo e o átomo ligante j . O sinal positivo na Eq. (2.53) é usado quando o baricentro da região de sobreposição é deslocado na direção do ligante, que ocorre, usualmente, no caso dos átomos ligantes oxigênio e flúor. O sinal negativo é usado quando o baricentro é deslocado na direção do íon central, como é o caso dos átomos ligantes nitrogênio e cloro. Adicionalmente, g_i na Eq. (2.51) é o fator de carga associado à ligação átomo ligante-lantanídeo; e $Y_p^{t*}(\theta_i, \phi_i)$ é o complexo conjugado dos harmônicos esféricos, onde θ_i e ϕ_i são os ângulos correspondentes à posição do átomo i diretamente coordenado.

O outro parâmetro de posto ímpar, Γ_p^t , que reflete adicionalmente o ambiente químico, é dado por:

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_i \frac{\alpha_i}{R_i^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_i, \phi_i). \quad (2.55)$$

em que α_i é a polarizabilidade associada à ligação átomo ligante-lantanídeo.

As limitações no cálculo dos parâmetros de intensidade de maneira puramente teórica consistem na determinação das quantidades, γ_p^t e Γ_p^t . Os fatores de carga (g) e as polarizabilidades (α), utilizados para calcular γ_p^t e Γ_p^t , não apresentam equações analíticas convenientes. Dessa forma, o procedimento usual consiste em ajustar as quantidades g e α . Durante o procedimento de ajuste, usando algoritmos de minimização não-linear, tal como o GSA (“*Generalized*

Simulated Annealing”) [43], os parâmetros de intensidade calculados são comparados aos experimentais por meio da função resposta (F_{resp}) definida abaixo

$$F_{\text{resp}} = (\Omega_2^{\text{calc}} - \Omega_2^{\text{exp}})^2 + (\Omega_4^{\text{calc}} - \Omega_4^{\text{exp}})^2 \quad (2.56)$$

então o que é buscado no procedimento de ajuste é a minimização do erro representado pela Eq. (2.56). Este corresponde ao procedimento atualmente implementado no programa LUMPAC. No **Capítulo 3**, o cálculo dos parâmetros de intensidade será retomado.

Desde que não se dispõe de uma abordagem teórica ou fenomenológica para viabilizar o cálculo da taxa de emissão não-radiativa, o procedimento usual para a sua determinação consiste em usar a A_{rad} obtida teoricamente ou experimentalmente, juntamente com o tempo de vida do nível emissor 5D_0 , na relação apresentada pela Eq. (2.57).

$$\frac{1}{\tau} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad (2.57)$$

2.4. Processos de Transferência de Energia

As primeiras demonstrações de que a excitação de um complexo com íon lantanídeo na região de absorção de luz dos ligantes resultava em rendimentos elevados de emissão com caráter atômico típico do íon metálico foram feitas em 1942 por Weisman [44] para quelatos de Eu^{3+} . A transferência intramolecular de energia é a etapa chave para os altos valores de rendimentos quânticos de luminescência observados em determinados compostos de lantanídeos com ligantes orgânicos.

Entretanto, foi Crosby e colaboradores em 1962 [45] que estabeleceram os canais de migração de energia em quelatos de íons lantanídeos. Através da comparação entre os níveis de energia emissores do íon lantanídeo em ressonância com o estado tripleto de menor energia do complexo, associado à transição 0-0 fônon (T_{0-0}), Crosby e colaboradores [45] explicaram a diferença na eficiência de luminescência observada para os diferentes sistemas quando diferentes ligantes estavam presentes para um mesmo íon lantanídeo [45]. Por exemplo, uma intensa emissão verde característica do íon Tb^{3+} era observada para todos os quelatos que apresentaram T_{0-0} acima do nível emissor do íon (nível 5D_4). Enquanto que, para os demais quelatos, somente a banda de emissão característica dos ligantes era observada, corroborando com a inexistência de transferência de energia para o centro metálico. Além do mais, dos sistemas estudados por

Crosby e colaboradores, dois complexos de Eu^{3+} apresentaram energia T_{0-0} entre os níveis $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$. Para esses dois sistemas, foi observada apenas emissão a partir do estado $^5\text{D}_0$, revelando conclusivamente que a transferência de energia intramolecular dos ligantes para os quelatos do íon Eu^{3+} ocorre via T_{0-0} ou via algum estado excitado próximo.

Embora a transferência de energia entre estados excitados singlete para o íon lantanídeo seja possível, Crosby e colaboradores consideraram esse canal de transferência como pouco relevante. Pois, segundo observações feitas, os estados eletrônicos $4f$ não se acoplam com os níveis vibrônicos do primeiro estado excitado singlete. Além do que, uma série de processos competem com a transferência de energia para o íon lantanídeo, tais como, conversão interna vibracional, fluorescência e cruzamento intersistema para o estado tripleto. Esses autores consideraram o acoplamento vibracional entre os estados excitados $4f$ e os tripletos de menor energia como sendo o fator responsável pelo mecanismo de transferência de energia. Após a publicação da proposta desse mecanismo por Crosby e colaboradores no início da década de 60, diversos trabalhos foram publicados em seguida assinalando a importância do estado tripleto dos ligantes para a sensibilização da luminescência de íons lantanídeos [46–51].

Dentre esses trabalhos, um dos mais citados é o estudo de 41 complexos de Eu^{3+} e de Tb^{3+} luminescentes coordenados a ligantes do tipo aminocarboxilatos em água por Latva e colaboradores [51]. Uma correlação foi obtida entre as energias dos estados tripleto mais baixo e o rendimento quântico de luminescência do íon lantanídeo trivalente do seu respectivo quelato. Para o íon Eu^{3+} , a análise é mais complexa devido aos níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_2$ poderem atuar no processo de transferência de energia. De modo geral, os valores de rendimento quântico de luminescência para os quelatos de Eu^{3+} tendem a aumentar quando o estado tripleto está ligeiramente acima do nível $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} . As situações mais favoráveis ocorrem quando a diferença de energia entre T_{0-0} e o nível $^5\text{D}_0$ (17293 cm^{-1}) está no intervalo de $2500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ou $4000\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$. No caso dos quelatos de Tb^{3+} a situação mais favorável ocorre quando a diferença de energia entre o estado tripleto do ligante e o nível emissor do Tb^{3+} , nível $^5\text{D}_4$ (20568 cm^{-1}), está em torno de 2000 cm^{-1} . Embora diversos autores tenham usado estes resultados para o estabelecimento de algumas regras, segundo Bunzli [29], considerar apenas um parâmetro é uma grande simplificação, pois muitos níveis podem atuar simultaneamente no processo de transferência de energia, sem contar que, a influência dos estados de transferência de carga e de hidratação potencial dos complexos também foi negligenciado no trabalho de Latva e colaboradores.

A **Figura 2.4** mostra em detalhes os prováveis canais de transferência de energia que po-

dem ocorrer em complexos de Eu^{3+} . O processo inicial consiste na absorção de energia na forma de radiação ultravioleta pelos ligantes. Tal absorção é permitida e tem caráter $\pi \rightarrow \pi^*$, sendo do tipo singleto-singleto, $S_0 \rightarrow S_1$, em que S_0 e S_1 indicam o estado singleto fundamental e excitado. A energia do estado singleto excitado pode decair radiativamente, através de um processo conhecido como fluorescência, ou não-radiativamente para o estado singleto fundamental, ou ainda ser transferida através de cruzamento intersistema para o nível tripleto (T) ou para os estados excitados ressonantes do íon lantanídeo. Do estado tripleto, a energia pode também ser decaída radiativamente ou não-radiativamente para o estado S_0 bem como ser transferida para os estados excitados ressonantes do íon lantanídeo. Ao decaimento radiativo $T \rightarrow S_0$ é dado o nome de fosforescência e pelo fato da transição ser proibida por spin, elas apresentam tempo de vida maiores do que as emissões fluorescentes. Usualmente, os decaimentos não-radiativos são responsáveis pela supressão da luminescência. Desde que haja uma condição de ressonância entre os estados excitados dos ligantes com os do íon lantanídeo, o lantanídeo é então sensibilizado podendo emitir tanto radiativamente quanto não-radiativamente. O decaimento radiativo é representado por uma taxa, denominada taxa de emissão radiativa (A_{rad}) enquanto que o decaimento não-radiativo é representado pela taxa de emissão não-radiativa (A_{nrad}). A emissão radiativa é responsável pelas emissões exibidas nos espectros de emissão dos íons lantanídeos.

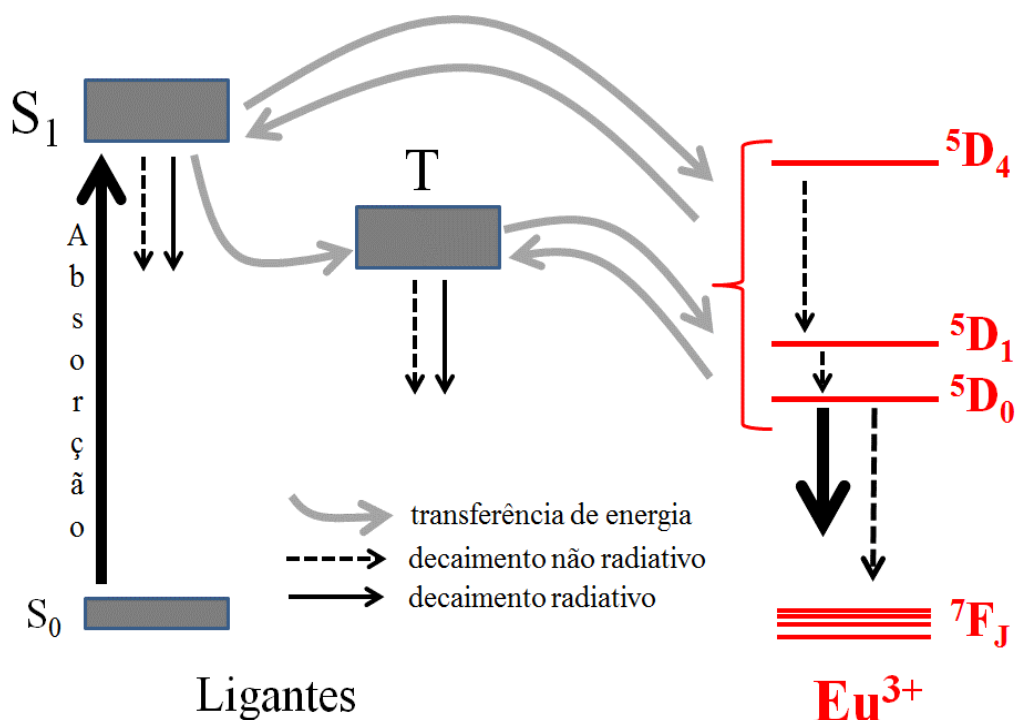


Figura 2.4. Diagrama simplificado de energia, mostrando os principais canais de transferência de energia durante a sensibilização dos lantanídeos através dos ligantes.

O canal de transferência envolvendo o estado excitado singlete foi primeiramente proposto por Kleinerman em 1969 [52]. Diferentemente de Crosby, Kleinerman notou para alguns quelatos estudados uma sensibilização da luminescência do íon Tb^{3+} por ligantes fluorescentes com nível T_1 abaixo do nível emissor 5D_4 . Esse fato sugeriu a exclusão do canal de transferência $S_1 \rightarrow T_1$ como sendo o responsável pela supressão da fluorescência $S_1 \rightarrow S_0$, uma vez que não foi detectada fosforescência do ligante. Para os mais de 600 quelatos estudados, Kleinerman observou que a transferência de energia para o íon Ln^{3+} via tripleto é predominante quando a taxa de transferência de energia a partir do singlete for menor que o cruzamento intersistema para o tripleto.

Algumas razões justificam o fato dos estados singletos serem frequentemente ignorados na transferência de energia ligante-metal [29]. A principal razão é que a interpretação da transferência de energia em quelatos de Eu^{3+} e Tb^{3+} através do canal de transferência singlete $\rightarrow$ tripleto $\rightarrow \text{Ln}^{3+}$ tem se mostrado adequada, como foi assinalado nos parágrafos anteriores. Em adição, como os estados singlete apresentam tempo de vida muito curto, não é tão simples demonstrar o seu papel nos processos de transferência de energia. Contudo, usando espectroscopia de luminescência resolvida no tempo, foi mostrado por Chi Yang e colaboradores que o mecanismo de sensibilização do Eu^{3+} em um complexo ternário betadicionato com dipirazolil-triazina em tolueno [53] ocorre via estado singlete. Esse mesmo grupo de pesquisa usando técnicas espectroscópicas ultrarrápidas identificou a presença de um estado singlete com caráter de transferência de carga, $^1\text{LMCT}^*$, o qual assume importância no mecanismo de transferência de energia no complexo estudado anteriormente [54]. Além da identificação desse estado, foi mostrado que a rápida relaxação $S_1 \rightarrow ^1\text{LMCT}^*$ é seguida por uma rápida conversão de energia $^1\text{LMCT}^* \rightarrow ^5D_1$.

A sensibilização da luminescência de íons lantanídeos que emitem no infravermelho próximo é mais provável envolver estados singletos, pois estes íons apresentam diversos níveis eletrônicos acima de 30.000 cm^{-1} [29]. Entretanto, a participação do estado tripleto não é excluída do processo de transferência de energia, atuando em paralelo.

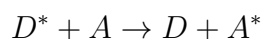
2.4.1. Cálculo Teórico das Taxas de Transferência de Energia

O processo de transferência de energia descreve a transferência de excitação eletrônica de uma espécie química doadora para uma aceitadora. Quando o doador e o aceitador constituem uma mesma entidade molecular, o processo é chamado de transferência de energia intramolecular.

Sendo este, o tipo comum de transferência que ocorre nos complexos de lantanídeos. É importante fazer a distinção entre a transferência radiativa e não-radiativa. A transferência radiativa é um processo que ocorre em duas etapas: um fóton emitido por um doador D é absorvido pelo aceitador (A) [55]:



A transferência não-radiativa consiste em uma só etapa envolvendo simultaneamente o decaimento do doador e a excitação do aceitador. A transferência de energia não-radiativa intramolecular é a responsável pela excitação eletrônica do íon lantanídeo quando complexado a moléculas orgânicas. Os processos não-radiativos compreendem interações entre as nuvens eletrônicas, das espécies emissora e aceitadora principalmente via relaxação vibracional.



Neste último tipo de transferência, devido à interação entre as duas espécies, a presença do aceitador influencia tanto o rendimento da emissão do doador quanto o tempo de decaimento de ambos [55]. Além do mais, tal interação torna o processo de transferência direcional, diferentemente do processo de transferência radiativa. Os esquemas mostrados na **Figura 2.5** apresentam a diferença entre esses dois tipos de transferência de energia [56].

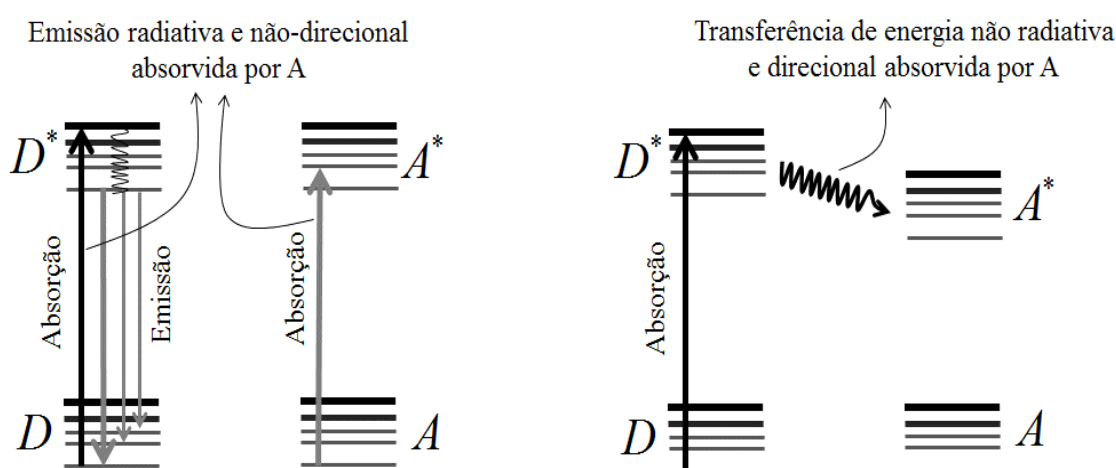


Figura 2.5. (a) Transferência de energia radiativa, onde o doador excitado (D^*) emite a energia na forma de fótons, que excita o receptor (A). (b) Transferência de energia não radiativa, onde o doador excitado (D^*) transfere energia diretamente para o receptor (A). Ilustração adaptada da referência [56]

A transferência de energia não-radiativa ocorre se o espectro de emissão do doador se sobrepõe ao espectro de absorção do aceitador, de modo que várias transições vibrônicas no doador tenham praticamente a mesma energia que as correspondentes transições no aceitador [55]. Dessa forma, para que a transferência ocorra é preciso que as transições sejam acopladas (**Figura 2.6**), isto é, estejam em ressonância. Por essa razão, esse processo é também denominado de transferência de energia por ressonância (RET, do inglês “*Resonance Energy Transfer*”) ou transferência de energia por ressonância de Förster (FRET, do inglês “*Förster Resonance Energy Transfer*”). Contudo, esta última denominação é comumente reservada apenas à transferência de ressonância através da interação dipolo-dipolo. Existem diferentes tipos de interações envolvidas na transferência de energia não radiativa, sendo a interação dipolo-dipolo (Teoria de Förster [57]) e de troca (Teoria de Dexter [58]) as mais importantes. Esses modelos tratam a transição de excitação do doador para o aceitador como um par de dipolos oscilantes, sendo que a energia é trocada quando as frequências de oscilações são combinadas.

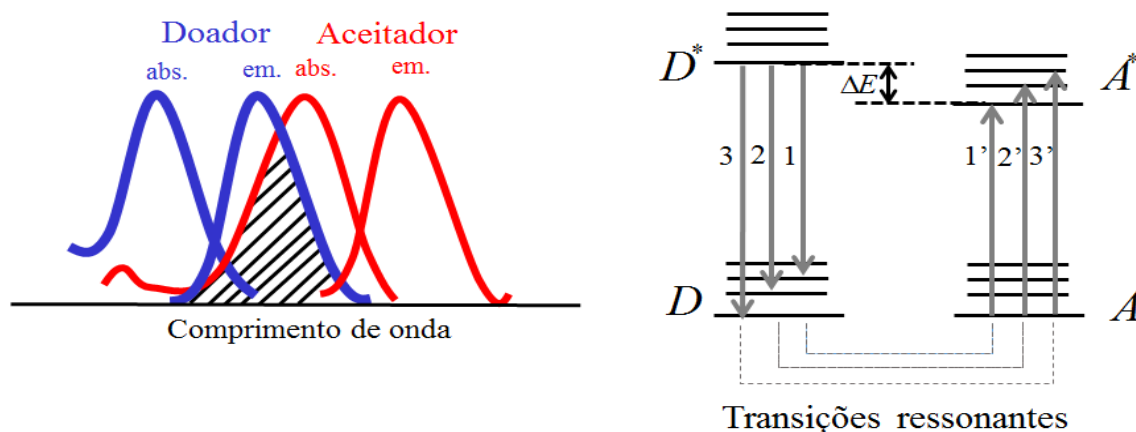


Figura 2.6. Sobreposição entre o espectro de emissão do doador e de absorção do aceitador, ao lado tem-se os níveis de energia do doador e do aceitador, sendo assinaladas as transições acopladas.

O mecanismo dipolo-dipolo ou coulômbico corresponde ao processo de transferência de energia no qual o elétron excitado inicialmente no doador D retorna para o estado fundamental em D , enquanto simultaneamente um elétron no aceitador A é promovido para o estado excitado, tal como ilustra a **Figura 2.7(a)**. Já o mecanismo de troca tem origem na antissimetria da função de onda e corresponde a um processo de transferência de energia associado com a troca de dois elétrons entre as espécies D e A (**Figura 2.7(b)**).

Via regra de seleção de spin, deve ser notado que para a transferência de energia singleto-singleto ($^1D^* + ^1A \rightarrow ^1D + ^1A^*$) todos os tipos de interações são envolvidos. Para as transições

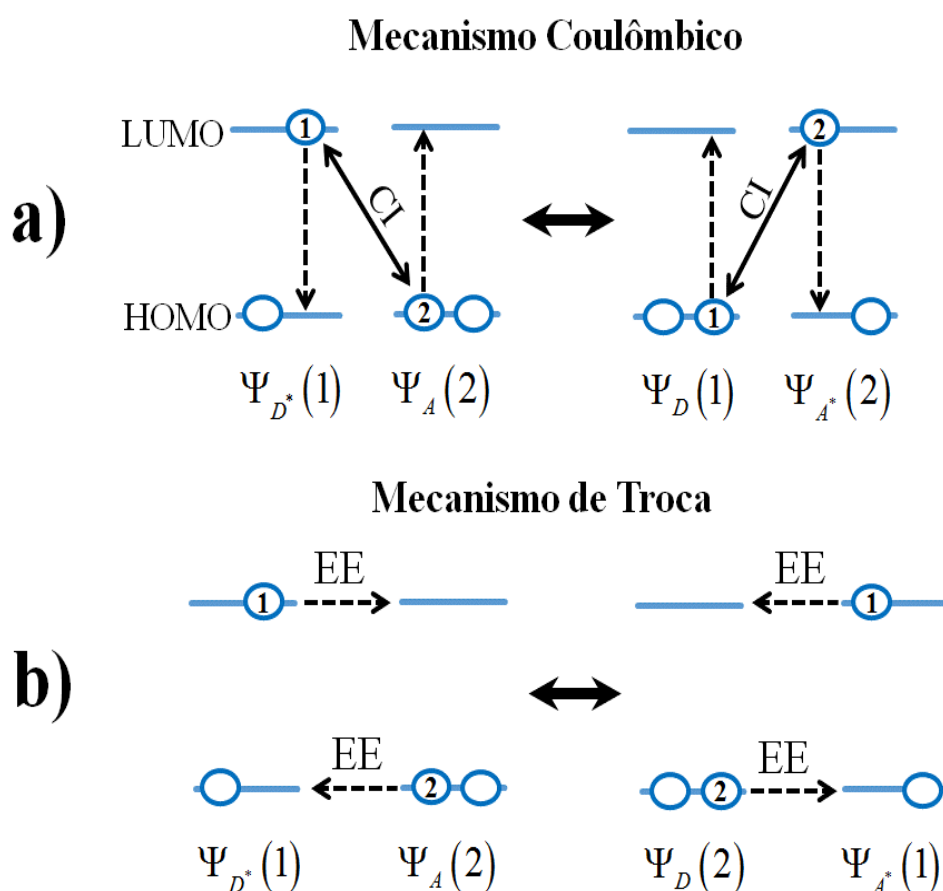


Figura 2.7. Representação esquemática dos mecanismos coulômbico (a) e de troca (b) de transferência de energia de excitação. CI: interação coulômbica; EE: troca de elétron. A seta $\leftrightarrow$ representa a reversibilidade do processo.

permitidas em D e A , a interação coulômbica é predominante, mesmo em distâncias mais curtas. No caso da transferência de energia entre estados tripletos (${}^3D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$), ela é decorrente apenas via mecanismo de troca, pois as transições $T_1 \rightarrow S_0$ em D^* e $T_1 \leftarrow S_0$ em A são proibidas por spin. O mecanismo de troca é operativo somente em pequenas distâncias ($< 1\text{nm}$) porque a sobreposição dos orbitais moleculares é requerida [55]. Em contraste, o mecanismo coulômbico pode ainda ser efetivo em grandes distâncias (até próximo de 20 nm).

A derivação da abordagem teórica desenvolvida por Malta para o cálculo da transferência de energia metal-ligante usa um sistema modelo no qual as funções de onda do íon lantanídeo e do ligante são consideradas independentes [59–61]. Contudo, mesmo assim, as funções de onda $4f$ podem ser perturbadas pelo campo ligante. No modelo das partículas independentes, para representar o estado inicial do sistema é considerado que o íon lantanídeo encontra-se no estado eletrônico Ψ e vibracional u , enquanto que o ligante encontra-se nos estados correspondentes ϕ' e v . Depois que a transferência ocorre tem-se: $\Psi \rightarrow \Psi'$ e $u \rightarrow u'$ para o metal, e $\phi' \rightarrow \phi$ e

$v \rightarrow v'$ para o ligante. É importante ressaltar que a identidade das espécies aceitadora e doadora de energia não está sendo especificada. As funções de onda que expressam os estados inicial e final do par metal-ligante no processo de transferência de energia são dadas por

$$|i\rangle = |\Psi, u; \phi'v\rangle \quad (2.58)$$

$$|f\rangle = |\Psi', u'; \phi v'\rangle \quad (2.59)$$

De acordo com a regra de ouro de Fermi, a taxa de transferência de energia entre os dois estados representados pelas Eqs. (2.58) e (2.59) é dada por

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H | i \rangle|^2 F \quad (2.60)$$

em que o fator F , o qual é dependente da temperatura, contém uma soma sobre os fatores de Franck-Condon e representa a condição de ressonância de energia. Desde que seja assumida uma forma gaussiana para as bandas de emissão do doador e de absorção do aceitador, assim como largura de banda dos estados excitados do ligante muito mais larga do que a dos níveis $4f$, o que sempre ocorre para transições f - f , pode-se expressar o fator F como

$$F = \frac{1}{\hbar\gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\Delta}{\hbar\gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (2.61)$$

em que $\hbar\gamma_L$ representa a largura de banda à meia altura do ligante (em cm^{-1}), Δ é a diferença entre as energias de transição dos estados doador e aceitador envolvidos no processo de transferência. Tratando-se de complexos de lantanídeos, os estados doadores de energia equivalem aos estados excitados singleto e tripleto dos ligantes, enquanto que os estados aceitadores correspondem aos estados excitados do íon lantanídeo. Valores típicos de F estão na faixa de 10^{12} a 10^{13} erg^{-1} [61].

Uma vez que o interesse é no processo de transferência de energia envolvendo os estados eletrônicos do sistema e assumindo a validade do princípio de Born-Oppenheimer que garante que o componente eletrônico da função de onda total possa ser desacoplado dos componentes vibracional e rotacional, pode-se escrever a Eq. (2.60), fazendo uso das Eqs. (2.58) e (2.59), como

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi\phi' | H | \Psi'\phi \rangle|^2 F \quad (2.62)$$

O Hamiltoniano H que descreve a interação entre duas nuvens eletrônicas é dado por:

$$H = H_C + H_{ex} = \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{j,k}} - \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{j,k}} P_{j,k} \quad (2.63)$$

em que H_C e H_{ex} são, respectivamente, as interações de Coulomb e de troca, sendo $P_{j,k}$ o operador de troca de Dirac. O índice j indica os elétrons do íon lantanídeo e k os elétrons do ligante. Para o íon lantanídeo, o sistema de coordenadas é considerado centrado em seu núcleo, enquanto para o ligante, o sistema de coordenada é localizado em alguma parte do ligante de onde a transferência de energia ocorre [59].

Kushida mostrou que o uso de técnicas de operadores tensoriais levam a expressões adequadas para os mecanismos de transferência de energia entre íons lantanídeos, assim como permite derivar as regras de seleção correspondentes [62]. Dessa forma, é conveniente expressar o Hamiltoniano H_C , presente na Eq. (2.63), em termos de tensores irredutíveis por meio da expansão bipolar [17].

$$H_C = e^2 \sum_{\substack{j,k,\ell,t \\ q,q',Q}} (-1)^\ell \left[\frac{(2\ell + 2t + 1)!}{(2\ell)! (2t)!} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & t & \ell + t \\ q & q' & -Q \end{pmatrix} \quad (2.64)$$

$$\times \frac{C_{-Q}^{(\ell+t)}(L)}{R_L^{\ell+t+1}} r_k^t C_{q'}^{(t)}(k) r_j^\ell C_q^{(\ell)}(j) (1 - \sigma_\ell)$$

A quantidade $()$ é um símbolo $3j$. Os ângulos polares nos tensores de Racah $C_{-Q}^{(\ell+t)}(L)$ e $C_q^{(\ell)}(j)$ se referem ao sistema de coordenadas do íon lantanídeo e os ângulos polares em $C_{q'}^{(t)}(k)$ se referem ao sistema de coordenadas do ligante. Na Eq. (2.64) é assumido que a distância R_L , a qual corresponde à distância entre o centro doador e aceitador de energia, é maior do que as distâncias r_k e r_j . A introdução dos fatores de blindagem, σ_ℓ , deve-se à blindagem dos orbitais $4f$ do íon lantanídeo sofrida pelos subníveis $5s$ e $5p$ preenchidos.

O operador de troca de Dirac $P_{j,k}$ é definido por

$$P_{j,k} = \frac{1}{2} + 2\hat{s}_j \cdot \hat{s}_k \quad (2.65)$$

em que $\hat{s}$ é o operador de spin de um elétron. A parte de H_{ex} correspondente ao fator $1/2$ pode

ser incorporada a H_C , isto é,

$$\begin{aligned} H &= \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{j,k}} - \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{j,k}} \left(\frac{1}{2} + 2\hat{s}_j \cdot \hat{s}_k \right) = \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{j,k}} - \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{j,k}} - 2e^2 \sum_{j,k} \frac{\hat{s}_j \cdot \hat{s}_k}{r_{j,k}} \\ &= H_C - \frac{H_C}{2} - H'_{ex} = \frac{1}{2} H_C - H'_{ex} \end{aligned} \quad (2.66)$$

então a interação restante torna-se

$$H'_{ex} = -2e^2 \sum_{j,k} \frac{\hat{s}_j \cdot \hat{s}_k}{r_{j,k}} \quad (2.67)$$

Usando novamente a expansão bipolar pode-se escrever a Eq. (2.67) como

$$\begin{aligned} H'_{ex} &= -2e^2 \sum_{\substack{j,k,m,\ell,t \\ q,q',Q}} (-1)^{\ell+m} \left[\frac{(2\ell+2t+1)!}{(2\ell)!(2t)!} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & t & \ell+t \\ q & q' & -Q \end{pmatrix} \\ &\times \frac{C_{-Q}^{(\ell+t)}(L)}{R_L^{\ell+t+1}} r_k^t C_{q'}^{(t)}(k) s_{-m}(k) r_j^\ell C_q^{(\ell)}(j) s_m(j) (1 - \sigma_\ell) \end{aligned} \quad (2.68)$$

em que s_m é um componente esférico do operador de spin.

2.4.2. Transferência de Energia via Interação Coulômbica Direta

Uma vez obtido as respectivas expressões para o Hamiltoniano de interação coulômbica direta e de troca, pode-se proceder com a obtenção do elemento de matriz da Eq. (2.62). Inicialmente será tratado o elemento de matriz associado à H_C . É importante ressaltar que o valor de ℓ presente na Eq. (2.64) determinará se os estados $|\Psi\rangle$ são tratados como estados $4f$ puros aproximados ($\ell = 2, 4, 6$) ou como estados $4f$ misturados ($\ell = 1$). Este último caso é devido a um efeito da mistura de paridade produzida pelos componentes ímpares do Hamiltoniano do campo ligante tal como na teoria de Judd-Ofelt [59]. Independente do caso, o termo dominante de H_C corresponde a $t = 1$. Dessa forma, para o primeiro caso, o elemento de matriz correspondente é

$$\begin{aligned} \langle \Psi' \phi | H_C | \Psi \phi' \rangle &= e^2 \sum_{\ell, Q, q, q'} \left[\frac{(2\ell+3)!}{(2\ell)!2} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & 1 & \ell+1 \\ q & q' & -Q \end{pmatrix} \\ &\times \frac{C_{-Q}^{(\ell+1)}(L)}{R_L^{\ell+2}} \langle \alpha' J' M' | D_q^{(\ell)} | \alpha J M \rangle \langle \phi | D_{q'}^{(1)} | \phi' \rangle (1 - \sigma_\ell) \end{aligned} \quad (2.69)$$

para $t = 1$ e $\ell = 2, 4, 6$.

Na Eq. (2.69) fez-se uso da definição $D_q^{(k)} = \sum_i r_i^k C_q^k(i)$, a qual contém a soma sobre as coordenadas eletrônicas. Os estados $|\alpha JM\rangle$ correspondem aos estados $4f$ no esquema de acoplamento intermediário, em que J é o momento angular total do estado do íon lantanídeo e α especifica um dado termo espectroscópico. A aplicação do Teorema de Wigner-Eckart (**Apêndice B**) no elemento de matriz correspondente ao operador $D_q^{(\ell)}$ fornece

$$\langle \alpha' J' M' | D_q^{(\ell)} | \alpha JM \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & \ell & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle \alpha' J' || D^{(\ell)} || \alpha J \rangle \quad (2.70)$$

adicionalmente, o elemento de matriz $\langle \alpha' J' || D^{(\ell)} || \alpha J \rangle$ pode ainda ser escrito em termos do operador tensorial unitário $U^{(\ell)}$ da seguinte forma:

$$\langle \alpha' J' || D^{(\ell)} || \alpha J \rangle = \langle r^\ell \rangle \langle 3 || C^{(\ell)} || 3 \rangle \langle \alpha' J' || U^{(\ell)} || \alpha J \rangle \quad (2.71)$$

em que $\langle r^\ell \rangle$ é o valor esperado da integral radial $4f$.

Caso os estados do ligante sejam expressados de modo que o teorema de Wigner-Eckart possa ser aplicado, obtém-se para o elemento de matriz $\langle \phi | D_{q'}^{(1)} | \phi' \rangle$

$$\langle \phi | D_{q'}^{(1)} | \phi' \rangle = \sum_m C_{q'm} \langle \Gamma_\phi \xi | \Gamma_{dm} \Gamma_\phi \xi' \rangle \langle \varphi \Gamma_\phi || T || \varphi' \Gamma_{\phi'} \rangle \quad (2.72)$$

com $|\phi\rangle = |\varphi \Gamma_\phi \xi\rangle$, em que ξ denota cada componente dos estados (relação com a multiplicidade do estado), Γ_ϕ é a representação irredutível do grupo de simetria pontual do ligante isolado, φ é um número quântico adicional para distinguir cada conjunto de estados. A quantidade $\langle | \rangle$ é um coeficiente de Clebsch-Gordon, análogo ao símbolo $3j$.

Elevando a equação resultante da substituição das Eqs. (2.70) e (2.72) em (2.69) ao quadrado e adicionalmente assumindo que os componentes dos estados inicial do doador e do aceitador são igualmente populados para realizar uma soma em torno dos componentes M, M' , ξ e ξ' desde que a soma seja dividido por $(2J+1)G$, em que G é o número de componentes do estado inicial do ligante, e ainda fazendo uso das relações de ortonormalidade dos símbolos $3j$,

obtém-se

$$|\langle \Psi' \phi | H_C | \Psi \phi' \rangle|^2 = \frac{e^4}{(2J+1)G} \sum_{\ell, Q} (\ell+1) \frac{C_{-Q}^{(\ell+t)}(L) C_{-Q}^{(\ell+t)*}(L)}{(R_L^{\ell+2})^2} \times \langle \alpha' J' | D_q^{(\ell)} | \alpha J \rangle^2 \langle \varphi \Gamma_\phi \| T \| \varphi' \Gamma_{\phi'} \rangle^2 (1 - \sigma_\ell) \quad (2.73)$$

para $t = 1$ e $\ell = 2, 4, 6$.

A quantidade $e^2 \langle \varphi \Gamma_\phi \| T \| \varphi' \Gamma_{\phi'} \rangle^2$ é identificada como sendo a força do dipolo, S_L , da transição $|\phi\rangle \rightarrow |\phi'\rangle$ no ligante. Usando o fato de que $\sum_Q C_{-Q}^{(\ell+1)}(L) C_{-Q}^{(\ell+1)*}(L) = 1$, finalmente obtém-se o elemento de matriz referente ao mecanismo do dipolo- 2^ℓ com $\ell = 2, 4, 6$

$$\langle \Psi' \phi | H | \Psi \phi' \rangle^2 = \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} \sum_{\ell} \gamma_\ell \langle \alpha' J' \| U^{(\ell)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (2.74)$$

para $t = 1$ e $\ell = 2, 4, 6$, sendo o fator γ_ℓ dado por

$$\gamma_\ell = (\ell+1) \frac{\langle r^\ell \rangle^2}{(R_L^{\ell+2})^2} \langle 3 \| C^{(\ell)} \| 3 \rangle^2 (1 - \sigma_\ell)^2 \quad (2.75)$$

Para $\ell = 1$ e ainda considerando $t = 1$, partindo da Eq. (2.73) obtém-se

$$|\langle \Psi' \phi | H_C | \Psi \phi' \rangle|^2 = \frac{2e^2 S_L}{(2J+1)G R_L^6} \sum_Q C_{-Q}^{(2)}(L) C_{-Q}^{(2)*}(L) \langle \Psi' | D_q^{(1)} | \Psi \rangle^2 \quad (2.76)$$

para $t = 1$ e $\ell = 1$.

O elemento de matriz do operador de dipolo elétrico do íon lantanídeo, $D_q^{(1)}$, é calculado, segundo a teoria de Judd-Ofelt, por

$$\langle \Psi' | D_q^{(1)} | \Psi \rangle = \sum_{\lambda, t, p} (-1)^{p+q} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} B_{\lambda, t, p}^{ed} \langle \alpha' J' M' | U_{p+q}^{(\lambda)} | \alpha J M \rangle \quad (2.77)$$

em que $B_{\lambda, t, p}^{ed}$ corresponde à Eq. (2.47). A aplicação do Teorema de Wigner-Eckart no elemento de matriz que aparece na Eq. (2.77) fornece

$$\langle \alpha' J' M' | U_{p+q}^{(\lambda)} | \alpha J M \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & p+q & M' \end{pmatrix} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle \quad (2.78)$$

Adicionalmente, Malta [59] considerou a substituição do quadrado do símbolo $3j$, $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ q & q' & 0 \end{pmatrix}$,

por um valor médio igual a 1/15, o que fornece a seguinte expressão para o quadrado do elemento de matriz referente ao mecanismo dipolo-dipolo:

$$\langle \Psi' \phi | H_C | \Psi \phi' \rangle^2 = \frac{2e^2 S_L}{(2J+1) G R_L^6} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{ed} \langle \alpha' J' || U^{(\lambda)} || \alpha J \rangle^2 \quad (2.79)$$

para $t = 1$ e $\ell = 1$, em que,

$$\Omega_{\lambda}^{ed} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda,t,p}^{ed}|^2}{2t + 1} \quad (2.80)$$

em que o termo $e^2 \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{ed} \langle \alpha' J' || U^{(\lambda)} || \alpha J \rangle^2$ é identificado como a força do dipolo da transição $J \rightarrow J'$ no íon lantanídeo.

Se o operador Hamiltoniano na Eq. (2.62) contém apenas a interação coulômbica direta, a expressão para o cálculo da taxa de transferência de energia metal-ligante é expressa por

$$\begin{aligned} W_{ET}^{IC} = & \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1) G} F \sum_{\ell} \gamma_{\ell} \langle \alpha' J' || U^{(\ell)} || \alpha J \rangle^2 \\ & + \frac{4\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1) G R_L^6} F \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{ed} \langle \alpha' J' || U^{(\lambda)} || \alpha J \rangle^2 \end{aligned} \quad (2.81)$$

Dos elementos de matriz reduzidos do operador unitário dessa última expressão, a regra de seleção $|\Delta J| \leq \ell$ ($J = J' = 0$ excluído) é obtida para a contribuição decorrente do mecanismo dipolo-2^o polo. Desde que λ assume os mesmos valores que ℓ , regras de seleção equivalentes são obtidas para o mecanismo dipolo-dipolo. Dessa forma, a regra de seleção sobre o momento angular total J para a interação coulômbica é $|\Delta J| \leq 6$, com $|\Delta J| = 2, 4, 6$ para J ou $J' = 0$ ($J = J' = 0$ excluído).

2.4.3. Transferência de Energia Metal-Ligante via Interação Coulômbica de Troca

Nessa seção será apresentada a expressão que fornece o cálculo das taxas de transferência de energia através do mecanismo de troca. A expansão multipolar do Hamiltoniano de troca expressa pela Eq. (2.68) é em geral considerada como sendo constituída por duas partes: a isotrópica ($\ell = 0$ e $t = 0$) e a anisotrópica (ℓ e/ou $t \neq 0$) [60]. Então, considerando a parte isotrópica primeiramente, ao fazer $\ell = 0$ e $t = 0$, a partir da Eq. (2.68) obtém-se a seguinte

expressão:

$$H'_{ex}(isotr.) = -2e^2 \sum_{\substack{j,k,m \\ q,q',Q}} (-1)^m \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ q & q' & -Q \end{pmatrix} \times \frac{C_{-Q}^0(L)}{R_L} r_k^0 C_{q'}^{(0)}(k) s_{-m}(k) r_j^0 C_q^{(0)}(j) s_m(j) (1 - \sigma_0) \quad (2.82)$$

A partir das regras de seleção dos símbolos $3j$ e das propriedades dos operadores tensoriais de Racah, a Eq. (2.82) é reduzida a

$$\begin{aligned} H'_{ex}(isotr.) &= -\frac{2e^2}{R_L} \sum_{j,k,m} (-1)^m s_{-m}(k) s_m(j) (1 - \sigma_0) \\ &= -\frac{2e^2}{R_L} \vec{S}_{Ln} \cdot \vec{S}_L (1 - \sigma_0) \end{aligned} \quad (2.83)$$

em que $\vec{S}_{Ln}$ e $\vec{S}_L$ são os operadores de spin total do íon lantanídeo e do ligante, respectivamente. Os elementos de matriz correspondentes ao operador $H'_{ex}(isotr.)$, usando estados $4f$ puros, são dados por

$$\langle \Psi' \phi | H'_{ex}(isotr.) | \Psi \phi \rangle = -\frac{2e^2}{R_L} (1 - \sigma_0) \langle \alpha' J' M' | \vec{S}_{Ln} | \alpha J M \rangle \cdot \langle \phi | \vec{S}_L | \phi' \rangle \quad (2.84)$$

para $\ell = 0$ e $t = 0$.

Desde que a interação spin-órbita na molécula do ligante seja desprezível, o par de estados (ϕ, ϕ') é do tipo (singlete, singlete) ou (triplete, singlete). Como para o primeiro caso o spin total é zero e o operador de spin é diagonal com relação aos estados de spin, o elemento de matriz $\langle \phi | \vec{S}_L | \phi' \rangle$ é nulo. Consequentemente, nenhuma contribuição é esperada a partir do Hamiltoniano de troca isotrópico.

Como já ressaltado anteriormente, os termos dominantes para o Hamiltoniano são aqueles correspondentes a $t = 1$. Para o caso anisotrópico, pode-se considerar $\ell = 0$ ou $\ell = 1$. Considerar $\ell = 1$ na Eq. (2.68) implica em misturar os estados $|\alpha' J' M'\rangle$ e $|\alpha J M\rangle$ do íon lantanídeo com configurações excitadas de paridade oposta em relação à configuração fundamental $4f^N$ devido à interação com a parte ímpar do Hamiltoniano de campo ligante. Por outro lado, quando $\ell = 0$ é considerado, elementos de matriz do tipo $\langle \alpha' J' M' | \vec{S}_{Ln} | \alpha J M \rangle$ aparecem, os quais assumem valores consideráveis desde que a interação spin-órbita no íon lantanídeo seja forte. Assim, a escolha de $\ell = 0$ ou $\ell = 1$ está relacionada a um problema de competição

entre o campo ligante e o acoplamento spin-órbita no íon lantanídeo [60]. Como na maioria dos casos, a segunda interação é dominante (ver **Figura 2.2**). Considerando $\ell = 0$, a contribuição anisotrópica se reduz a

$$H'_{ex}(anisotr.) = -\frac{2e^2}{R_L^2} \sum_{k,q',m} (-1)^{1-q'+m} C_{-q'}^{(1)}(L) S_m(Ln) r_k C_{q'}^{(1)}(k) s_{-m}(k) (1 - \sigma_0) \quad (2.85)$$

para $\ell = 0$ e $t = 1$.

$S_m(Ln)$ é o m-ésimo componente esférico do operador de spin $\vec{S}_{LA}$. Desde que o vetor $\vec{R}_L$ seja escolhido estar na direção Z , apenas o componente cilíndrico ($q' = 0$) é requerido em $C_{-q'}^{(1)}(L)$ e $C_0^{(1)}(L) = 1$. Dessa forma, o elemento de matriz associado à Eq. (2.87) é

$$\begin{aligned} \langle \Psi' \phi | H'_{ex}(anisotr.) | \Psi \phi' \rangle &= -\frac{2e^2}{R_L^2} \sum_m (-1)^{1+m} \langle \alpha' J' M' | S_m(Ln) | \alpha J M \rangle \\ &\times \left\langle \phi \left| \sum_k r_k C_0^{(1)}(k) s_{-m}(k) \right| \phi' \right\rangle (1 - \sigma_0) \end{aligned} \quad (2.86)$$

para $\ell = 0$ e $t = 1$.

A aplicação do teorema de Wigner-Eckart no elemento de matriz $\langle \alpha' J' M' | S_m(Ln) | \alpha J M \rangle$ fornece

$$\langle \alpha' J' M' | S_m(Ln) | \alpha J M \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & m & M \end{pmatrix} \langle \alpha' J' || S_{Ln} || \alpha J \rangle$$

de modo que a Eq. (2.86) seja escrita como

$$\begin{aligned} \langle \Psi' \phi | H'_{ex}(anisotr.) | \Psi \phi' \rangle &= -\frac{2e^2(1 - \sigma_0)}{R_L^2} \sum_m (-1)^{m+J-M} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & m & M \end{pmatrix} \\ &\times \left\langle \phi \left| \sum_k r_k C_0^{(1)}(k) s_{-m}(k) \right| \phi' \right\rangle \langle \alpha' J' || S_{Ln} || \alpha J \rangle \end{aligned} \quad (2.87)$$

para $\ell = 0$ e $t = 1$.

Elevando a Eq. (2.87) ao quadrado e adicionalmente, assumindo que os componentes de J e J' são igualmente populados de modo a realizar uma soma em torno dos componentes M e M' , implicando que a soma seja dividido por $(2J + 1)$, e ainda fazendo uso das relações de

ortonormalidade dos símbolos $3j$, obtém-se

$$\begin{aligned} \langle \Psi' \phi | H'_{ex} (anisotr.) | \Psi \phi' \rangle^2 &= \frac{4}{3} \frac{e^4}{R_L^4} \frac{(1 - \sigma_0)^2}{(2J + 1)} \langle \alpha' J' \| S_{Ln} \| \alpha J \rangle^2 \\ &\times \sum_m \left\langle \phi \left| \sum_k r_k C_0^{(1)}(k) s_{-m}(k) \right| \phi' \right\rangle^2 \end{aligned} \quad (2.88)$$

Portanto, a contribuição relevante do Hamiltoniano de troca para a taxa de transferência de energia metal-ligante é obtida substituindo a Eq. (2.88) em (2.62), notando ainda que $r_k C_0^{(1)}(k)$ corresponde ao componente z do dipolo elétrico, $\mu_z(k)$, obtém-se

$$W_{ET}^{EX} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2}{R_L^4} \frac{(1 - \sigma_0)^2}{(2J + 1)} \langle \alpha' J' \| S_{Ln} \| \alpha J \rangle^2 F \sum_m \left\langle \phi \left| \sum_k \mu_z(k) s_{-m}(k) \right| \phi' \right\rangle^2 \quad (2.89)$$

Para os elementos de matriz da Eq. (2.89) as regras de seleção $|\Delta J| = 0, \pm 1$ ($J = J' = 0$ excluído) e $\Delta S = 0$ para o íon lantanídeo são derivadas. Devido à interação spin-órbita, essa última regra de seleção pode ser relaxada. Em relação ao ligante, o acoplamento do operador de dipolo com o operador de spin, inviabiliza que a regra de seleção $\Delta S = 0$ com relação aos estados $|\phi\rangle$ e $|\phi'\rangle$ não possa ser mais aplicada.

Consequentemente, o elemento de matriz $\left\langle \phi \left| \sum_k \mu_z(k) s_{-m}(k) \right| \phi' \right\rangle^2$ deve assumir valores entre aqueles das transições permitidas e proibidas via dipolo elétrico, sendo assim, valores típicos da ordem de 10^{-34} a 10^{-36} esu²cm² são assumidos para o quadrado desse elemento de matriz [63].

Em 2008, Malta propôs uma correção na Eq. (2.89) [61], a qual consiste em substituir a quantidade $(1 - \sigma_0)^2$ pela sobreposição radial $\langle 4f | L \rangle^4$ dada por

$$\langle 4f | L \rangle = \rho \left(\frac{R_0}{R_L} \right)^{3,5} \quad (2.90)$$

em que a integral de sobreposição ρ é em torno de 0,05 e R_0 é a menor das distâncias íon lantanídeo-átomo ligante. Essa correção provoca uma mudança de três ordens na magnitude da transferência de energia calculada pelo mecanismo de troca. Apesar disso, como estas taxas são ainda muito maiores que as taxas de transição intraconfiguracional $4f-4f$, as conclusões gerais obtidas para o rendimento quântico teórico nos trabalhos anteriores são válidas [61].

A importância do mecanismo de troca para o íon Eu^{3+} é que ele permite a transferência de energia direta para o nível 5D_1 , por meio da excitação eletrônica $^5D_1 \leftarrow ^7F_0$. Embora a excitação

${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ seja proibida tanto por interação direta quanto de troca, o que inviabilizaria transferência de energia para o nível 5D_0 , essas regras podem ser relaxadas se efeitos de mistura dos J 's e de população térmica forem importantes. Para esse último caso, a transferência de excitação eletrônica ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_1$ seria então permitida via interação de troca [60].

A taxa de transferência de energia depende da distância entre os estados aceitadores e doadores no processo de transferência de energia. Esta distância é conhecida como R_L , para a sua determinação é necessário estimar os coeficientes dos orbitais atômicos do átomo i (c_i), os quais contribuem para o estado do ligante (triplete ou singleto). É também importante conhecer as distâncias do átomo i (R_{L_i}) para o íon lantanídeo. Desta forma, o parâmetro R_L é calculado pela equação abaixo:

$$R_L = \frac{\sum_i c_i^2 R_{L,i}}{\sum_i c_i^2} \quad (2.91)$$

sendo que as quantidades c_i são calculadas a partir do cálculo dos estados excitados.

As taxas de retro-transferência (W_{BT}) são obtidas multiplicando as taxas de transferência (W_{ET}) pelo fator de Boltzmann, $\left(\exp \frac{-\Delta}{k_B T}\right)$, considerando a temperatura ambiente. O Δ equivale à diferença de energia entre o nível aceitador e doador, k_B corresponde à constante de Boltzmann.

2.5. Cálculo Teórico do Rendimento Quântico de Emissão

O rendimento quântico, q , é usualmente definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo íon lantanídeo sobre o número de fótons absorvidos pelo ligante

$$q = \frac{A_{rad} \eta_{5D_0}}{\varphi \eta_{S_0}} \quad (2.92)$$

em que η_{S_0} e η_{5D_0} correspondem à população energética dos níveis S_0 e 5D_0 . φ é a taxa de absorção do nível singleto S_0 , respectivamente. Os níveis populacionais normalizados, η_j , são obtidos a partir de um sistema de equações de taxa no regime estacionário, dados por

$$\frac{d\eta_j}{dt} = - \sum_{i \neq j} W_{ji} \eta_j + \sum_{i \neq j} W_{ij} \eta_i \quad (2.93)$$

W_{ij} ou W_{ji} representam as taxas de transferência entre os estados i e j , ou entre os estados j e i [63, 64]. No regime de estado estacionário, todos os termos $\frac{d\eta_j}{dt}$ são iguais a zero de

modo que o conjunto de equações algébricas possam ser resolvidas analiticamente em termos das taxas de emissão e transferência de energia. Para o caso dos complexos contendo o íon Eu^{3+} , quando considerados os estados de energia mais relevantes, a Eq. (2.93) assume a forma apresentada pela Eq. (2.94).

$$\begin{aligned}
 \frac{d\eta_{S_1}}{dt} &= -(\phi_1 + W_{S_1 \rightarrow {}^5D_4})\eta_{S_1} + (\varphi\eta_{S_0} + W_{{}^5D_4 \rightarrow S_1}\eta_{{}^5D_4}) \\
 \frac{d\eta_T}{dt} &= -(W_{T \rightarrow {}^5D_1} + W_{T \rightarrow {}^5D_0} + \phi_3)\eta_T + (\phi_2\eta_{S_1} + W_{{}^5D_1 \rightarrow T}\eta_{{}^5D_1} + W_{{}^5D_0 \rightarrow T}\eta_{{}^5D_0}) \\
 \frac{d\eta_{{}^5D_4}}{dt} &= -(W_{{}^5D_4 \rightarrow T} + k_1)\eta_{{}^5D_4} + W_{T \rightarrow {}^5D_4}\eta_{S_1} \\
 \frac{d\eta_{{}^5D_1}}{dt} &= -(W_{{}^5D_1 \rightarrow T} + k_2)\eta_{{}^5D_1} + (k_1\eta_{{}^5D_4} + W_{T \rightarrow {}^5D_1}\eta_T) \\
 \frac{d\eta_{{}^5D_0}}{dt} &= -(A_{rad} + A_{nrad} + W_{{}^5D_0 \rightarrow T})\eta_{{}^5D_0} + (k_2\eta_{{}^5D_1} + W_{T \rightarrow {}^5D_0}\eta_T)
 \end{aligned} \tag{2.94}$$

$$\eta_{{}^5D_4} + \eta_{{}^5D_1} + \eta_{{}^5D_0} + \eta_{F_J} = 1$$

$$\eta_{S_0} + \eta_T + \eta_{S_1} = 1$$

Das Eqs. (2.92) e (2.93) nota-se que o rendimento quântico é o resultado de um balanço entre absorção, decaimento radiativo e não-radiativo, e taxas de transferência de energia. A população energética de cada um dos estados presente no diagrama esquemático da **Figura 2.8** é então calculada pela Eq. (2.94).

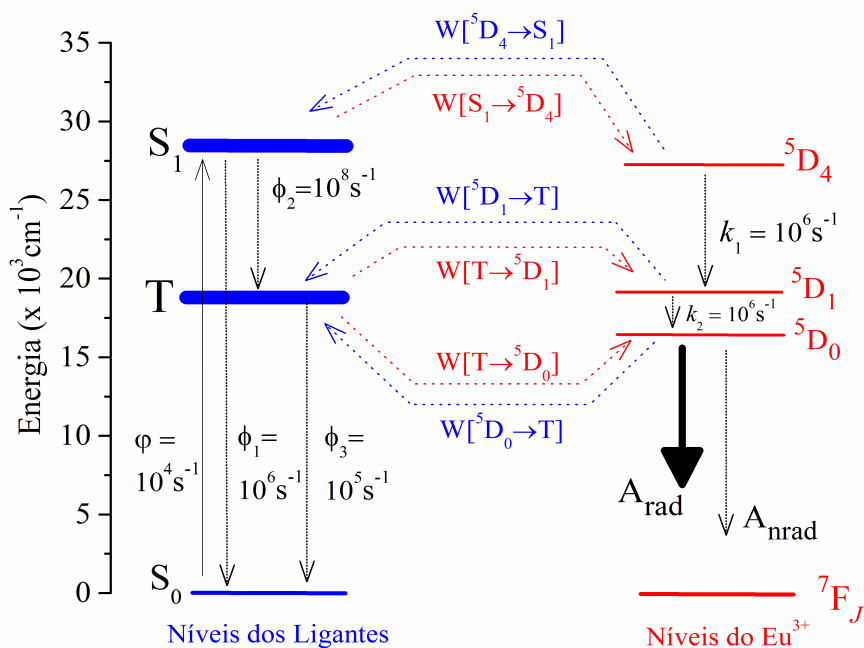


Figura 2.8. Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia usado para tratar os processos de transferência de energia de sistemas a base do íon európio. Os canais de transferência de energia são rotulados por $W[D \rightarrow A]$, em que D e A representam os estados doador e aceitador de energia.

Recentemente, Teixeira e colaboradores modelaram o rendimento de quântico de emissão de complexos de íons lantanídeos através de análises quimiométricas em termos de valores simulados para as taxas de transferência de energia [65]. Por meio do planejamento fatorial de dois níveis as simulações foram feitas considerando 5 níveis de energia (S_0 , T_1 , S_1 , 5D_1 e 5D_0) bem como 8 níveis (S_0 , T_1 , S_1 , 5D_3 - 5L_6 , 5D_4 - $^5L_{10}$, 5D_2 , 5D_1 e 5D_0) envolvidos nos canais de transferência de energia. Além do mais, outro modelo baseado neste de 8 níveis foi analisado só que adicionando mais um nível para representar um estado LMCT. A análise do planejamento fatorial mostrou que, para a maioria dos modelos, a taxa de decaimento do nível emissor do íon lantanídeo é o efeito negativo principal responsável pelo rendimento quântico. Isso sugere que a otimização dessa taxa promove um aumento no rendimento quântico do sistema. Em adição, as análises revelaram também que algumas interações relevantes podem em alguns casos cancelar o efeito principal dominante, levando a conclusões diferentes daquelas estabelecidas por regras empíricas. Além disso, em adição às análises quimiométricas, foi mostrado através de exemplos específicos que complexos com rendimentos quânticos similares podem ter diferentes intensidades de emissão e vice-versa.

Bunzli [29] aponta que de um ponto de vista conceitual a maximização da luminescência de um sistema com íon lantanídeo é bastante simples, sendo necessário satisfazer os seguintes requerimentos: ligantes com grandes coeficientes de absorção molares, tanto as perdas via transferência de energia assim como decaimentos não-radiativos do metal excitado devem ser minimizados. Contudo do ponto de vista prático a situação é bem diferente. O fato de diferentes mecanismos serem operativos na transferência de energia, além do envolvimento de vários níveis eletrônicos do íon metálico como dos ligantes, agregam dificuldades à modelagem do processo de transferência de energia. Quanto aos decaimentos não-radiativos, vários aspectos estão envolvidos, tais como, modos vibracionais, retro-transferência de energia e supressão via estado de transferência de carga, os quais não são simples de serem identificados.

Referências

- [1] JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750–&, 1962.
- [2] OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, *Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511–&, 1962.
- [3] BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V., “Basics of Lanthanide Photophysics”, English, em: *Lanthanide Luminescence*, ed. por P. HÄNNINEN; H. HÄRMÄ, vol. 7, Springer Berlin Heidelberg, 2011, cap. 3, pp. 1–45, ISBN: 978-3-642-21022-8.
- [4] COTTON, S., Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley & Sons Inc, 2006, ISBN: 9780470010075.
- [5] FREEMAN, A. J.; WATSON, R. E. Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions, *Physical Review*, v. 127, n. 6, PR, p. 2058–2075, 1962.
- [6] BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 295, p. 1–45, 2015.
- [7] DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M.; CROSSWHITE, H., Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, Interscience Publishers, New York, 1968.

- [8] LIU, G., “Electronic Energy Level Structure”, English, em: *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, ed. por R. HULL; J. PARISI; R. M. OSGOOD JR.; H. WARLIMONT; G. LIU; B. JACQUIER, vol. 83, Springer Berlin Heidelberg, 2005, cap. 1, pp. 1–94, ISBN: 978-3-540-23886-7.
- [9] WYBOURNE, B. G., *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience Publishers, 1965.
- [10] SZABO, A.; OSTLUND, N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Incorporated, 1996, ISBN: 9780486691862.
- [11] RACAH, G. Theory of Complex Spectra. I, *Physical Review*, v. 61, n. 3-4, p. 186–197, 1942.
- [12] RACAH, G. Theory of Complex Spectra. II, *Physical Review*, v. 62, n. 9-10, p. 438–462, 1942.
- [13] RACAH, G. Theory of Complex Spectra. III, *Physical Review*, v. 63, n. 9-10, p. 367–382, 1943.
- [14] RACAH, G. Theory of Complex Spectra. IV, *Physical Review*, v. 76, n. 9, p. 1352–1365, 1949.
- [15] SLATER, J. C. The Theory of Complex Spectra, *Physical Review*, v. 34, n. 10, p. 1293–1322, 1929.
- [16] HEHLEN, M. P.; BRIK, M. G.; KRÄMER, K. W. 50th anniversary of the JuddOfelt theory: An experimentalist’s view of the formalism and its application, *Journal of Luminescence*, v. 136, p. 221–239, 2013.
- [17] JUDD, B. R., *Operator techniques in atomic spectroscopy*, 242 p. New York: McGraw-Hill, 1963, 242 p.
- [18] NIELSON, C. W., *Spectroscopic coefficients for the pn, dn, and fn configurations*, xi, 275 p. Cambridge, Mass.: M. I. T. Press, 1963, xi, 275 p.
- [19] GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K., “Chapter 155 Rationalization of crystal-field parametrization”, em: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. Volume 23, Elsevier, 1996, pp. 121–283, ISBN: 0168-1273.
- [20] NEWMAN, D. J.; BETTY NG, eds., *Crystal Field Handbook*, Cambridge University Press, 2000.

- [21] BROER, L. J. F.; GORTER, C. J.; HOOGSCHAGEN, J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions, *Physica*, v. 11, n. 4, p. 231–250, 1945.
- [22] CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M., “Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃”, tese de doutorado, 1977.
- [23] BETTENCOURT-DIAS, A. de, “Introduction to Lanthanide Ion Luminescence”, em: *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*, John Wiley & Sons Ltd, 2014, pp. 1–48, ISBN: 9781118682760.
- [24] JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides, *Molecular Physics*, v. 8, n. 3, p. 281–290, 1964.
- [25] GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K., “Chapter 167 Spectral intensities of f-f transitions”, em: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. por KARL A. GSCHNEIDNER JR.; E. LEROY, vol. Volume 25, Elsevier, 1998, pp. 101–264, ISBN: 0168-1273.
- [26] MASON, S. F.; PEACOCK, R. D.; STEWART, B. Dynamic coupling contributions to the intensity of hypersensitive lanthanide transitions, *Chemical Physics Letters*, v. 29, n. 2, p. 149–153, 1974.
- [27] FAJANS, K., “Degrees of polarity and mutual polarization of ions in the molecules of alkali fluorides, SrO, and BaO”, em: *Structure and Bonding*, ed. por C. K. JØRGENSEN; J. B. NEILANDS; R. S. NYHOLM; D. REINEN; R. J. P. WILLIAMS, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1967, pp. 88–105, ISBN: 978-3-540-35560-1.
- [28] PEACOCK, R. D., “The intensities of lanthanide f f transitions”, em: *Rare Earths*, vol. 22, Springer Berlin Heidelberg, 1975, cap. 3, pp. 83–122, ISBN: 978-3-540-07268-3.
- [29] BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 293294, p. 19–47, 2015.
- [30] MALTA, O. L.; RIBEIRO, S. J. L.; FAUCHER, M.; PORCHER, P. Theoretical Intensities of 4f-4f Transitions between Stark Levels of the Eu³⁺ Ion in Crystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 52, n. 4, p. 587–593, 1991.

- [31] BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; CARVALHO, C. A. A. de; MENEZES, J. F. S.; SOUZA, L. R.; FERRAZ, R. Luminescence behavior of Eu³⁺ with thenoyltrifluoroacetate, sulfoxides and macrocyclics, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 275, p. 254–257, 1998.
- [32] SMENTEK, L. Theoretical description of the spectroscopic properties of rare earth ions in crystals, *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, v. 297, n. 4, p. 156–237, 1998.
- [33] BINNEMANS, K., *Interpretation of europium(III) spectra*, 2013.
- [34] GÖRLLERWALRAND, C.; FLUYT, L.; CEULEMANS, A.; CARNALL, W. T. Magnetic dipole transitions as standards for JuddOfelt parametrization in lanthanide spectra, *The Journal of Chemical Physics*, v. 95, n. 5, p. 3099–3106, 1991.
- [35] MALTA, O. L. Lanthanide F]–]F Transitions Hypersensitive to the Environment, *Molecular Physics*, v. 42, n. 1, p. 65–72, 1981.
- [36] KIRBY, A. F.; RICHARDSON, F. S. Detailed analysis of the optical absorption and emission spectra of europium(3+) in the trigonal (C₃) Eu(DBM)₃.H₂O system, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 87, n. 14, p. 2544–2556, 1983.
- [37] CHENG, M. Q.; MA, L. F.; WANG, L. Y.; WANG, J. G. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of a novel zinc(II) complex of N-acetyl-L-glutamic acid and imidazole Ligands, *Chinese Journal of Structural Chemistry*, v. 25, n. 11, p. 1375–1379, 2006.
- [38] BINNEMANS, K.; DE LEEBEECK, H.; GÖRLLER-WALRAND, C.; ADAM, J. L. Visualisation of the reliability of JuddOfelt intensity parameters by graphical simulation of the absorption spectrum, *Chemical Physics Letters*, v. 303, n. 12, p. 76–80, 1999.
- [39] WEBER, M. J.; VARITIMO, T. E.; MATSINGE, B. H. Optical Intensities of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate, *Physical Review B*, v. 8, n. 1, p. 47–53, 1973.
- [40] FREEMAN, A. J.; DESCLAUX, J. P. Dirac-Fock Studies of Some Electronic Properties of Rare-Earth Ions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 12, n. 1, p. 11–21, 1979.
- [41] MALTA, O. L. A Simple Overlap Model in Lanthanide Crystal-Field Theory, *Chemical Physics Letters*, v. 87, n. 1, p. 27–29, 1982.

- [42] MALTA, O. L. Theoretical Crystal-Field Parameters for the Yoc1 - Eu-3+ System - A Simple Overlap Model, *Chemical Physics Letters*, v. 88, n. 3, p. 353–356, 1982.
- [43] TSALLIS, C.; STARIOLO, D. A. Generalized simulated annealing, *Physica A*, v. 233, n. 1-2, p. 395–406, 1996.
- [44] WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium, *The Journal of Chemical Physics*, v. 10, p. 214–217, 1942.
- [45] CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State, *The Journal of Chemical Physics*, v. 34, n. 3, p. 743–748, 1961.
- [46] CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; FREEMAN, J. J. SPECTROSCOPIC STUDIES OF RARE EARTH CHELATES, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 66, n. 12, p. 2493–2499, 1962.
- [47] BHAUMIK, M. L.; ELSAYED, M. A. Mechanism and Rate of the Intramolecular Energy Transfer Process in RareEarth Chelates, *The Journal of Chemical Physics*, v. 42, n. 2, p. 787–788, 1965.
- [48] DAWSON, W. R.; KROPP, J. L.; WINDSOR, M. W. InternalEnergyTransfer Efficiencies in Eu³⁺ and Tb³⁺ Chelates Using Excitation to Selected Ion Levels, *The Journal of Chemical Physics*, v. 45, n. 7, p. 2410–2418, 1966.
- [49] MATSUDA, Y.; MAKISHIMA, S.; SHIONOYA, S. Intramolecular Energy Transfer in Europium Chelates Due to Excitation of the Triplet State, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 41, n. 7, p. 1513–1518, 1968.
- [50] SATO, S.; WADA, M. Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth β-diketone Chelates, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 43, n. 7, p. 1955–1962, 1970.
- [51] LATVA, M.; TAKALO, H.; MUKKALA, V. M.; MATACHESCU, C.; RODRIGUEZUBIS, J. C.; KANKARE, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield, *Journal of Luminescence*, v. 75, n. 2, p. 149–169, 1997.
- [52] KLEINERMAN, M. Energy Migration in Lanthanide Chelates, *The Journal of Chemical Physics*, v. 51, n. 6, p. 2370–2381, 1969.

- [53] YANG, C.; FU, L. M.; WANG, Y.; ZHANG, J. P.; WONG, W. T.; AI, X. C.; QIAO, Y. F.; ZOU, B. S.; GUI, L. L. A highly luminescent europium complex showing visible-light-sensitized red emission: Direct observation of the singlet pathway, *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 43, n. 38, p. 5010–5013, 2004.
- [54] FU, L.-M.; AI, X.-C.; LI, M.-Y.; WEN, X.-F.; HAO, R.; WU, Y.-S.; WANG, Y.; ZHANG, J.-P. Role of Ligand-to-Metal Charge Transfer State in Nontriplet Photosensitization of Luminescent Europium Complex, *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, n. 13, p. 4494–4500, 2010.
- [55] VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N., “Excitation Energy Transfer”, em: *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 213–261, ISBN: 9783527650002.
- [56] SOUZA, A. P.; RODRIGUES, L. C. V.; BRITO, H. F.; ALVES, S.; MALTA, O. L. Novel europium and gadolinium complexes with methaneseleninate as ligand: Synthesis, characterization and spectroscopic study, *Inorganic Chemistry Communications*, v. 15, p. 97–101, 2012.
- [57] FÖRSTER, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Annalen der Physik*, v. 437, n. 1-2, p. 55–75, 1948.
- [58] DEXTER, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, *Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 5, p. 836–850, 1953.
- [59] MALTA, O. L. Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach, *Journal of Luminescence*, v. 71, n. 3, p. 229–236, 1997.
- [60] SILVA, F. R. G. E.; MALTA, O. L. Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange interactions, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 250, n. 1-2, p. 427–430, 1997.
- [61] 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.
- [62] KUSHIDA, T. Energy Transfer and Cooperative Optical Transitions In Rare-Earth Doped Inorganic Materials. II. Comparison with Experiments, *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 34, n. 5, p. 1327, 1973.

- [63] MALTA, O. L.; SILVA, F. R. G. E. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 54, n. 11, p. 1593–1599, 1998.
- [64] SA, G. F. de; MALTA, O. L.; DONEGA, C. D.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA, E. F. da Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, p. 165–195, 2000.
- [65] TEIXEIRA, E. S.; NETO, B. B.; OLIVEIRA, P. M. C. de; LONGO, R. L. Chemometric analysis of the luminescence quantum yields in lanthanide ion complexes, *Journal of Luminescence*, v. 170, Part, p. 602–613, 2016.

3

Uso da Densidade Eletrônica e da Superdeslocalizabilidade para o Ajuste Único dos Parâmetros de Intensidade Teóricos

Como visto na **Seção 2.3.3**, o cálculo teórico dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt depende da contribuição de dois importantes termos que representam (i) o mecanismo de dipolo elétrico forçado e (ii) o mecanismo de acoplamento dinâmico. O cálculo da contribuição via dipolo elétrico forçado depende dos parâmetros de campo ligante de paridade ímpar (ver Eq. (2.47)), γ_p^t , essa contribuição equivale à teoria de Judd-Ofelt padrão. Até a década de 80 estes parâmetros eram basicamente obtidos com o PCEM (Modelo Eletrostático de Cargas Pontuais). Entretanto, na ocasião, trabalhos na literatura reportaram que os termos de paridade par obtidos pelo PCEM não correspondiam ao desdobramento do campo cristalino observados em íons lantanídeos [1, 2]. Para resolver parte destas discrepâncias, em 1982, Malta introduziu o SOM (Modelo Simples de Recobrimento) [3], já apresentado na **Seção 2.3.3**. Enquanto que o PCEM trata a ligação metal-átomo ligante como um fenômeno de natureza puramente eletrostática, o SOM introduz uma correção para os parâmetros de campo cristalino do PCEM de modo a conferir certo grau de covalência através do parâmetro ρ , o qual é proporcional à magnitude da sobreposição dos orbitais $4f$ do íon lantanídeo e dos orbitais de valência dos átomos ligantes. O SOM postula que o produto $-eg\rho$, em que g é um fator de carga e e a carga elementar, corresponde à magnitude da carga que gera a energia potencial dos orbitais $4f$. O SOM postula ainda que essa carga está distribuída em torno da meia distância lantanídeo-átomo ligante.

Em adição, o cálculo dos parâmetros de intensidade depende de equações adicionais que descrevem o mecanismo de acoplamento dinâmico. Esta contribuição é complementar ao modelo do campo estático de Judd-Ofelt e foi primeiramente levada em consideração por Ma-

son e colaboradores em 1974 [4]. O mecanismo do acoplamento dinâmico que, para certas transições, é mais relevante do que o mecanismo de dipolo elétrico, surge do alto gradiente do campo eletromagnético da radiação produzido pelos ligantes sob a ação de um campo externo incidente. O mecanismo de acoplamento dinâmico depende de aspectos estruturais (geometria de coordenação) e é sensível ao ambiente químico ao redor do íon lantanídeo através das polarizabilidades, α_i , do i -ésimo átomo coordenado dos ligantes [5], explicando o fenômeno da hipersensibilidade em certas transições $4f-4f$ [6]. A polarizabilidade correspondente reflete a influência do íon metálico sobre o átomo ligante.

Até o momento, não há uma expressão analítica que forneça os valores destas polarizabilidades. Em 2002, Malta e colaboradores introduziram o conceito de polarizabilidade da sobreposição de uma ligação química (α_{OP}) e propuseram uma escala ordinal de covalência para complexos de lantanídeos [7] com base em α_{OP} . Também foi proposta uma equação para calcular esta nova polarizabilidade [7]. Contudo, esta polarizabilidade da sobreposição é apenas uma parte da polarizabilidade propriamente, isto é, esta equação não permite quantificar a polarizabilidade α_i completamente. Embora os fatores de carga apresentem uma expressão analítica, tal expressão apresenta o inconveniente de depender da constante de força e da primeira energia de excitação associada à ligação química. A determinação da constante de força depende de um esquema de partição por meio de um modelo pseudo-atômico [8], agregando certa dificuldade ao seu cálculo.

O procedimento habitual para o cálculo dos parâmetros de intensidade consiste em ajustar os fatores de carga e as polarizabilidades de modo a reproduzir os parâmetros de intensidade experimentais, Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} [9–15]. É justamente esse o procedimento que se encontra implementado na versão 1.0 do programa LUMPAC [16]. Durante o procedimento de ajuste, os parâmetros de intensidade calculados ($\Omega_\lambda^{\text{calc}}$) a partir da geometria otimizada, normalmente utilizando um dos modelos *Sparkle*, são comparados com os parâmetros de intensidade experimentais ($\Omega_\lambda^{\text{exp}}$). O procedimento de ajuste recentemente proposto por Moura Jr e colaboradores difere deste em alguns aspectos [8]. Primeiramente, o fator de carga é calculado usando expressões analíticas propostas em 2002 pelo mesmo grupo [7], não sendo portanto, ajustados. Além do mais, uma modificação é introduzida no Hamiltoniano do acoplamento dinâmico a partir da divisão da polarizabilidade α em duas partes: uma associada a região do recobrimento, α_{OP} , e outra intrínseca ao átomo ligante, α' . Embora α_{OP} seja calculada analiticamente através dessa abordagem proposta recentemente, a quantidade α' permanece ainda como um parâmetro

ajustado. É importante ressaltar que tanto o procedimento que envolve o ajuste dos fatores de carga quanto esse último apresentado podem conduzir a conjuntos diferentes de polarizabilidades que levam ao mesmo parâmetro de intensidade calculado.

Neste capítulo será introduzido um novo conceito, o qual estabelece que os fatores de carga, g_i , e as polarizabilidades, α_i , para complexos de európio, podem ser tratados e modelados unicamente por variações de energia resultantes de perturbações nas funções de onda eletrônicas semiempíricas do complexo. Nesta abordagem proposta, os fatores de cargas serão determinados a partir da teoria de perturbação de primeira ordem e as polarizabilidades a partir da teoria de perturbação de segunda ordem.

3.1. Proposição do Modelo da Unicidade

3.1.1. Unicidade de g_i e α_i

Cada i -ésimo átomo ligante apresenta um valor correspondente de g_i e α_i , contudo, o número de graus de liberdade é de fato menor que o máximo teórico de $2N_c$, onde N_c é o número de coordenação do complexo, pois é habitual atribuir aos átomos ligantes de um mesmo tipo de ligante os mesmos valores de g e α . Mesmo assim, o número de graus de liberdade residual é ainda grande. Através de uma série de procedimentos de ajuste foi constatado que os conjuntos de parâmetros g_i e α_i não foram únicos para alguns complexos representativos. Na verdade, há um enorme espaço de solução para este problema, com valores dramaticamente diferentes de g_i e α_i levando exatamente aos mesmos valores de Ω_2^{calc} e Ω_4^{calc} em concordância aos valores experimentais correspondentes. Tal fato pode ser exemplificado pela **Tabela 3.1**, em que diferentes ajustes foram realizados usando o algoritmo de minimização não-linear GSA para o complexo $\text{Eu(ISOVIND)}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$ a partir de estimativas iniciais diferentes, pode-se constatar que diferentes valores de fatores de carga e polarizabilidades levam exatamente aos mesmos valores de parâmetros de intensidade calculados.

Essa foi uma descoberta inquietante porque diferentes valores de g_i e α_i implicam em diferentes valores preditos para Ω_6^{calc} , ver **Tabela 3.1**, dos quais a taxa de emissão radiativa depende. Adicionalmente, a contribuição para os parâmetros de intensidade devido ao acoplamento dinâmico ($\Omega_\lambda^{\text{dc}}$), dependente de α_i , e devido ao dipolo elétrico forçado ($\Omega_\lambda^{\text{ed}}$), dependente de g_i , também irão variar e não serão únicos para qualquer geometria e quaisquer dois valores fornecidos de Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} . Além disso, $\Omega_\lambda^{\text{ed}}$, é usado para calcular as taxas de transferência de

Tabela 3.1. Valores de fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) obtidos a partir de diferentes ajustes realizados para o complexo $\text{Eu}(\text{ISOVIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$, considerando a geometria cristalográfica. Os valores de Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} são $40,90 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $17,50 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [17], respectivamente.

	Ajuste 1		Ajuste 2		Ajuste 3	
Átomo Ligante	g	α ($\text{\AA}^3$)	g	α ($\text{\AA}^3$)	g	α ($\text{\AA}^3$)
O (H ₂ O)	1,3925	1,7649	1,2322	0,5325	1,9748	0,7739
O (EtOH)	0,3759	0,0210	1,7340	2,4771	0,9769	1,4256
O (BTFA)	0,1716	5,9227	1,2875	6,4860	0,1304	5,9211
O (BTFA)	0,1716	5,9227	1,2875	6,4860	0,1304	5,9211
O (BTFA)	0,1716	5,9227	1,2875	6,4860	0,1304	5,9211
O (BTFA)	0,1716	5,9227	1,2875	6,4860	0,1304	5,9211
O (BTFA)	0,1716	5,9227	1,2875	6,4860	0,1304	5,9211
O (BTFA)	0,1716	5,9227	1,2875	6,4860	0,1304	5,9211
$\Omega_2(\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	40,9		40,9		40,9	
$\Omega_4(\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	17,5		17,5		17,5	
$\Omega_6(\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,2826		0,6792		0,4536	
	Ajuste 4		Ajuste 5		Ajuste 6	
Átomo Ligante	g	α ($\text{\AA}^3$)	g	α ($\text{\AA}^3$)	g	α ($\text{\AA}^3$)
O (H ₂ O)	0,8613	1,6153	0,9080	1,3443	1,9861	0,1196
O (EtOH)	1,2424	0,8272	1,9954	0,9665	0,4311	2,5835
O (BTFA)	1,1147	6,3993	0,5207	6,1231	0,7730	6,1858
O (BTFA)	1,1147	6,3993	0,5207	6,1231	0,7730	6,1858
O (BTFA)	1,1147	6,3993	0,5207	6,1231	0,7730	6,1858
O (BTFA)	1,1147	6,3993	0,5207	6,1231	0,7730	6,1858
O (BTFA)	1,1147	6,3993	0,5207	6,1231	0,7730	6,1858
O (BTFA)	1,1147	6,3993	0,5207	6,1231	0,7730	6,1858
O (BTFA)	1,1147	6,3993	0,5207	6,1231	0,7730	6,1858
$\Omega_2(\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	40,9		40,9		40,9	
$\Omega_4(\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	17,5		17,5		17,5	
$\Omega_6(\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,4616		0,3879		0,5016	

energia via mecanismo multipolar (ver Eq. (2.81)), que por sua vez também não serão únicas.

Motivados por essa inquietação, introduzimos uma maneira de determinar conjuntos de g_i e α_i de maneira única para um dado complexo, a partir dos quais a geometria e os valores de Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} são conhecidos. Esse modelo foi denominado então de Modelo da Unicidade.

3.1.2. Determinação de g_i e α_i unicamente a partir de cálculos semiempíricos.

Perturbações de primeira e segunda ordem sobre as funções de onda semiempíricas foram usadas para modelar o efeito do íon metálico sobre os átomos coordenados diretamente dos ligantes, fornecendo, respectivamente, expressões para os fatores de carga e polarizabilidades [18]. Este formalismo foi idealizado pelo prof. Alfredo Mayall Simas (DQF/UFPE) e encontra-se descrito detalhadamente no material suplementar do artigo publicado por nosso grupo de pesquisa no periódico Scientific Report [19], o qual pode ser acessado livremente através do seguinte endereço eletrônico: <http://dx.doi.org/10.1038/srep13695>.

No modelo *Sparkle*, o íon Ln^{3+} é representado por uma carga pontual eletrostática $+3e$, sujeita a um potencial esférico na forma $\exp(-\alpha r)$ de modo a prevenir que os ligantes colapsem com o íon metálico. Logo, o íon metálico não apresenta orbitais neste modelo. Os ligantes, por outro lado, constituem usualmente um sistema de camada fechada descrito pelas funções de onda de um modelo semiempírico comum e deformado pelo potencial que representa o íon metálico. Diferentemente, no modelo RM1 para lantanídeos, a estrutura eletrônica do íon metálico é representada por um conjunto de base semiempírico formado pelos orbitais atômicos $5d$, $6s$ e $6p$. Em ambos os casos, os elétrons $4f$ são considerados como parte do caroço e consequentemente considerado implicitamente.

Segundo o formalismo baseado na teoria de perturbação de primeira ordem [19] foi postulado que os fatores de carga, g_i , são obtidos a partir da seguinte expressão:

$$g_i = Q \cdot q_i \quad (3.1)$$

em que Q é um parâmetro simples que deve ser aplicado a todas as densidades eletrônicas ZDO (*Zero Differential Overlap*), q_i , correspondente a cada átomo i diretamente coordenado. A expressão para a densidade eletrônica ZDO de qualquer átomo μ do complexo é:

$$q_\mu = 2 \sum_{i'}^{occ.} \sum_p^{N_\mu} |c_{pi'}^\mu|^2 \quad (3.2)$$

em que i' percorre todos os orbitais moleculares ocupados do complexo, p percorre todos os orbitais atômicos do átomo μ e $c_{pi'}^\mu$ é o coeficiente linear correspondente.

Da mesma forma, a partir da teoria de perturbação de segunda ordem foi postulado que as polarizabilidades (α_i) da contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico da teoria de

Judd-Ofelt [20, 21] são dadas por:

$$\alpha_i = SE_i \cdot D + C \quad (3.3)$$

em que D e C são parâmetros simples, sendo os mesmos para todos os i átomos ligantes de um dado complexo. SE_μ consiste na superdeslocalizabilidade eletrofílica de qualquer átomo μ do complexo, introduzida originalmente por Simas [18], sendo dada por:

$$SE_\mu = 2 \sum_{i'}^{occ.} \sum_p \sum_q \frac{c_{pi'}^\mu c_{qi'}^\mu}{\varepsilon_{i'}} \quad (3.4)$$

em que i' percorre todos os orbitais moleculares do complexo, p e q percorrem todos os orbitais atômicos do átomo μ , $\varepsilon_{i'}$ é a energia do orbital molecular i' , $c_{pi'}^\mu$ e $c_{qi'}^\mu$ são os coeficientes lineares correspondentes. A superdeslocalizabilidade eletrofílica corresponde a uma generalização do método dos elétrons de valência da superdeslocalizabilidade de Fukui [22]. Neste sentido, a superdeslocalizabilidade eletrofílica considerada aqui [18] difere daquelas propostas por Lewis [23] e também por Brown e Simas [24], pois essas outras duas não levam em consideração o produto cruzado dos orbitais atômicos para cada orbital molecular. Além do mais, a SE_μ dada pela Eq. (3.4) difere ainda mais da deslocalizabilidade de Schüürmann [25, 26], $D^E(i)$, pois além de ela não considerar o produto cruzado entre os orbitais atômicos para cada orbital molecular, é usado um denominador diferente (ver Eq. S56 do material suplementar da referência [19], disponível em <http://dx.doi.org/10.1038/srep13695>). Testes foram feitos considerando a superdeslocalizabilidade de Lewis [23] e de Brown e Simas [24] bem como a deslocalizabilidade de Schüürmann na Eq. (3.3), porém não forneceram bons ajustes. Consequentemente, optou-se em usar a superdeslocalizabilidade definida pela Eq. (3.4).

Os parâmetros Q , D e C são então ajustados para cada complexo, visando reproduzir os parâmetros Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} obtidos experimentalmente. No processo de busca pelos valores ótimos dos parâmetros Q , D e C foi usada a técnica de otimização não-linear GSA [27]. O módulo do LUMPAC responsável pelo cálculo dos parâmetros de intensidade usando o Modelo da Unicidade, também denominado de ajuste QDC , encontra-se apresentado na **Figura 3.1**. Deve ser notado que embora o ajuste QDC seja a opção padrão de ajuste da versão 1.1.0 do LUMPAC, a metodologia prévia ainda continua disponível no programa.

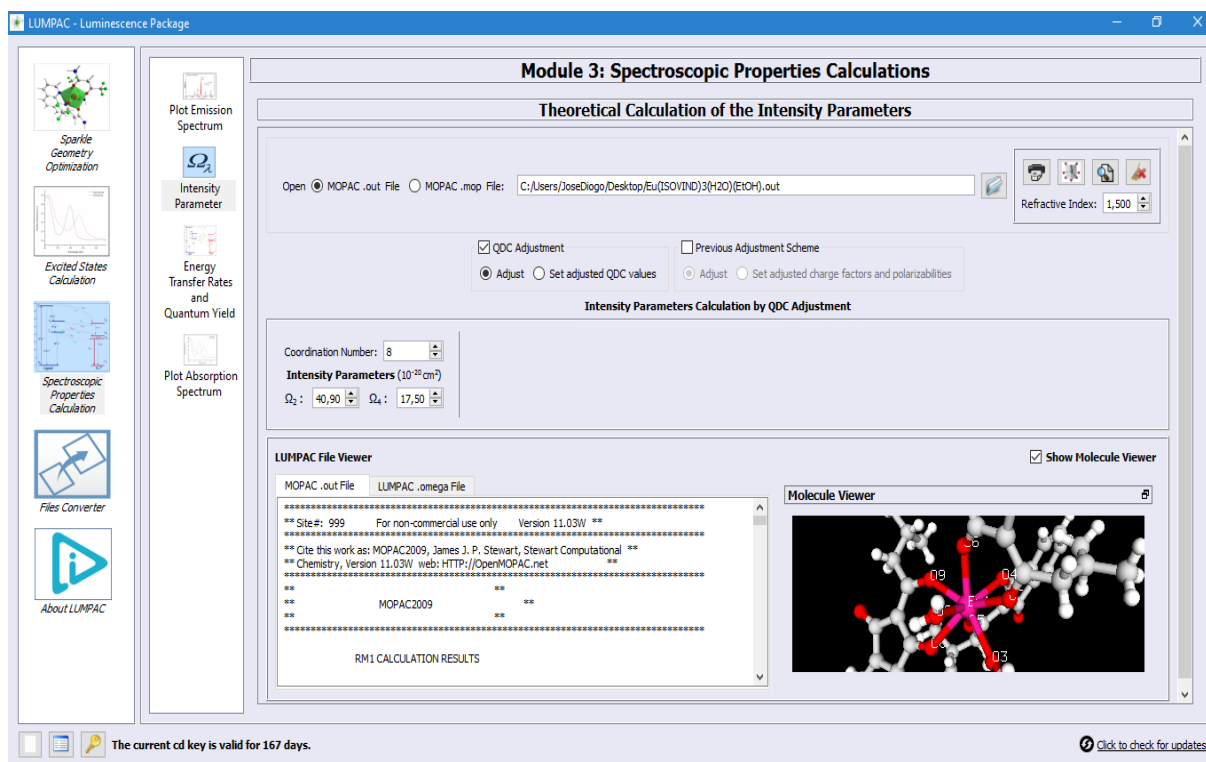


Figura 3.1. Módulo do LUMPAC responsável pelo cálculo dos parâmetros de intensidade usando o Modelo da Unicidade, também denominado de ajuste *QDC*.

3.2. Implementação do Modelo da Unicidade no LUMPAC

Tanto os fatores de carga quanto as polarizabilidades, usados nas Eqs. (2.51) e (2.55), respectivamente, devem ser positivos. Desde que os fatores de carga sejam calculados pela Eq. (3.1), isto é, como um produto entre as densidades eletrônicas *ZDO* dos átomos ligantes, as quais são sempre positivas, e uma constante multiplicativa *Q*, logo, a constante *Q* forçosamente tem que ser positiva também. Por outro lado, desde que as polarizabilidades sejam dadas pela Eq. (3.3) e levando em consideração que elas têm que ser positivas, obtém-se $SE_i \cdot D + C > 0$. Consequentemente, a seguinte inequação tem que sempre obedecida: $C > -SE_i \cdot D$.

Depois de um grande número de simulações, foi observado que os parâmetros *D* e *C* ajustados para reproduzir os parâmetros de intensidade experimentais foram quase sempre positivos. Embora os testes tenham apontado para tal fato, através da comparação entre as equações homomórficas, Eq. (3.3) e Eq. (S54) (ver material suplementar da referência [19] disponível em <http://dx.doi.org/10.1038/srep13695>), torna-se claro que a constante multiplicativa *D* pode ser interpretada como sendo $(\delta\beta_{\sigma\tau})^2$ da Eq. (S54), um valor positivo necessariamente. Desde que as quantidades SE_i são sempre negativas devido à presença da energia dos orbitais ocupados

no denominador de sua expressão (ver Eq. (3.4)) adicionado ao fato da soma envolvendo os produtos cruzados entre os coeficientes ser dominante, o produto $SE_i \cdot D$ é uma quantidade negativa, portanto. Dessa forma, da inequação $SE_i \cdot D + C > 0$ nota-se que a polarizabilidade só pode assumir valores positivos se a constante C for positiva. Consequentemente, os valores aceitáveis de D e C foram restringidos a ser positivos.

Além do mais, foi notado que muito frequentemente, os valores otimizados de D e C obedeciam aproximadamente a seguinte regra: $D \approx 2C$, sendo que para a vasta maioria dos casos, os valores de D estavam compreendidos no intervalo $1 < D < 2,5C$. Para os casos em que esta razão caiu fora deste intervalo, a razão D/C encontrada pela técnica da minimização não-linear tendia a ser invariavelmente pequena demais, praticamente próxima a zero. Nestes casos, o procedimento de ajuste usualmente não foi bem-sucedido. Na verdade, quando $D \approx 0 \ll C$, então o efeito das superdeslocalizabilidades sobre as polarizabilidades está sendo zerado e as polarizabilidades de todos os átomos tornam-se essencialmente similares e aproximadamente igual a C . Nestes casos, foi assegurado que os ajustes desprovidos de significado físico fossem descartados. Logo, parece razoável o fato de que os ajustes aceitáveis sempre apresentem uma razão $D/C \approx 2 \text{ au}^{-1}$, o que contribui para a força da metodologia que está sendo proposta aqui. Sendo assim, foi definido um atributo binário de aceitação para o ajuste, isto é, o ajuste é aceitável toda vez que $D/C > 1 \text{ au}^{-1}$ e rejeitado caso $D/C < 1 \text{ au}^{-1}$. A essa condição de aceitação ou rejeição do ajuste foi denominado de critério D/C .

Diante do que foi apresentado, como estimativa inicial dos parâmetros Q , D e C para o algoritmo GSA, foram escolhidos valores de Q , D e C sujeitos às condições: $Q > 0$, $D > 0$, $C > -SE_i \cdot D$ e $D \approx 2C$.

Além disso, foi feita uma modificação na função resposta comumente usada e representada pela Eq. (2.56). O parâmetro Ω_6^{exp} é dificilmente observado a partir do espectro de emissão porque a sua transição correspondente, $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$, sempre é deslocada para comprimentos de onda maiores e também a sua intensidade é muito fraca. Logo, no processo de ajuste, optou-se em minimizar erros quadráticos em Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} , enquanto que Ω_6^{exp} é simultaneamente minimizado de acordo com a Eq. (3.5).

$$F'_{\text{resp}} = (\Omega_2^{\text{calc}} - \Omega_2^{\text{exp}})^2 + (\Omega_4^{\text{calc}} - \Omega_4^{\text{exp}})^2 + (\Omega_6^{\text{calc}})^2 \quad (3.5)$$

3.3. Aplicação do Modelo da Unicidade em Complexos de Eu^{3+}

Para testar a metodologia que está sendo proposta neste capítulo foi feita uma busca no Cambridge Structural Database [28–30] por todos os complexos de Eu^{3+} que apresentavam valores de Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} publicados. Foram encontrados treze diferentes complexos que obedeceram a esse critério e estão listados na **Tabela 3.2**. Cada um dos ligantes desses complexos estão mostrados na **Figura 3.2**.

Tabela 3.2. Complexos de Eu^{3+} com estrutura cristalográfica disponível no banco de dados Cambridge Structural Database, CSD, cujos valores de Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} foram publicados.

Código CSD	Complexo ^(a)	Ω_2^{exp} ($\times 10^{-20}\text{cm}^2$)	Ω_4^{exp} ($\times 10^{-20}\text{cm}^2$)	Referência
CURGIH	(EMIm) ₂ [Eu(PIC) ₄ (H ₂ O) ₂]PIC	16,7	7,7	[31]
DEVHOC	Eu(ISOVIND) ₃ (H ₂ O)(EtOH)	40,9	17,5	[17]
EWOCOJ	Eu(FOD) ₃ (PHEN)	19	2,6	[32]
GIPCAK	Eu(BTFA) ₃ (4,4-BPY)(EtOH)	28,8	6,7	[33]
LOLXAN	Eu ₂ (CYN) ₆ (BPY) ₂	7,17	8,96	[34]
OTOYEC	Eu(BMDM) ₃ (TPPO)	37,2	3,1	[35]
QAMLEX	Eu(TFNB) ₃ (PHEN)	46,3	7,8	[36]
QAMLIB	Eu(PFNP) ₃ (PHEN)	49	8,2	[36]
RATKUU	Eu(DMB) ₃ (DMA)	51	6,7	[17]
VENLEH	(BEIm) ₂ [Eu(PIC) ₅]	12	10,3	[14]
VENLIL	(BBIm) ₂ [Eu(PIC) ₅]	9,6	9,2	[14]
YETTOH	Eu(PBI) ₃ (PHEN)	15,66	1,53	[37]
YETTUN	Eu(PBI) ₃ (H ₂ O)(EtOH)	16,47	14,29	[37]

^(a) Os ligantes são identificados por abreviações usuais: EMIm = 1-etil-3-metil-imidazólio; PIC = picrato; ISOVIND = 2-isovaleril-1,3-indandionato; EtOH = etanol; FOD = 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octadionato; PHEN = 1,10-fenantrolina; BTFA = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-2,4-butanodiona; 4,4-BPY = 4,4'-bipiridina; CIN = hidrocínato; BPY = 2,2'-bipiridina; BMDM = metóxi-dibenzoil-metano; TPPO = óxido de trifenilfosfina; TFNB = 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)butano-1,3-diona; PFNP = 4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(2-naftil)pentano-1,3-diona; DMB = dimetilbenzamida; DMA = dimetilacetamida; BEIm = 1-butil-3-etil-imidazólio; BBIm = 1-butil-3-metil-imidazólio; PBI = 3-fenil-4-benzoil-5-isoxazolonato.

Para exemplificar como a nova metodologia funciona, foi considerada a estrutura cristalográfica do complexo de código CSD GIPCAK, $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(4,4\text{-BPY})(\text{EtOH})$, mostrada na **Figura 3.3**, onde o ligante BTFA representa o 4,4,4-trifluoro-1-fenil-2,4-butanodiona e o ligante

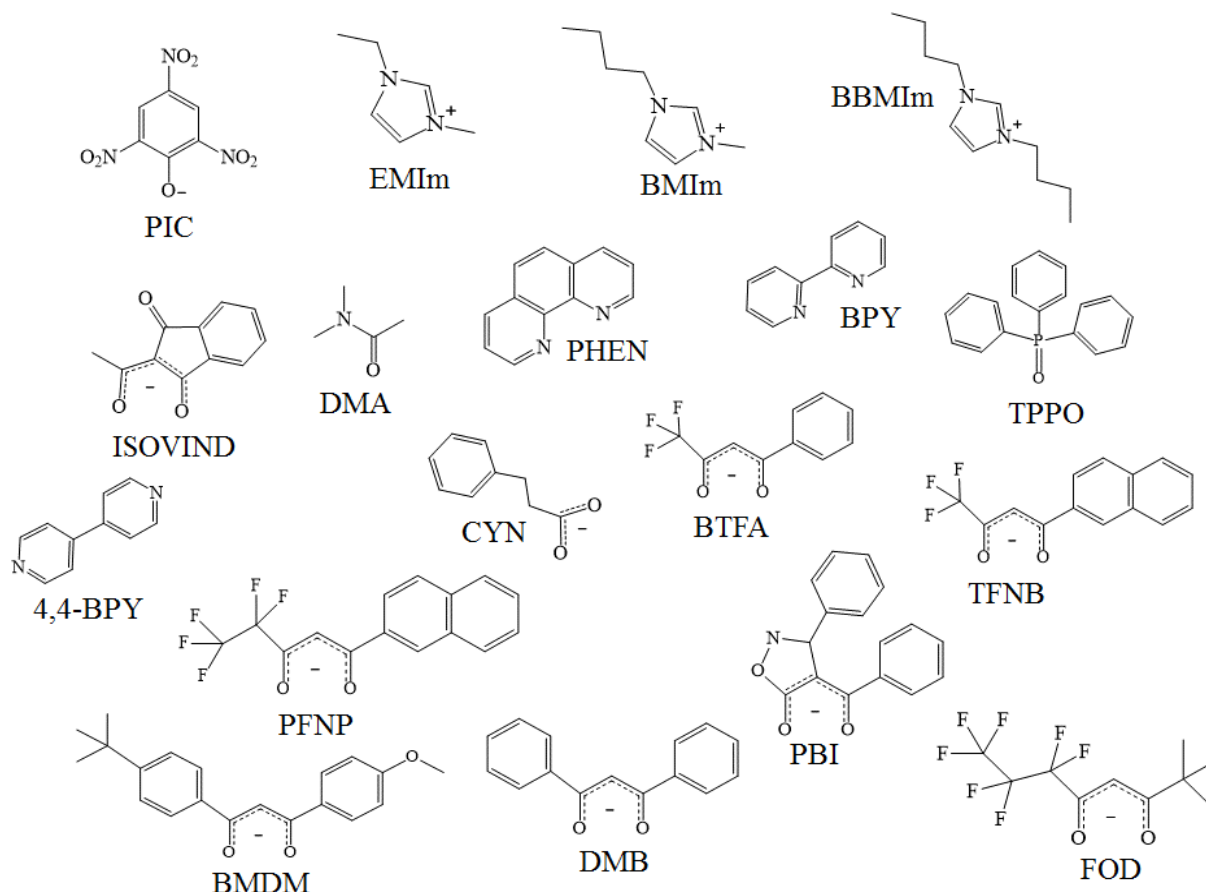


Figura 3.2. Estrutura molecular 2D dos ligantes.

4,4-BPY a 4,4'-bipiridina. A **Figura D.1** apresenta a vista em perspectiva de cada uma das estruturas cristalográficas dos 12 complexos estudados restantes. Através do cálculo *single point* (1SCF) com o modelo *Sparkle*/RM1 implementado no programa MOPAC2012 [38, 39], isto é, sem otimização da geometria, os coeficientes da combinação linear dos orbitais atômicos que levam aos orbitais moleculares são fornecidos. Estes coeficientes são necessários para o cálculo das densidades eletrônicas ZDO e das superdeslocalizabilidades eletrofílicas dos átomos ligantes, viabilizando então a aplicação do procedimento de ajuste *QDC*. Também foram realizados cálculos 1SCF com o RM1 de modo a comparar os resultados de propriedades eletrônicas, na geometria cristalográfica, obtidas com o modelo *Sparkle* e com o RM1, uma vez que esse último apresenta orbitais de valência no centro do íon európio.

A **Tabela 3.3** apresenta os valores dos parâmetros Q , D e C para os modelos *Sparkle*/RM1 e RM1, assim como os valores das densidades eletrônicas ZDO e das superdeslocalizabilidades eletrofílicas para os átomos ligantes. Os valores correspondentes de fatores de carga e polarizabilidades também são apresentados. Note que a razão D/C é $2,13 \text{ au}^{-1}$ para o *Sparkle*/RM1 e $2,43 \text{ au}^{-1}$ para o modelo RM1 para Eu^{3+} , satisfazendo, portanto, o critério D/C de aceitação

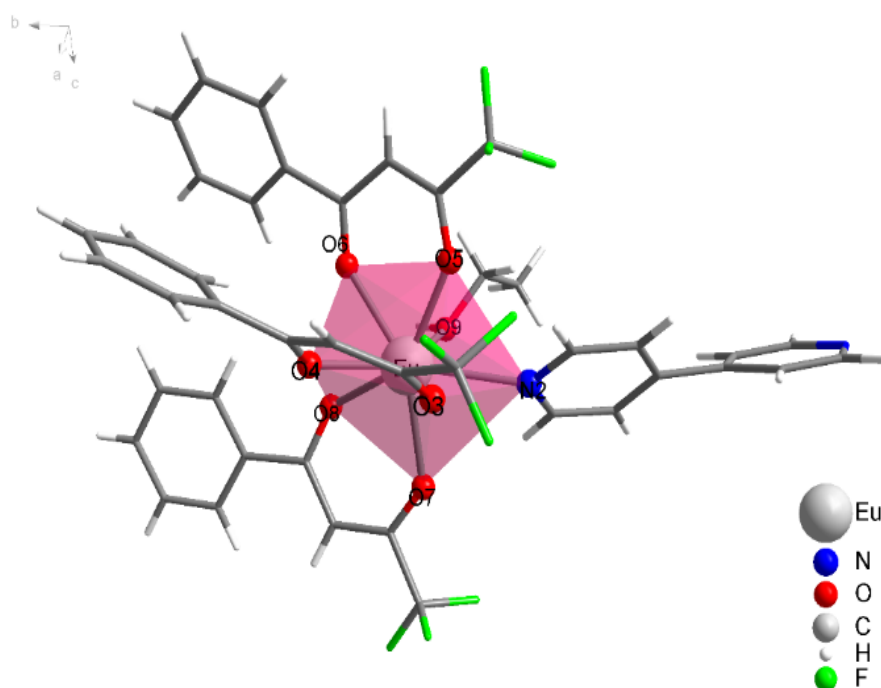


Figura 3.3. Vista em perspectiva da geometria cristalográfica do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(4,4\text{-BPY})(\text{EtOH})$, GIPCAK.

do ajuste dado por $D/C > 1 \text{ au}^{-1}$. Os resultados equivalentes aos apresentados na **Tabela 3.3** para os demais complexos estudados encontram-se mostrados na **Tabela D.1**. Cabe ressaltar que devido ao fato das propriedades eletrônicas terem sido calculadas para a estrutura cristalográfica de cada um dos complexos estudados, o critério D/C foi aceito para todos os casos apresentados na **Tabela D.1**.

Deve ser observado que o presente ajuste naturalmente agrupou as polarizabilidades dos átomos coordenados pertencentes ao mesmo ligante. Isto é, os átomos de oxigênio de um dos BTFA's, o BTFA3, tem polarizabilidade *Sparkle*/RM1 de $6,78 \text{ \AA}^3$ e $6,87 \text{ \AA}^3$; os átomos de oxigênio do BTFA2 também tem polarizabilidades similares de $1,30 \text{ \AA}^3$ e $1,23 \text{ \AA}^3$; e para as polarizabilidades dos átomos de oxigênio do BTFA1, os valores são $0,183 \text{ \AA}^3$ e $0,0517 \text{ \AA}^3$. Evidentemente que quanto mais próximos forem os valores das propriedades eletrônicas calculadas (q e SE) mais similares serão os valores de g e α para os correspondentes átomos ligantes pertencentes a um mesmo ligante. Note que este mesmo grupo naturalmente também aparece para o RM1 para as propriedades eletrônicas deste mesmo complexo (ver **Tabela 3.3**). No procedimento prévio de ajuste implementado no LUMPAC, era preciso realizar tal agrupamento manualmente, contudo para o Modelo da Unicidade o agrupamento emerge naturalmente dos

cálculos químico quânticos. Toda essa discussão naturalmente se aplica aos dados exibidos na **Tabela D.1**.

Tabela 3.3. Densidade eletrônica ZDO (q) e superdeslocalizabilidade eletrofílica (SE) calculadas com os modelos *Sparkle*/RM1 e RM1 para cada átomo ligante ao íon Eu^{3+} , no complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(4,4\text{-BPY})(\text{EtOH})$, código CSD GIPCAK, juntamente com os fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) correspondentes obtidos através do procedimento de ajuste. Os valores calculados para os parâmetros de intensidade concordam com os valores experimentais, $\Omega_2^{\text{exp}} = 28,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_4^{\text{exp}} = 6,7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

Átomo Ligante	<i>Sparkle</i> /RM1				Modelo RM1 para Eu^{3+}			
	$Q = 0,0537 \text{ au}^{-1}$ $D = 25,5 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 12,0 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,13 \text{ au}^{-1}$				$Q = 0,0927 \text{ au}^{-1}$ $D = 31,4 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 12,9 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,43 \text{ au}^{-1}$			
	$q \text{ (au)}$	$SE \text{ (au)}$	g	$\alpha(\text{\AA}^3)$	$q \text{ (au)}$	$SE \text{ (au)}$	g	$\alpha(\text{\AA}^3)$
N2 (4,4-BPY)	5,50	-0,395	0,296	1,89	5,22	-0,344	0,484	2,15
O3 (BTFA1)	6,67	-0,461	0,358	0,183	6,32	-0,399	0,586	0,413
O4 (BTFA1)	6,73	-0,466	0,362	0,0517	6,35	-0,412	0,588	0,0081
O5 (BTFA2)	6,76	-0,418	0,363	1,30	6,37	-0,351	0,591	1,94
O6 (BTFA2)	6,67	-0,420	0,358	1,23	6,35	-0,380	0,589	1,01
O7 (BTFA3)	6,71	-0,203	0,361	6,78	6,32	-0,193	0,587	6,87
O8 (BTFA3)	6,73	-0,196	0,362	6,97	6,36	-0,189	0,590	7,03
O9 (EtOH)	6,53	-0,289	0,351	4,59	6,28	-0,270	0,582	4,48

A **Tabela 3.4** mostra os parâmetros Q , D e C para ajustes similares para todos os 13 complexos estudados, com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades calculadas para a estrutura cristalográfica com o modelo *Sparkle*/RM1, enquanto que a **Tabela 3.5** mostra os resultados correspondentes calculados com RM1 para Eu^{3+} . Para exibição dos valores nessas duas tabelas, três algarismos significativos foram considerados. Os valores de $\Omega_\lambda^{\text{exp}}$ estão apresentados conforme obtidos de suas referências correspondentes.

Notavelmente, uma tendência geral é seguida na **Tabela 3.4** quanto na **Tabela 3.5** para as quantidades Q , D e C , com todos os ajustes satisfazendo o critério D/C , $D/C > 1 \text{ au}^{-1}$, com exceção para o complexo QAMLIB, cujos erros tanto em Ω_2^{calc} quanto em Ω_4^{calc} são razoavelmente grandes. O mesmo acontece quando o ajuste para o modelo RM1 é examinado, também para a geometria cristalográfica.

Para ambos os modelos, o erro entre Ω_2^{exp} e Ω_2^{calc} para o complexo QAMLEX é suavemente aceitável, mas o erro entre em Ω_4^{exp} e Ω_4^{calc} não. Entretanto, o impacto de Ω_4^{calc} na A_{rad} é muito pequeno, o que torna essa situação ligeiramente menos importante. Assumindo que as

Tabela 3.4. Valores ajustados de Q , D e C para todos os complexos estudados, com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas calculadas por cálculos 1SCF *Sparkle*/RM1 na geometria cristalográfica, juntamente com os valores de Ω_λ teóricos e experimentais.[†]

Código CSD	Q	D	C	D/C	Ω_2^{calc}	Ω_2^{exp}	Ω_4^{calc}	Ω_4^{exp}	Ω_6^{calc}
CURGIH	0,0454	19,9	11,1	1,79	16,7	16,7	7,70	7,7	0,149
DEVHOC	0,0338	38,6	19,7	1,96	40,9	40,9	17,5	17,5	0,338
EWOCOJ	0,260	33,3	16,7	1,99	18,7	19	3,70	2,6	1,25
GIPCAK	0,0537	25,5	12,0	2,13	28,8	28,8	6,70	6,7	0,246
LOLXAN	0,0416	16,4	10,9	1,50	7,17	7,17	8,97	8,96	0,0917
OTOYEC	0,271	58,0	29,2	1,99	37,1	37,2	4,33	3,1	1,18
QAMLEX	0,296	49,0	24,2	2,03	45,4	46,3	10,9	7,8	2,04
QAMLIB	0,297	52,6	26,7	1,97	38,7	49	7,57	8,2	1,88
RATKUU	0,0546	60,2	27,6	2,18	51,0	51	6,71	6,7	0,206
VENLEH	0,0372	17,6	10,3	1,71	12,0	12	10,3	10,3	0,153
VENLIL	0,0177	22,2	10,7	2,08	9,60	9,6	9,22	9,2	0,126
YETTOH	0,277	39,8	18,6	2,13	15,3	15,66	3,04	1,53	1,37
YETTUN	0,0729	29,0	14,0	2,06	16,5	16,47	14,3	14,29	0,307

[†]Unidades: Q (au^{-1}); D ($\text{au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$); C ($\text{\AA}^3$); D/C (au^{-1}); Ω_λ (10^{-20} cm^2).

Tabela 3.5. Valores ajustados de Q , D e C para todos os complexos estudados, com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas calculadas por cálculos 1SCF usando o RM1 para Eu^{3+} na geometria cristalográfica, juntamente com os valores de Ω_λ teóricos e experimentais.[†]

Código CSD	Q	D	C	D/C	Ω_2^{calc}	Ω_2^{exp}	Ω_4^{calc}	Ω_4^{exp}	Ω_6^{calc}
CURGIH	0,0442	23,3	11,6	2,00	16,7	16,7	7,70	7,7	0,151
DEVHOC	0,0292	39,8	18,5	2,15	40,9	40,9	17,5	17,5	0,227
EWOCOJ	0,315	36,6	16,7	2,19	18,0	19	5,15	2,6	1,62
GIPCAK	0,0927	31,4	12,9	2,43	28,8	28,8	6,75	6,7	0,277
LOLXAN	0,0435	25,2	13,0	1,93	7,17	7,17	8,96	8,96	0,0979
OTOYEC	0,292	68,4	30,8	2,22	36,3	37,2	6,78	3,1	1,14
QAMLEX	0,315	54,5	24,3	2,24	44,3	46,3	12,7	7,8	1,99
QAMLIB	0,315	59,8	28,0	2,14	40,9	49	12,8	8,2	1,80
RATKUU	0,0550	46,7	20,0	2,34	51,0	51	6,68	6,7	0,173
VENLEH	0,0402	20,1	10,6	1,90	12,0	12	10,3	10,3	0,158
VENLIL	0,0239	24,4	10,7	2,27	9,61	9,6	9,20	9,2	0,121
YETTOH	0,314	39,0	16,9	2,30	15,0	15,66	3,46	1,53	1,52
YETTUN	0,0855	32,6	14,3	2,28	16,5	16,47	14,3	14,29	0,283

[†]Unidades: Q (au^{-1}); D ($\text{au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$); C ($\text{\AA}^3$); D/C (au^{-1}); Ω_λ (10^{-20} cm^2).

geometrias cristalográficas estão corretas, estes ajustes não precisos podem ser resultado das propriedades eletrônicas dos modelos *Sparkle*/RM1 ou RM1, dos valores experimentais incorretos de Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} , ou partir de uma inadequação intrínseca do modelo como um todo. Isto é

uma discussão aberta. No entanto, para todos os outros complexos os ajustes obtidos são muito bons.

Decidiu-se verificar o que ocorreria caso as geometrias cristalográficas não estivessem disponíveis. Para simular esta situação, as geometrias dos complexos foram otimizadas com os modelos *Sparkle*/RM1 e RM1 para Eu^{3+} e o procedimento de ajuste foi então realizado. Os resultados estão apresentados nas **Tabelas 3.6 e 3.7**.

Tabela 3.6. Valores de Q , D e C para todos os complexos estudados com as densidades eletrônicas e as superdeslocalizabilidades calculadas com o *Sparkle*/RM1 para a geometria otimizada completamente com os modelo *Sparkle*/RM1, juntamente com os valores de Ω_λ calculados e experimentais. As células correspondentes às geometrias que levaram a parâmetros de intensidade aceitáveis estão destacadas em cinza.[†]

Código CSD	Q	D	C	D/C	Ω_2^{calc}	Ω_2^{exp}	Ω_4^{calc}	Ω_4^{exp}	Ω_6^{calc}
CURGIH	0,0753	27,0	14,4	1,88	16,7	16,7	7,69	7,7	0,140
DEVHOC	0,179	21,9	16,8	1,30	40,9	40,9	17,5	17,5	0,371
EWOCOJ	0,153	62,6	29,5	2,12	19,0	19	2,76	2,6	0,380
GIPCAK	0,127	0,0536	4,63	0,0116	28,8	28,8	6,67	6,7	0,166
LOLXAN	0,0688	36,4	19,5	1,87	7,17	7,17	8,97	8,96	0,166
OTOYEC	0,259	44,2	23,8	1,86	37,2	37,2	3,74	3,1	0,506
QAMLEX	0,296	50,9	25,3	2,01	46,0	46,3	9,31	7,8	1,50
QAMLIB	0,298	0,0033	8,74	0,0004	40,6	49	22,2	8,2	0,889
RATKUU	0,0275	47,6	24,4	1,95	51,0	51	6,65	6,7	0,149
VENLEH	0,0019	0,0047	4,11	0,0011	12,7	12	9,19	10,3	0,111
VENLIL	0,0016	0,0600	3,92	0,0153	10,2	9,6	8,31	9,2	0,160
YETTOH	0,192	28,6	14,4	1,99	15,6	15,66	2,18	1,53	0,542
YETTUN	0,0016	0,0026	4,28	0,0006	18,9	16,47	4,64	14,29	0,193

[†]Unidades: Q (au^{-1}); D ($\text{au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$); C ($\text{\AA}^3$); D/C (au^{-1}); Ω_λ (10^{-20} cm^2).

Na **Tabela 3.6**, quatro das geometrias claramente parecem não ter sido preditas corretamente e o modelo não ajustou os valores dos parâmetros Q , D e C adequadamente. Para todos esses cinco casos (complexos de código CSD GIPCAK, QAMLIB, VENLEH, VENLIL e YETTUN) a razão D/C foi encontrada ser próximo a zero depois da tentativa de ajuste. Um outro caso limite, onde a razão D/C foi encontrada próximo a $1,00 \text{ au}^{-1}$, foi para o complexo OTOYEC. Apesar de Ω_2^{calc} ser próxima a Ω_2^{exp} , o mesmo não pode ser dito para Ω_4^{calc} . Daí, a razão D/C parece ser uma função verdadeira para apontar a aceitabilidade do ajuste. Estes ajustes estão simplesmente mostrados na **Tabela 3.6** para ilustrar os casos em que é necessário rejeitar os ajustes devido serem desprovidos de significado físico. As linhas correspondentes àqueles ajustes que não obedeceram ao critério D/C foram destacados em cinza, para que não

fossem confundidos com os casos aceitáveis.

Tabela 3.7. Valores de Q , D e C para todos os complexos estudados com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas calculadas com o RM1 para Eu^{3+} na geometria otimizada com o RM1, juntamente com os valores de Ω_λ calculados e experimentais. As células correspondentes às geometrias que levaram a parâmetros de intensidade aceitáveis estão destacadas em cinza.[†]

Código CSD	Q	D	C	D/C	Ω_2^{calc}	Ω_2^{exp}	Ω_4^{calc}	Ω_4^{exp}	Ω_6^{calc}
CURGIH	0,0863	33,9	15,2	2,23	16,7	16,7	7,72	7,7	0,261
DEVHOC	0,312	0,0009	7,66	0,0001	28,8	40,9	28,6	17,5	1,15
EWOCJ	0,187	52,8	22,2	2,38	19	19	3,02	2,6	0,61
GIPCAK	0,0403	22,5	10,4	2,17	28,8	28,8	6,7	6,7	0,197
LOLXAN	0,0614	57,9	25,2	2,3	7,16	7,17	8,95	8,96	0,186
OTOYEC	0,29	34,5	18,8	1,84	36,6	37,2	6,56	3,1	0,675
QAMLEX	0,314	49,5	22,6	2,19	45,7	46,3	10,4	7,8	2,04
QAMLIB	0,313	49,2	23,4	2,1	48,7	49	9,68	8,2	1,82
RATKUU	0,193	47,5	22,1	2,15	50,9	51	6,99	6,7	0,415
VENLEH	0,048	18,4	10,6	1,73	12	12	10,3	10,3	0,181
VENLIL	0,0438	20,4	10,2	2,01	9,6	9,6	9,19	9,2	0,137
YETTOH	0,242	28,4	13,2	2,15	15,4	15,66	2,66	1,53	1,02
YETTUN	0,126	13,2	10	1,32	16,5	16,47	14,3	14,29	0,31

[†]Unidades: Q (au^{-1}); D ($\text{au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$); C ($\text{\AA}^3$); D/C (au^{-1}); Ω_λ (10^{-20} cm^2).

O fato dos ajustes serem aceitáveis quando as geometrias cristalográficas são usadas, e algumas vezes não serem quando são usadas as geometrias *Sparkle*, sugere que os ajustes parecem falhar quando as geometrias preditas não apresentam exatidão adequada. Isto indica que a escolha de qual modelo semiempírico usar é uma etapa crucial neste processo. Desde que o RM1 para Eu^{3+} é um modelo mais exato em termos de geometrias obtidas, espera-se que os ajustes sejam mais bem-sucedidos neste caso. Os resultados apresentados na **Tabela 3.7** corroboram com isso, mostrando os ajustes a partir das geometrias e das propriedades eletrônicas obtidas com o modelo RM1. Desta vez, somente um ajuste necessitou ser rejeitado devido ao fato da razão D/C ter sido próxima a zero: o ajuste para o complexo DEVHOC. Os resultados apresentados nas **Tabelas 3.6** e **3.7** reforçam o fato de que geometrias excelentes são um importante requerimento para que os ajustes sejam bem-sucedidos.

A robustez do ajuste pode ser medida pela estabilidade relativa e similaridade dos parâmetros Q , D e C através de todas as tabelas presentes no **Apêndice D**. Na verdade, por exemplo, para o complexo RATKUU, os valores de Q presentes na **Tabela D.2** são: $0,0546 \text{ au}^{-1}$, $0,0550 \text{ au}^{-1}$, $0,0275 \text{ au}^{-1}$ e $0,193 \text{ au}^{-1}$. Os valores correspondentes para D são: $60,2 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$, $46,7 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$, $47,6 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ e $47,5 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$. E os valores para C são: $27,6 \text{\AA}^3$, $20,0 \text{\AA}^3$, $24,4 \text{\AA}^3$ e $22,1 \text{\AA}^3$.

Para todos os casos estudados, com geometrias otimizadas teoricamente ou cristalográficas, somente um simples mínimo pode ser encontrado no procedimento de ajuste em decorrência de todas as restrições impostas ao problema, lembrando, $Q > 0$, $D > 0$, $C > -SE_i \cdot D$ e $D \approx 2C$. Isto é consistente com a unicidade dos ajustes que estão sendo introduzidos aqui. Tais ajustes tornam possíveis eventuais interpretações do significado das quantidades Q , D e C .

A **Tabela D.1** apresenta os ajustes obtidos considerando as geometrias otimizadas para os outros modelos *Sparkle*: *Sparkle/AM1*, *Sparkle/PM3*, *Sparkle/PM6* e *Sparkle/PM7*. Buscou-se então testar a hipótese de caso a geometria calculada teoricamente for mais próxima a geometria cristalográfica, ajustes mais aceitáveis tenderão a serem produzidos. O critério de aceitação binário representado por D/C , em que $D/C \geq 1$ representa ajustes aceitáveis e $D/C < 1$ ajustes rejeitados, foi tomado como base. Para todos os complexos, foi medida a diferença entre os poliedros de coordenação (incluindo o Eu^{3+}) calculados e os cristalográficos, por meio de seus desvios padrões médios minimizados, RMSD, corrigido pelo número de átomos. A minimização foi feita sobre o poliedro através de rotações e translações, usando o algoritmo de Kabsch [40] implementado em um script Python disponível gratuitamente (<http://github.com/charnley/rmsd>).

A **Tabela 3.8** mostra os valores de RMSD calculados entre o poliedro de coordenação cristalográfico e o predito teoricamente para todos os modelos semiempíricos levados em consideração. Quando os parâmetros de intensidade teóricos não foram aceitos, as respectivas células foram destacadas em cinza. Como resultado, tem-se 27 casos rejeitados entre os 78 avaliados. O RMSD médio das células cinzas é de 0,525 Å (casos rejeitados), enquanto que para as outras 51 (casos aceitos) o RMSD médio é de 0,367 Å. Isto indica que, na verdade, quando o erro na geometria do poliedro de coordenação é maior, o ajuste dos parâmetros de intensidade tende a resultar em valores não aceitáveis. A significância estatística desta declaração foi então quantificada de modo a verificar se o RMSD médio das células cinzas (0,525 Å) é de fato maior que o RMSD médio das outras células (0,367 Å). O teste t para ambos os conjuntos de dados é 3,089, que para 26 graus de liberdade indica que a média das células cinzas é de fato maior que a média das demais células dentro de um limite de confiança no nível de 99,8%.

Este resultado reforça que o fato da escolha do modelo semiempírico para realizar a otimização da geometria consiste em uma etapa importante neste processo, uma vez que é necessária uma geometria precisa para que um ajuste aceitável dos parâmetros de intensidade teóricos seja feito. Além do mais, se uma geometria cristalográfica não estiver disponível e se

duas geometrias do complexo forem calculadas sendo que uma satisfaz a razão D/C e a outra não, é mais provável que a geometria que forneceu o ajuste aceitável seja mais próxima à geometria experimental.

Tabela 3.8. Valores de RMSD para todos os complexos considerados entre os poliedros de coordenação cristalográficos e os teóricos para todos os métodos semiempírico disponíveis. As células correspondentes a geometrias que levaram a parâmetros de intensidade teóricos (ver Tabelas 3.6, 3.7, D.1 e D.2) estão destacados em cinza.[†]

Código CSD	<i>Sparkle</i>					RM1
	AM1	PM3	RM1	PM6	PM7	
CURGIH	0,001	0,327	0,328	0,351	0,265	0,556
DEVHOC	0,440	0,253	0,437	0,488	0,674	0,545
EWOCOJ	0,309	0,239	0,395	0,496	0,850	0,198
GIPCAK	0,419	0,727	0,401	0,344	0,458	0,336
LOLXAN	0,181	0,227	0,146	0,236	0,228	0,158
OTOYEC	0,303	0,317	0,320	0,395	1,118	0,228
QAMLEX	0,297	0,256	0,349	0,314	0,583	0,165
QAMLIB	0,380	0,349	0,304	0,299	0,798	0,211
RATKUU	0,301	0,275	0,344	0,332	0,380	0,257
VENLEH	0,763	0,358	0,427	0,725	1,248	0,220
VENLIL	0,715	0,574	0,566	0,608	0,605	0,201
YETTOH	0,375	0,260	0,412	0,426	0,254	0,328
YETTUN	0,573	0,896	0,795	0,586	0,758	0,379

[†]As unidades são em Å.

Referências

- [1] 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, 1963.
- [2] NEWMAN, D. J. Theory of lanthanide crystal fields, *Advances in Physics*, v. 20, n. 84, p. 197–&, 1971.
- [3] MALTA, O. L. A Simple Overlap Model in Lanthanide Crystal-Field Theory, *Chemical Physics Letters*, v. 87, n. 1, p. 27–29, 1982.
- [4] MASON, S. F.; PEACOCK, R. D.; STEWART, B. Dynamic coupling contributions to the intensity of hypersensitive lanthanide transitions, *Chemical Physics Letters*, v. 29, n. 2, p. 149–153, 1974.

- [5] JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides, *Molecular Physics*, v. 8, n. 3, p. 281–290, 1964.
- [6] MALTA, O. L.; RIBEIRO, S. J. L.; FAUCHER, M.; PORCHER, P. Theoretical Intensities of 4f-4f Transitions between Stark Levels of the Eu³⁺ Ion in Crystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 52, n. 4, p. 587–593, 1991.
- [7] 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, 2002.
- [8] MOURA JR, R. T.; CARNEIRO NETO, A. N.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability, *Journal of Luminescence*, v. 170, Part, p. 420–430, 2016.
- [9] SA, G. F. de; MALTA, O. L.; DONEGA, C. D.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA, E. F. da Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, p. 165–195, 2000.
- [10] MALTA, O. L.; LEGENDZIEWICZ, J.; HUSKOWSKA, E.; TUROWSKA-TYRK, I.; ALBUQUERQUE, R. Q.; DONEGA, C. D.; SILVA, F. R. G. E. Experimental and theoretical study of ligand field, 4f-4f intensities and emission quantum yield in the compound Eu(bpyO(2))(4)(ClO₄)(3), *Journal of Alloys and Compounds*, v. 323, p. 654–660, 2001.
- [11] COSTA, N. B. da; FREIRE, R. O.; SANTOS, M. A. C. dos; MESQUITA, M. E. Sparkle model and intensity parameters of the Eu(3-amino-2-carboxypyridine-N-oxide)(3)3H₂O complex, *Journal of Molecular Structure-Theochem*, v. 545, p. 131–135, 2001.
- [12] MESQUITA, M. E. de; JUNIOR, S. A.; JUNIOR, N. B. C.; FREIRE, R. O.; SILVA, F. R. G. E.; SA, G. F. de Synthesis, sparkle model, intensity parameters and spectroscopic studies of the new Eu(fod)(3)phen-NO complex, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, n. 1-2, p. 183–188, 2003.
- [13] BIJU, S.; REDDY, M. L. P.; FREIRE, R. O. 3-phenyl-4-aroyle-5-isoxazolonate complexes of Tb³⁺ as promising light-conversion molecular devices, *Inorganic Chemistry Communications*, v. 10, n. 4, p. 393–396, 2007.

- [14] BORGES, A. S.; DUTRA, J. D. L.; FREIRE, R. O.; MOURA, R. T.; DA SILVA, J. G.; MALTA, O. L.; ARAUJO, M. H.; BRITO, H. F. Synthesis and Characterization of the Europium(III) Pentakis(picrate) Complexes with Imidazolium Counteranions: Structural and Photoluminescence Study, *Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 23, p. 12867–12878, 2012.
- [15] RODRIGUES, C. V.; LUZ, L. L.; DUTRA, J. D. L.; JUNIOR, S. A.; MALTA, O. L.; GATTO, C. C.; STREIT, H. C.; FREIRE, R. O.; WICKLEDER, C.; RODRIGUES, M. O. Unusual photoluminescence properties of the 3D mixed-lanthanide-organic frameworks induced by dimeric structures: a theoretical and experimental approach, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 28, p. 14858–14866, 2014.
- [16] DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly, *Journal of Computational Chemistry*, v. 35, n. 10, p. 772–775, 2014.
- [17] TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; VIERTLER, H.; FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; SA, G. F. de; FELINTO, M. C. F. C.; SANTOS, R. H. A.; CREMONA, M. Synthesis and luminescent properties of Eu³⁺-complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu-ACIND complex, *Polyhedron*, v. 25, n. 18, p. 3488–3494, 2006.
- [18] SIMAS, A. M.; BROWN, P. R. E., “Aplicação de Índices Derivados Para o Método CNDO aos Estudos de Reatividade Química e Atividade Biológica de Drogas”, tese de doutorado, Campinas, Brazil, 1977.
- [19] DUTRA, J. D. L.; LIMA, N. B. D.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. Europium Luminescence: Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters, *Scientific Reports*, v. 5, p. 13695, 2015.
- [20] JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750–&, 1962.
- [21] OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, *Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511–&, 1962.
- [22] FUKUI, K.; YONEZAWA, T.; NAGATA, C.; SHINGU, H. Molecular Orbital Theory of Orientation in Aromatic, Heteroaromatic, and Other Conjugated Molecules, *The Journal of Chemical Physics*, v. 22, n. 8, p. 1433–1442, 1954.

- [23] LEWIS, D. F. V. Molecular orbital calculations on solvents and other small molecules: Correlation between electronic and molecular properties ν , α MOL, π^* , and β , *Journal of Computational Chemistry*, v. 8, n. 8, p. 1084–1089, 1987.
- [24] BROWN, R. E.; SIMAS, A. M. On the Applicability of Cndo Indexes for the Prediction of Chemical-Reactivity, *Theoretica Chimica Acta*, v. 62, n. 1, p. 1–16, 1982.
- [25] SCHÜÜRMAN, G. QSAR analysis of the acute fish toxicity of organic phosphorothionates using theoretically derived molecular descriptors, *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 9, n. 4, p. 417–428, 1990.
- [26] SCHÜÜRMAN, G., “Ecotoxicology and structure-activity studies of organophosphorus compounds.”, em: *Rational Approaches to Structure, Activity, and Ecotoxicology of Agrochemicals*, ed. por T. FUJITA; W. DRABER, 1 edition, Florida, USA: CRC Press, 1992, cap. 20, pp. 485–541.
- [27] TSALLIS, C.; STARIOLO, D. A. Generalized simulated annealing, *Physica A*, v. 233, n. 1-2, p. 395–406, 1996.
- [28] ALLEN, F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 58, p. 380–388, 2002.
- [29] ALLEN, F. H.; MOTHERWELL, W. D. S. Applications of the Cambridge Structural Database in organic chemistry and crystal chemistry, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 58, p. 407–422, 2002.
- [30] BRUNO, I. J.; COLE, J. C.; EDGINGTON, P. R.; KESSLER, M.; MACRAE, C. F.; MCCABE, P.; PEARSON, J.; TAYLOR, R. New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 58, p. 389–397, 2002.
- [31] BORGES, A. S.; DA SILVA, J. G.; AYALA, J. D.; DUTRA, J. D. L.; SPEZIALI, N. L.; BRITO, H. F.; ARAUJO, M. H. Synthesis, crystal structure and luminescence properties of the Ln(III)-picrate complexes with 1-ethyl-3-methylimidazolium as countercations, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 117, p. 718–727, 2014.

- [32] SANTOS, E. R. dos; FREIRE, R. O.; COSTA, N. B. da; PAZ, F. A. A.; SIMONE, C. A. de; JUNIOR, S. A.; ARAUJO, A. A. S.; NUNES, L. A. O.; MESQUITA, M. E. de; RODRIGUES, M. O. Theoretical and Experimental Spectroscopic Approach of Fluorinated Ln(3+)-beta-Diketonate Complexes, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, n. 30, p. 7928–7936, 2010.
- [33] LIMA, P. P.; SÁ FERREIRA, R. A.; FREIRE, R. O.; ALMEIDA PAZ, F. A.; FU, L.; ALVES, S.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L. Spectroscopic Study of a UV-Photostable OrganicInorganic Hybrids Incorporating an Eu3+ β -Diketonate Complex, *Chemphyschem*, v. 7, n. 3, p. 735–746, 2006.
- [34] MARQUES, L. F.; CORREA, C. C.; GARCIA, H. C.; FRANCISCO, T. M.; RIBEIRO, S. J. L.; DUTRA, J. D. L.; FREIRE, R. O.; MACHADO, F. C. Theoretical and experimental spectroscopic studies of the first highly luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with bidentate 2,2'-bipyridine ligand, *Journal of Luminescence*, v. 148, p. 307–316, 2014.
- [35] MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R.; VICENTI, J. R. M.; BURROW, R. A. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new beta-diketonate complex with trivalent europium and gadolinium, *New Journal of Chemistry*, v. 35, n. 6, p. 1234–1241, 2011.
- [36] YU, J. B.; DENG, R. P.; SUN, L. N.; LI, Z. F.; ZHANG, H. J. Photophysical properties of a series of high luminescent europium complexes with fluorinated ligands, *Journal of Luminescence*, v. 131, n. 2, p. 328–335, 2011.
- [37] BIJU, S.; RAJ, D. B. A.; REDDY, M. L. P.; KARIUKI, B. M. Synthesis, crystal structure, and luminescent properties of novel Eu3+ heterocyclic beta-diketonate complexes with bidentate nitrogen donors, *Inorganic Chemistry*, v. 45, n. 26, p. 10651–10660, 2006.
- [38] STEWART, J. J. P., *MOPAC2012*, USA, 2012.
- [39] MAIA, J. D. C.; CARVALHO, G. A. U.; MANGUEIRA, C. P.; SANTANA, S. R.; CABRAL, L. A. F.; ROCHA, G. B. GPU Linear Algebra Libraries and GPGPU Programming for Accelerating MOPAC Semiempirical Quantum Chemistry Calculations, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 8, n. 9, p. 3072–3081, 2012.

- [40] KABSCH, W. A solution for the best rotation to relate two sets of vectors, *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. 5, p. 922–923, 1976.

4

Partição Química da Taxa de Decaimento Radiativo da Luminescência de Compostos de Coordenação com o Íon Európio

A luminescência devido às transições $4f-4f$ típicas de compostos de coordenação com o íon Eu^{3+} é um fenômeno que depende inteiramente da natureza química dos ligantes e dos detalhes finos de seus arranjos geométricos, isto é, da maneira como os ligantes arranjam-se em torno do íon metálico central. Sendo a luminescência uma propriedade do complexo como um todo, o espectro de emissão de um dado complexo contém uma grande quantidade de informações sobre os efeitos dos ligantes para o fenômeno da luminescência. Por exemplo, a partir da análise das propriedades luminescentes de um dado composto, nem sempre é óbvio definir qual ligante deve substituir o outro de modo a projetar um novo complexo ainda mais luminescente.

Neste capítulo, será introduzido um novo formalismo destinado à partição da taxa de emissão da luminescência (A_{rad}) de complexos de európio nos respectivos efeitos dos ligantes. Será mostrado que tal esquema de partição química além de ser geral é aplicável a qualquer complexo de európio. Finalmente, será exemplificado o uso desta nova partição química para apontar o melhor par de ligantes não iônicos, (L, L') , visando o projeto de complexos com ligantes misturados do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L, L')$ mais luminescentes.

No capítulo anterior foi mostrado que os fatores de carga do Modelo Simples de Recobrimento e as polarizabilidades do mecanismo de acoplamento dinâmico da teoria de Judd-Ofelt podem ser modelados de maneira única via teoria de perturbação sobre as funções de onda semiempíricas do complexo [1]. Consequentemente, os parâmetros de intensidade relacionados aos mecanismos de acoplamento dinâmico e dipolo elétrico são calculados de maneira única.

Através do procedimento de ajuste dos parâmetros de intensidade teóricos (Ω_{λ}^{calc}) para reproduzir o valor obtido experimentalmente (Ω_{λ}^{exp}) são usadas apenas três constantes ajustáveis: Q , D e C , as quais devem obedecer ao critério de aceitação $D/C > 1$. Além do mais, foi mostrado que sempre que a razão D/C é menor ou igual a 1, a geometria do poliedro de coordenação obtida por cálculos químico-quânticos aparentemente não é compatível com a obtida via cristalografia. Nessas situações, é exigido algum melhoramento da geometria do complexo, seja fazendo uso de outros modelos teóricos, tal como outro modelo *Sparkle* [2–6] ou o modelo RM1 [7] para lantanídeos.

A importância do ajuste QDC ou Modelo da Unicidade é que todas as quantidades derivadas tornam-se, em decorrência, também únicas para uma dada geometria do complexo [1], incluindo a partição química que está sendo introduzida neste capítulo.

4.1. Partição da A_{rad} em Termos dos Ligantes

A taxa de emissão radiativa, A_{rad} , dada pela Eq. (2.43) pode ser dividida em dois conjuntos. O primeiro conjunto, com J par, é governado principalmente pelas transições de dipolo elétrico. O segundo conjunto, com J ímpar, é governado pelas transições de dipolo magnético. Devido às pequenas intensidades associadas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, com $J = 0, 3$ e 5 , elas serão desprezadas na abordagem que está sendo proposta. Da mesma forma, a transição governada via dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ não é sensível aos ligantes, como resultado, não é tão relevante do ponto de vista químico. Consequentemente, a partição será focada apenas nas transições governadas pelo dipolo elétrico com $J = 2, 4$ e 6 . Consequentemente, o subconjunto de A_{rad} a ser particionado, $A_{rad'}$, possa ser definido como:

$$A_{rad'} = \sum_{J=2,4,6} A_{rad}[^5D_0 \rightarrow ^7F_J] \quad (4.1)$$

sendo que a parcela mais relevante da expressão acima corresponde ao decaimento a partir da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, a qual é fortemente influenciada pela presença dos ligantes.

Para a proposição do esquema de partição será tomado como ponto de partida a expressão da quantidade $B_{\lambda,t,p}$, a Eq. (2.46). A substituição das Eqs. (2.47) e (2.48) na Eq. (2.46), com a

ajuda das Eqs. (2.51) e (2.55), fornece:

$$B_{\lambda,t,p} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_i \rho_i (2\beta_i)^{t+1} \frac{g_i}{R_i^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_i, \phi_i) - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_i \frac{\alpha_i}{R_i^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_i, \phi_i) \delta_{t,\lambda+1} \quad (4.2)$$

que pode ser reescrita como:

$$B_{\lambda,t,p} = \sum_i \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) e^2 \rho_i (2\beta_i)^{t+1} \frac{g_i}{R_i^{t+1}} - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \frac{\alpha_i}{R_i^{t+1}} \delta_{t,\lambda+1} \right\} Y_p^{t*}(\theta_i, \phi_i)$$

Consequentemente, as quantidades $B_{\lambda,t,p}$ são obtidas como uma soma do produto de um termo, $K_{\lambda,t,p}(i)$, juntamente com um harmônico esférico conjugado complexo.

$$K_{\lambda,t,p}(i) = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) e^2 \rho_i (2\beta_i)^{t+1} \frac{g_i}{R_i^{t+1}} - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \frac{\alpha_i}{R_i^{t+1}} \delta_{t,\lambda+1} \right\} \quad (4.3)$$

$K_{\lambda,t,p}$ depende somente do íon lantanídeo e de uma ligação de coordenação em particular. Com o auxílio de $K_{\lambda,t,p}$, a quantidade $B_{\lambda,t,p}$ é escrita como

$$B_{\lambda,t,p} = \sum_i K_{\lambda,t,p}(i) Y_p^{t*}(\theta_i, \phi_i) \quad (4.4)$$

adicionalmente, pode-se definir uma matriz auxiliar, $Q_{\lambda,t,p}(i, i')$, a qual é uma função apenas dos átomos ligantes do complexo, como:

$$Q_{\lambda,t,p}(i, i') = K_{\lambda,t,p}(i) Y_p^{t*}(\theta_i, \phi_i) K_{\lambda,t,p}(i') Y_p^t(\theta_{i'}, \phi_{i'}) \quad (4.5)$$

Deve ser notado que todos os elementos diagonais da matriz $Q_{\lambda,t,p}(i, i')$ são maiores ou iguais a zero. Além disso, a matriz $Q_{\lambda,t,p}(i, i')$ é hermiteana, pois $Q_{\lambda,t,p}(i, i') = Q_{\lambda,t,p}(i', i)^*$. Consequentemente, seus autovalores são números reais. Além disso, será mostrado que $Q_{\lambda,t,p}(i, i')$ é uma matriz positiva semidefinida e consequentemente todos seus autovalores além de serem

reais são também iguais ou maiores que zero. Para mostrar que a matriz Q é positiva semidefinida, é preciso mostrar que o produto $t^T Q t$ é não negativo para cada vetor coluna t diferente de zero de n números reais, em que t^T denota a transposta de t . O produto $t^T Q t$ pode então ser escrito como:

$$t^T Q t = \sum_{i,j} t_i t_j Q_{i,j} \quad (4.6)$$

A substituição da Eq. (4.5) em (4.6) fornece:

$$\begin{aligned} t^T Q t &= \sum_{i,j} [t_i K_{\lambda,t,p}(i) Y_p^t(\theta_i, \varphi_i)] [t_j K_{\lambda,t,p}(j) Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j)] \\ &= \sum_{i,j} [t_i K_{\lambda,t,p}(i) Y_p^t(\theta_i, \varphi_i)] [t_j K_{\lambda,t,p}(j) Y_p^t(\theta_j, \varphi_j)]^* \\ &= \left(\sum_i t_i K_{\lambda,t,p}(i) Y_p^t(\theta_i, \varphi_i) \right) \left(\sum_j t_j K_{\lambda,t,p}(j) Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j) \right) \\ &= \left(\sum_i t_i K_{\lambda,t,p}(i) Y_p^t(\theta_i, \varphi_i) \right) \left(\sum_j t_j K_{\lambda,t,p}(j) Y_p^t(\theta_j, \varphi_j) \right)^* \\ &= \left| \sum_i t_i K_{\lambda,t,p}(i) Y_p^t(\theta_i, \varphi_i) \right|^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (4.7)$$

isto é, $t^T Q t \geq 0$. Consequentemente, Q é positiva semidefinida.

Os termos $B_{\lambda,t,p}$ da Eq. (4.4) pode agora ser calculado em termos dos átomos ligantes, isto é,

$$|B_{\lambda,t,p}|^2 = \sum_i \sum_{i'} Q_{\lambda,t,p}(i, i') \quad (4.8)$$

então, pode-se escrever a expressão que leva ao cálculo teórico dos parâmetros de Judd-Ofelt, através da substituição da Eq. (4.8) em (2.45), como:

$$\begin{aligned} \Omega_\lambda &= (2\lambda + 1) \sum_{\substack{t=\lambda-1 \\ t(\text{ímpar})}}^{\lambda+1} \sum_{p=-t}^t \frac{\sum_i \sum_{i'} Q_{\lambda,t,p}(i, i')}{(2t + 1)} \\ &= \sum_i \sum_{i'} (2\lambda + 1) \sum_{\substack{t=\lambda-1 \\ t(\text{ímpar})}}^{\lambda+1} \sum_{p=-t}^t \frac{Q_{\lambda,t,p}(i, i')}{(2t + 1)} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Da mesma forma, pode-se definir a matriz da eficácia da luminescência, $A(i, i')$, a partir

da substituição da Eq. (4.9) em (2.43), como:

$$A(i, i') = \frac{64\pi^4 e^2 \chi}{3h} \sum_{\lambda=2,4,6} (2\lambda + 1) \nu_\lambda^3 |\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_{J=\lambda} \rangle|^2 \sum_{\substack{t=\lambda-1 \\ t(\text{ímpar})}}^{\lambda+1} \sum_{p=-t}^t \frac{Q_{\lambda,t,p}(i, i')}{(2t + 1)} \quad (4.10)$$

em que ν_λ é a frequência (em cm^{-1}) e correspondente à diferença de energia entre os estados inicial 5D_0 e final 7F_J . $A(i, i')$ é uma matriz positiva semidefinida simétrica real, pois $Q_{\lambda,t,p}(i, i')$ também apresenta essas mesmas propriedades e os coeficientes da multiplicação de $Q_{\lambda,t,p}(i, i')$ na Eq. (4.10) são todos positivos. Os termos diagonais $A(i, i)$ são os efeitos dos átomos ligantes para a $A_{rad'}$, enquanto que os elementos fora da diagonal, $A(i, i')$ com $i \neq i'$, representam os efeitos dos pares de átomos coordenados, contribuindo indiretamente para a eficácia da emissão. Consequentemente, a Eq. (4.1) pode ser escrita como:

$$A_{rad'} = \sum_i \sum_{i'} A(i, i') \quad (4.11)$$

Do ponto de vista de química de coordenação é mais útil agregar as contribuições para a $A_{rad'}$ em termos de cada ligante e definir essas contribuições pela matriz $A_l(L, L)$, a qual contém somas em torno dos k átomos ligantes pertencentes ao ligante L :

$$A_l(L, L) = \sum_k \sum_{k'} A(k, k') \quad (4.12)$$

Da mesma forma, pode-se definir o efeito do par de ligantes para a taxa de decaimento radiativo através da matriz $A_l(L, L')$, que é uma medida de quão bem os ligantes interagem para melhorar a $A_{rad'}$, em termos das somas dos k e m átomos ligantes, pertencentes aos ligantes L e L' , respectivamente, como:

$$A_l(L, L') = \sum_k \sum_m A(k, m) \quad (4.13)$$

Note que os efeitos entre o par de ligantes não contém qualquer contribuição atômica, pois, por ser diferentes ligantes, L e L' não compartilham quaisquer átomos diretamente coordenados. Finalmente,

$$A_{rad'} = \sum_L \sum_{L'} A_l(L, L') \quad (4.14)$$

As eficácias de luminescência, ou simplesmente eficácias $A(i, i')$ e $A_l(L, L')$, serão usa-

das de modo a interpretar, sob um ponto de vista químico, as várias influências dos ligantes e de seus átomos, juntamente com as influências de seu par, diretamente sobre a $A_{rad'}$. Os elementos de ambas as matrizes A e A_l são taxas de decaimentos parciais (ver Eqs. (4.11) e (4.14)), sendo expressadas em unidades de uma taxa de decaimento, usualmente s^{-1} . Então, para a obter a taxa de decaimento total em s^{-1} , é necessário apenas somar todos os elementos de cada matriz, isto é, as grandes somas $Su(A)$ ou $Su(A_l)$ definidas como $Su(A) = \vec{1}^T A \vec{1}$ e $Su(A_l) = \vec{1}^T A_l \vec{1}$, em que $\vec{1}$ é um vetor coluna com todos os elementos iguais a unidade, fornecem o valor de $A_{rad'}$.

4.2. Partição Química da $A_{rad'}$

As vezes pode ser útil interpretar a partição da $A_{rad'}$ em termos das eficácias A e A_l . Contudo, devido ao fato das eficácias poderem ser negativas, tal interpretação torna-se quimicamente menos intuitiva. Por exemplo, seja considerado um dado complexo que apresenta uma luminescência muito baixa, isto é, uma $A_{rad'}$ próxima a zero. É possível que a contribuição de A_l de um de seus ligantes seja $+800s^{-1}$, enquanto que de um outro ligante seja $-800s^{-1}$. Tal situação, na qual uma contribuição aniquila a outra, torna o papel de cada um dos ligantes sobre o fenômeno da luminescência um pouco discernível, especialmente quando os ligantes são quimicamente idênticos.

Uma partição quimicamente mais intuitiva exigiria somente contribuições sempre positivas dos ligantes ou dos átomos ligantes. Daí, sempre que $A_{rad'}$ for zero, todos os efeitos dos ligantes devem ser iguais a zero. De modo a definir tal partição, vale lembrar que a matriz Q é hermiteana e positiva semidefinida. Como consequência, a matriz $A(i, i')$ é também hermiteana e positiva semidefinida. Isto implica que os seus autovalores não são apenas reais, mas também maiores ou iguais a zero. Sejam os autovetores ortonormais de $A(i, i')$ definidos como $U_1, U_2, \dots, U_n$. Desde que $c_i = \langle \vec{1}, U_i \rangle$, em que $\langle , \rangle$ denota um produto interno, então, $\vec{1} = c_1 U_1 + \dots + c_n U_n$. Se os autovalores associados aos autovetores $U_1, \dots, U_n$ forem denotados por $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, tem-se:

$$Su(A) = \vec{1}^T A \vec{1} = (c_1 U_1 + \dots + c_n U_n)^T A (c_1 U_1 + \dots + c_n U_n)$$

$$Su(A) = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k U_j^T A U_k = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \lambda_k U_j^T U_k = \sum_{j=1}^n c_j^2 \lambda_j \quad (4.15)$$

dessa forma, pode-se expressar a grande soma $Su(A)$ como

$$Su(A) = c_1^2 \lambda_1 + \cdots + c_n^2 \lambda_n$$

Dado,

$$U_1 = (U_{11}, U_{12}, \cdots, U_{1n})^T$$

$$U_2 = (U_{21}, U_{22}, \cdots, U_{2n})^T$$

...

$$U_n = (U_{n1}, U_{n2}, \cdots, U_{nn})^T$$

Observe que:

$$\lambda_i = \lambda_i U_i^T U_i = U_i^T A U_i = \sum_{j=1}^n U_{ij} [A U_i]_j$$

Logo, a quantidade $\frac{1}{\lambda_i} U_{ij} [A U_i]_j$ expressa a contribuição relativa do átomo coordenado j ao autovalor λ_i .

Será então obtida uma expressão mais agradável para esta contribuição relativa. Uma vez que $A U_i = \lambda_i U_i$, obtém-se $[A U_i]_j = \lambda_i U_{ij} \Rightarrow U_{ij} [A U_i]_j = \lambda_i U_{ij}^2$. Finalmente,

$$\frac{1}{\lambda_i} U_{ij} [A U_i]_j = U_{ij}^2 \quad (4.16)$$

Dessa forma, U_{ij}^2 é a contribuição relativa do átomo coordenado j ao autovalor λ_i , pois estas contribuições relativas são não negativas e sua soma é igual a 1. Logo, ela pode ser vista como proporção tal como pretendido. Pode-se definir os vetores com as contribuições dos ligantes aos autovetores como:

$$U^{(1)} = (U_{11}^2, U_{21}^2, \cdots, U_{n1}^2)^T$$

$$U^{(2)} = (U_{12}^2, U_{22}^2, \cdots, U_{n2}^2)^T$$

...

$$U^{(n)} = (U_{1n}^2, U_{2n}^2, \cdots, U_{nn}^2)^T$$

A partir da Eq. (4.15) pode-se definir a contribuição absoluta do átomo coordenado j a $c_i^2 \lambda_i$ como $c_i^2 \lambda_i$ vezes a contribuição relativa do átomo coordenado j ao autovalor λ_i , isto é, $c_i^2 \lambda_i U_{ij}^2$. Finalmente, pode-se definir a contribuição absoluta do átomo coordenado j para $Su(A)$, Λ_j , como a soma das contribuições do átomo coordenado j em torno de todos os valores $c_i^2 \lambda_i$, com $i = 1 \cdots n$. Dado $V = (c_1^2 \lambda_1, \cdots, c_n^2 \lambda_n)$, então a contribuição do átomo coordenado

j para $Su(A)$, Λ_j , é dado por:

$$\Lambda_j = VU^{(j)} \quad (4.17)$$

devido à definição acima, $\Lambda_1 + \Lambda_2 + \Lambda_3 + \dots + \Lambda_n = Su(A)$, com $\Lambda_i \geq 0$.

O conjunto de coeficientes λ_j então constitui uma partição de $A_{rad'}$ em n termos, todos positivos, correspondendo a cada um dos n átomos ligantes. Estes termos refletem como cada átomo coordenado contribui para tornar a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ menos proibida.

Como antes, pode-se agregar todos os efeitos de cada ligante no complexo e definir as contribuições dos ligantes para $A_{rad'}$ em termos de somas em torno dos k átomos ligantes do ligante L como:

$$\Lambda^L = \sum_k \Lambda_k \quad (4.18)$$

Claro que,

$$A_{rad'} = \sum_L \Lambda^L$$

Em resumo, as partições químicas introduzidas aqui $A(i, i)$, $A(i, i')$, $A_l(L, L)$, $A_l(L, L')$, Λ_j e Λ^L , estão a partir de agora prontamente disponíveis para serem interpretadas sob diversas perspectivas químicas, dependendo do sistema de interesse e sujeito a criatividade do pesquisador.

4.3. Implementação da Partição Química no LUMPAC

Recentemente, o esquema de ajuste único dos parâmetros de intensidade desenvolvido por nosso grupo [1] foi implementado no LUMPAC. Agora, a partição química que está sendo proposta neste capítulo também foi implementada e já está disponível para todos os usuários do LUMPAC.

A partir da Eq. (4.4), por meio da dependência dos harmônicos esféricos com as coordenadas esféricas dos átomos que compõem a primeira esfera de coordenação, nota-se claramente que a geometria é responsável por um impacto profundo no cálculo dos parâmetros de intensidade teóricos Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 (ver **Seção 2.3.3**). Por extensão, o esquema de partição que está sendo proposto também sofre tal impacto. Consequentemente, os usuários devem primeiramente determinar a geometria mais estável do complexo de interesse seja pelo RM1 [7] ou qualquer outro modelo *Sparkle* [2–6] de tal maneira que satisfaça o critério de aceitação binário estabelecido para o procedimento de ajuste dos parâmetros de intensidade teóricos como descrito na

seção “Implementação do Modelo da Unicidade no LUMPAC”, **section 3.2**. Uma vez satisfeito o ajuste considerado, o cálculo da partição química segue de maneira contínua. O módulo do LUMPAC responsável pelo cálculo da partição química da $A_{rad'}$ encontra-se apresentado na **Figura 4.1**. Para que a partição da $A_{rad'}$ seja agrupada em termos de seus correspondentes ligantes, é necessário apenas rotular o respectivo ligante e denotar os seus átomos ligantes, tal como assinalado na **Figura 4.1**.

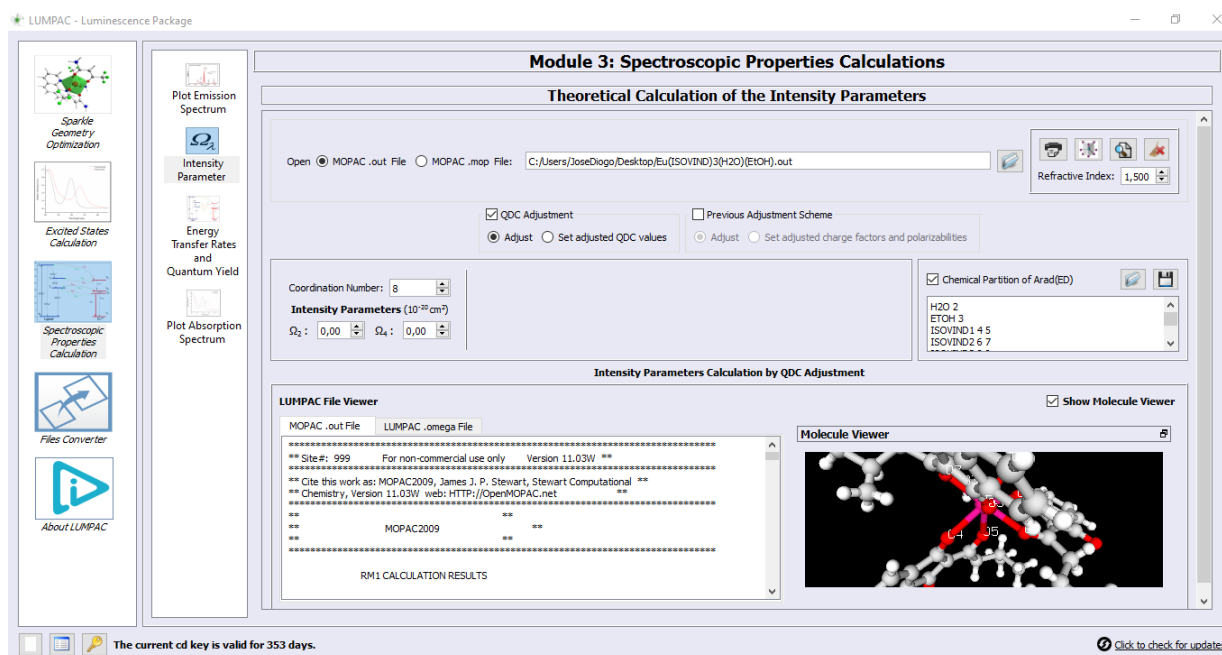


Figura 4.1. Módulo do LUMPAC responsável pelo cálculo da partição química da $A_{rad'}$.

A partição é calculada primeiramente por átomos ligantes e então subsequentemente agregada pela soma dos termos dos átomos coordenados pertencentes aos seus respectivos ligantes. Será mostrado que é útil agregar ainda mais os termos dos ligantes em termos de classes de ligantes, tal como os termos de todos os ligantes iônicos e não iônicos, por exemplo.

4.4. Interpretação da Partição Química em Termos dos Ligantes

A interpretação da partição da $A_{rad'}$ em termo das contribuições dos ligantes exige um entendimento do fato que, de acordo com a regra de Laporte, as transições eletrônicas $f-f$ em complexos de lantanídeos devem ser proibidas em moléculas centrossimétricas, uma vez que a paridade é conservada com relação ao centro de inversão em que o metal está localizado. Neste sentido, a luminescência ocorre porque a centrossimetria pode ser quebrada pelos ligantes coordenados

ao íon lantanídeo. Como a luminescência ocorre no íon európio e não nos ligantes, a partição química da A_{rad} não pode, possivelmente, ser tratada como contribuições do ligante para a A_{rad} . Ao invés disso, tem que ser tratada como uma medida da relaxação do caráter proibido das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2, 4, 6$), conferido por cada um dos respectivos ligantes do íon európio. Note que cada termo do ligante para a partição química é definido dentro do ambiente químico distinto de um complexo em particular, não sendo, portanto, transferível de complexo para complexo.

4.5. Sensibilidade da Partição Química à Geometria do Complexo

Os aspectos do esquema de partição proposto serão exemplificados primeiramente estudando três complexos específicos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{TPPO})_2$, em que TPPO representa o ligante não iônico óxido de trifenilfosfina e β -dicetonato representa um dos ligantes iônicos TTA, 1-(2-tenoil), 3,3,3-trifluoroacetona, BTFA, 4,4,4-trifluoro-1-fenil-2,4-butanodiona, ou DBM, 1,3-difenilpropano-1,3-diona (ver **Figura 4.2**). Um complexo de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{TPPO})_2$ pode apresentar dois possíveis arranjos de ligantes: ambos os TPPOs em posições adjacentes ou oposto em relação ao outro. Todos os dados estruturais foram calculados pelo modelo RM1 [7], para um dos casos o modelo *Sparkle*/PM3 [3] foi usado. A escolha do modelo seguiu o critério de aceitação QDC , o qual é dado por $D/C > 1$. Será examinado o impacto desses dois tipos de arranjos geométricos sobre a partição química da A_{rad} . Entretanto, mesmo o espectro de emissão, a A_{rad} , e os parâmetros Ω_2 e Ω_4 terem sido medidos para estes complexos com o TPPO em configuração oposta [8, 9], esses mesmos valores serão usados para calcular a partição química para cada um dos dois possíveis arranjos geométricos apenas para propósitos de esclarecimento.

A **Tabela E.1** contém informações sobre os ajustes dos parâmetros de intensidade teóricos para cada um dos arranjos geométricos dos três complexos considerados. Apenas o ajuste dos parâmetros de intensidade para o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_{2,\text{Não-Adj}}$, a partir da geometria RM1, não satisfaz o critério D/C e por essa razão o modelo *Sparkle*/PM3 foi utilizado para otimizar a geometria. Os parâmetros de intensidade experimentais usados no procedimento de ajuste foram calculados usando o programa LUMPAC a partir dos espectros de emissão dos complexos obtidos por nosso grupo de pesquisa [8, 9].

Através dos parâmetros QDC apresentados na **Tabela E.1**, pôde-se calcular de maneira unívoca os valores da partição química da $A_{rad'}$, mostrados na **Figura 4.2**, para cada um dos ligantes coordenados ao íon metálico tanto para os casos em que os ligantes não iônicos estão adjacentes quanto opostos. A **Figura 4.2** evidencia a natureza química da partição, pois a $A_{rad'}$ foi separada nas contribuições dos ligantes, as quais dependem da natureza química dos ligantes, assim como do arranjo coletivo em torno do íon európio.

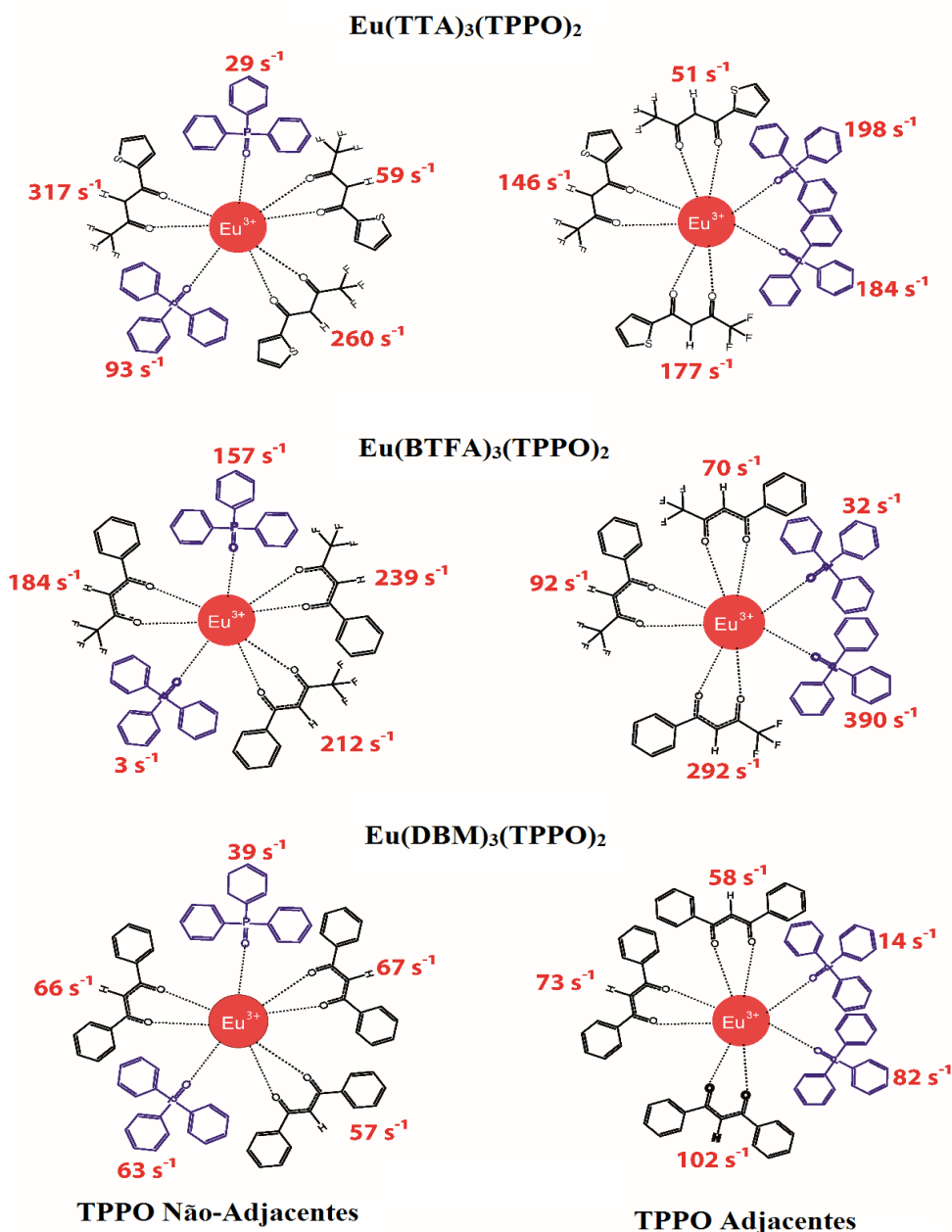


Figura 4.2. Partição química da $A_{rad'}$ por ligante para as duas conformações dos complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{TPPO})_2$: uma conformação apresenta os dois TPPOs não adjacentes e a outra os dois TPPOs adjacentes um ao outro.

Em um ambiente com os três ligantes β -dicetonatos idênticos, os complexos com os li-

gantes não iônicos adjacentes são menos centrossimétricos que aqueles com os ligantes não iônicos opostos. Então, seria esperado que os ligantes adjacentes contribuísem mais para a relaxação do caráter proibido das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2, 4, 6$) do que no caso dos ligantes estarem opostos. Isso na verdade é o caso para o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, onde a soma dos termos dos TPPOs adjacentes é 382 s^{-1} enquanto que para os TPPOs opostos é de 122 s^{-1} . Valores equivalentes para o complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$ são de 422 s^{-1} e 160 s^{-1} e para o $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ são de 96 s^{-1} e 102 s^{-1} . Esta última situação mais equilibrada aparentemente se deve à natureza mais volumosa e simétrica do DBM.

Inversamente, os ligantes β -dicetonatos são mais centrossimétricos quando os TPPOs estão adjacentes (dois deles tendem a ocupar posições do tipo axial opostas) e consequentemente eles devem contribuir menos para a relaxação do caráter proibido das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2, 4, 6$). Por outro lado, os ligantes β -dicetonatos são menos centrossimétricos quando os TPPOs estão opostos, pois neste caso eles tendem a ocupar posições do tipo trigonal planar, em cujo caso eles devem contribuir mais para a relaxação do caráter proibido da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. Para o composto $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, a soma dos termos dos três β -dicetonatos para o arranjo com os TPPOs opostos é 636 s^{-1} , enquanto que para a configuração com os TPPOs adjacentes esta soma é de 374 s^{-1} . Números equivalentes para $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$ são 635 s^{-1} e 454 s^{-1} . Já para o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$, os valores são 190 s^{-1} e 233 s^{-1} , os quais novamente podem ser atribuídos a natureza volumosa do DBM, que é o mais simétrico dos β -dicetonatos usados e que torna o complexo como um todo, no geral, mais centrossimétrico, levando a redução severa do valor de A_{rad}^{exp} para 335 s^{-1} quando comparado aos outros dois que em média apresentam valor de A_{rad}^{exp} igual a 858 s^{-1} .

4.6. Aplicações da Partição Química

Os complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$ apresentam as suas geometrias correspondentes determinadas cristalograficamente e depositadas no Cambridge Structural Database, CSD [10–12], com código CSD SABHIM e WIFWIR, respectivamente. Em ambos os casos, os ligantes não iônicos aparecem opostos aos demais. Recentemente, uma determinação teórica das propriedades termodinâmicas também indicaram que a configuração do TPPO oposta deve ser aquela preferível [8]. Este estudo estendeu a análise ainda mais para os outros ligantes não iônicos, prevendo que os complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ também devem

apresentar configuração com os ligantes não iônicos opostos como sendo aquela preferível, em que DBSO é o sulfóxido de dibenzil e PTSO é o sulfóxido de p-toluil. A estrutura molecular dos ligantes DBSO, PTSO e TPPO estão apresentadas na **Figura 4.3**. Consequentemente, no presente estudo será assumido que todos os complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$, em que L é um ligante não iônico, adotará uma configuração oposta dos ligantes não iônicos. Todos os dados estruturais foram calculados pelo modelo RM1 [7] ou *Sparkle/PM3* [3], a escolha dos métodos seguiu o critério de aceitação QDC [1]. A **Tabela E.2** apresenta os valores dos parâmetros Q , D e C obtidos para cada um dos complexos estudados com fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$.

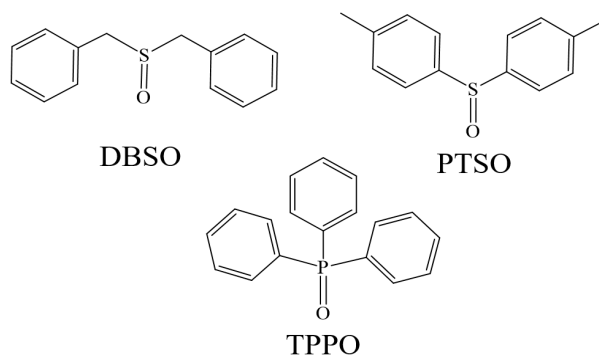


Figura 4.3. Estrutura molecular dos ligantes não iônicos DBSO, PTSO e TPPO.

A **Tabela 4.1** apresenta os resultados da partição química agrupada por ligantes iônicos e não iônicos para os 9 diferentes complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$, juntamente com as taxas de emissão radiativa, tanto experimental (A_{rad}^{exp}) quanto calculada ($A_{rad'}$), sendo esta última particionada por ligantes e somadas para os termos dos ligantes iônicos ($A_{rad'}^{\text{iônica}}$) e não iônicos ($A_{rad'}^{\text{não iônica}}$). Deve ser lembrado que a A_{rad}^{exp} é sempre maior que $A_{rad'}$, pois a A_{rad}^{exp} refere-se a todas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, enquanto que $A_{rad'}$ contém apenas as transições com $J = 2, 4, 6$.

A análise dos valores médios da **Tabela 4.1** revela que a contribuição dos ligantes não iônicos para o acionamento da taxa de luminescência pelo íon európio trivalente excitado é muito menor, em média, 120 s^{-1} , comparada a contribuição correspondente dos ligantes iônicos 544 s^{-1} . Isto poderia levar a uma falsa impressão de que os ligantes não iônicos, nestes casos, não são tão relevantes para o fenômeno da luminescência. Entretanto, a sua contribuição modesta para a $A_{rad'}$ é aparentemente devido ao fato de que eles são opostos aos demais, e consequentemente, em uma configuração simétrica em relação ao íon európio, a relaxação das regras de Laporte não seria fortemente influenciada.

Tabela 4.1. Taxas de decaimento radiativo experimental e teórica, A_{rad}^{exp} e $A_{rad'}$, assim como partições iônicas e não iônicas de $A_{rad'}$, $A_{rad'}^{iônica}$ (soma das contribuições de cada um dos três ligantes β -dicetonatos idênticos) e $A_{rad'}^{não\ iônica}$ (soma das contribuições de cada um dos dois ligantes não iônicos) para os complexos de fórmula geral $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$. $A_{rad'}$ corresponde às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$, sendo conseqüentemente menor que a A_{rad}^{exp} a qual, em adição, também inclui as transições para os estados ${}^7F_{0,1,3,5}$. As geometrias foram otimizadas com o modelo RM1 (exceto onde é dito o contrário).

Complexo	$A_{rad}^{exp} (s^{-1})$	$A_{rad'} (s^{-1})$	$A_{rad'}^{iônica} (s^{-1})$	$A_{rad'}^{não\ iônica} (s^{-1})$
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂	846	806	721	86
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂	796	757	635	122
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂	752	718	709	8
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂	827	792	651	141
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂	919	795	635	160
Eu(BTFA) ₃ (PTSO) ₂	956	919	550	370
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂	522	477	418	59
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂ ^(a)	335	292	190	102
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂	459	413	383	29
Médias	712	663	544	120

^(a) Geometria foi otimizada com *Sparkle*/PM3.

Recentemente, foi introduzido por nosso grupo uma estratégia simples para aumentar as três importantes propriedades luminescentes de complexos de fórmula geral $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$: rendimento quântico de emissão (Φ), eficiência quântica de emissão (η) e A_{rad}^{exp} , a qual foi traduzida matematicamente na seguinte conjectura [8]:

$$P [Eu(\beta\text{-dicetonato})_3 (L,L)] \geq \frac{\{P [Eu(\beta\text{-dicetonato})_3 (L)_2] + P [Eu(\beta\text{-dicetonato})_3 (L)_2]\}}{2} \quad (4.19)$$

em que P representa η , Φ ou A_{rad}^{exp} . L e L' são ligantes não iônicos diferentes.

Esta conjectura considera que os complexos com ligantes não iônicos misturados, aqueles representados pela fórmula geral $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L, L')$, devem exibir propriedades luminescentes maiores quando comparadas a média das mesmas propriedades para complexos com ligantes repetidos, $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$ e $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L')_2$. Esta conjectura já foi provada experimentalmente para todas as combinações dos ligantes não iônicos DBSO, TPPO e PTSO, para todos os complexos ternários de TTA, BTFA e DBM.

A **Tabela 4.2** mostra as quantidades A_{rad}^{exp} , $A_{rad'}$, $A_{rad'}^{iônica}$ e $A_{rad'}^{não\ iônica}$ para os complexos com ligantes não iônicos misturados. O papel dos ligantes não iônicos nos complexos com

ligantes misturados torna-se mais clara. Na verdade, agora o efeito de ambos os ligantes não iônicos diferentes para o acionamento do decaimento de luminescência torna-se mais acentuada, apresentando valor médio igual 302 s^{-1} , sendo, portanto, bem maior do que o valor médio de 120 s^{-1} obtido para os complexos com ligantes não iônicos repetidos presentes na **Tabela 4.1**. Mais uma vez, este comportamento pode ser racionalizado em termos de simetria: os ligantes não iônicos diferentes são opostos aos demais, resultando na situação consideravelmente mais assimétrica, sendo muito mais capazes de acionar o decaimento da luminescência do íon európio excitado. Por outro lado, deve ser observado que o papel dos ligantes iônicos restantes permanecem, em média, inalterados. Enquanto que a média da $A_{rad'}^{iônica}$ para os complexos com ligantes não iônicos misturados é igual a 552 s^{-1} , para os complexos com ligantes não iônicos repetidos o valor é de 544 s^{-1} , reforçando o papel protagonista dos ligantes não iônicos para a intensificação da luminescência.

Tabela 4.2. Taxas de decaimento radiativo experimental e teórica, A_{rad}^{exp} e $A_{rad'}$, assim como partições iônicas e não iônicas de $A_{rad'}$, $A_{rad'}^{iônica}$ (soma das contribuições de cada um dos três ligantes β -dicetonatos idênticos) e $A_{rad'}^{não\ iônica}$ (soma das contribuições de cada um dos dois ligantes não iônicos) para os complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L, L')$. $A_{rad'}$ corresponde às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4,6}$, sendo consequentemente menor que a A_{rad}^{exp} a qual, em adição, também inclui as transições para os estados $^7F_{0,1,3,5}$. As geometrias foram otimizadas com o modelo RM1 (exceto onde é dito o contrário).

Complexo	$A_{rad}^{exp} (\text{s}^{-1})$	$A_{rad'} (\text{s}^{-1})$	$A_{rad'}^{iônica} (\text{s}^{-1})$	$A_{rad'}^{não\ iônica} (\text{s}^{-1})$
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	1100	1061	926	135
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	1072	1023	459	564
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	1038	1004	626	379
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})^{(a)}$	983	949	440	509
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	1050	1036	927	108
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	1011	980	219	761
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	652	609	566	43
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	572	528	410	117
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	540	496	391	105
Média	891	854	552	302

^(a) Geometria foi otimizada com *Sparkle*/PM3.

Até agora, foi mostrada a utilidade da partição química proposta apenas em termos de médias, o que já ajuda no entendimento de alguns aspectos globais do fenômeno da luminescência. A utilidade da partição química será então examinada por complexo. A conjectura expressa matematicamente pela Eq. (4.19) indica que para obter um complexo mais lumines-

cente, do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$, deve-se sintetizar complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L, L')$. Entretanto, a conjectura não fornece uma pista de qual par de combinação de ligantes não iônicos, (L, L') , deve ser escolhido para obter compostos com valores máximos de A_{rad}^{exp} . De fato, essa escolha não é uma tarefa trivial como será exemplificada para o composto $\text{Eu}(\text{DBM})_3(L)_2$. Qual o par de ligantes não iônicos (L, L') levaria ao complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(L, L')$ com o maior valor de A_{rad}^{exp} ? Se ingenuamente for decidido escolher em termos de A_{rad}^{exp} da **Tabela 4.1**, tomando os ligantes não iônicos dos dois complexos com maiores valores de A_{rad}^{exp} , $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$, seria sintetizado o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$. Este consiste no complexo ternário de DBM com ligantes não iônicos misturados com o menor valor de A_{rad}^{exp} . Por outro lado, para o caso do complexo ternário de TTA, tal escolha levaria ao complexo correto, que é o $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$. Claramente, escolher qual a combinação de ligantes não iônicos dos complexos a partir da A_{rad}^{exp} dos complexos com ligantes não iônicos repetidos não é correto, pois aparentemente, fatores externos assumem um papel importante na sinergia entre os ligantes diferentes. Tais fatores, como será mostrado abaixo, parecem ser revelados pela partição química.

Desde que seja necessário escolher um par de ligantes não iônicos que forneça o complexo com maior valor de A_{rad}^{exp} , deve simplesmente focar na quantidade $A_{rad'}^{\text{não iônica}}$ do correspondente complexo com ligantes repetidos apresentados na **Tabela 4.1**. Então, para o caso mencionado anteriormente envolvendo os complexos ternários de DBM, seriam escolhidos os dois ligantes não iônicos L e L' cujos complexos com os ligantes não iônicos repetidos correspondentes apresentam os maiores valores de $A_{rad'}^{\text{não iônica}}$: $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$, respectivamente, 102 s^{-1} e 59 s^{-1} , levando ao complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$. Este corresponde justamente ao complexo que tem o maior valor de A_{rad}^{exp} , que é de 652 s^{-1} . Além do mais, pela mesma razão pode-se chegar ao complexo ternário de DBM com o próximo valor de A_{rad}^{exp} . Restam duas possibilidades: $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$. Os correspondentes pares de maiores $A_{rad'}^{\text{não iônica}}$ são 102 s^{-1} para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ e 29 s^{-1} para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$, levando ao complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$, que na verdade é o próximo melhor complexo com uma A_{rad}^{exp} de 572 s^{-1} . Finalmente, o complexo de fórmula $\text{Eu}(\text{DBM})_3(L, L')$ é então o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$ com uma A_{rad}^{exp} de 540 s^{-1} .

Sem dúvidas, para o caso dos complexos ternários de DBM, o uso da partição química permitiu perfeitamente ordenar, em uma maneira *a priori*, as contribuições de pares de ligantes não iônicos em termos de suas A_{rad}^{exp} . Essa mesma estratégia foi então aplicada para os outros

complexos ternários de TTA e BTFA. A situação geral é ilustrada na **Figura 4.4**, a qual mostra que a escolha dos ligantes não iônicos em termos da quantidade $A_{rad'}^{não\ iônica}$ para os complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L, L')$ também ordena perfeitamente todos os complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L, L')$ em termos de seus valores de A_{rad}^{exp} para os casos restantes envolvendo os complexos ternários de TTA e BTFA.

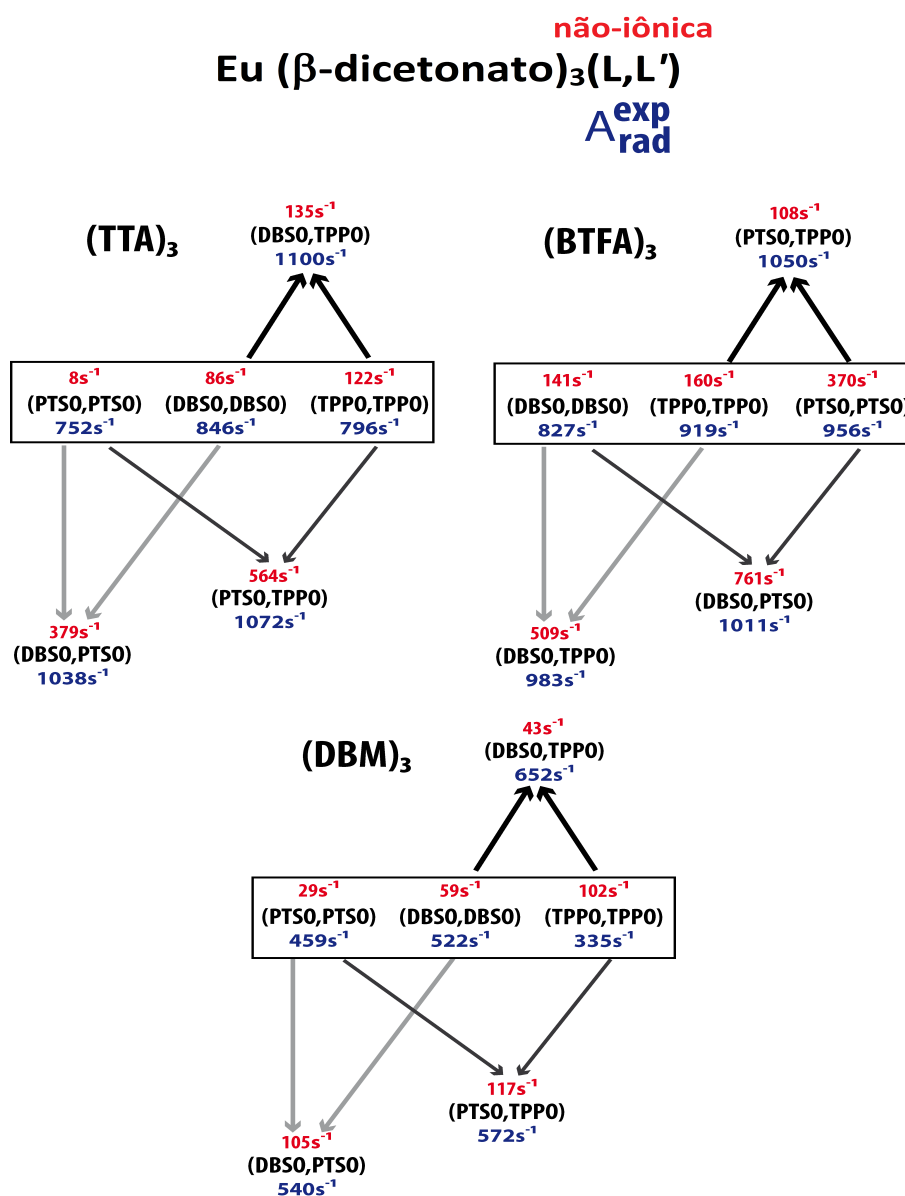


Figura 4.4. Escolha (representado pelas setas) dos pares de ligantes não iônicos (entre parênteses) a partir dos valores (em **vermelho**) da $A_{rad'}^{não\ iônica}$ dos complexos com ligantes não iônicos repetidos (dentro dos retângulos), perfeitamente ordenada para todos os complexos com ligantes não iônicos misturados em termos de seus valores de A_{rad}^{exp} (em **azul**).

No geral, a partição química previu, de maneira *a priori*, um resultado único dentro de um conjunto de 216 possibilidade, que, se fosse por acaso, teria uma probabilidade de apenas 0,46% de ocorrer.

Referências

- [1] DUTRA, J. D. L.; LIMA, N. B. D.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. Europium Luminescence: Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters, *Scientific Reports*, v. 5, p. 13695, 2015.
- [2] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III), *Inorganic Chemistry*, v. 44, n. 9, p. 3299–3310, 2005.
- [3] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM3 for the Modeling of Europium(III), Gadolinium(III), and Terbium(III) Complexes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 9, p. 1638–1645, 2009.
- [4] FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III), *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 6, n. 7, p. 2019–2023, 2010.
- [5] DUTRA, J. D. L.; FILHO, M. A. M.; ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; STEWART, J. J. P. Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 9, n. 8, p. 3333–3341, 2013.
- [6] FILHO, M. A. M.; DUTRA, J. D. L.; ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes, *Rsc Advances*, v. 3, n. 37, p. 16747–16755, 2013.
- [7] FILHO, M. A. M.; DUTRA, J. D. L.; CAVALCANTI, H. L. B.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O. RM1 Model for the Prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 10, n. 8, p. 3031–3037, 2014.
- [8] LIMA, N. B. D.; GONÇALVES, S. M. C.; JÚNIOR, S. A.; SIMAS, A. M. A Comprehensive Strategy to Boost the Quantum Yield of Luminescence of Europium Complexes, *Scientific Reports*, v. 3, p. 2395, 2013.
- [9] LIMA, N. B. D.; SILVA, A. I. S.; GONÇALVES, S. M. C.; SIMAS, A. M. Synthesis of mixed ligand europium complexes: Verification of predicted luminescence intensification, *Journal of Luminescence*, v. in press, 2015.

- [10] ALLEN, F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 58, p. 380–388, 2002.
- [11] ALLEN, F. H.; MOTHERWELL, W. D. S. Applications of the Cambridge Structural Database in organic chemistry and crystal chemistry, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 58, p. 407–422, 2002.
- [12] BRUNO, I. J.; COLE, J. C.; EDGINGTON, P. R.; KESSLER, M.; MACRAE, C. F.; MCCABE, P.; PEARSON, J.; TAYLOR, R. New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 58, p. 389–397, 2002.

5

Cálculo de Estados Excitados Singlete e Triplete de Complexos de Lantanídeos

Os dois principais mecanismos de transferência de energia operativos em sistemas contendo íons lantanídeos são aqueles que envolvem: i) excitação do ligante ($S_0 \rightarrow S_1$), cruzamento intersistema ($S_1 \rightarrow T$) e transferência de energia ligante-metal ($T \rightarrow Ln^*$), o qual pode ser compactamente escrito como $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T \rightarrow Ln^*$; e ii) transferência de energia envolvendo estados excitados de transferência de carga (intraligante ou metal-ligante). Embora a definição da eficiência da transferência de energia somente em termos do cruzamento intersistema e da energia tripleto do cromóforo antena seja um pouco simplificada [1–3], este mecanismo é comumente usado para a interpretação de dados e para o design racional de novos sistemas potenciais emissores [2].

Como mostrado na **section 2.4**, as energias dos estados singlete e tripleto de um complexo em especial é de suma importância para o entendimento dos processos de transferência de energia, pois a posição relativa entre os estados excitados do ligante em relação aos estados excitados do íon lantanídeo determina qual das três etapas que compreende o mecanismo $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T \rightarrow Ln^*$ será dominante. A elucidação desses mecanismos auxilia os químicos de coordenação a buscarem por ligantes que possibilitem a transferência eficientemente de energia para o íon lantanídeo, tornando possível o ajuste fino das propriedades espectroscópicas do complexo.

Neste sentido, diversos estudos aplicaram métodos quânticos [4–11] para calcular o estado excitado de ligantes de sistemas lantanídicos, visando o estudo dos processos de transferência de energia qualitativamente através da regra do “*energy gap*” proposta por Latva [12]. Além disso, cálculos de estados excitados de complexos de lantanídeos têm sido usados tanto

para a interpretação de espectros de absorção [7, 13] quanto para identificar a contribuição de cada um dos ligantes coordenado ao íon metálico para o processo de transferência de energia [9], confirmando assim mecanismos de transferência de energia propostos. De longe, a abordagem mecânico-quântica baseada na Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT, do inglês “*Time-Dependent Density Functional Theory*”) [14] é a mais usada para essas finalidades. Além dos métodos TDDFT, a abordagem semiempírica INDO/S-CIS (do inglês “*Intermediate Neglect of Differential Overlap*”) [15, 16], a qual é baseada no método de interação de configurações simples, também é bastante aplicada para o cálculo de estados excitados da parte ligante de sistemas lantanídicos [17–26].

Quando o objetivo for quantificar as taxas de transferência de energia metal-ligante, pode-se então fazer uso das Eq. (2.81) e (2.89) propostas por Malta e colaboradores [27–29], as quais correspondem, respectivamente, aos mecanismos de interação coulômbica direta e de troca. A diferença de energia entre os estados excitados do ligante e do íon lantanídeo é então usada para calcular o fator de sobreposição espectral (ver Eq. (2.61)) associado à transferência de excitação eletrônica entre os dois estados eletrônicos em questão. Em adição, os coeficientes da combinação linear dos orbitais atômicos que levam à formação dos orbitais moleculares são úteis para estimar a distância entre os centros doador e aceitador de energia.

Mesmo o cálculo dos estados excitados da parte ligante de complexos de lantanídeos assumindo suma importância para o estudo dos processos de transferência de energia, não existe um estudo sistemático avaliando a exatidão de métodos TDDFT e semiempíricos frente a dados experimentais. Por essa razão, este capítulo é dedicado à análise de cálculos baseados no método TDDFT e na aproximação semiempírica INDO/S-CIS. Diferentes combinações de funcional de troca-correlação e função de base nos cálculos TDDFT serão avaliadas, com isso será possível apontar qual a combinação que fornece os melhores resultados. Quanto aos cálculos semiempíricos, serão exploradas diferentes janelas de excitação.

5.1. Cálculo de Estados Excitados Singlete e Tripleto de Complexos de Lantanídeos

Atualmente, diversos métodos de química quântica estão disponíveis para o cálculo de estados excitados. Tais métodos além de, em princípio, não exigir quaisquer restrições, ainda fornecem energias e forças do oscilador de muitos estados excitados em um único cálculo [30]. É habi-

tual classificar esses métodos em dois grupos: os baseados em função de onda e os baseados na densidade eletrônica. Os métodos típicos baseados em função de onda são: CI (interação de configurações), CI multireferencial (MR-CI), métodos de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF), tais como o SCF multiconfiguracional (CASSCF) e a teoria de perturbação multiconfiguracional de segunda ordem (CASPT2).

O que todos esses métodos baseados em função de onda apresentam em comum é a inclusão explícita de estados excitados na função de onda multieletrônica por meio de determinantes de Slater excitados [30]. Tais determinantes são construídos através da permuta entre orbitais ocupados e virtuais no determinante do estado fundamental Hartree-Fock. Os métodos CI calculam os coeficientes da expansão dos determinantes de Slater através do princípio variacional, diagonalizando apenas a matriz Hamiltoniana na base dos determinantes excitados (matriz CI). Por outro lado, nos métodos SCF multiconfiguracionais os coeficientes da expansão são reotimizados. Mesmo com o rápido progresso no poder de processamento dos computadores e dos algoritmos numéricos nas últimas décadas, a aplicação de métodos multiconfiguracionais são ainda limitados a moléculas com poucas dezenas de átomos. Como exemplo, em um estudo *ab initio* dos canais de transferência de energia de um complexo dinuclear contendo os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , Romanova e colaboradores [10] aplicaram o método multireferência XMCQDPT2/CASSCF a fragmentos relativamente pequenos do complexo dimérico. Uma dificuldade adicional desse tipo de cálculo consiste da necessidade de uma escolha adequada dos orbitais que devem compor o espaço ativo [31]. A aplicabilidade então de métodos *ab initio* baseados em função de onda a sistemas que apresentam dezenas de átomos restringe-se basicamente aos métodos CIS (do inglês “*Configuration Interaction Single*”) e Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF, do inglês “*Time-Dependent Hartree-Fock*”). Uma busca no *Web of Science* realizada em março de 2016 não forneceu nenhuma aplicação desses dois métodos a cálculo de estados excitados de complexos de lantanídeos.

Dentre os métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”) disponíveis que possam ser aplicáveis a complexos de lantanídeos destaca-se a abordagem DFT dependente do tempo (TDDFT), pois consiste em um método moderno e que se tornou um dos mais proeminentes para o cálculo de estados excitados de moléculas de médio a grande tamanho [30, 32]. A TDDFT [14] estende as ideias básicas da teoria do funcional da densidade do estado fundamental [33, 34] para o tratamento de excitações eletrônicas e de mais fenômenos dependentes do tempo [35]. A TDDFT lida com a densidade

eletrônica de um corpo dependente do tempo, $n(\mathbf{r}, t)$, a qual é obtida com a ajuda de um sistema fictício de elétrons não interagentes sujeito a um potencial efetivo, dito potencial de Kohn-Sham dependente do tempo, $v(\mathbf{r}, t)$. A generalização do teorema de Hohenberg-Kohn para o tempo e da correspondente construção das equações de Kohn-Sham [34] é feita por meio do teorema de Runge-Gross [36]. Segundo o teorema de Runge-Gross, duas densidades $n(\mathbf{r}, t)$ e $n'(\mathbf{r}, t)$ evoluindo a partir de um estado inicial comum de muitos corpos, ψ_0 , sob a influência de dois potenciais dependentes do tempo $v(\mathbf{r}, t)$ e $v'(\mathbf{r}, t) \neq v(\mathbf{r}, t) + c(t)$ (ambos assumidos expansíveis em séries de Taylor em torno de t_0), começarão a tornar infinitesimalmente diferentes depois de t_0 . Consequentemente, existe uma correspondência um a um entre densidade e potenciais para qualquer estado de muitos corpos inicialmente fixado. Uma demonstração detalhada do teorema de Runge-Gross é encontrada no Capítulo 3 da referência [37].

Dentre os métodos quânticos para o cálculo das posições singleto e tripleto, obtenção do espectro de absorção de complexos de lantanídeos e investigação da natureza dos estados tripleto, como já assinalado, de longe o método TDDFT é o mais usado [38]. Dentre os funcionais de densidade mais aplicado neste tipo de cálculo, destaca-se o funcional híbrido B3LYP [39], sendo que na grande maioria dos casos, funções de base do tipo Pople foram usadas, em especial, as funções de base 6-31G(d), 6-31+G(d) e 6-31G(d,p) [40–49]. No geral, as geometrias dos compostos considerados nesses cálculos foram otimizadas com essas mesmas combinações de funcional e função de base. Outros trabalhos fizeram uso de funções de base do tipo Slater, TZ2P (tripla- ζ no caroço e na região de valência e funções de polarização $2p$ e $2d$) e DZP (dupla- ζ no caroço e na região de valência e funções de polarização p e d) implementadas no programa ADF [50, 51]. Enquanto que em alguns estudos o cálculo dos estados excitados levou em consideração a geometria do complexo de lantanídeo em questão, representando o íon lantanídeo por meio de potenciais efetivos de caroço [40, 47, 52], em outros, o ligante foi considerado isoladamente [44, 45]. Além disso, alguns trabalhos levaram em consideração a inclusão do efeito do solvente através do modelo PCM (do inglês, “*Polarizable Continuum Model*”) [48].

Além da aplicação do método TDDFT para o cálculo da posição tripleto, alguns trabalhos aplicaram o procedimento conhecido como Δ SCF [5, 40, 43, 52]. No procedimento Δ SCF, a energia de excitação tripleto é calculada como a diferença de energia do estado fundamental (geometria S_0 otimizada) e do estado excitado tripleto (geometria T_1 otimizada). Desde que a especificação da multiplicidade tripleto impõe que elétrons estejam desemparelhados, cálculos sem restrição de spin devem ser executados. Esses dois cálculos são normalmente executados

independentemente no nível DFT. A diferença entre a energia do estado excitado relaxado e a energia do estado fundamental é chamada de energia de excitação adiabática. Enquanto que a geometria do composto é otimizada em seu estado tripleto de menor energia no procedimento Δ SCF, quando o método TDDFT é usado as energias de excitações são calculadas com relação a geometria do estado fundamental fornecida. Usando este procedimento, Greco e colaboradores [52] avaliaram a energia de excitação tripleto no nível DFT para os funcionais híbridos PBE1PBE e CAM-B3LYP. A exatidão dos cálculos, para os quatro complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{phen})$ considerados, deu-se mediante comparação com as transições 0-0 fônon experimental (T_{0-0}) determinadas a partir do espectro de emissão dos complexos de Gd^{3+} análogos. O funcional CAM-B3LYP mostrou-se ser mais exato que o PBE1PBE, fornecendo um erro médio para a energia do estado tripleto para esses quatro complexos da ordem de 1200 cm^{-1} . Através de cálculos TDDFT e Δ SCF usando B3LYP/MWB53/6-31G, Guillaumont e colaboradores [5, 40, 43, 52] obtiveram erros abaixo de 2000 cm^{-1} para as energias tripleto frente as energias T_{0-0} experimentais para uma série constituída por seis complexos de Gd^{3+} coordenados a criptatos de tris(bipiridina) modificados.

Uma estratégia que também é encontrada na literatura para o cálculo das energias dos estados excitados do ligante em complexos de lantanídeos, usando o método TDDFT com o funcional B3LYP e funções de base tipo Pople, consiste em considerar apenas um dos ligantes de carga $-1e$ coordenado ao íon Na^+ de modo a equilibrar a carga do composto modelo [42, 53]. Por meio da aplicação dessa estratégia, Amanda Samuel e colaboradores [42] calcularam as energias singleto e tripleto de uma série de ligantes 5LI-IAM-X (2-hidróxi-isoftalamida) para-substituídos coordenados ao íon Tb^{3+} , em que X representa os seguintes substituintes: H, CH_3 , $(\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_3$, SO_3^- , NO_2 , OCH_3 , F, Cl e Br. A estrutura molecular do ligante 5LI-IAM-X está ilustrada na **Figura 5.1(a)**. Com essas modificações sistemáticas os autores buscaram modular a transferência de energia ligante-íon Tb^{3+} nos complexos correspondentes. As energias singleto e tripleto foram obtidas a partir de sistemas modelos (**Figura 5.1(b)**), os quais foram derivados da estrutura cristalográfica do complexo $\text{Eu}(\text{IAM})_2$ (Código CSD EMEVUN, ver **Figura 5.1(c)**) e otimizados com o método DFT usando a combinação B3LYP/6-311++G(d,p). As energias dos estados excitados foram calculadas com o método TDDFT usando essa mesma combinação de funcional e função de base. Dessa forma, os autores consideraram apenas uma das duas unidades bidentadas para facilitar os cálculos. As energias de excitação foram comparadas com os dados experimentais. As energias singleto foram obtidas a partir do comprimento de onda

correspondente a intensidade máxima do espectro de absorção dos complexos de Tb^{3+} enquanto que as energias T_{0-0} foram extraídas por deconvolução espectral do espectro de emissão do complexo de Gd^{3+} (77 K, 1:4 MeOH:EtOH). No geral, as energias singleto e tripleto calculadas foram bastante concordantes com aquelas obtidas experimentalmente. As energias calculadas com o método TDDFT para os sistemas modelos corresponderam a aproximadamente 5% dos valores experimentais. Embora a aplicação dessa estratégia tenha fornecido erros de magnitude bastante pequena para esses sistemas, as posições dos estados tripleto do ligante calculadas por Gutierrez e colaboradores [54], para ligantes do tipo criptatos, usando essa mesma estratégia, foram de aproximadamente 2500 cm^{-1} mais baixa do que os valores experimentais.

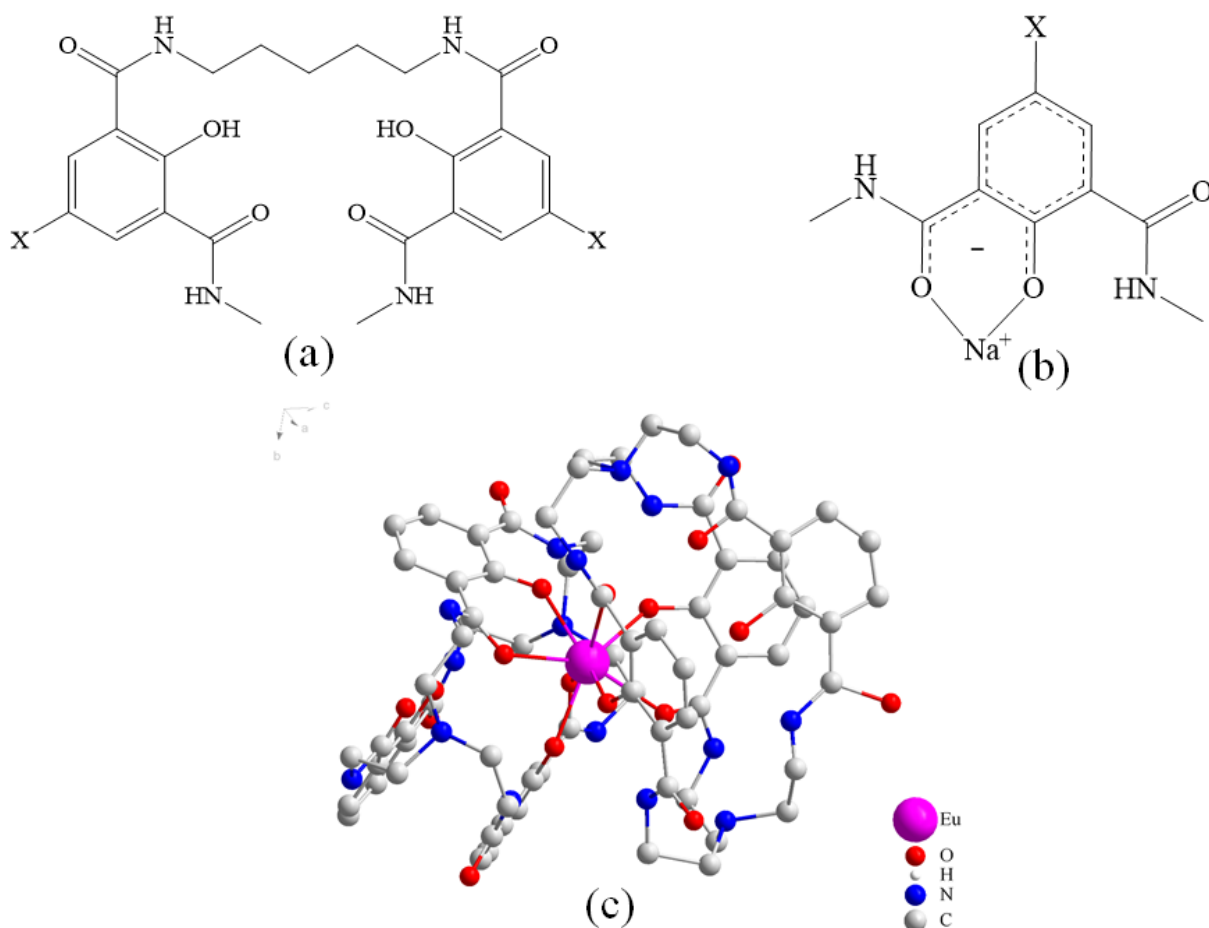


Figura 5.1. (a) Estrutura molecular do ligante 5LI-IAM-X, (b) sistema modelo usado para calcular os estados singleto e tripleto, (c) estrutura cristalográfica do complexo $\text{Eu}(\text{IAM})_2$ (Código CSD EMEVUN) a partir da qual o sistema modelo foi construído, os átomos de hidrogênio foram ocultados.

Como exemplo de aplicação da abordagem TDDFT a estudos sistemáticos de complexos de lantanídeos, dois trabalhos em especial podem ser citados, nos quais pseudopotenciais quase-relativísticos com os elétrons $4f$ no caroço foram usados para representar o íon lantanídeo. No

primeiro, de Silva e colaboradores [6] correlacionaram as energias calculadas dos estados excitados com o rendimento quântico experimental de complexos de Tb^{3+} coordenados ao ligante betadicetonato acetilacetato (ACAC) de fórmula geral $Tb(ACAC)_3(bipy-R)$, em que R representa H, CH_3 , OCH_3 e CF_3 substituídos nas posições 4 e 7 da 2,2'-bipiridina, além do complexo $Tb(ACAC)_3(H_2O)_2$. Os cálculos TDDFT (B3LYP/MWB54/6-31G(d)) mostraram que a natureza doadora de elétrons do ligante neutro provocou mudança nos níveis de energia tripleto do complexo resultando em mudanças no rendimento quântico. Buscando fornecer interpretações teóricas quantitativas das propriedades espectroscópicas de complexos de Eu^{3+} por meio de cálculos DFT e TDDFT, Mariela e colaboradores [7] estudaram o efeito de substituições sobre as propriedades fotofísicas, eletrônicas e estruturais de uma série de complexos de Eu^{3+} de fórmula geral $Eu(TTA)_3(phen-X)$, em que X representa H, CH_3 , OCH_3 , Cl, Br, CO_2Et , C_6H_5 , C_4HOCH_3 e $C_4H_3OCH_3$ substituídos nas posições 4 e 7 da fenantrolina, TTA representa o ligante betadicetonato 2-tenoiltrifluoroacetona. Os cálculos TDDFT (B3LYP/MWB52/6-31G e 6-31G(d)) do espectro de absorção mostraram que as substituições na fenantrolina provocam tanto efeito nas características das transições quanto na posição do pico de absorção. Além disso, o efeito dos substituintes, através das conjugações π do ligante fenantrolina, pode efetivamente ajustar o estado excitado tripleto dos complexos, promovendo uma otimização dos processos de transferência de energia.

Mesmo dada a importância da abordagem TDDFT para o estudo de complexos de lantanídeo, cabe ressaltar que não existe, até o presente momento, um estudo sistemático que forneça uma análise da aplicação desses métodos usando diferentes funções de base e funcionais de troca-correlação. Embora Gutierrez e colaboradores [13] tenham assinalado que os principais problemas dos métodos TDDFT são relacionados ao tratamento de estados de transferência de carga, estados de Rydberg e para alguns estados de moléculas grandes com ligações π devido ao limite incorreto de dissociação do funcional de troca-correlação, a atenção aqui será voltada apenas para a posição dos estados excitados singleto e tripleto, não havendo uma análise pormenorizada da natureza das transições associadas a esses estados.

Quanto ao cálculo das posições dos níveis singleto e tripleto bem como de espectros de absorção de complexos de lantanídeos, os métodos semiempíricos baseados em função de onda merecem atenção especial. O método INDO/S-CIS [15, 16], implementado no programa ZINDO [55], é de longe o método semiempírico mais usado. A implementação do método INDO/S-CIS no ZINDO faz uso de dois Hamiltonianos diferentes, um destinado ao cálculo

dos estados singleto e outro aos estados tripleto. Embora essas duas abordagens tenham sido parametrizadas na década de 70 por Ridley e Zerner para reproduzir as posições singleto e tripleto obtidas experimentalmente de um conjunto bastante reduzido de moléculas [16], mesmo assim, esta aproximação semiempírica é vastamente usada para o cálculo de posições singleto e tripleto de sistemas lantanídicos [17–26, 56, 57].

Embora Zerner e colaboradores tenham proposto uma parametrização do modelo INDO para tratar a estrutura eletrônica de íons lantanídeos [58], a qual fornece boas geometrias para complexos de lantanídeos, esta abordagem não é usualmente aplicada ao cálculo das posições singleto e tripleto de complexos de lantanídeos, uma vez que foi parametrizada para tratar apenas geometrias no estado fundamental. Até mesmo a parametrização espectroscópica especial do método INDO para lantanídeos [59] não é usada para essa finalidade. A metodologia comumente aplicada é baseada na proposta de Andrade e colaboradores em aplicar o método INDO/S-CIS com o íon lantanídeo substituído por uma carga pontual $+3e$ [17, 60]. A maioria dos trabalhos que aplicou essa metodologia [17–26] buscou as posições dos estados excitados para então aplicar a modelagem teórica dos processos de transferência de energia proposta por Malta [27, 28]. Para melhorar tal modelo de cargas pontuais, Batista e Longo propuseram um modelo que descreve a carga pontual que representa o íon lantanídeo em termos da distância média entre o íon lantanídeo e os átomos ligantes [61]. Essa dependência é traduzida pela seguinte expressão, $q(r) = 3 + 14e^{-Ar^2}$, a qual foi obtida baseando-se em argumentos eletrostáticos e em cálculos *ab initio*. Essa equação expressa o fato de que a carga efetiva do íon lantanídeo não é necessariamente igual a $+3e$. Mesmo sendo um modelo de carga pontual de fato melhorado, a praticidade em simplesmente especificar a carga pontual como sendo igual a $+3e$ torna a aplicação dessa abordagem pouca usada.

Vila Nova e colaboradores aplicaram a aproximação INDO/S-CIS implementada no programa ZINDO para calcular as energias singleto e tripleto de um complexo de Eu^{3+} [21]. Os autores reportaram que o uso de apenas 28 orbitais moleculares ocupados e 16 desocupados forneceu energias de transição e forças do oscilador convergidas para o sistema estudado. A substituição do íon lantanídeo por uma carga pontual $+3,5e$ levou tanto a um espectro de absorção mais parecido com o experimental como também forneceu um erro abaixo de 100 cm^{-1} para a energia tripleto. Um levantamento na literatura revela que na maioria dos trabalhos onde se aplicou o método INDO/S-CIS para o cálculo dos estados excitados em complexos de lantanídeos foram obtidos erros abaixo de 500 cm^{-1} em comparação as medidas experimen-

tais [21, 62–65]. É bastante surpreendente a excelente concordância apresentada em alguns trabalhos entre os valores teóricos obtidos com o INDO/S-CIS com aqueles medidos experimentalmente. A explicação para tal boa concordância é devido à necessidade em especificar uma janela de excitação. O que é feito na prática é escolher uma quantidade de orbitais a serem incluídos no procedimento de interação de configurações simples que leve a uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais. O que se busca com esse procedimento, na maioria dos casos, são as funções de onda dos estados excitados singleto e tripleto, as quais juntamente com as posições atômicas, fornecem a distância entre os centros doador e aceitador de energia nos processos de transferência de energia (ver Eq. (2.91)), o que por sua vez, viabiliza o cálculo das taxas de transferência de energia.

Uma vez que o modelo INDO/S-CIS não foi parametrizado para a otimização de geometria do estado fundamental de complexos de lantanídeos, é comum utilizar geometrias cristalográficas ou otimizadas com um dos modelos *Sparkle* [66–83] em cálculos de estados excitados com o método INDO/S-CIS [17–26, 56, 57]. Em um estudo que fez uso de geometrias otimizadas com o modelo *Sparkle*/AM1 [84] para o cálculo dos estados excitados do ligante com o modelo INDO/S-CIS, Santos e colaboradores [85] analisaram as propriedades luminescentes de complexos de Eu^{3+} coordenados a criptatos de tris(bipiridina), os quais foram previamente estudados por Guillaumont e colaboradores [5]. A comparação entre as energias tripleto calculadas com TDDFT (B3LYP/MWB53/6-31G) e com o INDO/S-CIS frente as medidas experimentais de energia T_{0-0} , realizadas por Guillaumont e colaboradores [5], assinalou um erro médio absoluto de 1650 cm^{-1} para as duas metodologias. Enquanto que a abordagem TDDFT forneceu valores T_1 acima dos valores experimentais, os valores calculados com a aproximação INDO/S-CIS foram abaixo.

Antes de apresentar os resultados das energias tripleto calculadas com o método TDDFT considerando diferentes funções de base e funcionais de longo de alcance, além dos cálculos com a aproximação semiempírica INDO/S-CIS frente a dados experimentais coletados na literatura, alguns problemas relacionados a obtenção experimental desses estados serão discutidos.

5.2. Problemas Relacionados à Obtenção Experimental dos Estados Excitados Singlete e Tripleto

Um espectro de emissão representa a intensidade de luz emitida em função do comprimento de onda correspondente, sendo que tal espectro é obtido fixando-se o comprimento de onda de excitação. Vale mencionar que o processo de emissão ocorre a partir do nível vibracional de menor energia do primeiro estado excitado para o estado fundamental. Em relação à determinação do estado excitado tripleto de menor energia associado a ligantes coordenados aos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , por exemplo, devido às similaridades estruturais com complexos desses íons, compostos de Gd^{3+} são úteis para este propósito. A grande diferença de energia, por volta de 32.000 cm^{-1} entre o estado fundamental $^8S_{7/2}$ e o primeiro estado excitado $^6P_{7/2}$ do íon Gd^{3+} , inviabiliza que transferência de energia ocorra entre o primeiro estado excitado do íon e o estado tripleto de menor energia do ligante. Assim, toda a emissão detectada no espectro de fosforescência pode seguramente ser atribuída ao ligante. Além do mais, o efeito paramagnético e do átomo pesado do Gd^{3+} aumentam a probabilidade dos ligantes fluorescerem [86]. Como consequência, o rendimento quântico de fluorescência e o tempo de vida da fosforescência exibidos pelos ligantes quando complexados ao íon Gd^{3+} tendem a ser menores em comparação aos ligantes livres, o que indica que a presença do íon pesado facilita os processos de cruzamento intersistema.

O uso da técnica de espectroscopia resolvida no tempo é de suma importância para a obtenção de estados tripleto de maneira adequada, pois permite que seja detectada apenas a emissão oriunda dos estados tripleto. A **Figura 5.2** ilustra dois espectros de fosforescência, um resolvido no tempo e outro em estado estacionário ambos obtidos para o complexo $\text{Gd}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2$ por Marques e colaboradores [87]. Na medida em estado estacionário não se faz uso de tempo de medida (*delay*), isto é, assim que a excitação do sistema é feita, a emissão é logo medida, possibilitando que emissões de estados com curtos tempo de vida sejam detectadas. Dessa forma, quando a medida é feita sem *delay*, são detectadas emissões dos estados excitados singlete e tripleto, em que geralmente a emissão do singlete aparece como um ombro no início da banda de fosforescência, tal como ilustrado na **Figura 5.2(a)**. Como pode ser observado na **Figura 5.2(b)**, a medida feita com um *delay* estabelecido garante que toda emissão detectada seja oriunda de estados com alto tempo de vida, que neste caso tratam-se dos estados tripleto. Para o espectro da **Figura 5.2(b)** pode-se então determinar univocamente a emissão devido à transição 0-0 fônon para o complexo de Gd^{3+} , evitando confusão entre a

banda de fluorescência do ligante ($S_1 \rightarrow S_0$) com a de fosforescência ($T \rightarrow S_0$).

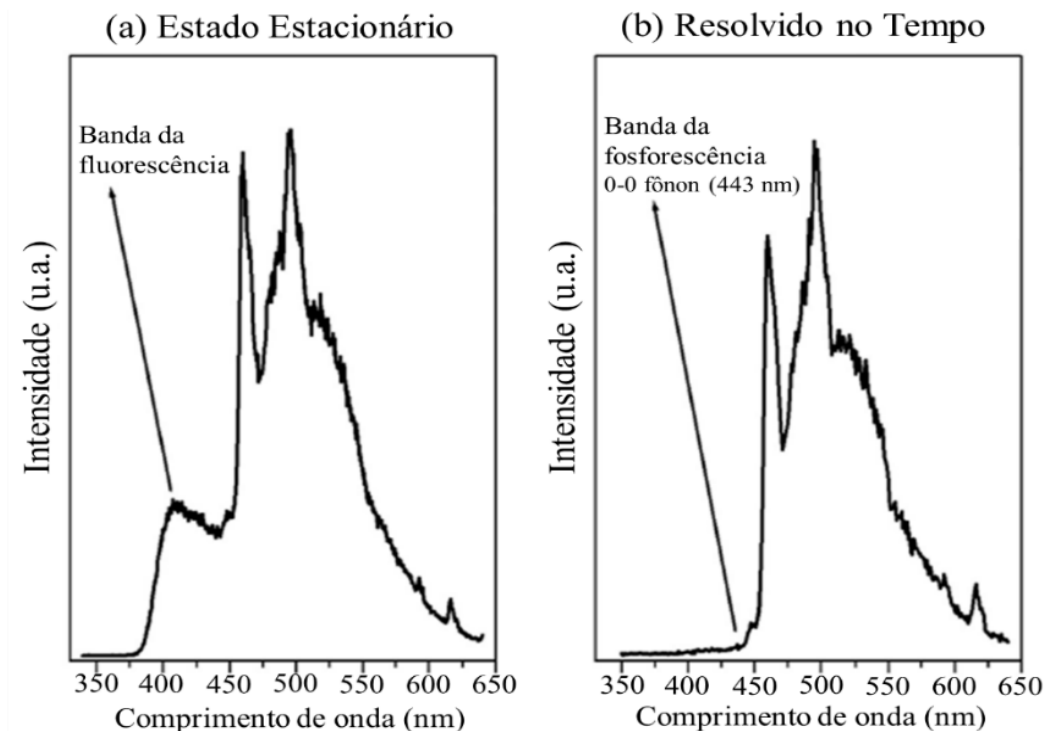


Figura 5.2. Espectro de fosforescência do complexo $Gd_2(cin)_6(bpy)_2$ obtido a 77K, usando as técnicas espectroscópicas no estado estacionário (a) e resolvida no tempo (0,5 ms) (b). Ambos os espectros foram obtidos usando comprimento de onda de excitação igual a 322 nm. Ilustração adaptada da referência [87].

Assim que obtido o espectro de emissão do complexo de Gd^{3+} procede-se então com a determinação do valor do estado tripleto. Monteiro e colaboradores apresentaram duas abordagens para a extração da energia associada à transição 0-0 fônon (T_{0-0}) do espectro de fosforescência de complexos de Gd^{3+} [26]: i) através do ajuste de uma reta tangente ao limite da banda de maior energia, e ii) a partir do máximo da banda dos níveis de energia acoplado vibracionalmente mais alto (0-0 fônon) obtido da deconvolução do espectro de emissão. A **Figura 5.3** ilustra a aplicação dessas duas abordagens. Para quatro complexos estudados, as duas metodologias forneceram diferença de energia tripleto que variou de 635 até 1600 cm^{-1} . O espectro de emissão do complexo de Gd^{3+} que forneceu uma diferença de aproximadamente 1600 cm^{-1} entre os valores de energia tripleto obtidos a partir dessas duas metodologias encontra-se apresentado na **Figura 5.3**. Embora a deconvolução espectral tenha sido aplicada também em outros trabalhos para determinar a energia T_{0-0} [53, 88], por dispensar a sua aplicação, o primeiro método é muito mais usado.

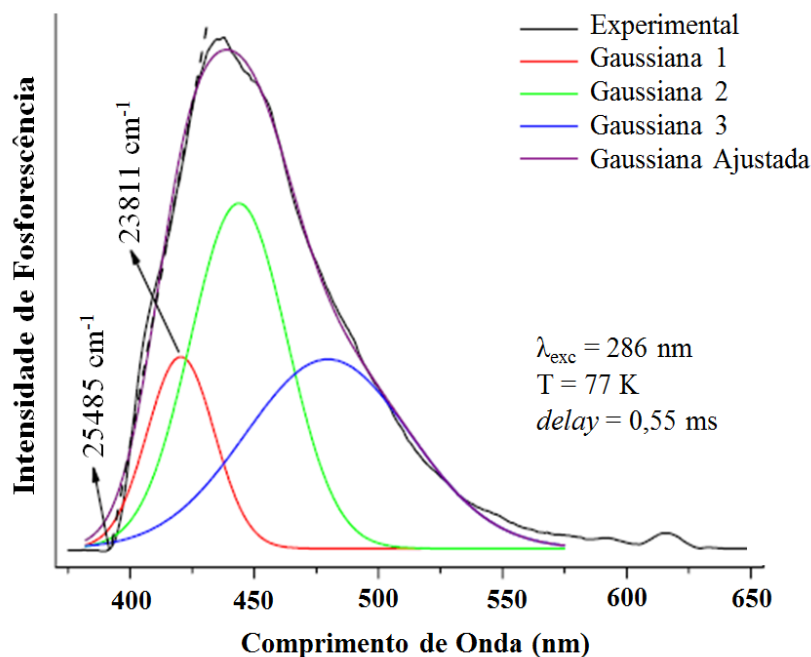


Figura 5.3. Espectro de emissão deconvoluído do complexo $\text{Gd}(\text{4-bba})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, em que 4-bba representa o 4-bromobenzoato, obtido por Monteiro e colaboradores a 77K [26].

Embora o simples fato de adotar uma dessas duas metodologias apresentadas acima para a extração de valores de energia referentes à estrutura vibracional 0-0 já possa levar a diferenças bastante significativas, alguns trabalhos reportam valores de estado tripleto obtidos a partir do baricentro de energia da banda de emissão. A **Figura 5.5** mostra curvas de energia potencial, as quais ilustram o processo de excitação do sistema a um nível singleto excitado com posterior emissão a partir do estado tripleto de menor energia. Nota-se que a largura da banda referente à emissão deve-se em parte a estrutura vibracional do estado fundamental singleto. Determinar a energia tripleto a partir do baricentro de energia do espectro de emissão, que consiste no centro de massa da transição, equivale a considerar uma média em torno das possíveis transições devido a essa estrutura vibracional do estado S_0 .

Quanto à obtenção do estado singleto também não existe um consenso a respeito do procedimento usado para a sua quantificação. Alguns autores extraem esses valores a partir do ombro que aparece no espectro de emissão em estado estacionário do complexo de Gd^{3+} correspondente [87, 89]. Por outro lado, alguns autores extraem o valor de energia singleto do espectro de absorção do complexo de Gd^{3+} através do máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) [90]. Já outros autores optam em extrair a energia singleto não das medidas de absorção feitas com o complexo de Gd^{3+} e sim das medidas feitas para o complexo de lantanídeo em estudo. A vantagem em determinar o estado singleto a partir do espectro de emissão em estado estacionário é que pode

ser assegurado que a emissão parte do estado singleto de menor energia. Através do espectro de absorção considera-se, na realidade, o estado singleto que apresenta maior absortividade molar.

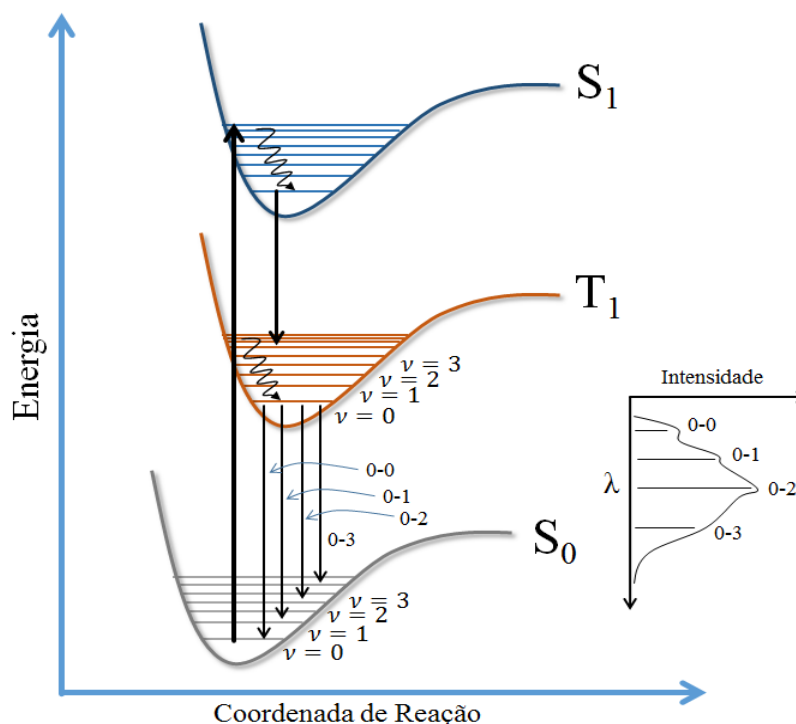


Figura 5.4. Curvas de energia potencial mostrando o processo de excitação do sistema a um nível singleto excitado com posterior emissão a partir do estado triplete.

Como parece que não há consenso na literatura quanto a abordagem que deve ser aplicada para a extração dos valores de estado singleto e triplete, o uso de tais dados para avaliar a exatidão de métodos computacionais pode conduzir a falsas conclusões. A situação torna-se mais complicada quando se busca a construção de um banco de dados de estados excitados para ser usado como conjunto referência na parametrização de um novo método semiempírico.

5.3. Atribuição Teórica dos Estados Excitados Triplete

Problema de natureza parecida com a enfrentada para obtenção dos valores tripletos experimentais é encontrado quando se calcula essas quantidades usando métodos computacionais. Quando um cálculo dessa natureza é realizado escolhe-se a quantidade de níveis excitados a serem calculados. A comparação entre o resultado teórico e o experimental é normalmente feita entre o estado triplete teórico de menor energia (T_1) com aquele obtido da transição experimental 0-0 fônon. Como pode ser observado na **Figura 5.4**, a transição devido à estrutura vibracional 0-0 fônon é aquela de maior energia. Logo, ao ser feito esse tipo de comparação, o que está sendo

comparado é o estado tripleto teórico de menor energia com o limite superior do estado tripleto experimental de menor energia. A **Figura 5.5** ilustra tal fato, mostrando uma situação em que há boa concordância entre os valores T_1 teórico e experimental, segundo a maneira mais usual de se realizar tais comparações. Pode-se observar que se o estado T_1 teórico for levemente abaixo do estado experimental T_1 associado à transição 0-0 fônons, isso significa que os estados teóricos podem apresentar boa concordância com os valores experimentais, em decorrência da largura de banda que o estado T_1 experimental apresenta devido às progressões vibracionais. Se por outro lado, o estado T_1 teórico for levemente superior ao estado associado à transição 0-0 fônons, o mesmo não pode ser dito.

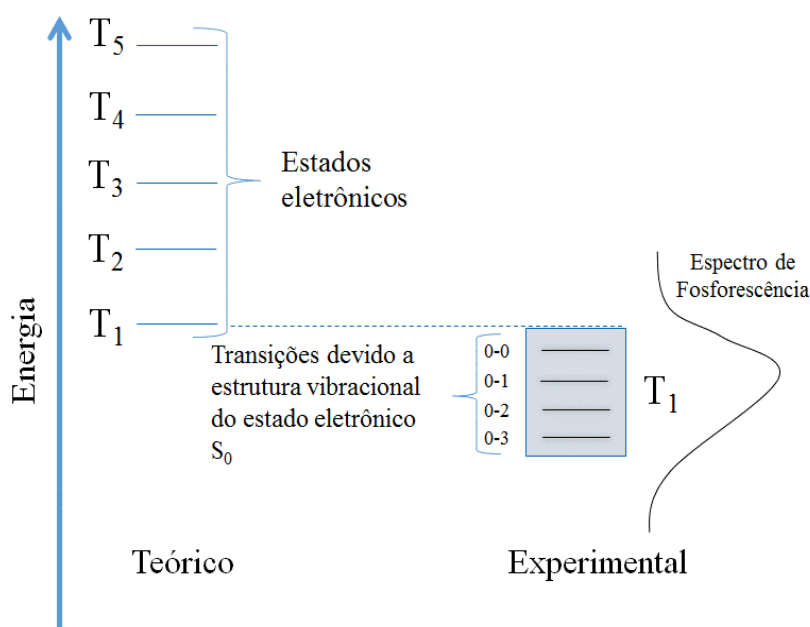


Figura 5.5. Comparação entre o valor de energia tripleto teoricamente e o obtido do espectro de fosforescência do complexo de Gd^{3+} . T_1 representa o estado tripleto de menor energia.

Dessa forma, nos tópicos a seguir, as comparações serão realizadas através do estado tripleto teórico T_1 em relação à posição tripleto experimental associada à energia da transição 0-0 fônons.

5.4. Avaliação de Métodos TDDFT e Semiempíricos

Os cálculos dos estados excitados da parte ligante do sistema são realizados a partir da geometria do complexo no estado fundamental. Como já mencionado no **Capítulo 1** a otimização da geometria de um dado complexo de lantanídeo pode ser realizada via (i) métodos *ab initio* ou DFT, através dos potenciais efetivos de caroço de Stuttgart-Dresden para tratar a estrutura eletrônica

do íon lantanídeo [91, 92] ou (ii) usando modelos semiempíricos, os quais são baseados na aproximação *Sparkle* [80–84] ou no RM1 [93]. Contudo, de modo a tornar os resultados independentes do método que por ventura poderia ter sido escolhido para realizar a otimização de geometria do sistema, todos os cálculos dos estados excitados foram feitos a partir da geometria cristalográfica. Este fato limitou consideravelmente o número de estruturas que compuseram nosso conjunto teste, uma vez que para um dado complexo ser selecionado foi necessário que a estrutura cristalográfica do complexo de Gd^{3+} e a energia tripleto estivessem disponíveis.

Os complexos de lantanídeo luminescentes mais estudados do ponto de visto teórico quanto experimental são aqueles coordenados ao íon Eu^{3+} . Quanto aos processos de transferência de energia metal-ligante envolvidos nesses complexos, a maior importância é atribuída à posição do estado excitado tripleto de menor energia do ligante. Baseando-se nesse fato, inicialmente foi feita uma busca no banco de dados de estruturas cristalográficas CSD por sistemas de Eu^{3+} que apresentaram valores de estados excitados tripleto obtidos a partir do complexo de Gd^{3+} análogo. Foram obtidos então 64 complexos de Eu^{3+} que satisfizeram tal critério. Dos 64 complexos, 10 deles apresentaram a estrutura cristalográfica também resolvida para o complexo de Gd^{3+} análogo. As estruturas cristalográficas desses 10 complexos de Gd^{3+} encontram-se apresentadas na **Figura 5.6**. A estrutura molecular bidimensional de cada um dos ligantes coordenados aos complexos de Gd^{3+} está apresentada na **Figura 5.7**. Logo, optou-se em usar a estrutura cristalográfica dos 10 complexos de Gd^{3+} para avaliar as combinações entre funções de base e funcionais de troca-correlação nos cálculos TDDFT e semiempíricos. As demais estruturas cristalográficas dos complexos de Eu^{3+} serão usadas para mostrar alguns cálculos adicionais assim como para o desenvolvimento de um novo modelo semiempírico que será abordada no **Capítulo 6**.

Para avaliar a exatidão dos cálculos através da comparação com os dados experimentais, os valores teóricos dos estados tripleto de mais baixa energia foram comparados aos obtidos de espectros de emissão de complexos de Gd^{3+} disponíveis na literatura. Para tentar padronizar os dados experimentais que foram tomados como referência foram considerados os valores de estado tripleto obtidos a partir do limite da banda de maior energia, uma vez que essa maneira de obtenção é ainda a mais recorrente. Os valores de energia do estado tripleto de menor energia obtidos a 77K para os complexos de Gd^{3+} bem como os valores de energia do estado singleto para alguns desses complexos estão apresentados na **Tabela 5.1**.

Em relação aos dados apresentados na **Tabela 5.1**, dois casos merecem atenção especial.

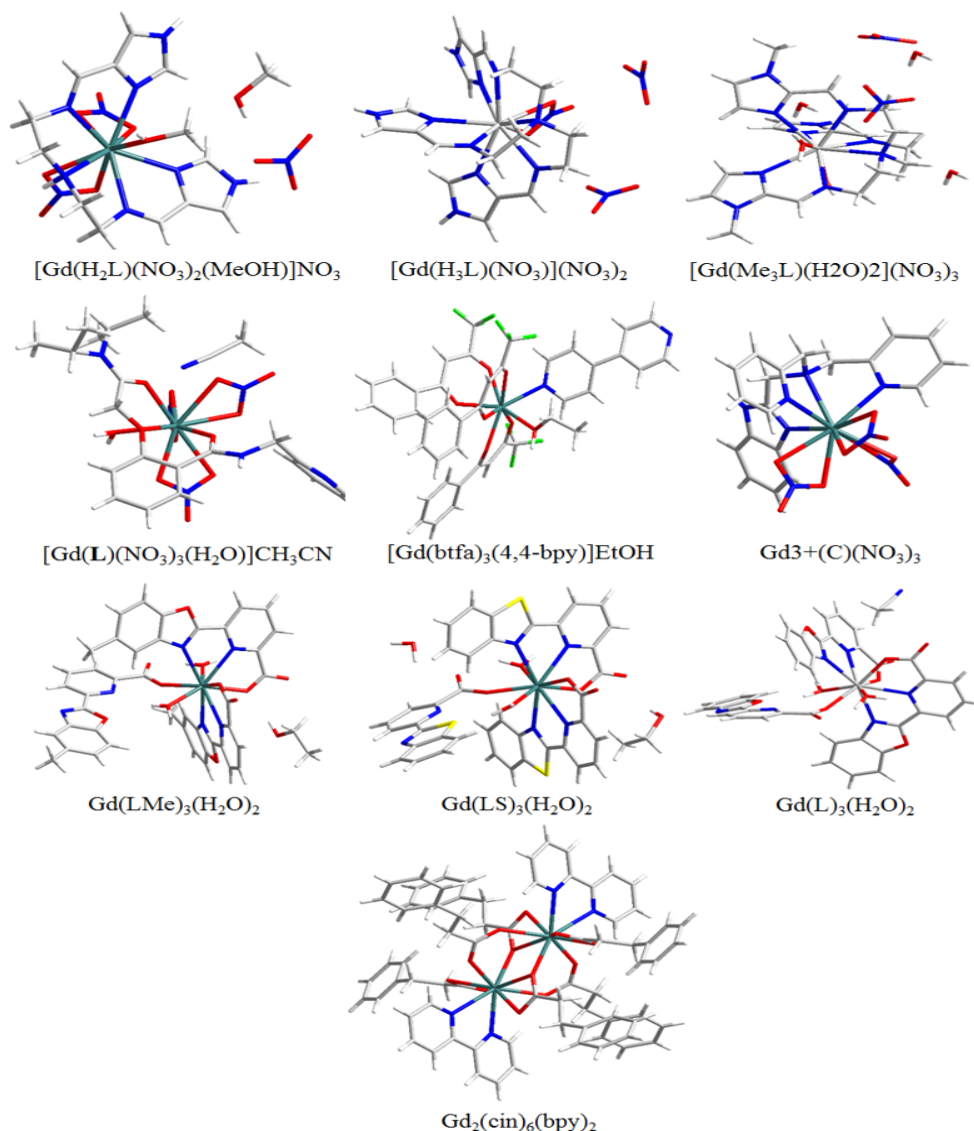


Figura 5.6. Estrutura cristalográfica dos complexos de Gd³⁺ usados na avaliação dos funcionais de troca-correlação de longo alcance e das funções de base considerados nos cálculos TDDFT.

Para os complexos [Gd(L)(NO₃)₃(H₂O)]CH₃CN e [Gd(btfa)₃(4,4-bpy)]EtOH os valores dos estados tripleto foram tomados pelos autores a partir do baricentro de energia do espectro de emissão. Assim, para garantir a padronização dos dados fizemos a estimativa do valor 0-0 fônion. Para exemplificar como se deu a estimativa do valor tripleto feita aqui para padronizar o conjunto referência usado, na **Figura 5.8** está destacado o valor reportado no artigo a partir do baricentro de energia (em vermelho) e o valor estimado por nós (em azul) para o espectro de emissão do complexo [Gd(L)(NO₃)₃(H₂O)]CH₃CN a 77 K [94]. A diferença de energia entre os valores reportados para os dois complexos e os valores que serão considerados no conjunto referência é em torno de 2500 cm⁻¹.

Apesar do sucesso e versatilidade dos métodos TDDFT, é sabido que a qualidade de um

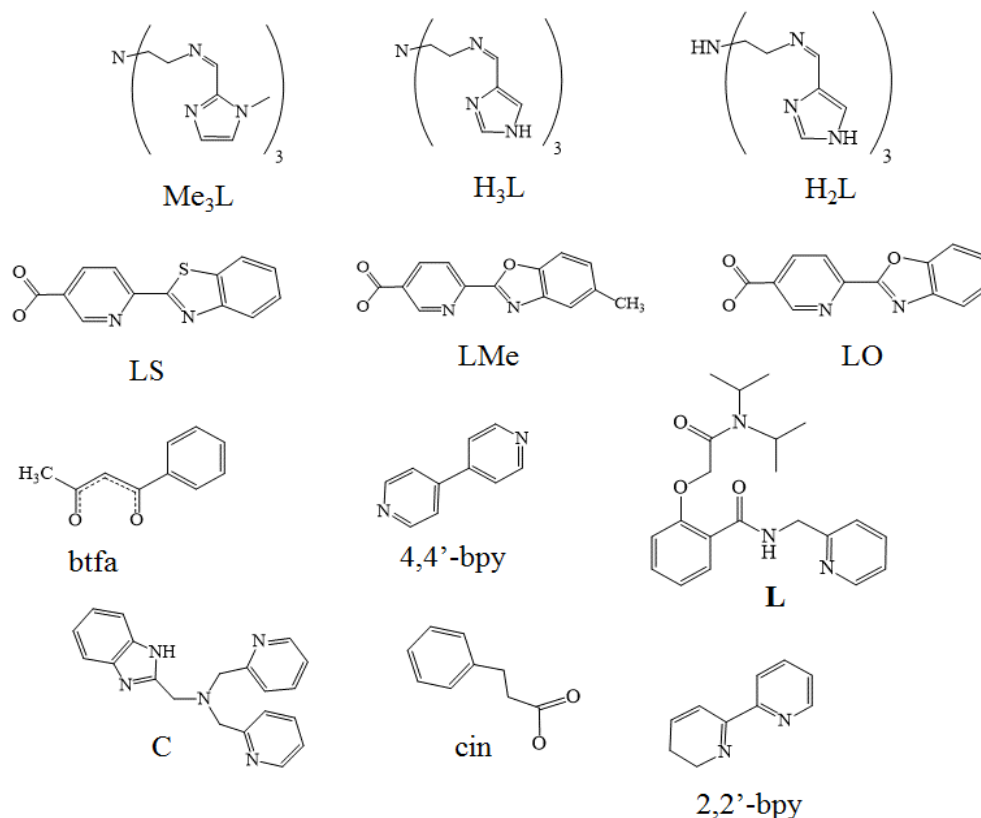


Figura 5.7. Estrutura molecular bidimensional dos ligantes coordenados aos complexos de Gd³⁺ usados na avaliação dos funcionais de troca-correlação de longo alcance e das funções de base considerados nos cálculos TDDFT.

Tabela 5.1. Energia tripleto 0-0-fônon (T_{0-0}) dos complexos de Gd³⁺ que apresentam as estruturas cristalográficas resolvidas para o correspondente complexo de Eu³⁺. Para alguns desses complexos a energia do estado singleto excitado mais baixo (S_1) também foi determinada.

Complexo	Código CSD	T_{0-0} (cm ⁻¹)	S_1 (cm ⁻¹)	Referência
[Gd(L)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]CH ₃ CN	DEFYOE	≈27400 [24814] ^(a)	-	[94]
[Gd(Me ₃ L)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₃	AMOHAM	21000	-	[95]
[Gd(H ₃ L)(NO ₃)](NO ₃) ₂	AMOJAO	22700	-	[95]
[Gd(H ₂ L)(NO ₃) ₂ (MeOH)](NO ₃) ₃	AMOKAP	23000	-	[95]
[Gd(btfa) ₃ (4,4'-bpy)]EtOH	GIPCEO	≈22700 [20276] ^(a)	30675	[96]
Gd ₂ (cin) ₆ (bpy) ₂	LOLXER	22573	24330	[87]
Gd(LS) ₃ (H ₂ O) ₂	HUBQIF	20400	27400	[89]
Gd(L) ₃ (H ₂ O) ₂	HUBPAW	21300	28700	[89]
Gd(LMe) ₃ (H ₂ O) ₂	HUBPUQ	21000	28300	[89]
Gd ³⁺ C(NO ₃) ₃	LUQDUW	23800	-	[97]

^(a)Entre colchetes estão apresentados os valores reportados nos artigos.

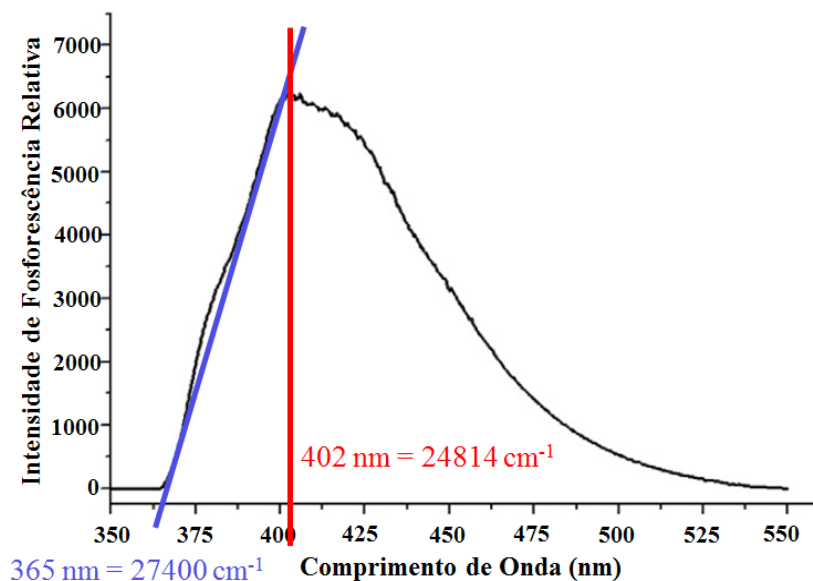


Figura 5.8. Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{L})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{CH}_3\text{CN}$ a 77 K obtido da referência [94]. Em vermelho está destacado o valor reportado no artigo e em azul a estimativa feita aqui para fins de padronização.

cálculo TDDFT é fortemente dependente do funcional de troca-correlação escolhido [32, 98]. Na realidade, a escolha adequada do funcional de troca-correlação é sempre crucial para chegar a conclusões químicas corretas. Mais recentemente, houve um grande crescimento quanto ao uso dos funcionais de longo alcance, nos quais a quantidade de troca exata depende da distância r_{12} [99]. Esta característica permite um comportamento assintótico correto quando os dois elétrons estão distantes. Tal crescimento é justificado pelo fato de ter sido mostrado que os funcionais de longo alcance mantêm o compromisso entre boa qualidade para as energias de excitação de transferência de carga de longo alcance, bem como para as excitações locais. Por essa razão, buscou-se avaliar a relação entre diferentes funcionais de longo alcance, a saber CAM-B3LYP [100], LC- ω PBE [101] e ω B97X-D [102], com as energias dos estados excitados triplete de complexos de lantanídeos.

Para a maioria dos estados excitados, funcionais híbridos que incorporam uma fração de troca exata tende a fornecer estimativas mais precisas do que funcionais puros [32]. Na correção de longo alcance o operador de dois elétrons, $1/r_{12}$, é particionado pela função erro padrão como

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \text{erf}(\omega r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (5.1)$$

onde ω é o parâmetro de separação do intervalo, enquanto que α e $\alpha + \beta$ definem a porcentagem de troca exata em $r_{12} = 0$ e $r_{12} = \infty$, respectivamente. As interações de troca são então

particionadas em duas partes, uma de curto e outra de longo alcance, as quais são respectivamente calculadas por um funcional de troca geral e pela integral de troca Hartree-Fock (HF). Os modelos do tipo LC usam $\alpha = 0$ e $\beta = 1,0$. No caso especial do funcional de troca-correlação LC- ω PBE [101], o valor do parâmetro ω é igual a $0,40 \text{ au}^{-1}$. Já no funcional CAM-B3LYP os seguintes valores são assumidos: $\alpha = 0,19$, $\beta = 0,46$ e $\omega = 0,33 \text{ au}^{-1}$. A principal característica deste funcional é a inclusão da integral de troca HF de curto alcance a uma taxa constante ao invés da integral de troca de longo alcance incompleta. Diferentemente desses dois funcionais, o funcional ω B97X-D ($\omega = 0,20 \text{ au}^{-1}$) inclui correções de dispersão átomo-átomo empírica, as quais foram propostas e denominadas por Stefan Grimme de correções DFT-D [103].

Em química quântica, o tamanho de uma molécula é definido, não necessariamente pelo número de átomos que a compõe, mas sim pelo número de funções de base que é especificado. Por exemplo, a especificação de um conjunto que apresente mais de 2500 funções de base já é suficiente grande para demandar vários dias de cálculo, ou seja, um elevado custo computacional. Por essa razão, no caso de moléculas com algumas dezenas de átomos, o uso de determinados conjuntos de funções de base é bastante limitado. Assim, optou-se em usar as funções de base de Pople, as quais dividem apenas as funções de base de valência, seja em duas ou em três partes. As funções de base avaliadas foram: 6-31G, 6-311G, 6-31G(d), 6-31+G(d) e 6-311++G(d,p). O número de funções de base para cada um dos 10 complexos de Gd^{3+} considerados encontra-se apresentado na **Figura 5.9**. Com o uso dessa variedade de funções de base, incluindo dupla e tripla- ζ na região de valência bem como a adição de componentes difusos e de funções de polarização, buscou avaliar quais delas fornecem a melhor relação entre o tempo de cálculo demandado e a exatidão dos resultados obtidos.

Para representar o íon lantanídeo costuma-se utilizar potenciais efetivos de caroço (ECP), os quais incluem os elétrons de valência $4f$ no caroço e foram desenvolvidos por Dolg [91, 92]. Como os orbitais f não assumem papel principal na ligação íon lantanídeo-ligante, o uso de ECPs torna-se legítimo. Como exemplo, mesmo tendo usado orbitais $4f$ explicitamente no conjunto de funções de base do íon lantanídeo para uma série de complexos compreendendo toda a série lantanídica, Hannachi e colaboradores [104] observou que todos os orbitais moleculares formados a partir dos orbitais atômicos $4f$ do íon metálico e dos ligantes, com contribuição do ligante ou metal maior ou igual a 1%, apresentaram uma mistura desprezível entre os orbitais do metal e dos ligantes. Quanto ao tratamento de efeitos relativísticos, tais efeitos são incluídos no ECP através do ajuste do pseudopotencial à dados quasirelativísticos ou de Dirac-Fock.

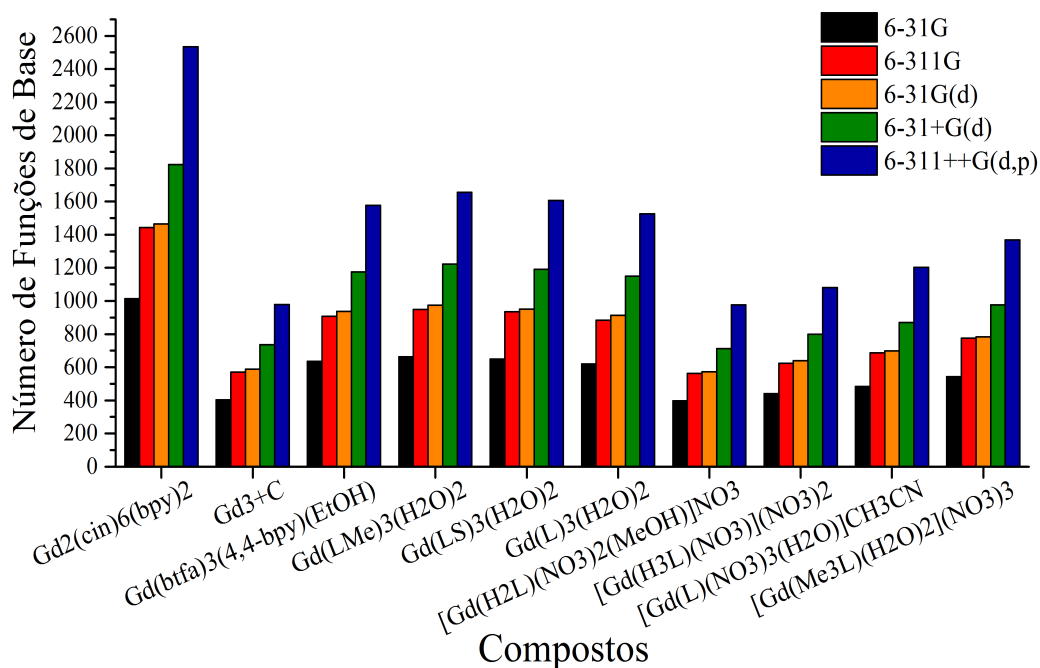


Figura 5.9. Número de funções de base para cada um dos complexos de Gd^{3+} .

Nos cálculos das posições tripleto que serão apresentados nesse capítulo, a estrutura eletrônica do Gd^{3+} foi então representada pelo pseudopotencial MWB53 [91, 92]. Esses pseudopotenciais representam o caroço por $46 + 4f^N$, sendo os orbitais de valência tratados pelo conjunto de base $(7s6p5d)/[5s4p3d]$. Recorrer a essa abordagem é sempre útil quando se busca calcular os estados excitados centrados nos ligantes e não transições $4f$ no íon lantanídeo. A vantagem de usar um conjunto pequeno otimizado de funções de base é que o custo computacional é reduzido quando comparado a um cálculo envolvendo todos os elétrons. O programa Gaussian 09.B01 [105] foi usado para realização dos cálculos.

Antes de apresentar os resultados das energias tripleto obtidos com as diferentes combinações de funcionais de longo alcance e funções de base que serão avaliadas neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos usando o método TDDFT com a combinação B3LYP/6-31G(d), a qual consiste na mais popular encontrada na literatura para essa finalidade. A **Tabela 5.2** apresenta os valores de T_{0-0} e T_1 calculados com essa escolha de funcional e função de base bem como o erro médio absoluto (EMA) entre os valores experimentais e teóricos. As geometrias dos complexos de Gd^{3+} usadas nos cálculos foram consideradas tais como disponibilizadas no Cambridge Structural Data Base (CSD) [106, 107] (ver **Figura 5.6**), isto é, as moléculas do solvente e do contra-íon foram mantidas quando presentes. Além disso, cálculos também foram realizados a partir das estruturas cristalográficas desconsiderando as moléculas

do solvente e do contra-íon. Nesses casos, a atribuição da carga total do sistema foi feita adequadamente de modo a manter a multiplicidade do estado fundamental como sendo singleto. Dentre as estruturas cristalográficas disponibilizadas no CSD, dos complexos de Gd^{3+} considerados nesse capítulo, aquelas que apresentam moléculas do contra-íon explícitas são: $[Gd(H_2L)(NO_3)_2(MeOH)]NO_3$, $[Gd(H_3L)(NO_3)](NO_3)_2$ e $[Gd(Me_3L)(H_2O)_2](NO_3)_3$. Já as estruturas com moléculas do solvente são: $Gd(LMe)_3(H_2O)_2$, $Gd(LS)_3(H_2O)_2$, $Gd(L)_3(H_2O)_2$, $[Gd(H_2L)(NO_3)_2(MeOH)]NO_3$, $[Gd(H_2L)(NO_3)_2(MeOH)]NO_3$, $[Gd(Me_3L)(H_2O)_2](NO_3)_3$, como pode ser observado na **Figura 5.6**. Nota-se na **Tabela 5.2** que para os casos que apresentaram os contra-íons explicitamente, as energias tripleto foram bastante subestimadas ou negativas. Por essa razão, essas energias não foram consideradas no cálculo do EMA. Por outro lado, a consideração das estruturas cristalográficas sem as moléculas do solvente e contra-íon levou a energias tripleto positivas e relativamente concordantes com os valores experimentais. Uma explicação para esse problema será dada mais a frente. Embora os trabalhos que fizeram uso do funcional B3LYP para o cálculo das energias tripleto obtiveram erro da ordem de 1000 cm^{-1} [40–49], os obtidos aqui foram de 1983 cm^{-1} . Este erro médio absoluto corresponde a 8,6% da média dos valores experimentais. Comparações foram então traçadas em relação a esses valores de erro médio.

Tabela 5.2. Erro médio absoluto (EMA) entre os valores T_{0-0} e os T_1 calculados com o método TDDFT usando o funcional B3LYP e o conjunto de função de base 6-31G(d).

	T_{0-0} (cm^{-1})	$T_1^{(a)}$ (cm^{-1})	$ T_1^{(a)} - T_{0-0} $ (cm^{-1})	$T_1^{(b)}$ (cm^{-1})	$ T_1^{(b)} - T_{0-0} $ (cm^{-1})
$Gd_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2$	22573	26438	3865	26438	3865
$Gd^{3+}C$	23800	29999	6199	29999	6199
$Gd(\text{btfa})_3(4,4\text{-bpy})(\text{EtOH})$	22700	21811	889	21811	889
$Gd(LMe)_3(H_2O)_2$	21000	23492	2492	23117	2117
$Gd(LS)_3(H_2O)_2$	20400	21456	1056	21459	1059
$Gd(L)_3(H_2O)_2$	21300	21615	315	21516	216
$[Gd(H_2L)(NO_3)_2(MeOH)]NO_3$	23000	5324 ^c	17676	23462	462
$[Gd(H_3L)(NO_3)](NO_3)_2$	22700	-1936 ^c	24636	25438	2738
$[Gd(L)(NO_3)_3(H_2O)]CH_3CN$	27400	28435	1035	25575	1825
$[Gd(Me_3L)(H_2O)_2](NO_3)_3$	21000	-1039 ^c	22039	21462	462
		EMA	2264	EMA	1983

^(a) Estruturas CSD.

^(b) Estruturas sem as moléculas do solvente e do contra íon quando presentes.

^(c) Energias tripleto não consideradas no cálculo do erro médio absoluto (EMA).

A **Figura 5.10** apresenta os valores de T_1 calculadas a partir da estrutura cristalográfica

dos complexos de Gd^{3+} em termos das funções de base para cada um dos funcionais usados, permitindo analisar o ganho de exatidão que se obtém a partir da inclusão de mais componentes na função de base. Já a **Figura 5.11** apresenta as energias tripleto (T_1) em termos dos funcionais para cada função de base, permitindo analisar alternativamente qual dos funcionais fornece valores de T_1 em maior concordância com os valores referências de T_{0-0} considerados (ver **Tabela 5.1**).

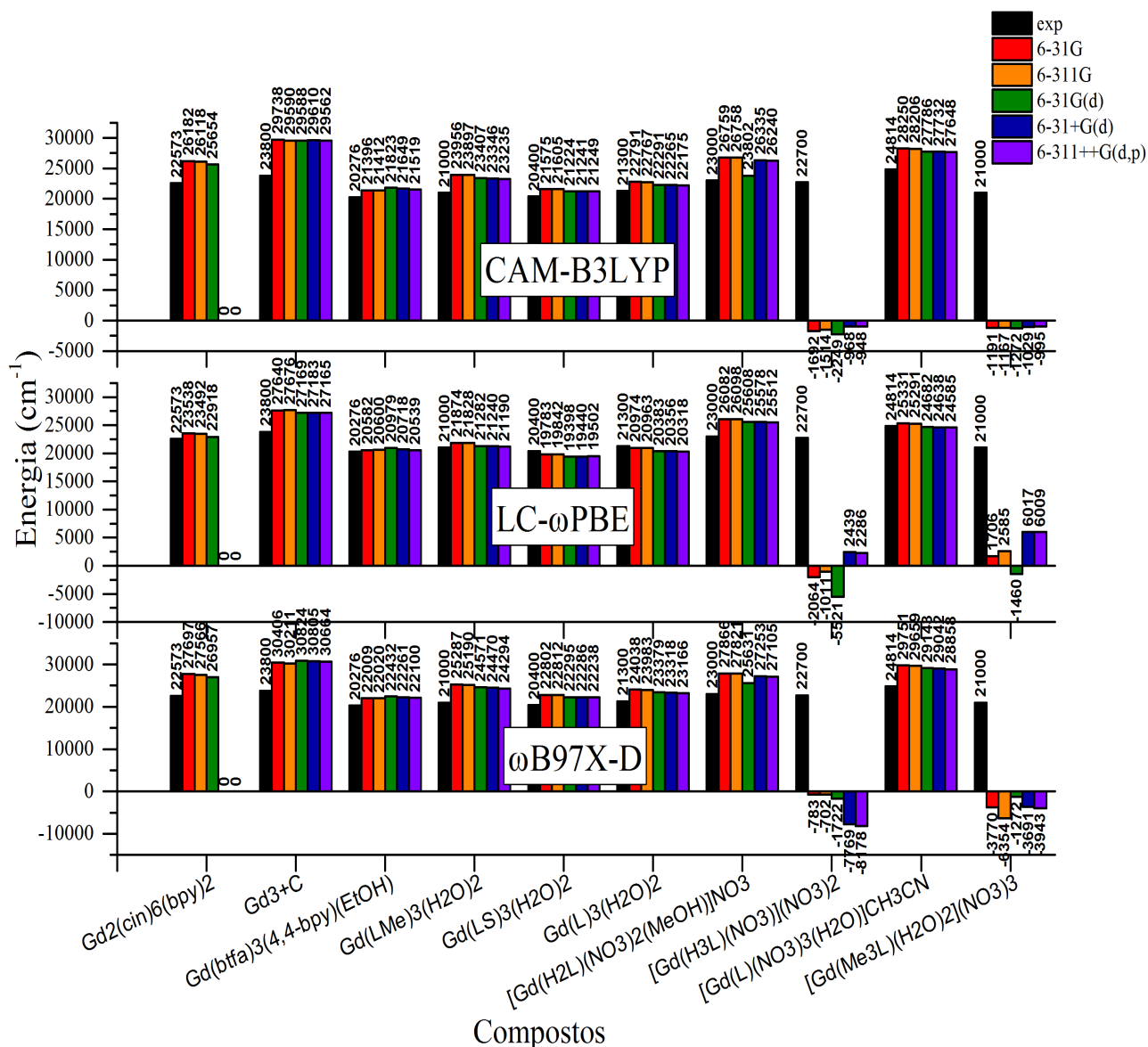


Figura 5.10. Valores de estado tripleto (T_1) calculados a partir da estrutura cristalográfica dos complexos de Gd^{3+} tal como disponibilizada no Cambridge Structural Data Base (CSD) (ver **Figura 5.6**). Neste caso, os valores de T_1 estão apresentados em termos das funções de base para cada um dos respectivos funcionais.

É importante destacar que o cálculo para o sistema $Gd_2(cin)_6(bpy)_2$ não convergiu quando adicionado componentes difusos à função de base. Por essa razão, os valores de T_1 não estão

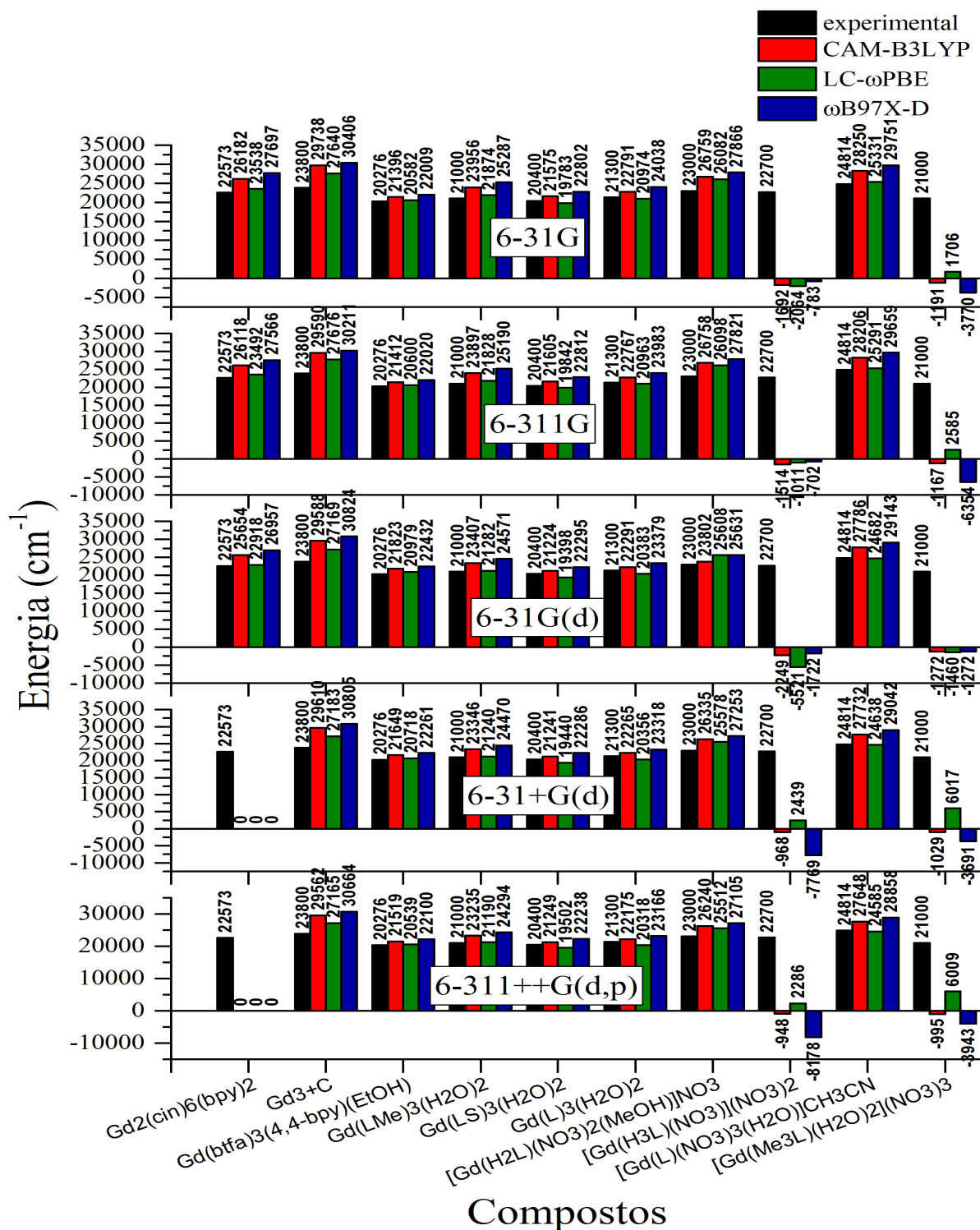


Figura 5.11. Valores de estado tripleto (T_1), em termos dos funcionais para cada uma das funções de base usadas, calculados a partir da estrutura cristalográfica dos complexos de Gd³⁺ tal como disponibilizada no Cambridge Structural Data Base (CSD) (ver **Figura 5.6**). As moléculas do solvente e do contra-íon foram mantidas.

apresentados para as funções de base 6-31+G(d) e 6-311++G(d,p). Inicialmente foram considerados apenas os 128 ciclos SCF padrão do programa Gaussian 09 e notado a não convergência

esse número máximo de ciclos foi aumentado para 3000, assim como outros algoritmos foram testados. Mesmo assim, o ciclo SCF não convergiu.

Os valores negativos observados nas **Figuras 5.10 e 5.11** são associados ao problema da instabilidade tripleto, o qual aparece quando algum autovalor da matriz TDDFT é menor do que o autovalor do estado referência [98]. Este problema é conhecido na teoria Hartree-Fock [108]. Por exemplo, considerando a dissociação da molécula de H_2 , a energia do estado fundamental RHF (do inglês “*Restricted Hartree-Fock*”) correspondente ao estado $^1\Sigma_g^+$ torna-se alta demais quando a distância internuclear aumenta. Isso decorre do componente iônico não físico presente na função de onda, o qual é resultado da dupla ocupação imposta pela abordagem RHF. Por outro lado, o estado UHF (do inglês “*Unrestricted Hartree-Fock*”), $^3\Sigma_u^+$, não contém quaisquer componentes iônicos e a dissociação ocorre corretamente. Como resultado, para grandes distâncias internucleares a energia do estado $^3\Sigma_u^+$ torna-se menor do que aquela do estado $^1\Sigma_g^+$. Como existem similaridades intrínsecas entre as equações Hartree-Fock e TDDFT, então a instabilidade tripleto tem implicações significantes sobre os estados excitados determinados usando estes métodos. Além do mais, Peach e colaboradores [98] mostraram que a inclusão de troca exata no funcional contribui para o aumento do problema da instabilidade.

Logo, em decorrência das grandes distâncias intermoleculares entre os complexos $[Gd(Me_3L)(H_2O)_2](NO_3)_3$ e $[Gd(H_3L)(NO_3)](NO_3)_2$ e os seus contra-íons correspondentes, como pode ser observado através da **Figura 5.6**, valores negativos são obtidos para os estados tripleto de menor energia. Um dos nitratos encontra-se a aproximadamente 12Å do íon Gd^{3+} no primeiro complexo e a 11Å no segundo complexo. Nota-se que para o complexo $[Gd(H_2L)(NO_3)_2(MeOH)](NO_3)$ o mesmo não ocorre, pois o contra-íon NO_3 tem uma distância de 7,2Å. Para testar se de fato a grande distância entre os nitratos e a molécula dos complexos de $[Gd(Me_3L)(H_2O)_2](NO_3)_3$ e $[Gd(H_3L)(NO_3)](NO_3)_2$ é o fator responsável pelas energias tripleto negativas observadas, a distância entre os nitratos nos seus respectivos complexos foi reduzida para aproximadamente 6Å do íon Gd^{3+} . Na sequência, para fins de teste, foi executado um cálculo usando o funcional CAM-B3LYP e a função de base 6-31G. Embora ainda bastante subestimados, os valores T_1 obtidos para os complexos $[Gd(Me_3L)(H_2O)_2](NO_3)_3$ e $[Gd(H_3L)(NO_3)](NO_3)_2$ foram respectivamente de 6939 e 14508 cm^{-1} , porém não mais negativos.

Nota-se claramente através das **Figuras 5.10 e 5.11** que, no geral, o funcional LC- ω PBE é aquele que forneceu valores de T_1 em maior concordância com os valores de referência ex-

perimentais para todas as funções de base avaliadas. As energias calculadas para os outros funcionais, independentemente do conjunto de funções de base usado, foram bastante superestimadas quando comparadas com as energias T_{0-0} . Evidentemente que se os valores de T_{0-0} fossem obtidos a partir da deconvolução do espectro de fosforescência, a superestimação dos valores T_1 calculados seria maior ainda, pois os valores de T_{0-0} obtidos por esse procedimento tendem a ser pelo menos 500 cm^{-1} menores do que quando obtidos pelo procedimento da reta tangente ao limite da banda de maior energia.

A **Figura 5.12** apresenta uma comparação entre os valores T_1 calculados para os complexos de Gd^{3+} em que as estruturas cristalográficas foram consideradas sem e com a presença explícita das moléculas do solvente e do contra-íon. A intenção em realizar tais cálculos é que na prática, quando se estuda as propriedades eletrônicas de um dado sistema cuja geometria é proposta teoricamente, não é habitual incluir explicitamente as moléculas do contra-íon e do solvente. Um aspecto interessante que deve ser notado na **Figura 5.12** é que para o complexo $\text{Gd}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})$, no qual a instabilidade tripleto não foi marcante, a remoção explícita do contra-íon provocou mudanças apenas sutis nos valores da posição tripleto, enquanto que para os demais complexos a remoção do contra-íon levou a valores positivos de T_1 .

A maior exatidão do funcional LC- ω PBE frente aos demais funcionais pode ser confirmada através dos valores de erro médio absoluto (EMA) apresentados na **Tabela 5.3** para cada combinação avaliada de funcional e função de base. Para a estimativa dos valores do EMA, os casos que forneceram energia T_1 negativa não foram considerados. Além disso, como o cálculo dos estados excitados do complexo $\text{Gd}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2$ para as funções de base 6-31+G(d) e 6-311++G(d,p) não convergiu, o erro associado à estimativa do estado T_1 para este complexo também não pôde ser considerado para essas duas funções de base. Dessa forma, para os cálculos usando as estruturas tais como disponibilizadas no CSD (mantendo as moléculas do solvente e contra-íon), foram consideradas 8 energias tripleto para o cálculo do EMA para as funções de base 6-31G, 6-311G e 6-31G(d), e 7 energias para as demais funções de base. A **Tabela 5.3** também apresenta os resultados para os quais as moléculas do solvente e do contra-íon foram removidas. Como através desse tratamento energias negativas não foram obtidas, todas as energias tripleto calculadas foram consideradas no cálculo do EMA.

A função de base 6-31G(d) foi aquela que forneceu as energias tripleto mais exatas para o funcional LC- ω PBE. O EMA para a combinação LC- ω PBE/6-31G(d) foi de aproximadamente 500 cm^{-1} menor do que o calculado para a combinação B3LYP/6-31G(d), correspondendo a

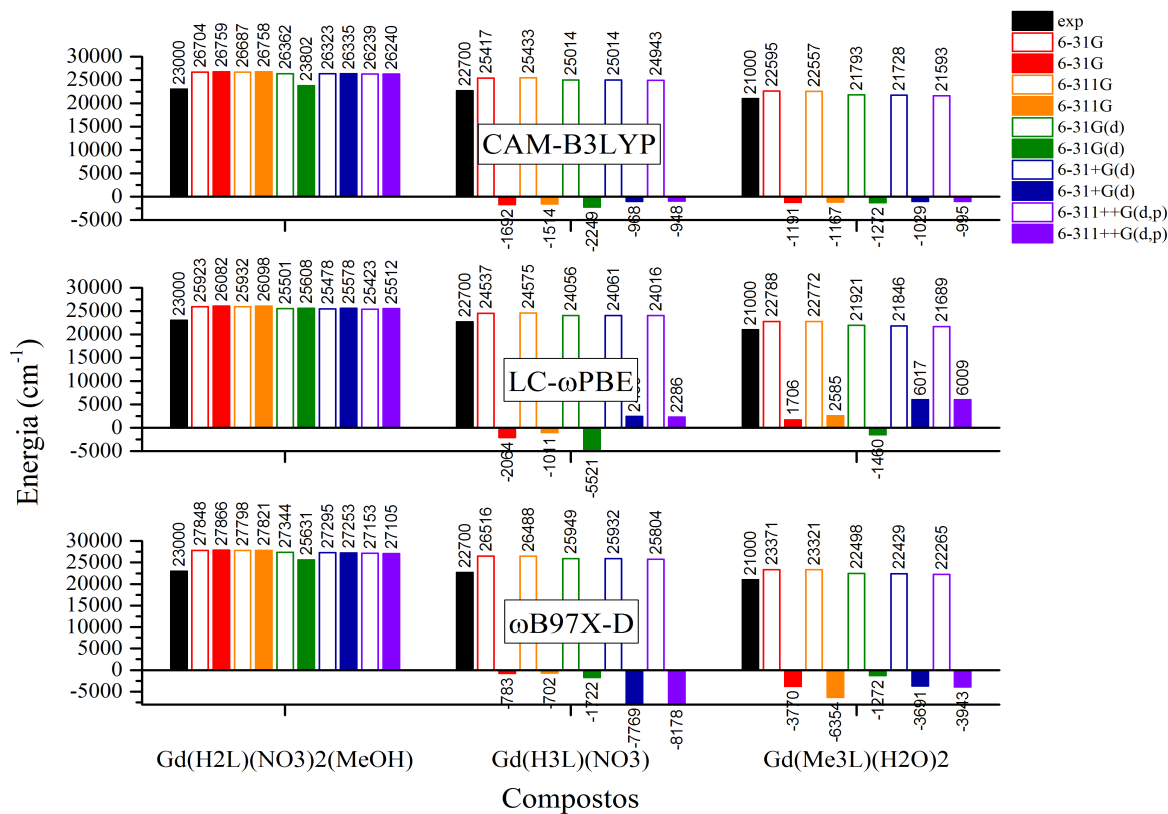


Figura 5.12. Comparação entre os valores T_1 calculados para os complexos de Gd^{3+} em que as estruturas cristalográficas foram consideradas sem (barras sem preenchimento) e com (barras com preenchimento) a presença explícita das moléculas do solvente e do contra-íon.

Tabela 5.3. Erro médio absoluto (EMA) com relação aos valores tripleto experimentais para cada combinação de funcional e função de base avaliada. As estruturas usadas no cálculo dos estados excitados foram consideradas da mesma forma que disponibilizadas no CSD e também sem as moléculas do solvente e contra-íon quando presentes.

Função de base	Estruturas CSD			Estruturas sem solvente e contra-íon		
	EMA (cm ⁻¹) dos Funcionais			EMA (cm ⁻¹) dos Funcionais		
	CAM-B3LYP	LC-ωPBE	ωB97X-D	CAM-B3LYP	LC-ωPBE	ωB97X-D
6-31G	2635	1736	3633	2523	1724	3515
6-311G	2595	1728	3556	2489	1716	3445
6-31G(d)	1895	1621	2949	2073	1504	2999
6-31+G(d)	2097	1836	2959	1959	1647	2818
6-311++G(d,p)	2056	1846	2861	1907	1634	2711

6,7 % da média das energias experimentais. Para essa função de base, o funcional de longo alcance LC-ωPBE forneceu resultados bem mais exatos do que para o funcional puro B3LYP (8,6 %). Contudo, o EMA calculado para o funcional CAM-B3LYP para a mesma função de base foi ligeiramente maior do que o obtido para o funcional B3LYP. Dentre os funcionais avaliados aqui, o ωB97X-D levou a valores de T_1 bastante superestimados, figurando como

sendo o funcional menos indicado para cálculos dessa natureza. Ao que parece, a comunidade já vinha fazendo a melhor escolha de funcional e função de base, quando o objetivo era usar funcional puro.

Para ilustrar o impacto do tempo de CPU (t_{CPU}) em termos das funções de base no cálculo dos estados excitados com o método TDDFT, foi utilizado como exemplo o t_{CPU} demandado pelos cálculos com o funcional CAM-B3LYP, conforme ilustra a **Figura 5.13**. Uma vez que o cálculo para o complexo $Gd_2(cin)_6(bpy)_2$ não convergiu para as funções de base 6-31+G(d) e 6-311++G(d,p), os seus t_{CPU} correspondentes não estão apresentados na **Figura 5.13**. Os t_{CPU} apresentados na **Figura 5.13** foram calculados relativamente ao t_{CPU} demandado pelo cálculo mais rápido, o CAM-B3LYP/6-31G. É possível notar que a simples adição de componentes difusos na função de base (6-31G(d) $\rightarrow$ 6-31+G(d)) eleva o t_{CPU} , para a maioria dos casos, em pelo menos 10 vezes. O uso de funções tripla- ζ na região de valência em adição a componentes difusos aos átomos leves e pesados assim como a adição de funções de polarização do tipo p nos átomos leves e d nos átomos pesados, elevou significativamente o tempo de cálculo.

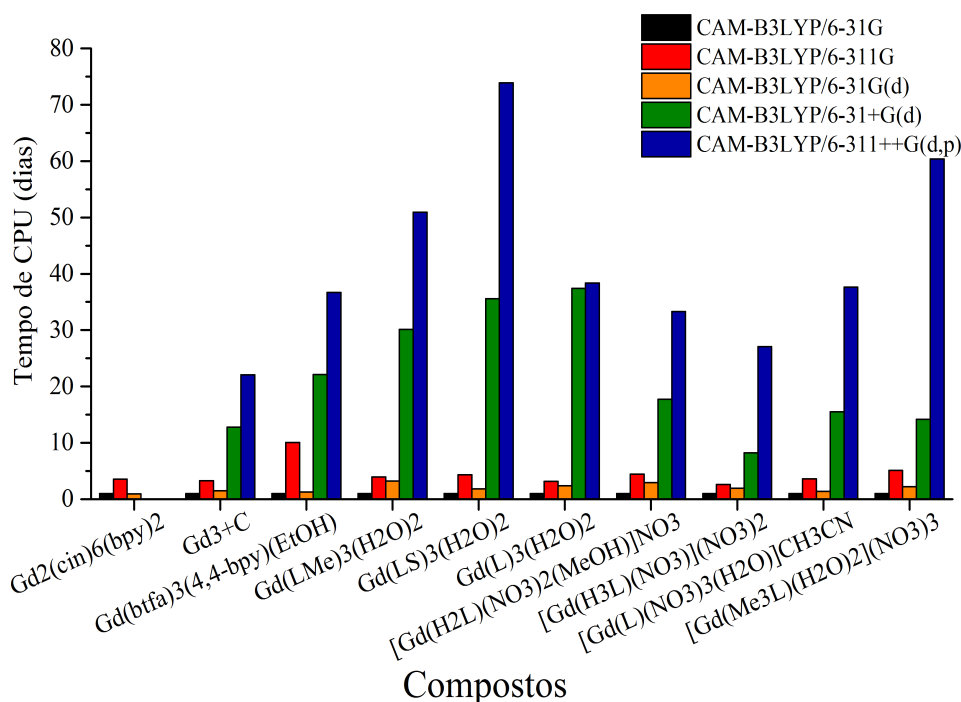


Figura 5.13. Tempo de CPU em termos das funções de base para o funcional CAM-B3LYP relativo ao tempo de CPU demandado pelo cálculo mais rápido, o CAM-B3LYP/6-31G.

Contudo, nota-se através dos resultados apresentados na **Figura 5.10** que a inclusão de mais funções gaussianas primitivas ao conjunto de funções de base não acarretou em uma melhora na exatidão das energias tripleto frente aos dados experimentais. Tanto é que a função

de base dupla- ζ com a adição apenas de funções de polarização d nos átomos pesados, 6-31G(d), foi aquela que levou aos melhores resultados para o funcional LC- ω PBE, e também foi o conjunto de funções de base que demonstrou o melhor custo benefício para os funcionais CAM-B3LYP e ω B97X-D.

Como já assinalado, as inferências sobre os processos de transferência de energia que ocorrem em complexos de íons lantanídeos são sustentadas nos valores de estado excitado singleto e tripleto obtidos para o complexo de Gd^{3+} análogo. Logo, decidiu-se testar qual seria o efeito da geometria do complexo sobre os valores de T_1 e S_1 . Por essa razão, buscou-se por complexos de Gd^{3+} que apresentassem também a geometria cristalográfica determinada para o complexo de Eu^{3+} correspondente. Assim, cálculos TDDFT foram executados para os complexos de Eu^{3+} , usando o ECP MWB52. Para avaliar a influência do ECP nos valores de T_1 e S_1 , o íon Eu^{3+} foi substituído pelo Gd^{3+} e o ECP MWB53 foi usado. A **Tabela 5.4** apresenta os valores de estados excitados singleto e tripleto calculados com o método CAM-B3LYP/6-31+G(d). Como para alguns casos a presença das moléculas do contra-íon levou a valores negativos de energias T_1 , optou-se em fazer as análises desconsiderando as moléculas do solvente ou de contra-íon naqueles sistemas quando presentes. Dessa forma, a partir desses testes, tomando os valores de T_1 e S_1 para o complexo de Gd^{3+} como referência, pode-se obter dois tipos de erros: um associado à geometria e outro devido ao ECP. Nota-se que o erro devido ao ECP é nulo, significando que se as geometrias dos complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} fossem exatamente as mesmas, os valores de energia medidos para o complexo de Gd^{3+} seguramente poderiam ser usados para as inferências dos processos de transferência de energia nos complexos de Eu^{3+} . Contudo, o erro devido à geometria não aponta para a mesma direção. Nota-se que embora a fosforescência seja centrada na parte ligante do sistema, a disposição dos ligantes em torno do íon lantanídeo influencia fortemente, em alguns casos, os valores dos estados excitados singleto e tripleto.

A **Figura 5.14** apresenta uma comparação entre as estruturas análogas de Gd^{3+} e Eu^{3+} disponibilizadas pelos mesmos autores. Visualmente, é possível notar que as estruturas dos complexos de $Ln(H_2L)(NO_3)_2(MeOH)$ (erro de 1030 cm^{-1}), $Ln(L)(NO_3)_3(H_2O)$ (erro de 687 cm^{-1}), $Ln^{3+}C$ (erro de 447 cm^{-1}), $Ln(LMe)_3(H_2O)_2$ (erro de 767 cm^{-1}), $Ln(LS)_3(H_2O)_2$ (erro de 585 cm^{-1}), $Ln(L)_3(H_2O)_2$ (erro de 161 cm^{-1}) são praticamente idênticas e mesmo assim, para alguns casos, os erros para T_1 devido à diferença de geometria foram bem acentuados.

Tabela 5.4. Estados singleto e tripleto de menor energia calculados com o método CAM-B3LYP/6-31+G(d). As moléculas do solvente bem como do contra-íon foram removidas. Gd (MWB53) e Eu (MWB52) representam os valores de estados excitados obtidos a partir das geometrias dos complexos de Gd^{3+} e Eu^{3+} correspondentes, considerando os seus respectivos ECPs. Para o caso Eu (MWB53), o íon Eu^{3+} foi substituído pelo Gd^{3+} e o ECP (MWB53) foi usado.

Complexos	CAM-B3LYP/6-31+G(d)									
	Gd (MWB53)		Eu (MWB52)		Eu (MWB53)		Erro T_1 (cm^{-1})		Erro S_1 (cm^{-1})	
	T_1	S_1	T_1	S_1	T_1	S_1	Geom.	ECP	Geom.	ECP
	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})				
$Ln^{3+}C$	29610	35953	29163	35712	29160	35705	447	3	241	6
$Ln(btfa)_3(4,4-bpy)(EtOH)$	21649	32712	21181	32478	21181	32466	468	0	234	12
$Ln(LMe)_3(H_2O)_2$	23350	32940	22583	30697	22583	30706	767	0	2243	8
$Ln(LS)_3(H_2O)_2$	21240	33389	21825	31381	21825	31380	585	1	2008	1
$Ln(L)_3(H_2O)_2$	22267	31735	22428	33230	22429	33240	161	2	1495	10
$Ln(H_2L)(NO_3)_2(MeOH)$	26323	34655	25293	34534	25292	34529	1030	1	121	5
$Ln(H_3L)(NO_3)$	25014	34847	26255	35809	26254	35810	1241	1	962	1
$Ln(L)(NO_3)_3(H_2O)$	27769	35808	27082	35213	27084	35210	687	2	595	2
$Ln(Me_3L)(H_2O)_2$	21728	33551	20346	33712	20349	33723	1382	2	161	11

Além da avaliação das energias tripleto calculadas com as diferentes combinações de funcional e função de base, foram avaliadas também as energias calculadas com o modelo INDO/S-CIS [15, 16] implementado no programa ORCA [109] em termos da janela de excitação considerada para o procedimento de interação de configurações. Nestes cálculos o íon Gd^{3+} foi substituído por uma carga pontual $+3e$. A **Figura 5.15** apresenta as energias tripleto calculadas a partir das estruturas sem levar em consideração as moléculas do solvente e contra-íon quando presentes. Nota-se que quanto maior o número de orbitais moleculares considerados na janela de excitação menor tende a ser a energia do estado excitado, isto é, quanto mais configurações excitadas são consideradas menor tende a ser a energia das transições.

A **Tabela 5.5** apresenta as energias tripleto exibidas na **Figura 5.15**. Dentre as janelas de excitação usadas, a janela 10×10 foi a que forneceu as energias tripleto mais concordantes com os valores de referência considerados, assinalando um erro de 12 % em relação à média dos valores experimentais. Nota-se que o uso de janelas de excitação acima de 20×20 fornecem valores já subestimados. Vale lembrar que o método INDO/S-CIS foi parametrizado na década de 70, sendo utilizada uma janela de excitação em torno de 4 a 5 orbitais moleculares ocupados e de 2 a 3 orbitais virtuais. Assim, já seria esperado que valores bastante subestimados fossem obtidos. Como a simples adição de mais configurações excitadas leva a uma redução da energia de transição, tem-se que ao considerar janelas pequenas demais pode-se deixar de lado alguns orbitais importantes para a descrição das transições eletrônicas, assim como a consideração

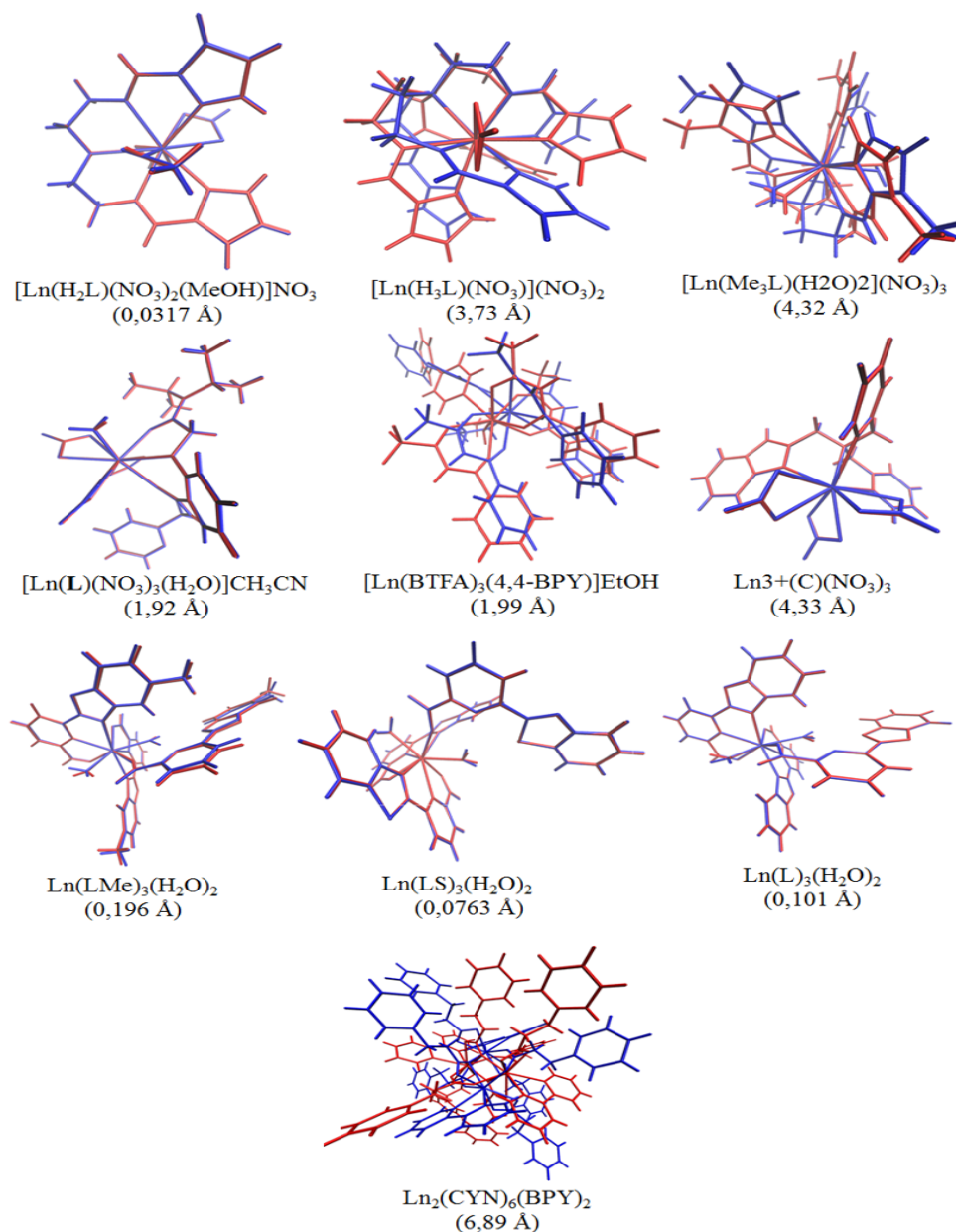


Figura 5.14. Sobreposição entre as geometrias cristalográficas dos complexos de Gd³⁺ (em **vermelho**) e as geometrias dos complexos de Eu³⁺ (em **azul**) correspondentes. Entre parênteses está apresentado o valor do RMSD. Ln representa o íon Eu³⁺ e Gd³⁺.

de um número bastante pequeno de parâmetros variacionais pode resultar em resultados não convergidos. Contudo, se o objetivo for a obtenção de energias tripleto em boa concordância com os valores experimentais, é indicado o uso de janelas de excitação pequenas, tal como mostra os resultados apresentados. O programa LUMPAC apresenta um módulo cuja função é calcular os estados excitados e que funciona integrado ao programa ORCA. Na ocasião de desenvolvimento deste módulo do LUMPAC, testes realizados mostraram que uma janela em torno de 20×20 apresenta os melhores resultados para as energias tripleto e por isso, essa janela

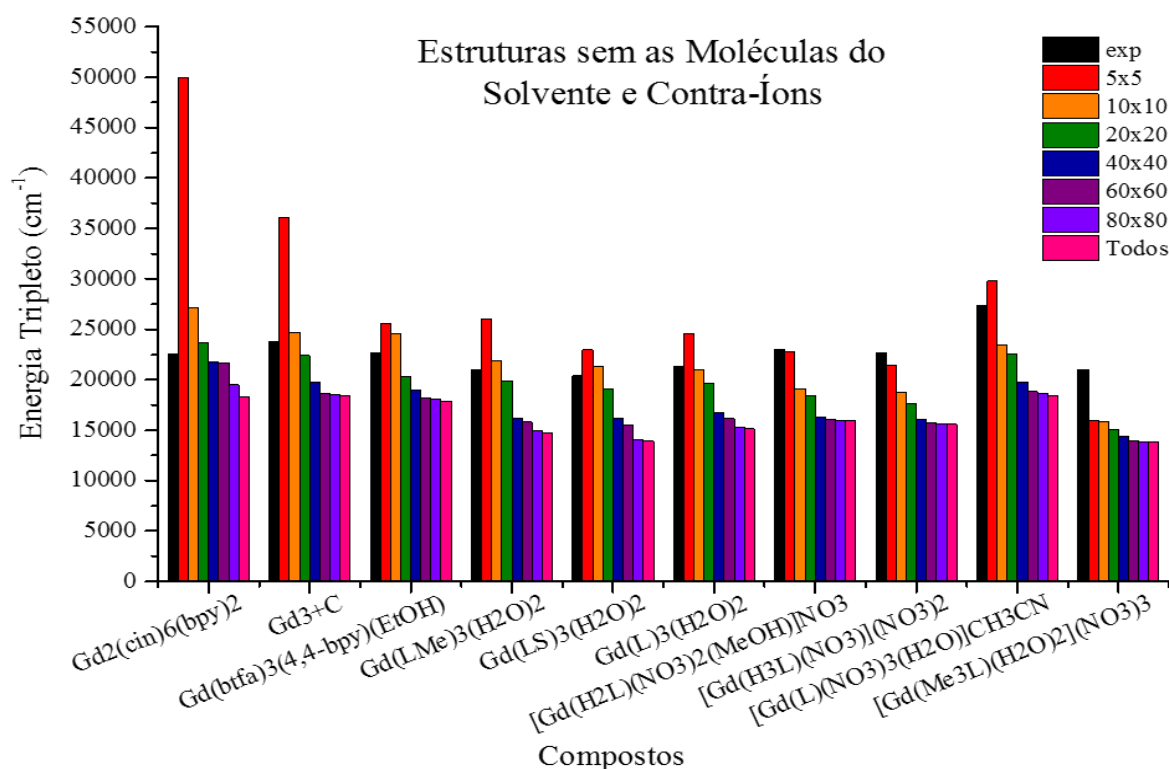


Figura 5.15. Energias tripleto calculadas com o método INDO/S-CIS implementado no programa ORCA a partir das estruturas sem as moléculas de solvente e contra-íon quando presentes.

de excitação é usada como padrão no LUMPAC.

Se for feito um levantamento acerca do erro das energias tripleto calculadas com o INDO/S-CIS frente a dados experimentais, será constatado que nenhum dos trabalhos reportou um erro da ordem de 2600 cm^{-1} [17–26, 56, 57, 62–65]. Como já assinalado, o que normalmente é feito na prática é definir a janela de modo a reproduzir o valor experimental conhecido do estado tripleto. Quando não se conhece o estado tripleto experimental, toma-se como base o valor de algum ligante que apresente alguma similaridade com o composto em questão. Por essa razão, é bastante comum encontrar valores de energia dos estados excitados bastante concordantes aos valores experimentais.

Tabela 5.5. Energias tripleto calculadas com o método INDO/S-CIS implementado no programa ORCA para as diferentes janelas de excitação consideradas. As moléculas do solvente e do contra-íon foram removidas quando presentes.

Complexo	Janela de Excitação							Exp (cm ⁻¹)
	5×5 (cm ⁻¹)	10×10 (cm ⁻¹)	20×20 (cm ⁻¹)	40×40 (cm ⁻¹)	60×60 (cm ⁻¹)	80×80 (cm ⁻¹)	Todos (cm ⁻¹)	
Gd ₂ (cin) ₆ (bpy) ₂	49969	27108	23708	21735	21686	19481	18297	22573
Gd ³⁺ C	36096	24732	22393	19724	18656	18514	18431	23800
Gd(btfa) ₃ (4,4-bpy)(EtOH)	25624	24567	20268	18949	18190	18121	17836	22700
Gd(LMe) ₃ (H ₂ O) ₂	26071	21886	19924	16213	15813	14966	14693	21000
Gd(LS) ₃ (H ₂ O) ₂	22978	21353	19064	16134	15487	14078	13910	20400
Gd(L) ₃ (H ₂ O) ₂	24586	21034	19686	16767	16143	15301	15126	21300
[Gd(H ₂ L)(NO ₃) ₂ (MeOH)]NO ₃	22743	19079	18405	16307	16079	15976	15958	23000
[Gd(H ₃ L)(NO ₃) ₂](NO ₃) ₂	21462	18762	17630	16074	15720	15607	15591	22700
[Gd(L)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]CH ₃ CN	29770	23413	22568	19781	18821	18611	18411	27400
[Gd(Me ₃ L)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₃	15962	15866	15045	14411	13924	13863	13832	21000
EMA	6246	2642	2945	4978	5535	6136	6379	

Referências

- [1] MALTA, O. L.; BRITO, H. F.; MENEZES, J. F. S.; SILVA, F. R. G. E.; ALVES, S.; FARIAS, F. S.; DEANDRADE, A. V. M. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)(3) 2(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.
- [2] SA, G. F. de; MALTA, O. L.; DONEGA, C. D.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA, E. F. da Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, p. 165–195, 2000.
- [3] BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 293294, p. 19–47, 2015.
- [4] GUTIERREZ, F.; TEDESCHI, C.; MARON, L.; DAUDEY, J. P.; POTEAU, R.; AZEMA, J.; TISNES, P.; PICARD, C. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 1. Relation between the triplet state energy of hydroxamate complexes and their luminescence properties, *Dalton Transactions*, n. 9, p. 1334–1347, 2004.

- [5] GUILLAUMONT, D.; BAZIN, H.; BENECH, J.-M.; BOYER, M.; MATHIS, G. Luminescent Eu(III) and Gd(III) Trisbipyridine Cryptates: Experimental and Theoretical Study of the Substituent Effects, *Chemphyschem*, v. 8, n. 3, p. 480–488, 2007.
- [6] DE SILVA, C. R.; LI, J.; ZHENG, Z.; CORRALES, L. R. Correlation of Calculated Excited-state Energies and Experimental Quantum Yields of Luminescent Tb(III) β -diketonates, *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 20, p. 4527–4530, 2008.
- [7] NOLASCO, M. M.; VAZ, P. D.; CARLOS, L. D. The role of 4,7-disubstituted phenanthroline ligands in energy transfer of europium(iii) complexes: a DFT study, *New Journal of Chemistry*, v. 35, n. 11, p. 2435–2441, 2011.
- [8] LEE, J. C.; JEONG, Y.-K.; KIM, J.-M.; KANG, J.-G. Sensitized luminescence of Eu(III) complexes with Schiff-base and 1,10-phenanthroline: Role of Schiff-base as a sensitizer, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 124, p. 256–264, 2014.
- [9] KISEL, K. S.; LINTI, G.; STAROVA, G. L.; SIZOV, V. V.; MELNIKOV, A. S.; PUSHKAREV, A. P.; BOCHKAREV, M. N.; GRACHOVA, E. V.; TUNIK, S. P. Syntheses, Structures, and Photophysical Properties of Eu and Lu Diketonates with a Neutral Polydentate Imidazolylmethanamine Ligand, *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2015, n. 10, p. 1734–1743, 2015.
- [10] ROMANOVA, K. A.; FREIDZON, A. Y.; BAGATURYANTS, A. A.; GALYAMETDINOV, Y. G. Ab Initio Study of Energy Transfer Pathways in Dinuclear Lanthanide Complex of Europium(III) and Terbium(III) Ions, *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 118, n. 47, p. 11244–11252, 2014.
- [11] FREIDZON, A. Y.; SCHERBININ, A. V.; BAGATURYANTS, A. A.; ALFIMOV, M. V. Ab Initio Study of Phosphorescent Emitters Based on Rare-Earth Complexes with Organic Ligands for Organic Electroluminescent Devices, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, n. 18, p. 4565–4573, 2011.
- [12] LATVA, M.; TAKALO, H.; MUKKALA, V. M.; MATACHESCU, C.; RODRIGUEZUBIS, J. C.; KANKARE, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield, *Journal of Luminescence*, v. 75, n. 2, p. 149–169, 1997.

- [13] GUTIERREZ, F.; RABBE, C.; POTEAU, R.; DAUDEY, J. P. Theoretical Study of Ln(III) Complexes with Polyaza-Aromatic Ligands: Geometries of $[LnL(H_2O)_n]^{3+}$ Complexes and Successes and Failures of TD-DFT, *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, n. 19, p. 4325–4330, 2005.
- [14] STRATMANN, R. E.; SCUSERIA, G. E.; FRISCH, M. J. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules, *Journal of Chemical Physics*, v. 109, n. 19, p. 8218–8224, 1998.
- [15] RIDLEY, J.; ZERNER, M. An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines, *Theoretica Chimica Acta*, v. 32, n. 2, p. 111–134, 1973.
- [16] RIDLEY, J. E.; ZERNER, M. C. Triplet-States Via Intermediate Neglect of Differential Overlap - Benzene, Pyridine and Diazines, *Theoretica Chimica Acta*, v. 42, n. 3, p. 223–236, 1976.
- [17] ANDRADE, A. V. M. de; COSTA, N. B. da; MALTA, O. L.; LONGO, R. L.; SIMAS, A. M.; SA, G. F. de Excited state calculations of europium(III) complexes, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 250, n. 1-2, p. 412–416, 1997.
- [18] FREIRE, R. O.; SILVA, F. R. G. E.; RODRIGUES, M. O.; MESQUITA, M. E. de; JUNIOR, N. B. D. Design of europium(III) complexes with high quantum yield, *Journal of Molecular Modeling*, v. 12, n. 1, p. 16–23, 2005.
- [19] BATISTA, H. J.; ANDRADE, A. V. M. de; LONGO, R. L.; SIMAS, A. M.; SA, G. F. de; THOMPSON, L. C. Synthesis, crystal structure determination and theoretical prediction of the structure and electronic spectrum of $Eu(btfa)(3)bipy$, *Journal of Luminescence*, v. 72-4, p. 159–161, 1997.
- [20] BATISTA, H. J.; ANDRADE, A. V. M. de; LONGO, R. L.; SIMAS, A. M.; SA, G. F. de; ITO, N. K.; THOMPSON, L. C. Synthesis, X-ray structure, spectroscopic characterization, and theoretical prediction of the structure and electronic spectrum of $Eu(btfa)(3)center dot bipy$ and an assessment of the effect of fluorine as a beta-diketone substituent on the ligand-metal en, *Inorganic Chemistry*, v. 37, n. 14, p. 3542–3547, 1998.

- [21] NOVA, S. P. V.; BATISTA, H. J.; ALVES, S.; DONEGA, C. D.; LONGO, R. L.; SA, G. F. de; THOMPSON, L. C. Theoretical and experimental photophysical studies of the tris(4,4,4-trifluoro-1-naphthyl)-1,3-butanedionate) (2,2'-bipyridyl)-europium(III), *Journal of Luminescence*, v. 118, n. 1, p. 83–90, 2006.
- [22] MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R.; VICENTI, J. R. M.; BURROW, R. A. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new beta-diketonate complex with trivalent europium and gadolinium, *New Journal of Chemistry*, v. 35, n. 6, p. 1234–1241, 2011.
- [23] DUTRA, J. D. L.; GIMENEZ, I. F.; COSTA, N. B. da; FREIRE, R. O. Theoretical design of highly luminescent europium (III) complexes: A factorial study, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v. 217, n. 2-3, p. 389–394, 2011.
- [24] DUTRA, J. D. L.; FREIRE, R. O. Theoretical tools for the calculation of the photoluminescent properties of europium systems - A case study, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v. 256, p. 29–35, 2013.
- [25] MONTEIRO, J. H. S. K.; FORMIGA, A. L. B.; SIGOLI, F. A. The influence of carboxylate, phosphinate and seleninate groups on luminescent properties of lanthanides complexes, *Journal of Luminescence*, v. 154, p. 22–31, 2014.
- [26] MONTEIRO, J. H. S. K.; BETTENCOURT-DIAS, A. de; MAZALI, I. O.; SIGOLI, F. A. The effect of 4-halogenobenzoate ligands on luminescent and structural properties of lanthanide complexes: experimental and theoretical approaches, *New Journal of Chemistry*, v. 39, n. 3, p. 1883–1891, 2015.
- [27] MALTA, O. L. Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach, *Journal of Luminescence*, v. 71, n. 3, p. 229–236, 1997.
- [28] SILVA, F. R. G. E.; MALTA, O. L. Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange interactions, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 250, n. 1-2, p. 427–430, 1997.
- [29] 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.
- [30] DREUW, A.; HEAD-GORDON, M. Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules, *Chemical Reviews*, v. 105, n. 11, p. 4009–4037, 2005.

- [31] BORIN, A. C.; ARAUJO, A. V. S. de Tips on Active Space Construction in Multiconfigurational Calculations: A Case Study, *Quimica Nova*, v. 38, n. 5, p. 738–U177, 2015.
- [32] JACQUEMIN, D.; WATHELET, V.; PERPÈTE, E. A.; ADAMO, C. Extensive TD-DFT Benchmark: Singlet-Excited States of Organic Molecules, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 5, n. 9, p. 2420–2435, 2009.
- [33] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review B*, v. 136, n. 3B, p. B864–&, 1964.
- [34] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. 1133–&, 1965.
- [35] MARQUES, M. A. L.; GROSS, E. K. U., “Time-Dependent Density Functional Theory”, em: *A Primer in Density Functional Theory*, ed. por C. FIOLEHAIS; F. NOGUEIRA; M. A. L. MARQUES, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 144–184, ISBN: 978-3-540-37072-7.
- [36] RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Physical Review Letters*, v. 52, n. 12, p. 997–1000, 1984.
- [37] ULLRICH, C., Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications, OUP Oxford, 2012, ISBN: 9780199563029.
- [38] PLATAS-IGLESIAS, C.; ROCA-SABIO, A.; REGUEIRO-FIGUEROA, M.; ESTEBAN-GOMEZ, D.; BLAS, A. de; RODRÍGUEZ-BLAS, T. Applications of Density Functional Theory (DFT) to Investigate the Structural, Spectroscopic and Magnetic Properties of Lanthanide (III) Complexes, *Current Inorganic Chemistry*, v. 1, n. 1, p. 91–116, 2011.
- [39] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.
- [40] AIGA, F.; IWANAGA, H.; AMANO, A. Density Functional Theory Investigation of Eu(III) Complexes with β -Diketonates and Phosphine Oxides: Model Complexes of Fluorescence Compounds for Ultraviolet LED Devices, *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, n. 49, p. 11312–11316, 2005.

- [41] MOORE, E. G.; SAMUEL, A. P. S.; RAYMOND, K. N. From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence, *Accounts of Chemical Research*, v. 42, n. 4, p. 542–552, 2009.
- [42] SAMUEL, A. P. S.; XU, J.; RAYMOND, K. N. Predicting Efficient Antenna Ligands for Tb(III) Emission, *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 2, p. 687–698, 2009.
- [43] PUNTUS, L. N.; LYSENKO, K. A.; PEKAREVA, I. S.; BÜNZLI, J.-C. G. Intermolecular Interactions as Actors in Energy-Transfer Processes in Lanthanide Complexes with 2,2-Bipyridine, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 27, p. 9265–9277, 2009.
- [44] ZHANG, A.; PAN, Q.; JIA, H.; LIU, X.; XU, B. Synthesis, characteristic and intramolecular energy transfer mechanism of reactive terbium complex in white light emitting diode, *Journal of Rare Earths*, v. 30, n. 1, p. 10–16, 2012.
- [45] WANG, Q.; TANG, K.; JIN, X.; HUANG, X.; LIU, W.; YAO, X.; TANG, Y. Lanthanide complexes assembled from two flexible amide-type tripodal ligands: terminal groups effect on photoluminescence behavior, *Dalton Transactions*, v. 41, n. 12, p. 3431–3438, 2012.
- [46] ZHANG, H.; ZHOU, L.; WEI, J.; LI, Z.; LIN, P.; DU, S. Highly luminescent and thermostable lanthanide-carboxylate framework materials with helical configurations, *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 39, p. 21210–21217, 2012.
- [47] CONGIU, M.; ALAMIRY, M.; MOUDAM, O.; CIORBA, S.; RICHARDSON, P. R.; MARON, L.; JONES, A. C.; RICHARDS, B. S.; ROBERTSON, N. Preparation and photophysical studies of [Ln(hfac)3DPEPO], Ln = Eu, Tb, Yb, Nd, Gd; interpretation of total photoluminescence quantum yields, *Dalton Transactions*, v. 42, n. 37, p. 13537–13545, 2013.
- [48] OLEA-ROMAN, D.; BELANGER-DESMARAIS, N.; FLORES-ALAMO, M.; BAZAN, C.; THOUIN, F.; REBER, C.; CASTILLO-BLUM, S. E. Spectroscopic studies of lanthanide complexes of varying nuclearity based on a compartmentalised ligand, *Dalton Transactions*, v. 44, n. 39, p. 17175–17188, 2015.
- [49] DAUMANN, L. J.; TATUM, D. S.; SNYDER, B. E. R.; NI, C.; LAW, G.-I.; SOLOMON, E. I.; RAYMOND, K. N. New Insights into Structure and Luminescence of EuIII

- and SmIII Complexes of the 3,4,3-LI(1,2-HOPO) Ligand, *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 8, p. 2816–2819, 2015.
- [50] SENEGAS, J.-M.; BERNARDINELLI, G.; IMBERT, D.; BÜNZLI, J.-C. G.; MORGANTINI, P.-Y.; WEBER, J.; PIGUET, C. Connecting Terminal Carboxylate Groups in Nine-Coordinate Lanthanide Podates: Consequences on the Thermodynamic, Structural, Electronic, and Photophysical Properties, *Inorganic Chemistry*, v. 42, n. 15, p. 4680–4695, 2003.
- [51] SÉNÉCHAL-DAVID, K.; HEMERYCK, A.; TANCREZ, N.; TOUPET, L.; WILLIAMS, J. A. G.; LEDOUX, I.; ZYSS, J.; BOUCEKKINE, A.; GUÉGAN, J.-P.; LE BOZEC, H.; MAURY, O. Synthesis, Structural Studies, Theoretical Calculations, and Linear and Nonlinear Optical Properties of Terpyridyl Lanthanide Complexes: New Evidence for the Contribution of f Electrons to the NLO Activity, *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 37, p. 12243–12255, 2006.
- [52] GRECO, C.; MORO, G.; BERTINI, L.; BICZYSKO, M.; BARONE, V.; COSENTINO, U. Computational Investigation on the Spectroscopic Properties of Thiophene Based Europium β -Diketonate Complexes, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 10, n. 2, p. 767–777, 2014.
- [53] MOORE, E. G.; XU, J.; JOCHER, C. J.; CASTRO-RODRIGUEZ, I.; RAYMOND, K. N. Highly Luminescent Lanthanide Complexes of 1-Hydroxy-2-pyridinones, *Inorganic Chemistry*, v. 47, n. 8, p. 3105–3118, 2008.
- [54] GUTIERREZ, F.; TEDESCHI, C.; MARON, L.; DAUDEY, J. P.; AZEMA, J.; TISNES, P.; PICARD, C.; POTEAU, R. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 2. Influence of the electrostatic interactions on the triplet state energy of terbium complexes, *Journal of Molecular Structure-Theochem*, v. 756, n. 1-3, p. 151–162, 2005.
- [55] ZERNER, M. C., *ZINDO manual QTP*, Gainesville, 1990.
- [56] AKBAR, R.; BARAL, M.; KANUNGO, B. K. Experimental and theoretical approach of photophysical properties of lanthanum(III) and erbium(III) complexes of tris(methoxymethyl)-5-oxine podant, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 129, p. 365–376, 2014.

- [57] AKBAR, R.; BARAL, M.; KANUNGO, B. K. pH dependent photophysical studies of new europium and terbium complexes of tripodal ligand: Experimental and semiempirical approach, *Journal of Luminescence*, v. 167, p. 27–44, 2015.
- [58] CULBERSON, J. C.; KNAPPE, P.; RÖSCH, N.; ZERNER, M. C. An intermediate neglect of differential overlap (INDO) technique for lanthanide complexes: studies on lanthanide halides, *Theoretica Chimica Acta*, v. 71, n. 1, p. 21–39, 1987.
- [59] KOTZIAN, M.; RÖSCH, N.; ZERNER, M. C. Intermediate neglect of differential overlap spectroscopic studies on lanthanide complexes, *Theoretica Chimica Acta*, v. 81, n. 4, p. 201–222, 1992.
- [60] ANDRADE, A. V. M. de; LONGO, R. L.; SIMAS, A. M.; SA, G. F. de Theoretical model for the prediction of electronic spectra of lanthanide complexes, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, v. 92, n. 11, p. 1835–1839, 1996.
- [61] BATISTA, H. J.; LONGO, R. L. Improved point-charge model within the INDO/S-CI method for describing the ligand excited states of lanthanide coordination compounds, *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 90, n. 2, p. 924–932, 2002.
- [62] RODRIGUES, M. O.; COSTA, N. B. da; SIMONE, C. A. de; ARAUJO, A. A. S.; BRITO-SILVA, A. M.; PAZ, F. A. A.; MESQUITA, M. E. de; JUNIOR, S. A.; FREIRE, R. O. Theoretical and experimental studies of the photoluminescent properties of the coordination polymer [Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)(2)] center dot 4H(2)O, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 14, p. 4204–4212, 2008.
- [63] BELIAN, M. F.; BATISTA, H. J.; BEZERRA, A. G. S.; SILVA, W. E.; SA, G. F. de; ALVES, S. Eu(III) complex luminescence behavior upon chlorine substitution in the 1,10-phenanthroline ligand: A theoretical and experimental study, *Chemical Physics*, v. 381, n. 1-3, p. 29–34, 2011.
- [64] BORGES, A. S.; DUTRA, J. D. L.; FREIRE, R. O.; MOURA, R. T.; DA SILVA, J. G.; MALTA, O. L.; ARAUJO, M. H.; BRITO, H. F. Synthesis and Characterization of the Europium(III) Pentakis(picrate) Complexes with Imidazolium Counteranions: Structural and Photoluminescence Study, *Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 23, p. 12867–12878, 2012.

- [65] BORGES, A. S.; DA SILVA, J. G.; AYALA, J. D.; DUTRA, J. D. L.; SPEZIALI, N. L.; BRITO, H. F.; ARAUJO, M. H. Synthesis, crystal structure and luminescence properties of the Ln(III)-picrate complexes with 1-ethyl-3-methylimidazolium as countercations, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 117, p. 718–727, 2014.
- [66] COSTA, N. B. da; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/AM1 modeling of holmium (III) complexes, *Polyhedron*, v. 24, n. 18, p. 3046–3051, 2005.
- [67] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Modeling lanthanide complexes: Sparkle/AM1 parameters for ytterbium (III), *Journal of Computational Chemistry*, v. 26, n. 14, p. 1524–1528, 2005.
- [68] FREIRE, R. O.; COSTA, N. B. da; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Modeling lanthanide coordination compounds: Sparkle/AM1 parameters for praseodymium (III), *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 690, n. 18, p. 4099–4102, 2005.
- [69] COSTA, N. B. da; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle model for the AM1 calculation of dysprosium (III) complexes, *Inorganic Chemistry Communications*, v. 8, n. 9, p. 831–835, 2005.
- [70] FREIRE, R. O.; ALBUQUERQUE, R. Q.; JUNIOR, S. A.; ROCHA, G. B.; MESQUITA, M. E. de On the use of combinatory chemistry to the design of new luminescent Eu3+ complexes, *Chemical Physics Letters*, v. 405, n. 1-3, p. 123–126, 2005.
- [71] FREIRE, R. O.; MONTE, E. V. do; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. AM1 sparkle modeling of Er(III) and Ce(III) coordination compounds, *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 691, n. 11, p. 2584–2588, 2006.
- [72] FREIRE, R. O.; COSTA, N. B. da; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/AM1 structure modeling of lanthanum (III) and lutetium (III) complexes, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 17, p. 5897–5900, 2006.
- [73] FREIRE, R. O.; COSTA, N. B. da; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/AM1 parameters for the modeling of samarium(III) and promethium(III) complexes, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 2, n. 1, p. 64–74, 2006.
- [74] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Modeling rare earth complexes: Sparkle/PM3 parameters for thulium(III), *Chemical Physics Letters*, v. 425, n. 1-3, p. 138–141, 2006.

- [75] FREIRE, R. O.; COSTA, N. B. da; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM3 parameters for the modeling of neodymium(III), promethium(III), and samarium(III) complexes, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 3, n. 4, p. 1588–1596, 2007.
- [76] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM3 parameters for praseodymium(III) and ytterbium(III), *Chemical Physics Letters*, v. 441, n. 4-6, p. 354–357, 2007.
- [77] COSTA, N. B. da; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; ROCHA, G. B. Structure modeling of trivalent lanthanum and lutetium complexes: Sparkle/PM3, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n. 23, p. 5015–5018, 2007.
- [78] SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B. Cerium (III) complexes modeling with Sparkle/PM3, *Computational Science - Iccs 2007, Pt 2, Proceedings*, v. 4488, p. 312–318, 2007.
- [79] SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B. Lanthanide coordination compounds modeling: Sparkle/PM3 parameters for dysprosium (III), holmium (III) and erbium (III), *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 693, n. 10, p. 1952–1956, 2008.
- [80] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM3 for the Modeling of Europium(III), Gadolinium(III), and Terbium(III) Complexes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 9, p. 1638–1645, 2009.
- [81] FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III), *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 6, n. 7, p. 2019–2023, 2010.
- [82] FILHO, M. A. M.; DUTRA, J. D. L.; ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes, *Rsc Advances*, v. 3, n. 37, p. 16747–16755, 2013.
- [83] DUTRA, J. D. L.; FILHO, M. A. M.; ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; STEWART, J. J. P. Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 9, n. 8, p. 3333–3341, 2013.
- [84] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III), *Inorganic Chemistry*, v. 44, n. 9, p. 3299–3310, 2005.

- [85] SANTOS, J. G.; DUTRA, J. D. L.; JUNIOR, S. A.; FREIRE, R. O.; COSTA, N. B. da Theoretical Spectroscopic Study of Europium Tris(bipyridine) Cryptates, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 116, n. 17, p. 4318–4322, 2012.
- [86] STRASSER, A.; VOGLER, A. Phosphorescence of gadolinium(III) chelates under ambient conditions, *Inorganica Chimica Acta*, v. 357, n. 8, p. 2345–2348, 2004.
- [87] MARQUES, L. F.; CORREA, C. C.; GARCIA, H. C.; FRANCISCO, T. M.; RIBEIRO, S. J. L.; DUTRA, J. D. L.; FREIRE, R. O.; MACHADO, F. C. Theoretical and experimental spectroscopic studies of the first highly luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with bidentate 2,2'-bipyridine ligand, *Journal of Luminescence*, v. 148, p. 307–316, 2014.
- [88] MOORE, E. G.; GRILJ, J.; VAUTHEY, E.; CERONI, P. A comparison of sensitized Ln(III) emission using pyridine- and pyrazine-2,6-dicarboxylates - part II, *Dalton Transactions*, v. 42, n. 6, p. 2075–2083, 2013.
- [89] SHAVALEEV, N. M.; SCOPELLITI, R.; GUMY, F.; BÜNZLI, J.-C. G. Benzothiazole- and Benzoxazole-Substituted Pyridine-2-Carboxylates as Efficient Sensitizers of Europium Luminescence, *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 13, p. 6178–6191, 2009.
- [90] TEOTONIO, E. E. S.; FETT, G. M.; BRITO, H. F.; FAUSTINO, W. M.; SA, G. F. de; FELINTO, M. C. F. C.; SANTOS, R. H. A. 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.
- [91] DOLG, M.; STOLL, H.; PREUSS, H. Energy-Adjusted Abinitio Pseudopotentials for the Rare-Earth Elements, *Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 3, p. 1730–1734, 1989.
- [92] DOLG, M.; STOLL, H.; SAVIN, A.; PREUSS, H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements, *Theoretica Chimica Acta*, v. 75, n. 3, p. 173–194, 1989.
- [93] FILHO, M. A. M.; DUTRA, J. D. L.; CAVALCANTI, H. L. B.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O. RM1 Model for the Prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 10, n. 8, p. 3031–3037, 2014.

- [94] GUO, Y.-Y.; LU, Z.-D.; TANG, X.-L.; DOU, W.; QIN, W.-W.; WU, J.; YANG, L.-Z.; ZHANG, G.-L.; LIU, W.-S.; RU, J.-X. Synthesis, crystal structures and luminescence properties of lanthanide complexes with a tridentate salicylamide-type ligand, *Inorganica Chimica Acta*, v. 391, p. 182–188, 2012.
- [95] KACHI-TERAJIMA, C.; YANAGI, K.; KAZIKI, T.; KITAZAWA, T.; HASEGAWA, M. Luminescence tuning of imidazole-based lanthanide(iii) complexes [Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy], *Dalton Transactions*, v. 40, n. 10, p. 2249–2256, 2011.
- [96] LIMA, P. P.; FERREIRA, R. A. S.; FREIRE, R. O.; PAZ, F. A. A.; FU, L. S.; ALVES, S.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L. Spectroscopic study of a UV-photostable organic-inorganic hybrids incorporating an Eu³⁺ beta-diketonate complex, *Chemphyschem*, v. 7, n. 3, p. 735–746, 2006.
- [97] YANG, X.-P.; KANG, B.-S.; WONG, W.-K.; SU, C.-Y.; LIU, H.-Q. Syntheses, Crystal Structures, and Luminescent Properties of Lanthanide Complexes with Tripodal Ligands Bearing Benzimidazole and Pyridine Groups, *Inorganic Chemistry*, v. 42, n. 1, p. 169–179, 2002.
- [98] PEACH, M. J. G.; WILLIAMSON, M. J.; TOZER, D. J. Influence of Triplet Instabilities in TDDFT, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 7, n. 11, p. 3578–3585, 2011.
- [99] TSUNEDA, T.; HIRAO, K. Long-range correction for density functional theory, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 4, n. 4, p. 375–390, 2014.
- [100] YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chemical Physics Letters*, v. 393, n. 13, p. 51–57, 2004.
- [101] VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E. Assessment of a long-range corrected hybrid functional, *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 23, p. 234109, 2006.
- [102] CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, n. 44, p. 6615–6620, 2008.

- [103] GRIMME, S. Accurate Description of Van Der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections, *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004.
- [104] HANNACHI, D.; OUDDAI, N.; CHERMETTE, H. A quantum chemistry investigation on the structure of lanthanide triflates $\text{Ln}(\text{OTf})(3)$ where $\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd, Eu, Gd, Er, Yb and Lu}$, *Dalton Transactions*, v. 39, n. 15, p. 3673–3680, 2010.
- [105] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGILARIO, F.; BEARPARK, M. J.; HEYD, J.; BROTHERS, E. N.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A. P.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, N. J.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚŁOWSKI, J.; FOX, D. J., *Gaussian 09.B01*, Wallingford, CT, USA, 2009.
- [106] ALLEN, F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 58, p. 380–388, 2002.
- [107] GROOM, C. R.; ALLEN, F. H. The Cambridge Structural Database in Retrospect and Prospect, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, n. 3, p. 662–671, 2014.
- [108] SEEGER, R.; POPL, J. A. Selfconsistent molecular orbital methods. XVIII. Constraints and stability in HartreeFock theory, *The Journal of Chemical Physics*, v. 66, n. 7, p. 3045–3050, 1977.

- [109] NEESE, F. The ORCA program system, *Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.

6

Desenvolvimento de um Modelo Semiempírico para o Cálculo dos Estados Excitados Triplete de Complexos contendo Íons Lantanídeos

Um cálculo que em 1967 levaria 200 anos para ser executado pode ser executado agora em um computador pessoal em menos de uma hora [1]. Então, por que os cálculos semiempíricos ainda são necessários? A razão é que eles são em torno de 100-1000 vezes mais rápidos do que cálculos usando métodos *ab initio* ou baseados na teoria do funcional da densidade [2]. A depender da escolha do conjunto de funções de base, cálculos de primeiro princípio até mesmo de sistemas contendo algumas dezenas de átomos pode demandar dias.

O desenvolvimento de novos modelos semiempíricos baseados no esquema de interação de configurações simples (CIS) é motivado pelo fato desses modelos serem computacionalmente muito menos custosos do que os métodos *ab initio* e TDDFT e quando bem parametrizados fornecem propriedades do estado fundamental e excitado bastante precisas [3, 4]. Em adição, o desenvolvimento de abordagens semiempíricas visando o tratamento de moléculas com dezenas e até centenas de átomos, as quais seriam inviáveis de serem tratadas via cálculos de primeiros princípios, constitui uma área ativa de pesquisa [3, 4]. Do ponto de vista teórico, os métodos semiempíricos são inferiores aos de primeiros princípios, uma vez que não podem ser melhorados sistematicamente [5]. Mesmo assim, os métodos semiempíricos são capazes de revelar as características principais e tendências de uma dada classe de sistemas de maneira comparável a métodos de primeiros princípios, fazendo uso de um tempo computacional bastante reduzido.

Dessa forma, devido ao baixo custo computacional associado aos cálculos com métodos semiempíricos, o desenvolvimento de novas abordagens semiempíricas é sempre motivado pela possibilidade de calcular propriedades tanto do estado fundamental quanto do estado excitado de sistemas contendo cada vez mais átomos. Tendo em mente todas essas razões somando-se a uma necessidade de melhorar a qualidade de energias singleto e tripleto de complexos de lantanídeos calculadas por método semiempíricos, como pôde ser visto no **Capítulo 5**, é proposto nesse capítulo uma parametrização semiempírica baseada na aproximação NDDO (do inglês “*Neglect of Diatomic Differential Overlap*”) para essa finalidade.

Antes de apresentar o desenvolvimento propriamente do modelo semiempírico proposto, será dada uma descrição bastante detalhada acerca dos fundamentos dos métodos semiempíricos.

6.1. Fundamentos dos Métodos Semiempíricos

A energia total (E_{tot}) de uma molécula é a soma de sua energia eletrônica (E_{ele}) e da repulsão (E_{AB}^{core}) entre os núcleos de todos átomos A e B ,

$$E_{ele} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}) \quad (6.1)$$

$$E_{tot} = E_{ele} + \sum_A \sum_{B>A} E_{AB}^{core} \quad (6.2)$$

Assim como em cálculos *ab initio*, cada elemento da matriz Fock ($F_{\mu\nu}$) é calculado a partir da integral do caroço ($H_{\mu\nu}^{core}$), dos elementos da matriz densidade ($P_{\lambda\sigma}$) e das integrais de repulsão eletrônica ($(\mu\nu|\lambda\sigma)$ e $(\mu\lambda|\nu\sigma)$) segundo a expressão abaixo:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\nu\lambda) \right] \quad (6.3)$$

Em tratamentos de métodos semiempíricos é comum usar a seguinte notação para a integral de repulsão elétron-elétron, $(\mu\nu|\lambda\sigma)$:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\phi_\mu\phi_\nu|\phi_\lambda\phi_\sigma) = \iint \frac{\phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)\phi_\lambda^*(2)\phi_\sigma(2)}{r_{12}} d1d2 \quad (6.4)$$

em que as notações $(\mu\mu|\mu\mu)$, $(\mu\mu|\lambda\lambda)$, $(\mu\mu|\lambda\sigma)$ e $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ são usadas para representar as integrais de dois elétrons de um, dois, três e quatro centros, respectivamente. Os centros correspon-

dem aos núcleos nos quais os orbitais estão centrados. O valor de cada uma destas integrais é idêntico ao de outras sete que estão relacionadas por permutações dos seus orbitais, de maneira genérica, tem-se as seguintes relações:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\nu\mu|\lambda\sigma) = (\mu\nu|\sigma\lambda) = (\nu\mu|\sigma\lambda) = (\lambda\sigma|\mu\nu) = (\lambda\sigma|\nu\mu) = (\sigma\lambda|\mu\nu) = (\sigma\lambda|\nu\mu)$$

Cada termo $H_{\mu\nu}^{core}$ representa um núcleo atômico juntamente com seus elétrons do caroço. Os elementos do Hamiltoniano do caroço podem ser convenientemente separados em contribuições de um centro ($H_{\mu^A\mu^A}^{core}$) e dois centros ($H_{\mu^A\nu^B}^{core}$).

O elemento da matriz de repulsão eletrônica, $G_{\mu\nu}$, decorre do potencial devido aos outros elétrons e depende dos orbitais moleculares através dos elementos da matriz densidade, $P_{\lambda\sigma}$, dados por

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i (c_{i\lambda})^* (c_{i\sigma}) \quad (6.5)$$

em que as quantidades $c_{i\lambda}$ consistem nos coeficientes da combinação linear, os quais são usados para representar os orbitais moleculares em termos do conjunto de funções de base, que em cálculos semiempíricos são representados pelos orbitais atômicos de valência.

O procedimento de cálculo consiste em fornecer uma estimativa inicial dos coeficientes da expansão do conjunto de funções de base para calcular os elementos da matriz densidade $P_{\lambda\sigma}$. A partir da matriz densidade, a matriz Fock $F_{\mu\nu}$ é então construída e diagonalizada repetidamente de modo que os níveis de energia e os coeficientes sejam refinados.

As principais diferenças entre os métodos semiempíricos e os *ab initio* são decorrentes do:

i) Tratamento somente dos elétrons de valência:

Cálculos SE (semiempíricos) tratam apenas os elétrons de valência, então cada elemento do caroço consiste em um núcleo atômico juntamente com seus elétrons do caroço. Neste caso, tem-se elétrons de valência movendo-se em uma rede de caroços atômicos. A energia SE SCF (E_{SE}^{total}) é calculada da mesma maneira que em cálculos *ab initio*, com N sendo igual ao número de orbitais moleculares formados a partir de todos os elétrons de valência.

$$E_{SE}^{total} = E_{SE} + V_{CC} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + V_{CC} \quad (6.6)$$

em que ε_i é a energia do i -ésimo orbital de valência considerado, V_{CC} é o termo de repulsão

caroço-carço e os elementos de matriz $H_{\mu\nu}^{core}$ representam os núcleos mais todos os elétrons do caroço.

ii) Conjunto de funções de base:

Tal como em métodos *ab initio*, a função de onda molecular, Ψ , é considerada como um produto determinantal de orbitais moleculares de um elétron, ψ_i , denominados de spin-orbitais. As funções ψ_i por sua vez são tratadas como combinação linear de um conjunto de base especificado, que em cálculos semiempíricos correspondem aos orbitais atômicos de valência, ϕ_ν :

$$\psi_i = \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (6.7)$$

em que $c_{\nu i}$ são os coeficientes da combinação linear. A busca pelo conjunto de coeficientes que minimiza a energia total do sistema é feita pelo método autoconsistente SCF-LCAO (do inglês, “*Self-Consistent-Field Linear Combination of Atomic Orbitals*”).

Embora muitas integrais de repulsão eletrônica sejam parametrizadas em cálculos semiempíricos, a especificação das funções de base ϕ é necessária para calcular as integrais de sobreposição $\langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$, as quais também são usadas para estimar as integrais do caroço de dois centros, como será mostrado mais a frente.

Nos cálculos semiempíricos, os orbitais atômicos são representados por funções tipo Slater. A forma analítica dessas funções, no sistema de coordenadas esféricas (r, θ, φ) e centrada no átomo A , é dada por

$$\phi_a(r, \theta, \varphi) = N_a r^{n_a-1} \exp(-\zeta_a r) Y_{l_a m}(\theta, \varphi) \quad (6.8)$$

em que n_a , l_a e m são os números quânticos principal, azimutal e magnético, respectivamente, e ζ_a é o expoente orbital. A constante radial de normalização N_a é

$$N_a = \frac{(2\zeta_a)^{n_a+1/2}}{\sqrt{(2n_a)!}} \quad (6.9)$$

$Y_{l_a m}(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos normalizados reais,

$$Y_{l_a m}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi) \quad (6.10)$$

em que

$$\Theta_{lm}(\cos \theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) \quad (6.11)$$

$$\Phi_m(\varphi) = \begin{cases} \pi^{-1/2} \cos(m\varphi) & m \neq 0 \\ (2\pi)^{-1/2} & m = 0 \end{cases} \quad (6.12)$$

sendo as quantidades $P_l^m(\cos \theta)$ os polinômios associados de Legendre normalizados, dados por

$$P_l^m(\cos \theta) = \frac{(m+1)!}{8} \sin^m \theta \sum_{u=0}^{l-m} C_{lmu} \cos^u \theta \quad (6.13)$$

Embora funções Slater sejam mais exatas, métodos *ab initio* normalmente usam funções gaussianas no cálculo das integrais de repulsão eletrônica, pois essas integrais são resolvidas muito mais rapidamente com funções gaussianas.

iii) As integrais:

As integrais do caroço e de repulsão eletrônica não são calculadas a partir de primeiros princípios em cálculos SE. A aproximação essencial da abordagem semiempírica é conhecida como *Zero Differential Overlap* (ZDO) [6]. Tal aproximação desconsidera todos os produtos entre funções de base que dependem das coordenadas do mesmo elétron localizadas em sítios atômicos diferentes, ou seja, se $\phi_\mu^A(i)$ e $\phi_\nu^B(i)$ representam funções de base que dependem das coordenadas do i -ésimo elétron e estão localizadas em átomos distintos A e B , então segundo a aproximação ZDO o elemento de sobreposição diferencial dado pela Eq. (6.14) é nulo.

$$\phi_\mu^A(i) \phi_\nu^B(i) di = 0 \quad (6.14)$$

sendo que cada nível de aproximação semiempírica aplica a aproximação ZDO de maneira diferente. Por exemplo, algumas aproximações semiempíricas negligenciam o elemento de sobreposição diferencial dado pela Eq. (6.14) quando μ é diferente de ν .

A aproximação ZDO impõe que a integral de sobreposição envolvendo dois orbitais quaisquer obedeça à seguinte expressão:

$$S_{\mu^A \nu^B} = \langle \phi_\mu^A | \phi_\nu^B \rangle = \delta_{AB} \delta_{\mu\nu} \equiv \delta_{\mu^A \nu^B} \quad (6.15)$$

em que δ_{ij} corresponde à função delta de Kronecker, definida por

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } i \neq j \\ 1 & \text{se } i = j \end{cases} \quad (6.16)$$

Ao tornar a Eq. (6.14) nula quando $A \neq B$, uma consequência direta da aproximação ZDO é fazer com que todas as integrais de dois elétrons que dependem da sobreposição de densidades de carga de orbitais atômicos centrados em átomos diferentes sejam anuladas. Dessa forma, a aproximação ZDO limita as integrais de dois elétrons para no máximo dois centros. Esta aproximação reduz o número de integrais de dois elétrons diferentes de zero de N^4 (o expoente 4 deriva da possibilidade de cálculo de integrais envolvendo até quanto centros) para N^2 , sendo N o número de funções de base usadas. Além do mais, essas N^2 integrais restantes são calculadas por fórmulas algébricas triviais.

A perda de informação do sistema é compensada fazendo então com que as integrais restantes sejam parametrizadas e seus valores possuam referência a dados experimentais ou a dados previamente calculados [6]. Fazendo uso da aproximação ZDO, existem apenas três possíveis níveis de aproximação semiempírica que sejam invariantes sob transformações entre orbitais atômicos de um dado átomo. Estas três abordagens diferem na maneira como a aproximação ZDO é aplicada no cálculo das integrais de dois elétrons, a saber:

Os métodos semiempíricos do tipo CNDO (do inglês “*Complete Neglect of Differential Overlap*”) aplicam a aproximação ZDO a todos os pares de orbitais atômicos:

$$(\mu^A \nu^B | \lambda^C \sigma^D) \stackrel{CNDO}{=} \delta_{AB} \delta_{CD} \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} (\mu^A \mu^A | \lambda^C \lambda^C) \equiv \delta_{\mu^A \nu^B} \delta_{\lambda^C \sigma^D} (\mu^A \mu^A | \lambda^C \lambda^C) \quad (6.17)$$

ou seja, o produto de dois orbitais atômicos diferentes $\phi_\mu(i) \phi_\nu(i)$ associado com o i -ésimo elétron é sempre negligenciado nas integrais de repulsão eletrônica.

Nos métodos do tipo INDO (do inglês “*Intermediate Neglect of Differential Overlap*”), a aproximação ZDO é empregada apenas nas integrais de repulsão eletrônica de mais de um centro:

$$(\mu^A \nu^B | \lambda^C \sigma^D) \stackrel{INDO}{=} \begin{cases} (\mu^A \nu^A | \lambda^A \sigma^A) & 1 \text{ centro} \\ \delta_{\mu^A \nu^B} \delta_{\lambda^C \sigma^D} (\mu^A \mu^A | \lambda^C \lambda^C) & 2 \text{ centros} \end{cases} \quad (6.18)$$

isto é, os produtos $\phi_\mu(i) \phi_\nu(i)$ envolvendo diferentes orbitais atômicos $\phi_\mu(i)$ e $\phi_\nu(i)$ são retidos apenas para as integrais de repulsão de um centro.

Os métodos do tipo NDDO são caracterizados por aplicar a aproximação ZDO apenas entre pares de orbitais atômicos situados em átomos diferentes:

$$(\mu^A \nu^B | \lambda^C \sigma^D) \stackrel{NDDO}{=} \delta_{AB} \delta_{CD} (\mu^A \nu^A | \lambda^C \sigma^C) \quad (6.19)$$

aqui, o produto $\phi_\mu(i) \phi_\nu(i)$ é somente negligenciado se $\phi_\mu(i)$ e $\phi_\nu(i)$ estão em centros separados.

iv) A matriz de sobreposição:

Métodos SE SCF consideram a matriz sobreposição como sendo uma matriz unitária ($S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$). Dessa forma, S desaparece da equação de Roothaan-Hall, $FC = SC\varepsilon$, não havendo, portanto, a necessidade de usar uma matriz para ortogonalizar a matriz sobreposição. Assim, desde que seja assumido que a matriz de sobreposição seja dada por uma matriz unitária, a equação de Roothaan-Hall passa a ter a forma padrão de uma equação de autovalor, isto é, $FC = C\varepsilon$. No entanto, como já assinalado, as integrais de sobreposição são usadas no cálculo das integrais do caroço.

6.1.1. Invariância Rotacional

Para moléculas com uma configuração de camada fechada, o tratamento variacional dos coeficientes $c_{\nu i}$ leva às equações de Roothaan, as quais são dadas por

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \varepsilon_i \quad (6.20)$$

em que os elementos de matriz $F_{\mu\nu}$ são dados pela Eq. (6.3). A Eq. (6.20) pode ser escrita na seguinte forma matricial:

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_i = (\mathbf{H} + \mathbf{G})\mathbf{c}_i = \mathbf{S}\mathbf{c}_i \varepsilon_i \quad (6.21)$$

Supondo que um novo conjunto de base de funções t_m seja escolhido, o qual é relacionado ao conjunto original ϕ_μ pela equação matricial

$$\mathbf{t} = \mathbf{O}\Phi \quad (6.22)$$

sendo $\mathbf{O}$ uma matriz de transformação ortogonal. Vale lembrar que uma matriz quadrada é dita ortogonal quando a sua transposta e a sua inversa coincidem. Sob esta transformação, a matriz

quadrada M , tal como a matriz Fock, adquire novos valores

$$M' = OMO^{-1} \Rightarrow M = O^{-1}M'O \quad (6.23)$$

A substituição da Eq. (6.23) na equação de Roothaan, Eq. (6.21), fornece

$$(O^{-1}H'O + O^{-1}G'O) c_i = O^{-1}S'Oc_i \varepsilon_i \quad (6.24)$$

A multiplicação da Eq. (6.24) por O fornece

$$O(O^{-1}H' + O^{-1}G')(Oc_i) = OO^{-1}S'(Oc_i) \varepsilon_i \Rightarrow (H' + G')(Oc_i) = S'(Oc_i) \varepsilon_i \quad (6.25)$$

A Eq. (6.25) indica que (Oc_i) são os coeficientes dos orbitais para a solução das equações de Roothaan usando o novo conjunto de base. As energias dos orbitais, ε_i , são as mesmas que aquelas obtidas para o conjunto de funções de base antigo. As matrizes H' , G' e S' são referidas às novas funções de base t . Os elementos da matriz de repulsão eletrônica em termos da nova base são dados por

$$G'_{mn} = \sum_{\mu\nu} O_{m\mu} O_{n\mu} G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(mn|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(m\sigma|n\lambda)] = \sum_{ls} P'_{ls} [(mn|ls) - \frac{1}{2}(ms|nl)]$$

as letras gregas foram usadas para denotar as funções de base antigas e

$$P'_{ls} = \sum_{\lambda\sigma} O_{l\lambda} O_{s\sigma} P_{\lambda\sigma}$$

P'_{ls} é a nova matriz densidade e as equações são consequentemente invariantes. A energia eletrônica total também é invariante sob a transformação

$$E_{ele} = \sum_i^{occ} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} = \sum_i^{occ} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{mn} P'_{mn} H'_{mn} \quad (6.26)$$

A característica essencial da prova desta invariância é que as integrais de um e dois elétrons se transformam de acordo com [6]

$$H'_{mn} = \sum_{\mu\nu} O_{m\mu} O_{n\mu} H_{\mu\nu} \quad (6.27)$$

$$(mn|ls) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} O_{m\mu} O_{n\mu} O_{l\lambda} O_{s\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (6.28)$$

Cálculos baseados na aproximação LCAO-SCF serão invariantes somente se estas duas condições forem satisfeitas.

6.1.2. Caso da Invariância Rotacional (Método CNDO)

A aproximação CNDO consiste na versão de aproximação mais simples e negligencia completamente a sobreposição entre orbitais atômicos diferentes no mesmo átomo. Seja considerada uma rotação de 45° no eixo z da molécula. Assim, as novas coordenadas cartesianas passam a serem dadas por

$$x' = \frac{1}{\sqrt{2}} (x + y)$$

e

$$y' = \frac{1}{\sqrt{2}} (-x + y)$$

O produto entre os orbitais atômicos $2p_x$ e $2p_y$ definidos nos novos eixos será

$$\begin{aligned} 2p'_x 2p'_y &= \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (2p_x + 2p_y) \right] \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (-2p_x + 2p_y) \right] \\ &= \frac{1}{2} (-2p_x 2p_x + 2p_y 2p_y) = \frac{1}{2} [-(2p_x)^2 + (2p_y)^2] \end{aligned}$$

Do mesmo modo, esta transformação é aplicada às integrais de 2-elétrons, fornecendo

$$\begin{aligned} (2p_x^{A'} 2p_y^{A'} | 2s^B 2s^B) &= \left(\left[\frac{1}{\sqrt{2}} (2p_x^A + 2p_y^A) \right] \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (-2p_x^A + 2p_y^A) \right] | 2s^B 2s^B \right) \\ &= \frac{1}{2} (2p_y^A 2p_y^A | 2s^B 2s^B) - \frac{1}{2} (2p_x^A 2p_x^A | 2s^B 2s^B) \end{aligned}$$

$$2 (2p_x^{A'} 2p_y^{A'} | 2s^B 2s^B) = (2p_y^A 2p_y^A | 2s^B 2s^B) - (2p_x^A 2p_x^A | 2s^B 2s^B) \quad (6.29)$$

é importante notar que os orbitais s são invariantes frente a rotações devido a sua simetria esférica.

Fazendo uso da aproximação CNDO, Eq. (6.17), é possível notar que o lado esquerdo da Eq. (6.29) será igual a 0, pois

$$(2p_x^{A'} 2p_y^{A'} | 2s^B 2s^B) = \overbrace{\delta_{2p_x^{A'} 2p_y^{A'}}}^{=0} \delta_{2s^B 2s^B} (2p_x^{A'} 2p_x^{A'} | 2s^B 2s^B) = 0$$

enquanto que o lado direito não é nulo. Percebe-se então que a aproximação CNDO não é invariante após uma transformação de rotação de eixos, a não ser que as integrais do lado direito sejam iguais de modo que se anulem. Se as integrais de 2 elétrons do lado direito da Eq. (6.29) depender somente da natureza dos átomos A e B e não mais do tipo de orbital atômico envolvido, representando então uma repulsão média entre os átomos A e B , γ_{AB} , tem-se

$$\gamma_{AB} = \gamma_{\mu^A \lambda^B} = (\mu^A \mu^A | \lambda^B \lambda^B) \quad (6.30)$$

Assim, a partir da Eq. (6.30) obtemos o seguinte resultado para a Eq. (6.29):

$$2 \overbrace{(2p_x^{A'} 2p_y^{A'} | 2s^B 2s^B)}^{=0, \text{ aproximação ZDO}} = \overbrace{(2p_y^A 2p_y^A | 2s^B 2s^B)}^{=\gamma_{AB}} - \overbrace{(2p_x^A 2p_x^A | 2s^B 2s^B)}^{=\gamma_{AB}} = \gamma_{AB} - \gamma_{AB} = 0 \quad (6.31)$$

Nota-se que dessa forma a invariância rotacional é restaurada. De maneira geral, como os índices que rotulam os átomos presentes na Eq. (6.17) são mudos, pode-se expressar a integral de dois elétrons, segundo a aproximação CNDO, da seguinte forma:

$$(\mu^{A\nu C} | \lambda^B \sigma^D) \stackrel{CNDO}{=} \delta_{\mu^{A\nu C}} \delta_{\lambda^B \sigma^D} (\mu^A \mu^A | \lambda^B \lambda^B) = \delta_{\mu^{A\nu C}} \delta_{\lambda^B \sigma^D} \gamma_{\mu^A \lambda^B} \equiv \delta_{\mu^{A\nu C}} \delta_{\lambda^B \sigma^D} \gamma_{AB} \quad (6.32)$$

A forma integral expressa pela Eq. (6.32) negligencia as integrais de três e quatro centros, uma vez que obriga que os orbitais ϕ_μ e ϕ_ν estejam centrados em um dado átomo A e sejam do mesmo tipo ($\delta_{\mu^A \nu^A}$). O mesmo vale para os orbitais ϕ_λ e ϕ_σ os quais devem estar centrados em um dado átomo B e também devem ser idênticos ($\delta_{\lambda^B \sigma^B}$), podendo o átomo B ser diferente de A .

Pode-se demonstrar que a aproximação dada pela (6.32) mantém a invariância rotacional das integrais de dois elétrons desejada. Inicialmente, seja considerada uma transformação ortogonal dos orbitais centrados no átomo A expressa por

$$\phi_m^{A'} = \sum_{\mu}^A O_{m\mu} \phi_{\mu}^A \quad (6.33)$$

Fazendo uso dessa transformação, a integral de dois elétrons transformada pode ser ex-

pressada da seguinte forma:

$$\begin{aligned} (m^{A'} n^{A'} | \lambda^B \sigma^B) &= (\phi_m^{A'} \phi_n^{A'} | \phi_\lambda^B \phi_\sigma^B) = \left(\sum_\mu^A O_{m\mu} \phi_\mu^A \sum_\nu^A O_{n\nu} \phi_\nu^A | \phi_\lambda^B \phi_\sigma^B \right) \\ &= \sum_\mu^A \sum_\nu^A O_{m\mu} O_{n\nu} (\phi_\mu^A \phi_\nu^A | \phi_\lambda^B \phi_\sigma^B) \equiv \sum_\mu^A \sum_\nu^A O_{m\mu} O_{n\nu} (\mu^A \nu^A | \lambda^B \sigma^B) \end{aligned} \quad (6.34)$$

A aplicação da aproximação CNDO, Eq. (6.32), no lado direito da Eq. (6.34) fornece

$$\begin{aligned} (m^{A'} n^{A'} | \lambda^B \sigma^B) &= \sum_\mu^A \sum_\nu^A O_{m^{A'} \mu^A} O_{n^{A'} \nu^A} \delta_{\mu^A \nu^A} \delta_{\lambda^B \sigma^B} (\mu^A \mu^A | \lambda^B \lambda^B) \\ &\stackrel{\nu^A = \mu^A, \text{ devido à } \delta_{\mu^A \nu^A}}{=} \sum_{\mu^A}^A O_{m^{A'} \mu^A} O_{n^{A'} \mu^A} \delta_{\mu^A \mu^A} \delta_{\lambda^B \sigma^B} (\mu^A \mu^A | \lambda^B \lambda^B) \\ &= \delta_{\lambda^B \sigma^B} \sum_{\mu^A}^A O_{m^{A'} \mu^A} O_{n^{A'} \mu^A} \overbrace{(\mu^A \mu^A | \lambda^B \lambda^B)}^{\gamma_{AB}} \\ &= \delta_{\lambda^B \sigma^B} \gamma_{AB} \overbrace{\sum_{\mu^A}^A O_{\mu^{A'} \nu^{A'}} O_{\nu^{A'} \mu^{A'}}}^{\delta_{m^{A'} n^{A'}}} = \delta_{\lambda^B \sigma^B} \delta_{m^{A'} n^{A'}} \gamma_{AB} \\ (m^{A'} n^{A'} | \lambda^B \sigma^B) &= \delta_{m^{A'} n^{A'}} \delta_{\lambda^B \sigma^B} \gamma_{AB} \end{aligned} \quad (6.35)$$

Comparando as Eqs. (6.35) e (6.32) nota-se que a invariância requerida é restaurada. Embora a aproximação expressa pela Eq. (6.30) pareça ser severa, ela foi imposta devido à própria natureza das equações obtidas quando aplicadas a aproximação ZDO.

Sob a aproximação CNDO, as integrais de repulsão eletrônica de Coulomb e de troca são escritas como

$$\begin{aligned} \text{Coulomb:} \quad (\mu^A \nu^C | \lambda^B \sigma^D) &= \delta_{\mu^A \nu^C} \delta_{\lambda^B \sigma^D} (\mu^A \mu^A | \lambda^B \lambda^B) \\ \text{Troca:} \quad (\mu^A \sigma^C | \nu^B \lambda^D) &= \delta_{\mu^A \sigma^C} \delta_{\nu^B \lambda^D} (\mu^A \mu^A | \nu^B \nu^B) \end{aligned} \quad (6.36)$$

de modo que a matriz Fock apresentada na Eq. (6.3) seja reduzida a

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu | \nu\nu) = H_{\mu\nu}^{\text{core}} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad (6.37)$$

para $\mu \neq \nu$, e a

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^{core} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) = H_{\mu\mu}^{core} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA} + \sum_{\lambda} P_{\lambda^B \lambda^B} \gamma_{AB} \quad (6.38)$$

para $\mu = \nu$.

Além do mais, é necessário garantir que $H_{\mu\nu}$ transforme corretamente de acordo com $H'_{mn} = \sum_{\mu\nu} O_{m\mu} O_{n\nu} H_{\mu\nu}$, por razões comparáveis àquelas que levaram à substituição de $\gamma_{\mu\nu} = \gamma_{AB}$. Em consequência, pode-se escrever

$$H_{\mu^A \mu^A}^{core} = U_{\mu^A \mu^A} - \sum_{B \neq A} (\mu^A | V_B | \mu^A) = U_{\mu^A \mu^A} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \quad (6.39)$$

$$H_{\mu^A \nu^A}^{core} = 0 \quad (6.40)$$

A quantidade $U_{\mu\mu}$ é o elemento diagonal da matriz de ϕ_{μ} com relação ao Hamiltoniano de um elétron, contendo somente o caroço de seu próprio átomo, sendo assim $U_{\mu\mu}$ é essencialmente uma quantidade atômica que mede a energia do orbital atômico, podendo ser avaliada basicamente de três formas: i) a partir de orbitais atômicos aproximados, ii) parametrizados a partir de dados experimentais dos níveis de energia atômicos, ou iii) então tratada como sendo um parâmetro puramente empírico [6]. O termo $\sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \mu)$ presente na Eq. (6.39) fornece a interação de um elétron em ϕ_{μ} com os caroços dos outros átomos B .

Quanto aos elementos de matriz $H_{\mu^A \nu^B}$, em que as funções ϕ_{μ} e ϕ_{ν} estão em átomos diferentes, é suposto que o produto $\phi_{\mu} \phi_{\nu}$ entre núcleos distantes é nulo. Consequentemente, $H_{\mu^A \nu^B}$ passa a depender apenas do ambiente local entre dois átomos, significando uma medida do possível abaixamento dos níveis de energia por estarem no campo eletrostático de dois átomos simultaneamente. Por essa razão, a integral $H_{\mu^A \nu^B}$ é referida como uma “integral de ressonância” representada pelo símbolo $\beta_{\mu\nu}$. Dessa forma,

$$H_{\mu^A \nu^B}^{core} = \beta_{\mu^A \nu^B} = \beta_{AB}^0 \langle \phi_{\mu}^A(1) | \phi_{\nu}^B(1) \rangle = \beta_{AB}^0 S_{\mu^A \nu^B} \quad (6.41)$$

com $\mu \neq \nu$, em que $S_{\mu^A \nu^B}$ é a integral de sobreposição e β_{AB}^0 é um parâmetro que depende somente da natureza dos átomos A e B . O fator de proporcionalidade β_{AB}^0 tem que ser o mesmo para todos os orbitais atômicos para o mesmo par de átomos de modo a manter a invariância sobre a transformação do conjunto de função de base. É indicado que a quantidade β_{AB}^0 seja

parametrizada para reproduzir resultados experimentais ou obtidos previamente de cálculo completos *a priori* [6]. Rotineiramente, o parâmetro β_{AB}^0 é aproximado pela média entre a integral de ressonância do átomo A , β_A , e do átomo B , β_B ,

$$\beta_{\mu^A \nu^B}^0 = \frac{\beta_{\mu^A} + \beta_{\nu^B}}{2} \quad (6.42)$$

O cálculo da integral de repulsão eletrônica de um centro, $(\mu^A \mu^A | \mu^A \mu^A)$, é dado pela diferença entre a energia de ionização (IP_A) e a afinidade eletrônica (EA_A) por meio da aproximação de Pariser-Parr [7].

$$\gamma_{AA} = (\mu^A \mu^A | \mu^A \mu^A) = IP_A - EA_A \quad (6.43)$$

As integrais de repulsão de dois centros, $\gamma_{AB} = (\mu^A \mu^A | \nu^B \nu^B)$, são estimadas a partir das integrais de dois elétrons de um centro $(\mu^A \mu^A | \mu^A \mu^A)$ e $(\nu^B \nu^B | \nu^B \nu^B)$ e da distância entre ϕ_μ e ϕ_ν , via a aproximação de Mataga-Nishimoto [8]

$$\gamma_{AB} = \frac{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}}{2 + r_{AB}(\gamma_{AA} + \gamma_{BB})} \quad (6.44)$$

Em distâncias grandes, o termo γ_{AB} vai a $1/r_{AB}$, como seria esperado para densidades de cargas separadas, enquanto que para distâncias curtas, γ_{AB} se aproxima da média entre os dois parâmetros de um centro.

Em decorrência da aproximação dada pela Eq. (6.32), para um conjunto de funções de base formado apenas por orbitais s e p , tem-se

$$(s^A s^A | s^B s^B) = (p^A p^A | s^B s^B) = (p^A p^A | p^B p^B) = \gamma_{AB}$$

por essa razão, o formalismo CNDO falha na distinção da repulsão eletrônica entre orbitais diferentes no mesmo centro, tal como ilustrado na **Figura 6.1**. Já no caso de dois centros, a distinção da repulsão eletrônica não é feita tanto entre orbitais diferentes quanto entre orbitais com orientações diferentes.

Uma das maiores limitações do CNDO é a exclusão das integrais de troca de um centro [9]. Em consequência, essa abordagem é incapaz de quantificar a separação de estados originados de uma mesma configuração. Por exemplo, o CNDO trata os estados 3P , 1D e 1S originados da configuração $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ do átomo de carbono como se fossem degenerados.

O método CNDO/2 [10] difere do CNDO [6, 11] em duas modificações nos elementos

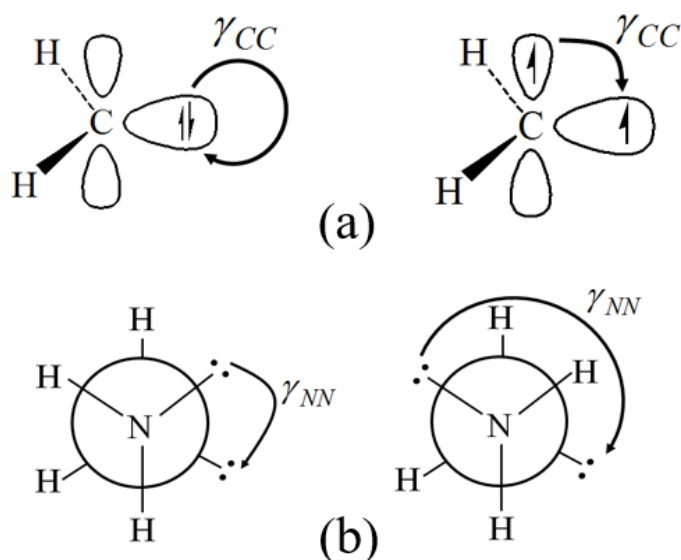


Figura 6.1. (a) O aproximação CNDO falha na descrição da repulsão entre elétrons em orbitais do mesmo centro e (b) da repulsão eletrônica entre elétrons orientados em direções diferentes. Ilustração adaptada da referência [9].

de matrizes $H_{\mu^A\mu^A}^{core}$: (i) para quantificar melhor tanto a energia de ionização quanto a afinidade eletrônica, $U_{\mu^A\mu^A}$ é avaliada não apenas a partir da energia de ionização mas como uma média entre a energia de ionização e a afinidade eletrônica, $U_{\mu^A\mu^A} = -\frac{1}{2}(IP_A + EA_A) - (Z_{eff,A} - \frac{1}{2})\gamma_{AA}$ [12], e (ii) as integrais de repulsão elétron-núcleo V_{AB} em $H_{\mu^A\mu^A}^{core}$ são calculadas a partir da integral de dois elétrons γ_{AB} , como $V_{AB} = -Z_{eff,B}\gamma_{AB}$ (integral de penetração), em que $Z_{eff} = m + n$ e consiste no número de elétrons de valência em uma configuração do tipo $2s^m2p^n$.

6.1.3. Teoria com Negligência Intermediária da Sobreposição Diferencial (INDO)

A aproximação INDO [13] busca corrigir a falha do CNDO quanto à distinção da repulsão eletrônica entre orbitais diferentes no mesmo centro [1]. Dessa forma, a diferença essencial entre a abordagem INDO e CNDO está no cálculo das integrais de dois elétrons de um centro. A mudança principal introduzida nessa aproximação consiste no uso de diferentes valores para integrais de dois elétrons em um centro. A aproximação ZDO não é aplicada nas integrais de dois elétrons de um centro, $(\mu\nu|\lambda\sigma)$, com as funções ϕ_μ , ϕ_ν , ϕ_λ e ϕ_σ todas sobre o mesmo átomo. Obviamente essas integrais devem ser as mais importantes. Na aproximação INDO, a aproximação ZDO é empregada segundo a Eq. (6.18).

Assim, o INDO foi desenvolvido para permitir um manuseio mais flexível das interações elétron-elétron no mesmo centro, visando principalmente a modelagem de transições espectroscópicas. Tanto é que a aproximação INDO conta com parametrizações específicas para o tratamento de estados excitados de moléculas orgânicas, tais como INDO/S [14] e mais recentemente MSINDO-sCIS [3] e INDO/X [4].

Quando o átomo é limitado a um conjunto de base de orbitais s e p , há no máximo cinco integrais de dois elétrons de um centro

$$\begin{aligned}(ss|ss) &= G_{ss} \\ (ss|pp) &= G_{sp} \\ (pp|pp) &= G_{pp} \\ (pp|p'p') &= G_{pp'} \\ (sp|sp) &= H_{sp}\end{aligned}\tag{6.45}$$

Os parâmetros apresentados em (6.45) são geralmente obtidos de maneira semiempírica, isto é, são parametrizados. Fazendo uso da aproximação INDO, os elementos da matriz de Fock são dados por:

Para μ centrado no átomo A :

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\lambda|\mu\sigma)] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}\tag{6.46}$$

Para $\mu \neq \nu$ ambos centrados no átomo A :

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = U_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\lambda|\nu\sigma)]\tag{6.47}$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{AB}\tag{6.48}$$

com os elementos $F_{\mu\nu}^{\beta}$ tendo uma forma similar. Se um conjunto de base com orbitais atômicos s e p for usado (sem orbitais híbridos), os elementos de matrizes reduzem-se a

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^A [P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) - P_{\lambda\lambda}^{\alpha} (\mu\lambda|\mu\lambda)] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}\tag{6.49}$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = (2P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha}) (\mu\nu|\mu\nu) - P_{\mu\nu}^{\alpha} (\mu\mu|\nu\nu)\tag{6.50}$$

As integrais de dois elétrons de um e dois centros são calculadas respectivamente pelas Eqs. (6.43) e (6.44). Já as integrais do tipo $H_{\mu^A\mu^A}^{core}$ são calculadas da mesma forma que na aproximação CNDO/2 [10].

6.1.4. Teoria com Negligência da Sobreposição Diferencial Diatômica (NDDO)

A aproximação NDDO é menos aproximada do que as aproximações CNDO e INDO, uma vez que negligencia apenas a sobreposição diferencial das integrais de dois elétrons em orbitais atômicos centrados em átomos diferentes. Todos os produtos $\phi_\mu\phi_\nu$ envolvendo orbitais diferentes no mesmo centro são retidos. Assim, a aproximação dada pela Eq. (6.30) não se aplica aqui. Por exemplo, na aproximação NDDO, a integral $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ é zero, a menos que, μ e ν pertençam ao mesmo átomo A enquanto que λ e σ estejam centrados em um átomo B , podendo B ser o próprio átomo A . Todas as integrais de dois elétrons restantes são de dois centros com um elétron associado a cada átomo. A aproximação ZDO aplicada nas integrais de dois elétrons na aproximação NDDO faz uso então da Eq. (6.19). A aplicação da aproximação

$$(\mu^A\nu^C|\lambda^B\sigma^D) \stackrel{NDDO}{=} \delta_{AC}\delta_{BD} (\mu^A\nu^A|\lambda^B\sigma^B)$$

dispensa o uso da equação (6.32) para manutenção da invariância rotacional. Fazendo uso desta aproximação, os elementos de matriz $F_{\mu\nu}$ podem ser escritos como

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu^A\nu^C|\lambda^B\sigma^D) - \frac{1}{2} (\mu^A\sigma^C|\nu^B\lambda^D) \right] \\ \stackrel{NDDO}{=} H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \delta_{AC}\delta_{BD} (\mu^A\nu^A|\lambda^B\sigma^B) - \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \delta_{AC}\delta_{BD} (\mu^A\sigma^A|\nu^B\lambda^B)$$

Para os elementos diagonais, $\nu^A = \mu^A$, tem-se

$$F_{\mu^A\mu^A} \stackrel{NDDO}{=} H_{\mu^A\mu^A}^{core} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu^A\mu^A|\lambda^B\sigma^B) - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma}^A P_{\lambda\sigma} (\mu^A\sigma^A|\mu^A\lambda^A) \quad (6.51)$$

em que $H_{\mu^A\mu^A}^{core}$ é a integral de um elétron de um centro dada por (6.39). Para os elementos não

diagonais com μ^A e ν^A referentes ao átomo A tem-se

$$F_{\mu^A\nu^A} = H_{\mu^A\nu^A}^{core} + \sum_{\lambda^A} \sum_{\sigma^A} P_{\lambda^A\sigma^A} \left[(\mu^A\nu^A|\lambda^A\sigma^A) - \frac{1}{2} (\mu^A\lambda^A|\nu^A\sigma^A) \right] + \sum_B \sum_{\lambda^B} \sum_{\sigma^B} P_{\lambda^B\sigma^B} (\mu^A\nu^A|\lambda^B\sigma^B) \quad (6.52)$$

em que

$$H_{\mu^A\nu^A} = \overbrace{U_{\mu^A\nu^A}}^{=0} - \sum_B (\mu^A|V_B|\nu^A) = - \sum_B (\mu^A|V_B|\mu^A) \quad (6.53)$$

no caso do termo diagonal, a integral $U_{\mu^A\mu^A}$ incorpora $(\mu^A|V_A|\mu^A)$, daí ser considerado o somatório $\sum_{B \neq A} (\mu^A|V_B|\mu^A)$. No caso da equação (6.53), essa preocupação não é necessária.

Para os elementos não diagonais com μ^A centrado no átomo A e ν^B centrado no átomo B obtém-se

$$F_{\mu^A\nu^B} = H_{\mu^A\nu^B}^{core} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda^B\sigma^A} P_{\lambda^B\sigma^A} (\mu^A\sigma^A|\nu^B\lambda^B) \quad (6.54)$$

em que $H_{\mu^A\nu^B}^{core}$ é a integral de um elétron de dois centros dada pela Eq. (6.41).

A aproximação NDDO é a melhor das aproximações pois mantém os multipolos das distribuições de carga maiores nas interações de dois centros, diferentemente das aproximações CNDO e INDO que truncam depois do monopolo [9]. A aproximação NDDO é base dos métodos semiempíricos atuais tais como do NDDO modificado (MNDO, do inglês, “*Modified Neglect of Diatomic Overlap*”) [15] e de seus derivados, a saber: AM1 (*Austin Method 1*) [16], PM3 (*Parametric Method 3*) [17, 18], RM1 (*Recife Model 1*) [19], PM6 (*Parametric Method 6*) [20] e PM7 (*Parametric Method 7*) [21].

No método MNDO, os termos da interação caroço-caroço são aproximadas por uma função que apresenta o comportamento assintótico desejado e são parametrizadas normalmente a dados experimentais. Especificamente a seguinte forma é usada:

$$E_{core}^{MNDO} = Z_A Z_B (s_A s_A | s_B s_B) [1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}] \quad (6.55)$$

A principal inovação trazida pelo método AM1 foi a inclusão de funções gaussianas esféricas na expressão da energia caroço-caroço [16], dado que havia uma tendência no MNDO

a superestimar estas repulsões entre os átomos.

$$E_{core}^{AM1} = E_{core}^{MNDO} + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left(\sum_k a_{k_A} e^{-b_{k_A} (R_{AB} - c_{k_A})^2} + \sum_l a_{l_B} e^{-b_{l_B} (R_{AB} - c_{l_B})^2} \right) \quad (6.56)$$

em que a , b e c são os coeficientes ajustáveis que definem a intensidade, largura e posição destas funções gaussianas, respectivamente. Os métodos PM3, RM1, PM6 e PM7 mantêm basicamente a mesma estrutura matemática do método AM1.

As integrais de dois elétrons de um centro nos métodos MNDO e AM1 são derivadas de dados experimentais de átomos isolados. No método PM3, essas integrais foram otimizadas para reproduzir propriedades moleculares experimentais. O cálculo dessas integrais para a aproximação NDDO segue a mesma aproximação usada pelo método INDO, ver Eq. (6.45).

Dentre as aproximações semiempíricas, a NDDO é aquela que considera o maior número de integrais de 2-elétrons de dois centros. Em um quadro local há 22 integrais de dois elétrons de dois centros para cada par de átomos pesados. Essas 22 integrais estão apresentadas na **Tabela 6.1**, a notação σ faz menção ao orbital p_z enquanto que a notação π se refere tanto ao orbital p_x quanto ao p_y .

Tabela 6.1. Integrais de 2-elétrons de dois centros para uma função de base constituída apenas por orbitais s e p calculadas na aproximação NDDO. A notação σ representa a componente z do orbital p e π representa tanto a componente x quanto y .

1	$(ss ss)$	12	$(sp_\sigma p_\pi p_\pi)$
2	$(ss p_\pi p_\pi)$	13	$(sp_\sigma p_\sigma p_\sigma)$
3	$(ss p_\sigma p_\sigma)$	14	$(ss sp_\sigma)$
4	$(p_\pi p_\pi ss)$	15	$(p_\pi p_\pi sp_\sigma)$
5	$(p_\sigma p_\sigma ss)$	16	$(p_\sigma p_\sigma sp_\sigma)$
6	$(p_\pi p_\pi p_\pi p_\pi)$	17	$(sp_\pi sp_\pi)$
7	$(p_\pi p_\pi p'_\pi p'_\pi)$	18	$(sp_\sigma sp_\sigma)$
8	$(p_\pi p_\pi p_\sigma p_\sigma)$	19	$(sp_\pi p_\pi p_\sigma)$
9	$(p_\sigma p_\sigma p_\pi p_\pi)$	20	$(p_\pi p_\sigma sp_\pi)$
10	$(p_\sigma p_\sigma p_\sigma p_\sigma)$	21	$(p_\pi p_\sigma p_\pi p_\sigma)$
11	$(sp_\sigma ss)$	22	$(p_\pi p'_\pi p_\pi p'_\pi)$

Com exceção da integral 22 (**Tabela 6.1**), dada por

$$(p_\pi p'_\pi|p_\pi p'_\pi) = \frac{1}{2} [(p_\pi p_\pi|p_\pi p_\pi) - (p_\pi p_\pi|p'_\pi p'_\pi)] \quad (6.57)$$

todas as demais integrais podem ser calculadas usando diferentes técnicas sem perda da invariância rotacional, pois nenhuma das demais integrais depende do valor da outra [22].

Na aproximação NDDO, o cálculo das integrais de repulsão eletrônica de dois centros é dado por um modelo proposto por Dewar e Thiel [23]. Neste modelo, as integrais de repulsão eletrônica são tratadas a partir de expansões em termos de interações multipolo-multipolo.

As integrais de dois centros representam interações eletrostáticas entre as distribuições de carga $\rho(1)$ no átomo A e $\rho(2)$ no átomo B .

$$\rho(1) = e\phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1) \quad (6.58)$$

$$\rho(2) = e\phi_{\lambda}(2)\phi_{\sigma}(2) \quad (6.59)$$

As distribuições da densidade eletrônica são então aproximadas por uma série de cargas pontuais, havendo quatro possíveis tipos de distribuições de carga, tal como mostra a **Tabela 6.2**. Estas distribuições de densidade eletrônica são usadas para representar os quatro tipos de produtos dos orbitais atômicos.

Tabela 6.2. Especificação das configurações de cargas pontuais mais relevantes. As componentes do sistema de coordenadas cartesiana rotuladas por α e β estão mostradas na **Figura 6.2**.

Distribuição de Carga	Momento multipolar	Descrição
ss ou $p_{\alpha}p_{\alpha}$	Monopolo [q]	Representado por uma carga pontual simples de magnitude e no respectivo núcleo.
sp_{α}	Dipolo [μ_{α}]	Representado por duas cargas pontuais de magnitude $\pm e/2$ em lados opostos do núcleo.
$p_{\alpha}p_{\alpha}$	Quadrupolo Linear [$Q_{\alpha\alpha}$]	Duas cargas pontuais de magnitude $e/4$ coincidem na origem, levando a uma carga líquida de magnitude $e/2$.
$p_{\alpha}p_{\beta}$	Quadrupolo Quadrado [$Q_{\alpha\beta}$]	Gerado por conjuntos de quatro cargas pontuais de magnitude $e/4$ com sinais alternantes localizadas nos cantos de um romboide.

A **Figura 6.2** mostra as configurações de cargas pontuais correspondentes aos vários multipolos. Em cada caso, a origem do sistema de coordenadas corresponde aos núcleos do átomo nos quais as configurações estão centradas.

O momento multipolar (M_{lm}) de uma distribuição de carga $\rho(r, \theta, \phi)$ em termos do conjunto de funções de base formado por orbitais do tipo Slater-Zerner, os quais são produtos de uma função radial ($R_{nl}(r)$) e de um harmônico esférico real normalizado ($y_{lm}(\theta, \phi)$), é definido

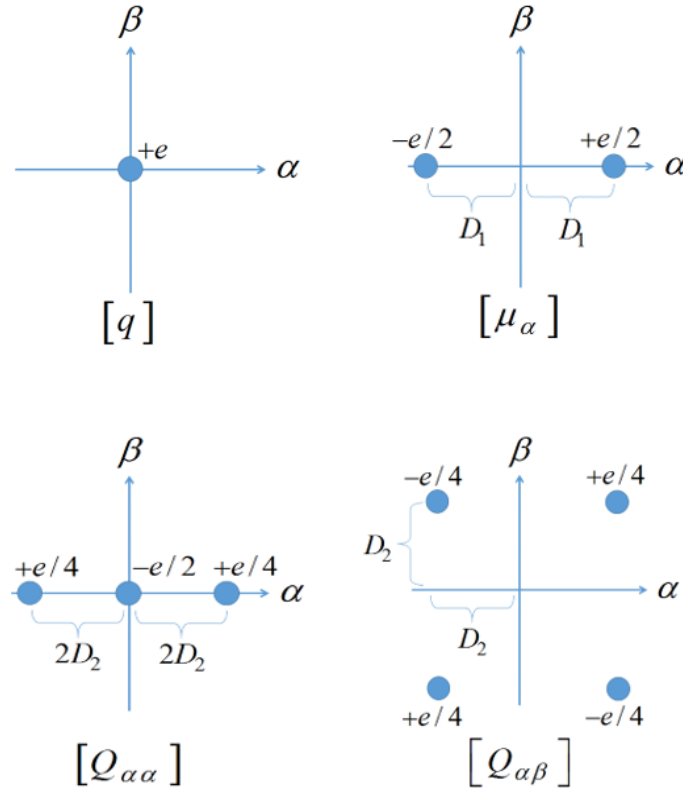


Figura 6.2. Ilustrações das configurações de cargas pontuais correspondentes aos vários multipolos.

como:

$$M_{lm} = \int d_{lm} r^l y_{lm}(\theta, \phi) \rho(r, \theta, \phi) d\tau \quad (6.60)$$

em que $d\tau$ representa o elemento de volume para integração em torno das coordenadas do elétron.

Os multipolos M_{lm} diferentes de zero das duas distribuições de carga são representadas pelas configurações $[M_{lm}]$ das $2l$ cargas pontuais de magnitude $e/2^l$. As integrais de repulsão NDDO de dois centros são dadas pela soma destas interações multipolo-multipolo como

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_{l_1}^{\infty} \sum_{l_2}^{\infty} \sum_{m=-l_{\min}}^{l_{\min}} [M_{l_1 m}(1), M_{l_2 m}(2)] \quad (6.61)$$

A aplicação da fórmula de Klopman [24] fornece a seguinte expressão para as interações multipolo-multipolo semiempírica:

$$[M_{l_1 m}(1), M_{l_2 m}(2)] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} \left[R_{ij}^2 + (\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B)^2 \right]^{-1/2} \quad (6.62)$$

em que ρ_l é denominado de termo aditivo.

Para a determinação das separações de cargas D_1 e D_2 , é desejado que o momento multipolar de cada configuração de carga pontual mostrada na **Figura 6.2** seja igual àquela da distribuição de carga ρ correspondente. A **Tabela 6.3** contém as expressões resultantes para os momentos multipolares das distribuições de carga relevantes (I) e das configurações de carga correspondentes (II). A fórmula (I) refere-se às distribuições de carga (6.58) e (6.59) na qual ambos orbitais atômicos da base compartilham o mesmo número atômico n . A comparação entre as Eqs. (I) e (II) fornece a separação de carga D_1 e D_2

$$D_1 = \frac{2n+1}{\sqrt{3}} \frac{(4\zeta_{ns}\zeta_{np})^{n+\frac{1}{2}}}{(\zeta_{ns} + \zeta_{np})^{2n+2}} \quad (6.63)$$

$$D_2 = \sqrt{\frac{(2n+1)(2n+2)}{20}} \zeta_{np}^{-1} \quad (6.64)$$

As expressões para os momentos multipolares das distribuições de carga e das configurações de carga pontual correspondentes estão apresentadas abaixo.

Tabela 6.3. Expressões para os momentos multipolares das distribuições de carga relevantes e das configurações de carga pontual correspondentes.

Distribuição de Carga	Momento Multipolar	Fórmula (I)	Fórmula (II)
sp_α	μ_α	$\frac{2n+1}{\sqrt{3}} \frac{e(4\zeta_{ns}\zeta_{np})^{n+1/2}}{(\zeta_{ns} + \zeta_{np})^{2n+2}}$	eD_1
$p_\alpha p_\alpha$	$Q_{\alpha\alpha}$	$\frac{(2n+1)(2n+2)e}{10\zeta_{np}^2}$	$2eD_2^2$
$p_\beta p_\beta$	$Q_{\beta\beta}$	$-\frac{(2n+1)(2n+2)e}{20\zeta_{np}^2}$	$-eD_2^2$
$p_\alpha p_\beta$	$Q_{\alpha\beta}$	$\frac{3(2n+1)(2n+2)e}{40\zeta_{np}^2}$	$\frac{3}{2}eD_2^2$

Para um conjunto de base sp^3 , existem 3 termos aditivos ρ_l (ρ_0 , ρ_1 e ρ_2) para cada elemento referente ao monopolo, dipolo e quadrupolo. No limite $R_{AB} = 0$, o valor da integral de dois elétrons deve ser igual àquela da integral de um centro correspondente, assim, neste limite três casos podem ser identificados: para a interação monopolo-monopolo, a integral deve convergir em G_{ss}^A , para a interação dipolo-dipolo, em H_{sp}^A e para a interação quadrupolo-quadrupolo em H_{pp}^A .

$$[q^A, q^A] = G_{ss} = (s^A s^A, s^A s^A) \quad (6.65)$$

$$[\mu_\alpha^A, \mu_\alpha^A] = H_{sp} = (s^A p_\alpha^A, s^A p_\alpha^A) \quad (6.66)$$

$$[Q_{\alpha\beta}^A, Q_{\alpha\beta}^A] = H_{pp} = \frac{1}{2} (G_{pp} - G_{p^2}) = (p_\alpha^A p_\beta^A, p_\alpha^A p_\beta^A) \quad (6.67)$$

Da Eq. (6.63) e (6.66) obtém-se o valor para a quantidade ρ_0^A ,

$$\begin{aligned} [q^A, q^A] = g_{ss}^A &= \frac{e^2}{2^{0+0}} \sum_{i=1}^{2^0} \sum_{j=1}^{2^0} [R_{ij}^2 + (\rho_0^A + \rho_0^A)^2]^{-1/2} \\ &= e^2 \left[\underbrace{R_{11}^2}_{=0, \text{ pois } i=j} + (2\rho_0^A)^2 \right]^{-1/2} = \frac{e^2}{2\rho_0^A} \Rightarrow \rho_0^A = \frac{e^2}{2g_{ss}^A} \\ \rho_0^A &= \frac{e^2}{2g_{ss}^A} \end{aligned} \quad (6.68)$$

Diferentemente de ρ_0^A , as quantidades ρ_1^A e ρ_2^A não podem ser determinadas analiticamente, contudo um valor exato de ρ_1^A pode ser obtido iterativamente por [22]

$$\rho_{1,n}^A = \rho_{1,n-2}^A + (\rho_{1,n-1}^A - \rho_{1,n-2}^A) \frac{\left(\frac{H_{sp}}{27,21} - a_{n-2} \right)}{a_{n-1} - a_{n-2}} \quad (6.69)$$

tomando $\rho_{1,0}^A = \left[\frac{H_{sp}}{27,21} \frac{1}{D_1^2} \right]^{1/3}$ como estimativa inicial [22]. O termo a_n é dado por

$$a_n = \frac{1}{2} \rho_{1,n}^A - \frac{1}{2} \left[4D_1^2 + (\rho_{1,n}^A)^{-2} \right]^{-1/2}$$

quando $\rho_{1,n}^A$ convergir, ρ_1^A será igual a

$$\rho_1^A = \frac{1}{2} \rho_{1,n}^A \quad (6.70)$$

Similarmente, ρ_2^A , é determinado iterativamente por uma equação similar a Eq. (6.70). Como estimativa inicial é tomado $\rho_{2,0}^A = \left[\frac{H_{pp}}{27,21} \frac{1}{3D_2^4} \right]^{1/5}$ [22]. Para ρ_2^A , os termos a_n são dados por

$$a_n = \frac{1}{4} \rho_{2,n}^A - \frac{1}{2} \left[4D_2^2 + (\rho_{2,n}^A)^{-2} \right]^{-1/2} + \frac{1}{4} \left[8D_2^2 + (\rho_{2,n}^A)^{-2} \right]^{-1/2}$$

e normalmente 5 iterações são necessárias para levar à convergência.

Na referência [23] estão listadas as expressões em termos dos momentos multipolares para todas as 22 integrais de 2-elétrons de dois centros. Primeiramente expande-se as integrais de

repulsão NDDO ($\mu\nu|\lambda\sigma$) em termos da interação multipolo-multipolo [$M_{l_1 m}(1)$, $M_{l_2 m}(2)$]. As fórmulas para $[\mu_z, q]$, $[Q_{\pi\pi}, q]$, $[Q_{zz}, q]$, $[Q_{\pi z}, q]$, $[Q_{\pi\pi}, \mu_z]$, $[Q_{zz}, \mu_z]$, $[Q_{zz}, Q_{\pi\pi}]$ são obtidas a partir das fórmulas para $[q, \mu_z]$, $[q, Q_{\pi\pi}]$, $[q, Q_{zz}]$, $[q, Q_{\pi z}]$, $[\mu_z, Q_{\pi\pi}]$, $[\mu_z, Q_{zz}]$, $[Q_{\pi\pi}, Q_{zz}]$ trocando $D_l^A \leftrightarrow D_l^B$, $a_{l_1 l_2} \leftrightarrow a_{l_2 l_1}$ e multiplicando por $(-1)^{l_1+l_2}$, respectivamente. O subscrito π representa tanto x ou y , enquanto que p_π representa o orbital atômico p_x ou p_y .

Por fim, a **Tabela 6.4** apresenta uma lista completa de parâmetros usados nos principais métodos semiempíricos usados pela comunidade científica.

Tabela 6.4. Parâmetros usados nos principais métodos semiempíricos usados pela comunidade científica. Os parâmetros otimizados por um dado método são indicados por um *. Um + indica que o valor do parâmetro foi obtido a partir do experimento (não otimizado). Se nenhum símbolo é apresentado, o parâmetro associado não é usado pelo método correspondente. Fonte: <http://openmopac.net>.

Parâmetros	Descrição	Unidade	MNDO	AM1	PM3	PM6
U_{ss}, U_{pp}, U_{dd}	Integrais de 1-elétron de um centro dos orbitais atômicos s, p e d	eV	*	*	*	*
β_s, β_p e β_d	Integrais de ressonância de 1-elétron de dois centros dos orbitais atômicos s, p e d	eV	*	*	*	*
ξ_s, ξ_p e ξ_d	Expoentes dos orbitais atômicos Slater s, p e d	bohr ⁻¹	*	*	*	*
ξ_{s^n}, ξ_{p^n} e ξ_{d^n}	Expoentes internos dos orbitais atômicos Slater s, p e d	bohr ⁻¹	*	*	*	*
α_A	Termo de repulsão caroço-caroço do átomo A	Å ⁻¹	*	*	*	
α_{AB}	Termo de repulsão caroço-caroço entre os átomos A e B	Å ⁻¹				*
G_{ss}	Integral de 2-elétrons de um centro do orbital atômico $s-s$	eV	+	+	*	*
G_{sp}	Integral de 2-elétrons de um centro do orbital atômico $s-p$	eV	+	+	*	*
G_{pp}	Integral de 2-elétrons de um centro do orbital atômico $p-p$	eV	+	+	*	*
G_{p2}	Integral de 2-elétrons de um centro do orbital atômico $p'-p$	eV	+	+	*	*
H_{sp}	Integral de troca de 2-elétrons de um centro do orbital atômico $s-p$	eV	+	+	*	*
K_{na} ou a_{na}	Multiplicador gaussiano para a n -ésima gaussiana do átomo A .			*	*	*
L_{na} ou b_{na}	Multiplicador do expoente gaussiano da n -ésima gaussiana do átomo A	Å ⁻²		*	*	*
M_{na} ou c_{na}	Centro do raio da n -ésima gaussiana do átomo A	Å		*	*	*

6.2. Método de Interação de Configurações

Como mencionado no **Capítulo 5**, os métodos de funções de onda baseados no procedimento de interação de configurações consistem na principal classe de métodos empregada para calcular estados excitados. Nestes métodos, estados excitados são incluídos explícitamente na função de onda multieletrônica por meio de determinantes de Slater excitados [25], os quais são construídos através da permuta entre orbitais ocupados e virtuais no determinante do estado fundamental Hartree-Fock. Assim, a expansão de interação de configurações de uma solução aproximada para a equação Schrödinger é tipicamente escrita como [26]

$$|\psi\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{i<j,a<b} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{i<j<k,a<b<c} c_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \quad (6.71)$$

em que $|\Phi_0\rangle$ é o determinante de referência, tipicamente obtido a partir do procedimento auto-consistente Hartree-Fock como o melhor determinante de Slater simples,

$$\hat{F}(r) \Phi_0(r) = E_0 \Phi_0(r) \quad (6.72)$$

com

$$\hat{F}(r) = \sum_i^n \hat{f}_i(r) \quad (6.73)$$

$$\hat{f}_i(r) = \hat{h}_i(r) + \hat{J}_i(r) - \hat{K}_i(r) \quad (6.74)$$

em que $\hat{h}_i(r)$ contém a energia cinética do i -ésimo elétron e sua atração elétron-núcleo, enquanto que o operador de Coulomb, $\hat{J}_i(r)$, e troca, $\hat{K}_i(r)$, descrevem as interações média elétron-elétron.

Na Eq. (6.71), a seguinte convenção para os índices foi usada: i, j, k denotam os orbitais ocupados na referência, a, b, c denotam os spin-orbitais desocupados, e p, q, r são índices gerais. Dessa forma, $|\Phi_i^a\rangle$ é o determinante formado pela substituição do elétron no spin-orbital i em $|\Phi_0\rangle$ para o spin-orbital a .

Se apenas um orbital ocupado i for substituído por um orbital virtual a , resultará em determinantes de Slater simplesmente excitado, $|\Phi_i^a\rangle$. Caso seja incluída apenas determinantes do tipo $|\Phi_i^a\rangle$ na expansão da função de onda CI, obtém-se então uma função de onda CIS,

$|\psi_{CIS}\rangle$,

$$|\psi_{CIS}\rangle = \sum_{ia} c_i^a |\Phi_i^a\rangle \quad (6.75)$$

em que a soma abrange os pares de índices ia e tem dimensão igual ao número de orbitais ocupados vezes o número de orbitais virtuais considerados na interação de configurações. O método de interação de configurações simples é tanto computacionalmente quanto conceitualmente o método *ab initio* baseado em função de onda mais simples para o cálculo de energia de excitação eletrônica e de propriedades de estado excitado. A função de onda aproximada pela Eq. (6.75) é então substituída na equação de Schrödinger independente do tempo de modo a obter

$$\hat{H}(r) \Psi_{CIS}(r) = E_{CIS} \Psi_{CIS}(r) \Rightarrow \hat{H}(r) \sum_{ia} c_i^a |\Phi_i^a\rangle = E_{CIS} \sum_{ia} c_i^a |\Phi_i^a\rangle \quad (6.76)$$

A multiplicação da Eq. (6.76) a esquerda por $\langle \Phi_j^b |$ fornece

$$\sum_{ia} \langle \Phi_j^b | \hat{H}(r) | \Phi_i^a \rangle c_i^a = E_{CIS} \sum_{ia} c_i^a \langle \Phi_j^b | \Phi_i^a \rangle = E_{CIS} \sum_{ia} c_i^a \delta_{ij} \delta_{ab} \quad (6.77)$$

Para resolver a Eq. (6.77) resta determinar os elementos de matriz $\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle$. Assumindo que os determinantes são construídos a partir de um mesmo conjunto de spin-orbitais ortonormais, estes elementos de matrizes podem ser calculados usando as regras de Slater-Condon apresentadas na **Tabela 6.5** [26].

Tabela 6.5. Regras de Slater-Condon para os elementos de matriz envolvendo o estado fundamental Hartree-Fock e os operadores de um e dois elétrons.

	$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i)$	$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1}$
Caso 1:	$\langle \Psi_0 \hat{O}_1 \Psi_0 \rangle = \sum_i \langle i h i \rangle$	$\langle \Psi_0 \hat{O}_2 \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle ij ij \rangle$
Caso 2:	$\langle \Psi_0 \hat{O}_1 \Psi_i^a \rangle = \langle i h a \rangle$	$\langle \Psi_0 \hat{O}_2 \Psi_i^a \rangle = \sum_j \langle ij aj \rangle$
Caso 3:	$\langle \Psi_0 \hat{O}_1 \Psi_{ij}^{ab} \rangle = 0$	$\langle \Psi_0 \hat{O}_2 \Psi_{ij}^{ab} \rangle = \langle ij ab \rangle$

A notação $\langle ab || cd \rangle$ equivale à

$$\langle ab || cd \rangle = \langle ab | cd \rangle - \langle ab | dc \rangle \quad (6.78)$$

com

$$\langle ab|cd\rangle = \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_c(1) \chi_d(2) \right\rangle \equiv \iint \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(1) \chi_d(2) d1d2 \quad (6.79)$$

em que 1 e 2 rotulam as coordenadas de spin e espaciais dos elétrons 1 e 2.

Nos elementos de matriz $\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle$, os determinantes excitados simplesmente podem diferir entre si em até dois spin-orbitais se $i \neq j$ e $a \neq b$. Se os determinantes já estão em máxima coincidência, elementos de matriz da forma

$$\langle \dots a \dots j \dots | \hat{H} | \dots i \dots b \dots \rangle \text{ ou } \langle \dots j \dots a \dots | \hat{H} | \dots b \dots i \dots \rangle$$

serão, respectivamente, iguais às integrais de repulsão eletrônica $\langle aj || ib \rangle$ e $\langle ja || bi \rangle$ (**Tabela 6.5, Caso 3**). Estas integrais antissimetrizadas são iguais entre si se a seguinte igualdade for válida $-\langle ja || ib \rangle = \langle aj || ib \rangle = \langle ja || bi \rangle = -\langle aj || bi \rangle$.

Para o caso de $i = j$ e $a \neq b$, os elementos de matriz são

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_i^b \rangle = \langle \dots a \dots | \hat{H} | \dots b \dots \rangle = h_{ab} + \sum_{k \in \Phi_0, k \neq i} \langle ak || bk \rangle \quad (6.80)$$

como o elemento da matriz de Fock, F_{pq} , em termos de um conjunto de spin-orbitais ortonormais é dado por

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{k \in \Phi_0} \langle pk || qk \rangle \quad (6.81)$$

obtém-se da Eq. (6.80)

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_i^b \rangle = F_{ab} - \langle ai || bi \rangle \quad (6.82)$$

uma vez que está sendo considerado o elemento de matriz F_{ab} , o qual inclui os elementos $\langle ai || bi \rangle$, deve-se tomar o cuidado de removê-lo.

Para o caso em que $i \neq j$ e $a = b$, os elementos de matriz são

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_j^a \rangle = \langle \dots i \dots a \dots | \hat{H} | \dots a \dots j \dots \rangle = -h_{ij} + \sum_{k \in \{\Phi_0 + a\}} \langle ik || jk \rangle = -F_{ij} - \langle ia || ja \rangle \quad (6.83)$$

Finalmente, quando $i = j$ e $a = b$,

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle &= \sum_{k \in \Phi_0} h_{kk} - h_{ii} + h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{k,l \in \Phi_0} \langle kl || kl \rangle - \sum_{k \in \Phi_0} \langle ki || ki \rangle + \sum_{k \in \Phi_0} \langle ka || ka \rangle - \langle ia || ia \rangle \\
 &= \overbrace{\sum_{k \in \Phi_0} h_{kk} + \frac{1}{2} \sum_{k,l \in \Phi_0} \langle kl || kl \rangle}^{E_0} - \overbrace{\left(h_{ii} + \sum_{k \in \Phi_0} \langle ki || ki \rangle \right)}^{F_{ii}} \\
 &\quad + \overbrace{\left(h_{aa} + \sum_{k \in \Phi_0} \langle ka || ka \rangle \right)}^{F_{aa}} - \langle ia || ia \rangle \\
 &= E_0 - F_{ii} + F_{aa} - \langle ia || ia \rangle
 \end{aligned} \tag{6.84}$$

em que $E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$, se $|\Phi_0\rangle$ for obtido por um procedimento SCF, então E_0 corresponde à energia SCF.

Usando as simetrias de permutação das integrais de dois elétrons antissimetrizadas, os termos de dois elétrons para os casos apresentados pelas Eqs. (6.80)-(6.84) podem ser combinados [27] para fornecer o seguinte resultado compacto:

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle = E_0 \delta_{ij} \delta_{ab} + F_{ab} \delta_{ij} - F_{ij} \delta_{ab} + \langle aj || ib \rangle \tag{6.85}$$

o rearranjo da integral $\langle ia || ja \rangle$ dependem dos orbitais serem reais.

Nota-se na Eq. (6.85) que E_0 ocorre ao longo da diagonal da matriz completa H , isto quer dizer que é possível subtrair E_0 antes da diagonalização e depois adicioná-lo a cada autovalor. Segundo o teorema de Brillouin, determinantes excitados simplesmente $|\Phi_a^r\rangle$ não interagem diretamente com o determinante Hartree-Fock referência $|\Phi_0\rangle$, isto é, $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_a^r \rangle = 0$. Consequentemente, os autovalores do Hamiltoniano CIS menos os termos diagonais E_0 representam as energias de excitação. A referência [26] traz uma demonstração bastante detalhada desse teorema.

A Eq. (6.76) pode ser escrita na notação matricial como uma equação de autovalor

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \omega\mathbf{X} \tag{6.86}$$

em que $\mathbf{A}$ consiste na representação matricial do Hamiltoniano no espaço dos determinantes excitados simplesmente. ω é a matriz diagonal das energias de excitação, lembrando que o valor E_0 deve ser subtraído de cada elemento da matriz ω . $\mathbf{X}$ é a matriz dos coeficientes de

expansão CIS.

Uma expressão analítica para a energia total dos estados excitados pode ser obtida a partir da Eq. (6.76). Inicialmente substitui-se a Eq. (6.85) em (6.76) e depois multiplica-se a equação resultante pela esquerda pelo vetor CIS correspondente [27]. Assumindo que os coeficientes CI são reais, a energia CIS é então dada por

$$E_{CIS} = E_0 + 2 \sum_{ia} c_0 c_i^a F_{ia} + \sum_{iab} c_i^a c_i^b F_{ab} - \sum_{ija} c_i^a c_j^b F_{ij} + \sum_{ijab} c_i^a c_j^b \langle aj || ib \rangle \quad (6.87)$$

como para uma determinante referência SCF $|\Phi_0\rangle$ de camada fechada os termos não diagonais da matriz de Fock são nulos, a expressão (6.87) se torna

$$E_{CIS} = E_{SCF} + \sum_{ia} (c_i^a)^2 (\varepsilon_i - \varepsilon_j) - \sum_{ia,jb} c_i^a c_j^b \langle aj || ib \rangle \quad (6.88)$$

é claro que esta equação é útil apenas quando os coeficientes CIS são conhecidos. Em geral, apenas os autovetores associados às menores energias são de interesse em um estudo CIS. Tais autovalores podem ser obtidos iterativamente através da diagonalização do Hamiltoniano CIS usando o método de Davidson [28].

A excitação de um elétron a partir do orbital ocupado i para o orbital virtual a dá origem a uma configuração tripleto e uma singlete [14]. Um dado estado tripleto é triplamente degenerado em M_S , assim a um dado estado excitado tripleto estão associados os seguintes componentes de spin: $M_S = -1, 0, 1$. Por outro lado, a um dado estado singlete está associado apenas o componente $M_S = 0$. A diagonalização de uma dada matriz CIS de dimensão $N \times N$ fornecerá N valores de energia, sendo que 3/4 desses valores serão triplamente degenerados e 1/4 não degenerado. Contudo, é possível obter expressões de energia correspondente à transição singlete-singlete ($^1\Delta E_{ia}$) ou singlete-tripletto ($^3\Delta E_{ia}$) entre as configurações puras. No caso das transições singlete-singlete tem-se

$$^1\Delta E_{ia} = \varepsilon_a - \varepsilon_i - J_{ia} + 2K_{ia} \quad (6.89)$$

e a expressão correspondente para a energia singlete-tripletto é

$$^3\Delta E_{ia} = \varepsilon_a - \varepsilon_i - J_{ia} \quad (6.90)$$

em que J_{ia} e K_{ia} são os elementos de matrizes correspondentes aos operadores de Coulomb e de troca $\hat{K}_i(r)$.

6.3. Modelo Semiempírico para o Cálculo de Estados Excitados de Complexos de Lantanídeos

O nosso grupo de pesquisa apresenta tradição no desenvolvimento de modelos semiempíricos para o cálculo de geometria no estado fundamental de sistemas contendo íon lantanídeos. A grande maioria desses métodos é baseada na aproximação *Sparkle*. O procedimento de desenvolvimento de um modelo baseado nessa aproximação consiste em parametrizar um Hamiltoniano semiempírico, representando o íon lantanídeo por uma carga coulômbica $+3e$ sujeita a um potencial repulsivo $\exp(-\alpha r)$. A aproximação *Sparkle* apresenta 8 parâmetros que são otimizados no procedimento de desenvolvimento do modelo correspondente, são eles: α (parâmetro que representa a dureza do íon lantanídeo), a_k , b_k e c_k (com $k = 1$ e 2 , parâmetros referentes à intensidade, à largura e à posição das funções gaussianas da expressão de energia da repulsão caroço-caroço, respectivamente) e G_{ss} (parâmetro referente às integrais monoatômicas de dois elétrons). Atualmente a aproximação *Sparkle* está parametrizada para todos os 15 íons lantanídeos para todos os Hamiltonianos semiempíricos modernos implementados no programa MOPAC, a saber: AM1 [29–36], PM3 [37–43], PM6 [44], RM1 [45] e PM7 [46]. Mais recentemente o Hamiltoniano RM1 foi parametrizado para todos os íons lantanídeos [47]. O presente trabalho de doutorado consiste na primeira tentativa de nosso grupo de pesquisa em desenvolver um método semiempírico para o cálculo de estados excitados de complexos de lantanídeos, uma vez que até então toda a atenção estava voltada ao desenvolvimento de modelos para tratar geometria do estado fundamental.

Dentre os fatores mais importantes relacionados ao procedimento de desenvolvimento de um dado modelo semiempírico, os seguintes merecem atenção especial:

- i) A preparação de um banco de dados, o qual é utilizado como referência, consiste na primeira etapa de desenvolvimento de um método semiempírico. No presente caso, as propriedades de interesse tratam-se de valores de posições tripleto experimentais determinadas a partir do complexo de Gd^{3+} e cuja geometria cristalográfica do correspondente complexo de Eu^{3+} encontre-se disponível. A exatidão do modelo desenvolvido é então dependente da qualidade do banco de dados montado.

- ii) Além disso, a programação de códigos específicos para lidar com o processo de parametrização é sempre necessária, pois ganha-se tempo quando tal procedimento é o mais automatizado possível. Em adição, a realização de testes recorrentes sempre acaba exigindo na maioria das vezes a implementação de novas funcionalidades no código.
- iii) A escolha de quais técnicas numéricas de minimização usar consiste em uma etapa bastante importante, pois quase sempre é necessário combinar diferentes algoritmos de minimização para viabilizar uma redução mais efetiva do erro entre as propriedades calculadas e a referência.
- iv) A definição de uma função que traduza a melhor comparação entre as propriedades calculadas frente às propriedades referências é também de suma importância, pois o resultado dessa função é o que norteará em qual direção a minimização dos erros deve ocorrer.

As seções a seguir lidarão com cada uma dessas etapas detalhadamente.

6.3.1. Confeção do Banco de Dados

O processo de desenvolvimento de um modelo semiempírico depende da confecção de um banco de dados, seja constituído por propriedades moleculares obtidas experimentalmente ou por propriedades calculadas por métodos *ab initio*. Para ilustrar a importância que um banco de dados assume para o processo de parametrização, uma analogia pode ser feita tomando como base o desenvolvimento da primeira versão do modelo *Sparkle*. Para o desenvolvimento da primeira versão desse modelo em 1994 [48], apenas uma estrutura cristalográfica contendo o íon Eu^{3+} foi utilizada no processo de parametrização. Quando essa primeira versão foi testada para um conjunto representativo, contendo 96 diferentes de complexos de Eu^{3+} , o erro médio absoluto foi de aproximadamente 0,68 Å para as distâncias do tipo lantanídeo-átomo ligante (Ln-L). Com a disponibilidade do banco de dados CSD [49, 50], implicando em uma considerável disponibilidade de estruturas cristalográficas de sistemas lantanídicos, adicionado a alguns melhoramentos no procedimento de parametrização e na formulação matemática dos modelos, tanto foi possível melhorar a qualidade do modelo de modo expressivo bem como estender a parametrização dos modelos *Sparkle* para todos os demais íons lantanídeos. Atualmente, a exatidão dos modelos *Sparkle* para as diferentes distâncias Ln-L é menor do que 0,1 Å.

Quanto ao cálculo de estados excitados, por exemplo, um conjunto referência para energias de excitação vertical singlete e tripleto, conhecido como TBE-1 (do inglês, “*Theoretical Best Estimates*”) foi calculado em 2008 para 28 moléculas orgânicas de tamanho médio pertencentes às mais diversas funções orgânicas a partir de métodos baseados na teoria “*coupled cluster*” [51] com o conjunto de funções de base TZVP (triplo- ζ nas regiões do caroço e valência). O conjunto TBE-1 foi então usado para avaliar diferentes estratégias computacionais tais como TDDFT [52] e semiempíricos [53] pelo mesmo grupo de pesquisa que o calculou. Mais tarde, os dados do conjunto TBE-1, inicialmente calculados com a função de base TZVP, foram recalculados usando o conjunto de funções de base com correlação consistentemente aumentada aug-cc-pVTZ. Este novo conjunto referência foi então denominado de TBE-2 [54]. Além de servir para a avaliação de outros métodos, o conjunto TBE-2 foi usado como conjunto referência para a parametrização dos métodos MSINDO-sCIS [3] e INDO/X [4], os quais são destinados ao cálculo de moléculas biológicas e orgânicas com centenas de átomos.

Tratando-se de complexos de lantanídeos não existe nenhum conjunto de referência calculado ou experimental já confeccionado que possa ser usado no desenvolvimento de uma abordagem para o cálculo das energias dos estados excitados singlete e tripleto dos ligantes. Diante disso, foi necessário a confecção do nosso próprio conjunto. Como critério buscou-se por valores de energia tripleto obtidos para complexos de Gd^{3+} medidos em solução a 77K, semelhantemente ao critério empregado para a seleção dos dados usados na avaliação dos métodos TDDFT e semiempírico apresentada no **Capítulo 5**. Como os complexos de Eu^{3+} são os sistemas mais estudados e cuja energia tripleto dos ligantes é comumente usada para interpretação dos mecanismos de transferência de energia ligante-metal, buscou-se por estruturas cristalográficas de complexos de Eu^{3+} na base de dados CSD [49, 50] que apresentavam energias tripleto determinadas a partir do espectro de fosforescência do complexo de Gd^{3+} análogo. O cálculo dos estados excitados depende da geometria que é fornecida e para eliminar o erro associado ao método que poderia ter sido escolhido para a otimização da geometria optou-se justamente em usar diretamente as estruturas cristalográficas nos cálculos.

Embora seja reconhecido que uma série de parâmetros experimentais contribuem para o erro da medida, buscou-se proceder com a confecção de um banco de dados o mais padronizado possível. Por essa razão, buscou-se por estados tripleto que fossem obtidos a partir do complexo de Gd^{3+} e à temperatura de 77K. Uma busca preliminar no CSD forneceu mais de 3200 estruturas cristalográficas de sistemas contendo o íon Eu^{3+} . Desse total, o nosso interesse

foi voltado apenas para os complexos monoméricos e diméricos, os quais totalizaram aproximadamente 1900 complexos. Contudo, em nosso levantamento, apenas para 64 dessas estruturas os valores de estados tripleto foram reportados em suas respectivas publicações. Em adição, as informações colhidas para algumas dessas 64 estruturas tiveram que ser descartadas, uma vez que o espectro de fosforescência do correspondente complexo de Gd^{3+} não estava disponível, impedindo que se tivesse certeza a respeito do procedimento usado para extração dos valores de T_{0-0} . Sendo assim, restaram apenas 46 estruturas, cujos códigos CSD e energias T_{0-0} encontram-se apresentados na **Tabela 6.6**.

Tabela 6.6. Conjunto referência usado para parametrização do modelo NDDO-CIS. Através do código CSD pode-se ter acesso à estrutura cristalográfica dos complexos considerados no seguinte endereço eletrônico: <https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-form>.

Composto	Código CSD	T_{0-0} (cm^{-1})	Referência
Eu(pffpd) ₃ (DDXPO)	TUDWEV	21850	[55]
Eu(pffpd) ₃ (DPEPO)	TUDWIZ	25640	[55]
[Eu(pytzc) ₃](NH ₄) ₃	NAWBIY	25500	[56]
[Eu(L2) ₂](NH ₄) ₃	YUFFAH	22520	[57]
[Eu(L3) ₂](NH ₄) ₃	YUFGEM	21980	[57]
[Eu(L4) ₂](NH ₄) ₃	YUFDOT	18450	[57]
[Eu(L7) ₂](NH ₄) ₃	YUFDUZ	22270	[57]
(BBI ₂) ₂ [Eu(Pic) ₅]	VENLIL	18504	[58]
(BEI ₂) ₂ [Eu(Pic) ₅]	VENLEH	19065	[58]
[Eu(NO ₃)(H ₂ L)(H ₂ O) ₃](NO ₃) ₂	RUVTOS	21050	[59]
[Eu(o-Phen-1,2-HOPO) ₂](NEt ₄)	NOFFOE	20964	[60]
[Eu(PyboxOMe) ₃](NO ₃) ₃	WAKMOM	25950	[61]
Eu(PyboxBr)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)	WAKNIH	23260	[61]
Eu(Br-TTA) ₃ (phen)	IZOSAS	19194	[62]
Eu(MeT-TTA) ₃ (phen)	IZOSIA	19011	[62]
Eu(DTDK) ₃ (phen)	IZOSEW	18832	[62]
EuLDeCola	CIJGIM	22700	[63]
Eu ₂ (dcpz) ₂ (suc)(H ₂ O) ₈	FEVLUP	23866	[64]
Eu(TFI) ₃ H ₂ O ₂	GAWWAE	19607	[65]
Eu(5,6-DTFI) ₃ (H ₂ O) ₂	RIBSUS	19380	[66]
[Eu(btfa) ₃ (MeOH) ₂](2bpeta2)	AQUPOS	21890	[67]
[Eu(triAINTB) ₃](ClO ₄)	XOSTUV	23419	[68]
Eu(PFNP) ₃ (bpy)	EGOHUE	20000	[69]
Eu(CPFHP) ₃ (DDXPO)	MALMET	20750	[70]
[Eu(NO ₃)(Pic)(H ₂ O) ₂ (EO3)](Pic)	VARCAU	18622	[71]
Eu(L3) ₃ (TPPO)(H ₂ O)	RAXYAR	18200	[72]
Eu(hfac) ₃ (L)	TAPWUE	20700	[73]
Eu(DBM) ₃ (DMA)	RATKU	21186	[74]
Eu(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂	GETMAU01	21645	[75]
Eu ₂ (Ligand-F)(H ₂ O) ₄	NETREK	22600	[76]

Eu(LI) ₂ (C ₃ H ₆ O)	DARZON	24331	[77]
Eu(LII)(NO ₃) ₃	DARZUT	19802	[77]
[Eu(NO ₃) ₃ (L)]	GUKQAF	21786	[78]
Eu(TFNB) ₃ (phen)	QAMLEX	19724	[79]
Eu(PFNP) ₃ (phen)	QAMLIB	19685	[79]
Eu(L2)(hfac) ₃	XAXXAX	21000	[80]
Eu(L1) ₃ (phen)	TUCYAS	21270	[81]
Eu(L)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)CH ₃ CN	DEFZAR	24814	[82]
Eu(Me ₃ L)(H ₂ O) ₂ (NO ₃) ₃	AMOGUF	21000	[83]
[Eu(H ₃ L)(NO ₃)](NO ₃) ₂	AMOHUG	22700	[83]
[Eu(H ₂ L)(NO ₃) ₂ (MeOH)](NO ₃)	AMOIUI	23000	[83]
Eu ₂ (cin) ₆ (bpy) ₂	LOLXAN	22573	[84]
Eu(LS) ₃ (H ₂ O) ₂	HUBQEB	20400	[85]
Eu(L) ₃ (H ₂ O) ₂	HUBNOI	21300	[85]
Eu(LMe) ₃ (H ₂ O) ₂	HUBPOK	21000	[85]
Eu ³⁺ C	LUQDIK	23800	[86]

A intenção original seria considerar também os valores de energia singleto e assim parametrizar um modelo simultaneamente para estados singleto e tripleto. Porém, o procedimento de obtenção dos valores singleto é bastante variável, como foi mencionado na seção 5.2, tornando mais complicada a padronização do conjunto referência com relação a essas energias. Dessa forma, optou-se em parametrizar o modelo NDDO-CIS, nesse primeiro momento, apenas para as energias tripleto.

6.3.2. Estratégias de Parametrização

O modelo escolhido para ser parametrizado foi a aproximação NDDO baseada nas interações de configurações simples, sendo o íon lantanídeo substituído por uma carga pontual de magnitude $+3e$. Como já assinalado, a abordagem NDDO trata-se daquela menos aproximada. A disponibilidade de algum pacote computacional com a aproximação semiempírica a ser parametrizada já implementada dispensa a codificação de um código próprio, o que na maioria das vezes trata-se de uma tarefa bastante árdua. Além do mais, o uso de alguma ferramenta computacional com ampla inserção no meio científico facilita a disseminação de um novo modelo semiempírico. Nesse âmbito, o programa gratuito ORCA [87] atende a esses requisitos básicos. O programa ORCA teve o seu projeto de desenvolvimento iniciado em 2009, sendo coordenado pelo prof. Frank Neese da Universidade de Bonn, Alemanha. Como o ORCA é um pacote de química quântica para propósitos gerais contendo implementado os mais variados tipos de

métodos, tais como *ab initio*, DFT, semiempírico, dentre outros, a sua inserção na comunidade é bem ampla e consiste em um dos programas gratuitos mais usados atualmente para o estudo de estrutura eletrônica. Embora o ORCA use apenas funções gaussianas, é sabido que os resultados semiempíricos obtidos com funções do tipo Slater são de fato mais exatos. Contudo, tratando-se de métodos semiempíricos o que de fato influencia na exatidão dos valores calculados frente aos esperados é a qualidade da parametrização em si e do conjunto de referência que é usado. Por essa razão, torna-se não agravante a parametrização da abordagem NDDO-CIS usando funções de base gaussianas. Para os métodos semiempíricos implementados, o programa ORCA usa funções de base do tipo STO-3G.

Além das razões apresentadas, outras também auxiliaram a escolher a aproximação NDDO-CIS implementada no programa ORCA como a melhor alternativa:

- i) Por padrão o ORCA usa todos orbitais moleculares ocupados e desocupados no procedimento CIS, mantendo ainda assim um pequeno tempo de cálculo. No caso do programa ZINDO, por exemplo, devido ao seu esquema de gerenciamento de memória, o tratamento de um número bastante grande de orbitais moleculares no procedimento CIS é inviável;
- ii) Por ter o código-fonte fechado, o ORCA oferece uma maneira muito simples, por meio do próprio arquivo de entrada do respectivo composto a ser calculado, para o fornecimento dos parâmetros a serem ajustados no processo de parametrização. Essa característica confere muita agilidade ao processo de parametrização. Por exemplo, essa funcionalidade do ORCA assemelha-se ao uso da palavra-chave EXTERNAL implementada no programa MOPAC.

Os seguintes parâmetros semiempíricos foram ajustados no procedimento de parametrização: primeiros expoentes da função de base (ξ_s e ξ_p), integrais de 1-elétron de um centro (U_s e U_p), integrais de 1-elétron de dois centros (β_s e β_p), integrais de 2-elétrons de um centro (G_{ss} , G_{sp} e G_{pp}) e parâmetros de Slater-Condon (F^2_{pp} e G^1_{sp}). A **Tabela 6.7** apresenta os valores dos parâmetros semiempíricos do método AM1, os quais foram tomados como estimativa inicial para o procedimento de parametrização. Os parâmetros semiempíricos foram variados em mais ou menos 50% dos valores apresentados na **Tabela 6.7**. É importante destacar que no programa ORCA as integrais de ressonância (β_s e β_p) são definidas de modo a serem positivas.

Para realização dos cálculos, o espaço ativo (orbitais compreendidos no procedimento de interação de configurações) foi definido para incluir todos os orbitais moleculares ocupados e

virtuais. Dessa forma, todas as possíveis excitações simples que podem ser geradas para a base mínima usada foram consideradas.

Tabela 6.7. Parâmetros do método AM1, os quais foram tomados como estimativa inicial para a parametrização do NDDO-CIS para complexos de lantanídeos.

H			
Descrição	Notação	Rótulo do ORCA	Valor
Primeiro expoente	ξ_s	P[1,6]	1,200000
Parâmetros de 1-elétron (eV)	U_s	P[1,0]	-13,060000
	β_s	P[1,25]	12,000000
Parâmetro de 2-elétrons de um centro (eV)	G_{ss}	P[1,34]	12,850000
C			
Descrição	Notação	Rótulo do ORCA	Valor
Primeiro expoente	ξ_s	P[6,6]	1,625000
	ξ_p	P[6,11]	1,625000
Parâmetros de 1-elétron (eV)	U_s	P[6,0]	-50,870766
	U_p	P[6,1]	-41,599980
	β_s	P[6,25]	17,000000
	β_p	P[6,26]	17,000000
	G_{ss}	P[6,34]	11,110000
Parâmetros de 2-elétrons de um centro (eV)	G_{sp}	P[6,35]	11,110000
	G_{pp}	P[6,38]	11,110000
	$F2_{pp}$	P[6,44]	4,509800
Parâmetros de Slater-Condon (eV)	$G1_{sp}$	P[6,48]	6,897700
N			
Descrição	Notação	Rótulo do ORCA	Valor
Primeiro expoente	ξ_s	P[7,6]	1,950000
	ξ_p	P[7,11]	1,950000
Parâmetros de 1-elétron (eV)	U_s	P[7,0]	-69,250864
	U_p	P[7,1]	-58,070401
	β_s	P[7,25]	26,000000
	β_p	P[7,26]	26,000000
	G_{ss}	P[7,34]	12,010000
Parâmetros de 2-elétrons de um centro (eV)	G_{sp}	P[7,35]	12,010000
	G_{pp}	P[7,38]	12,010000
	$F2_{pp}$	P[7,44]	6,459400
Parâmetros de Slater-Condon (eV)	$G1_{sp}$	P[7,48]	8,958300
O			
Descrição	Notação	Rótulo do ORCA	Valor

Primeiro expoente	ξ_s	P[8,6]	2,275000
	ξ_p	P[8,11]	2,275000
Parâmetros de 1-elétron (eV)	U_s	P[8,0]	-90,023218
	U_p	P[8,1]	-76,684970
	β_s	P[8,25]	34,000000
	β_p	P[8,26]	34,000000
Parâmetros de 2-elétrons de um centro (eV)	G_{ss}	P[8,34]	13,000000
	G_{sp}	P[8,35]	13,000000
	G_{pp}	P[8,38]	13,000000
Parâmetros de Slater-Condon (eV)	$F2_{pp}$	P[8,44]	6,902700
	$G1_{sp}$	P[8,48]	11,815200

F

Descrição	Notação	Rótulo do ORCA	Valor
Primeiro expoente	ξ_s	P[9,6]	2,600000
	ξ_p	P[9,11]	2,600000
Parâmetros de 1-elétron (eV)	U_s	P[9,0]	-111,319590
	U_p	P[9,1]	-97,282029
	β_s	P[9,25]	44,000000
	β_p	P[9,26]	44,000000
Parâmetros de 2-elétrons de um centro (eV)	G_{ss}	P[9,34]	14,000000
	G_{sp}	P[9,35]	14,000000
	G_{pp}	P[9,38]	14,000000
Parâmetros de Slater-Condon (eV)	$F2_{pp}$	P[9,44]	8,593100
	$G1_{sp}$	P[9,48]	14,484500

S

Descrição	Notação	Rótulo do ORCA	Valor
Primeiro expoente	ξ_s	P[16,6]	1,925000
	ξ_p	P[16,11]	1,925000
Parâmetros de 1-elétron (eV)	U_s	P[16,0]	-69,509597
	U_p	P[16,1]	-60,725746
	β_s	P[16,25]	15,000000
	β_p	P[16,26]	15,000000
Parâmetros de 2-elétrons de um centro (eV)	G_{ss}	P[16,34]	10,090000
	G_{sp}	P[16,35]	10,090000
	G_{pp}	P[16,38]	10,090000
Parâmetros de Slater-Condon (eV)	$F2_{pp}$	P[16,44]	4,537700
	$G1_{sp}$	P[16,48]	3,075600

6.3.3. Preparação dos Programas para o Processo de Parametrização

Para a preparação dos códigos necessários para a execução do procedimento de parametrização foi utilizada a linguagem de programação C++, juntamente com a biblioteca Qt (<http://www.qt.io/>). O uso dessas ferramentas permite a criação de códigos multiplataformas, podendo assim fazer uso de diversos sistemas operacionais. Tanto é que o procedimento de parametrização foi inicialmente executado em ambiente Windows e com a implantação de um “cluster” LINUX nas máquinas “workstations” do Laboratório Pople (UFS) foi possível portar todo o esquema de parametrização facilmente. Vale ressaltar que C++ tem se tornado a linguagem de programação científica preferível, tomando a posição de destaque da linguagem de programação FORTRAN. A razão é que códigos escritos em C++ podem ser facilmente reutilizáveis, facilitando o desenvolvimento e compartilhamento de novas bibliotecas pela comunidade científica. Ao código desenvolvido especialmente para a parametrização foi dado o nome de ParametricCIS. Além disso, foi necessária a confecção de alguns códigos acessórios escritos usando a linguagem de programação Python. Os códigos Python foram úteis para gerenciar a submissão dos cálculos no sistema de fila do “cluster”, dado que em cada ciclo de parametrização um conjunto novo de parâmetros fornecido por um dado algoritmo de minimização é avaliado. Os algoritmos de minimização não linear implementados no ParametricCIS foram a implementação SIMPLEX da biblioteca NAG (“Numerical Algorithms Group”) e o algoritmo GSA (“Generalized Simulated Annealing”) [88].

6.4. Parametrização NDDO-CIS para o Cálculo de Estados Excitados de Complexos de Lantanídeos

Como seleção para o conjunto referência a ser usado no procedimento de parametrização propriamente, decidiu-se usar todas as 46 energias T_{0-0} apresentadas na **Tabela 6.6**. A descrição detalhada de como se deu o procedimento de parametrização em si não é simples, uma vez que várias parametrizações foram executadas simultaneamente, nas quais a semente geradora dos números aleatórios usados internamente pelo algoritmo GSA foi variada aleatoriamente. Além disso, algumas parametrizações foram feitas usando o algoritmo SIMPLEX e também diferentes conjuntos de parâmetros iniciais para o modelo foram avaliados. Através desses procedimentos de ajuste foi possível investigar de modo mais abrangente diferentes conjuntos de

parâmetros semiempíricos em busca da minimização da função resposta definida por:

$$F_{resp} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{comp.}} \frac{|T_{0-0,i}^{exp} - T_{1,i}^{calc}|}{T_{0-0,i}^{exp}}}{N_{comp.}} \times 100\% \quad (6.91)$$

A comparação entre os valores tripleto teóricos e calculados deu-se da mesma forma que realizada no **Capítulo 5**, isto é, o estado tripleto teórico T_1 foi comparado à posição tripleto experimental associada ao limite superior da energia da transição 0-0 fônon, T_{0-0} .

Sempre que em alguma das parametrizações a função resposta era convergida, isto é, não reduzia mais significativamente, uma nova parametrização era iniciada a partir do conjunto de parâmetros que forneceu o menor valor correspondente à F_{resp} . Após meses de parametrização foram obtidos os parâmetros que se encontram apresentados na **Tabela 6.8**. Este modelo foi denominado de NDDO-CIS e o conjunto de parâmetros obtidos corresponde justamente àquele que melhor minimizou a função resposta definida pela Eq. (6.91).

Tabela 6.8. Conjunto de parâmetros obtidos para o modelo NDDO-CIS para o cálculo das posições tripleto de complexos de íon lantanídeos.

Átomo	Parâmetros	Valor	Átomo	Parâmetros	Valor
H	ξ_s	0,56684664	N	ξ_s	1,84066710
	U_s	-14,09322994		ξ_p	1,50525100
	β_s	3,99654975		U_s	-72,54633907
	G_{ss}	13,10769053		U_p	-54,28075426
C	ξ_s	1,77877844		β_s	16,47823797
	ξ_p	1,65395116		β_p	12,79728555
	U_s	-51,18102705		G_{ss}	12,85010220
	U_p	-39,09927927		G_{sp}	12,01499547
	β_s	12,90780678		G_{pp}	10,10487779
	β_p	11,76639301		F^2_{pp}	8,45938916
	G_{ss}	11,07196135		G^1_{sp}	13,92079555
	G_{sp}	11,52965552			
	G_{pp}	9,17722505			
	F^2_{pp}	8,37713992			
	G^1_{sp}	3,95479555			
O	ξ_s	1,12737024	F	ξ_s	4,10185372
	ξ_p	2,35360107		ξ_p	2,75761152
	U_s	-102,36486103		U_s	-136,28191001
	U_p	-77,76573274		U_p	-104,59780680
	β_s	24,74308722		β_s	70,59682395
	β_p	22,06366140		β_p	28,54236950
	G_{ss}	14,13553776		G_{ss}	15,73327540
	G_{sp}	14,72142378		G_{sp}	17,30295648
	G_{pp}	12,36759822		G_{pp}	15,83737746
	F^2_{pp}	4,34076173		F^2_{pp}	8,68426504
	G^1_{sp}	10,32456489		G^1_{sp}	14,11238138

S	ξ_s	1,45667586		
	ξ_p	1,52199442		
	U_s	-73,17959130		
	U_p	-57,50441408		
	β_s	19,84676787		
	β_p	16,04630061		
	G_{ss}	15,53378063		
	G_{sp}	12,33316797		
	G_{pp}	9,94196892		
	F^2_{pp}	5,58050294		
	G^1_{sp}	8,81331604		

Como forma de avaliar a exatidão do modelo proposto foi usada a mesma análise estatística que empregada por Voityuk no desenvolvimento do modelo INDO/X [4]. Usando as energias singleto e tripleto de todos os 28 compostos orgânicos presentes no conjunto TBE-2, Voityuk parametrizou o INDO/X e usou o erro médio absoluto para comparar o INDO/X ($\text{EMA}_{\text{singleto}} = 0,26$ eV e $\text{EMA}_{\text{tripleto}} = 0,33$ eV) com o INDO/S-CIS ($\text{EMA}_{\text{singleto}} = 0,56$ eV e $\text{EMA}_{\text{tripleto}} = 0,64$ eV). Da mesma forma, no procedimento de parametrização tratado aqui foi usado todo o conjunto referência tanto para a parametrização quanto para a validação do modelo. Os valores de energia T_1 calculados usando o conjunto de parâmetros semiempíricos obtido encontram-se apresentados na **Tabela 6.9**. Além do mais, a **Tabela 6.9** apresenta o erro relativo entre as energias T_1 calculadas com a melhor combinação de funcional e funções de base avaliada no capítulo anterior (LC- ω PBE/6-31G(d)) assim como com o modelo NDDO-CIS para cada estrutura presente no conjunto referência frente aos dados experimentais.

Nota-se que no geral, a exatidão do método NDDO-CIS foi bastante superior àquela obtida para o método LC- ω PBE/6-31G(d). O EMA referente ao método semiempírico aqui proposto é cerca de duas vezes e meio menor do que aquele obtido para a metodologia TDDFT. Como foi mostrado no **Capítulo 5** que o modelo INDO/S-CIS fornece valores bastante subestimados de energia T_1 quando todos os orbitais moleculares são incluídos nas interações de configurações, optou-se em não apresentar os resultados correspondentes às geometrias de Eu^{3+} na **Tabela 6.9**. O EMA correspondente ao modelo INDO/S-CIS quando todos os 46 complexos são considerados é de aproximadamente 33%, sendo que todos os estados tripleto calculados são subestimados. Assim, não resta dúvidas de que o NDDO-CIS consiste em um modelo semiempírico com exatidão bem mais elevada para o cálculo de estados excitados tripleto em relação à melhor abordagem semiempírica que se dispõe atualmente, o modelo INDO/S-CIS.

Tabela 6.9. Energias tripleto calculadas com a melhor combinação de funcional e funções de base avaliada no **Capítulo 5**, LC- ω PBE/6-31G(d), assim como calculadas com a parametrização NDDO-CIS proposta neste trabalho em relação ao conjunto referência confeccionado.

Composto	T_{0-0} Exp (cm^{-1})	T_1 (cm^{-1})		Erro TDDFT	Erro NDDO-CIS
		TDDFT	NDDO-CIS		
Eu(pffpd) ₃ (DDXPO)	21850	20632,6	22622,1	5,6%	3,5%
Eu(pffpd) ₃ (DPEPO)	25640	18730,5	22276,6	26,9%	13,1%
[Eu(pytcz) ₃](NH ₄ Et ₃) ₃	25500	24290,1	22572,6	4,7%	11,5%
[Eu(L2) ₂](NH ₄ Et ₃) ₃	22520	20022,4	20441,6	11,1%	9,2%
[Eu(L3) ₂](NH ₄ Et ₃) ₃	21980	18712,6	22858,7	14,9%	4,0%
[Eu(L4) ₂](NH ₄ Et ₃) ₃	18450	17315,4	19126,2	6,1%	3,7%
[Eu(L7) ₂](NH ₄ Et ₃) ₃	22270	20337,2	24434,8	8,7%	9,7%
(BBIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]	18504	19989,2	19114,8	8,0%	3,3%
(BEIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]	19065	20267,1	19066,4	6,3%	0,0%
[Eu(NO ₃)(H ₂ L)(H ₂ O) ₃](NO ₃) ₂	21050	24250,7	22254,0	15,2%	5,7%
[Eu(o-Phen-1,2-HOPO) ₂](NEt ₄) ₃	20964	21115,8	21637,3	0,7%	3,2%
[Eu(PyboxOMe) ₃](NO ₃) ₃	25950	24740,2	23769,3	4,7%	8,4%
Eu(PyboxBr)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)	23260	21726,9	21714,9	6,6%	6,6%
Eu(Br-TTA) ₃ (phen)	19194	18811,1	19177,7	2,0%	0,1%
Eu(MeT-TTA) ₃ (phen)	19011	6470,2	18611,9	66,0%	2,1%
Eu(DDTK) ₃ (phen)	18832	17855,6	20389,3	5,2%	8,3%
EuLDeCola	22700	20495,6	21776,6	9,7%	4,1%
Eu ₂ (dcpz) ₂ (suc)(H ₂ O) ₈	23866	29338,4	23886,6	22,9%	0,1%
Eu(TFI) ₃ H ₂ O ₂	19607	18526,4	19344,4	5,5%	1,3%
Eu(5,6-DTFD) ₃ (H ₂ O) ₂	19380	18258,8	19145,9	5,8%	1,2%
[Eu(btfa) ₃ (MeOH) ₂](2bpeta2)	21890	20834,6	22830,2	4,8%	4,3%
[Eu(triAINTB) ₃](ClO ₄) ₃	23419	23970,5	23283,3	2,4%	0,6%
Eu(PFNP) ₃ (bpy)	20000	16672,8	21538,7	16,6%	7,7%
Eu(CPFHP) ₃ (DDXPO)	20750	18427,4	20399,4	11,2%	1,7%
[Eu(NO ₃)(Pic)(H ₂ O) ₂ (EO3)](Pic)	18622	17932,1	18711,3	3,7%	0,5%
Eu(L3) ₃ (TPPO)(H ₂ O)	18200	23496,8	18204,7	29,1%	0,0%
Eu(hfac) ₃ (L)	20700	20172,3	17970,3	2,5%	13,2%
Eu(DBM) ₃ (DMA)	21186	20102,1	22052,9	5,1%	4,1%
Eu(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂	21645	9610,8	21614,0	55,6%	0,1%
Eu ₂ (Ligand-F)(H ₂ O) ₄	22600	19228,9	18290,5	14,9%	19,1%
Eu(LI) ₂ (C ₃ H ₆ O)	24331	18397,9	24448,6	24,4%	0,5%
Eu(LII)(NO ₃) ₃	19802	16681,7	22532,3	15,8%	13,8%
[Eu(NO ₃) ₃ (L)]	21786	19820,8	22489,3	9,0%	3,2%
Eu(TFNB) ₃ (phen)	19724	7182,9	19972,3	63,6%	1,3%
Eu(PFNP) ₃ (phen)	19685	14821,2	21849,0	24,7%	11,0%
Eu(L2)(hfac) ₃	21000	19627,9	21210,4	6,5%	1,0%
Eu(L1) ₃ (phen)	21270	19103,7	20945,3	10,2%	1,5%
Eu(L)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)CH ₃ CN	24814	23857,2	22526,2	3,9%	9,2%
Eu(Me ₃ L)(H ₂ O) ₂ (NO ₃) ₃	21000	20137,7	22007,4	4,1%	4,8%
[Eu(H ₃ L)(NO ₃)](NO ₃) ₂	22700	25516,7	22052,1	12,4%	2,9%
[Eu(H ₂ L)(NO ₃) ₂ (MeOH)](NO ₃) ₃	23000	24348,1	22508,1	5,9%	2,1%
Eu ₂ (cin) ₆ (bpy) ₂	22573	21700,9	19637,0	3,9%	13,0%
Eu(LS) ₃ (H ₂ O) ₂	20400	19409,6	20398,4	4,9%	0,0%
Eu(L) ₃ (H ₂ O) ₂	21300	20388,6	21391,7	4,3%	0,4%
Eu(LMe) ₃ (H ₂ O) ₂	21000	20247,4	21734,3	3,6%	3,5%
Eu ³⁺ C	23800	26551,3	22565,5	11,6%	5,2%
		EMA		12,9%±14,8%	4,9%±4,7%

Para avaliar o efeito da geometria sobre as energias T_1 calculadas com o modelo NDDO-

CIS, cálculos adicionais foram realizados usando as geometrias otimizadas com o modelo RM1 para lantanídeos. A **Tabela 6.10** apresenta os valores de energias T_1 calculadas com as geometrias RM1 assim como uma comparação com os valores calculados a partir das estruturas cristalográficas. Devido às geometrias cristalográficas terem sido usadas no procedimento de parametrização, já seria esperado que o EMA associado às geometrias RM1 frente aos dados experimentais fosse de fato maior. Vale destacar que o EMA obtido para o modelo NDDO-CIS a partir das estruturas RM1 (7,7%) foi bem menor do que aquele obtido com o método TDDFT a partir das estruturas cristalográficas (12,9%).

Tabela 6.10. Energias tripleto calculadas com o modelo NDDO-CIS usando as geometrias cristalográficas bem como otimizadas com o modelo RM1.

Composto	T_{0-0} Exp (cm^{-1})	T_1 (cm^{-1})		Erro NDDO-CIS	Erro NDDO-CIS (RM1)
		NDDO-CIS	NDDO-CIS (RM1)		
Eu(pffpd) ₃ (DDXPO)	21850	22622,1	21403,6	3,5%	2,0%
Eu(pffpd) ₃ (DPEPO)	25640	22276,6	21517,3	13,1%	16,1%
[Eu(pytzc) ₃](NH ₄ Et ₃) ₃	25500	22572,6	22193,8	11,5%	13,0%
[Eu(L2) ₂](NH ₄ Et ₃)	22520	20441,6	17150,7	9,2%	23,8%
[Eu(L3) ₂](NH ₄ Et ₃)	21980	22858,7	20727,8	4,0%	5,7%
[Eu(L4) ₂](NH ₄ Et ₃)	18450	19126,2	19321,3	3,7%	4,7%
[Eu(L7) ₂](NH ₄ Et ₃)	22270	24434,8	23434,3	9,7%	5,2%
(BBIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]	18504	19114,8	20922,9	3,3%	13,1%
(BEIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]	19065	19066,4	20551,8	0,0%	7,8%
[Eu(NO ₃)(H ₂ L)(H ₂ O) ₃](NO ₃) ₂	21050	22254,0	22657,9	5,7%	7,6%
[Eu(o-Phen-1,2-HOPO) ₂](NEt ₄)	20964	21637,3	20102,1	3,2%	4,1%
[Eu(PyboxOMe) ₃](NO ₃) ₃	25950	23769,3	20879,9	8,4%	19,5%
Eu(PyboxBr)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)	23260	21714,9	20309,8	6,6%	12,7%
Eu(Br-TTA) ₃ (phen)	19194	19177,7	19176,7	0,1%	0,1%
Eu(MeT-TTA) ₃ (phen)	19011	18611,9	22117,8	2,1%	16,3%
Eu(DDTK) ₃ (phen)	18832	20389,3	21939,2	8,3%	16,5%
EuLDeCola	22700	21776,6	21710,8	4,1%	4,4%
Eu ₂ (dcpz) ₂ (suc)(H ₂ O) ₈	23866	23886,6	24826,9	0,1%	4,0%
Eu(TFI) ₃ H ₂ O ₂	19607	19344,4	18673,8	1,3%	4,8%
Eu(5,6-DTFI) ₃ (H ₂ O) ₂	19380	19145,9	18632,5	1,2%	3,9%
[Eu(btfa) ₃ (MeOH) ₂](2bpeta2)	21890	22830,2	22097,3	4,3%	1,0%
[Eu(triAlNTB) ₃](ClO ₄)	23419	23283,3	24440,8	0,6%	4,4%
Eu(PFNP) ₃ (bpy)	20000	21538,7	21507,9	7,7%	7,5%
Eu(CPFHP) ₃ (DDXPO)	20750	20399,4	21564,6	1,7%	3,9%
[Eu(NO ₃)(Pic)(H ₂ O) ₂ (EO ₃)](Pic)	18622	18711,3	21731,8	0,5%	16,7%
Eu(L3) ₃ (TPPO)(H ₂ O)	18200	18204,7	16550,1	0,0%	9,1%
Eu(hfac) ₃ (L)	20700	17970,3	20134,6	13,2%	2,7%
Eu(DBM) ₃ (DMA)	21186	22052,9	22125,5	4,1%	4,4%
Eu(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂	21645	21614,0	22604,4	0,1%	4,4%
Eu ₂ (Ligand-F)(H ₂ O) ₄	22600	18290,5	19950,1	19,1%	11,7%
Eu(LI) ₂ (C ₃ H ₆ O)	24331	24448,6	26564,5	0,5%	9,2%
Eu(LII)(NO ₃) ₃	19802	22532,3	22901,5	13,8%	15,6%
[Eu(NO ₃) ₃ (L)]	21786	22489,3	22740,0	3,2%	4,4%
Eu(TFNB) ₃ (phen)	19724	19972,3	21598,8	1,3%	9,5%
Eu(PFNP) ₃ (phen)	19685	21849,0	21816,2	11,0%	10,8%
Eu(L2)(hfac) ₃	21000	21210,4	21442,1	1,0%	2,1%

Eu(L1) ₃ (phen)	21270	20945,3	20203,9	1,5%	5,0%
Eu(L)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)CH ₃ CN	24814	22526,2	23051,0	9,2%	7,1%
Eu(Me ₃ L)(H ₂ O) ₂ (NO ₃) ₃	21000	22007,4	20657,2	4,8%	1,6%
[Eu(H ₃ L)(NO ₃)](NO ₃) ₂	22700	22052,1	22044,4	2,9%	2,9%
[Eu(H ₂ L)(NO ₃) ₂ (MeOH)](NO ₃)	23000	22508,1	21090,0	2,1%	8,3%
Eu ₂ (cin) ₆ (bpy) ₂	22573	19637,0	19787,8	13,0%	12,3%
Eu(LS) ₃ (H ₂ O) ₂	20400	20398,4	20489,6	0,0%	0,4%
Eu(L) ₃ (H ₂ O) ₂	21300	21391,7	22124,9	0,4%	3,9%
Eu(LMe) ₃ (H ₂ O) ₂	21000	21734,3	22149,7	3,5%	5,5%
Eu ³⁺ C	23800	22565,5	23123,3	5,2%	2,8%
EMA				4,9%±4,7%	7,7%±5,6%

A **Figura 6.3** apresenta o gráfico de correlação entre as energias T_1 obtidas com o modelo NDDO-CIS usando as estruturas cristalográficas e as geometrias otimizadas com o modelo RM1 para Eu³⁺. É possível notar que mesmo os resultados obtidos para esses dois procedimentos variando significativamente, erros ainda aceitáveis são obtidos quando uma geometria otimizada é usada no cálculo dos estados excitados. Um coeficiente de correlação entre as energias T_1 obtidas para esses dois procedimentos de cálculo é de 0,4598.

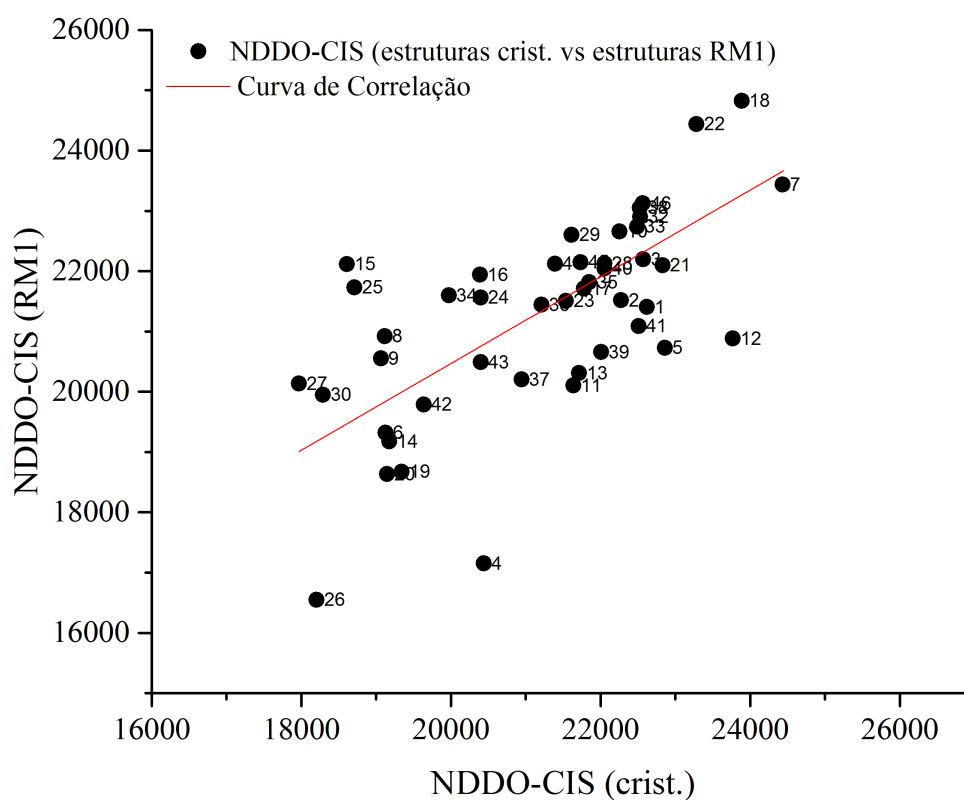


Figura 6.3. Gráfico de correlação entre as energias tripleto obtidas com o modelo NDDO-CIS usando as estruturas cristalográficas e usando as geometrias otimizadas com o modelo RM1 para Eu³⁺.

A **Figura 6.4** apresenta uma comparação quanto à distribuição do erro relativo percentual entre as energias T_1 calculadas com o modelo NDDO-CIS e com a abordagem TDDFT a partir das estruturas cristalográficas assim como calculadas com o modelo NDDO-CIS a partir das estruturas otimizadas com o modelo RM1 para Eu^{3+} frente aos valores experimentais de T_{0-0} . A forma das caixas indica que os resultados fornecidos pelo modelo NDDO-CIS foram menos heterogêneos do que os obtidos com a abordagem TDDFT. A linha tracejada e contínua dentro de cada uma das caixas indicam, respectivamente, a média e a mediana dos erros relativos percentuais. As medianas e as médias apresentam a mesma ordenação para as três abordagens, contudo, para os resultados TDDFT a mediana dos erros está posicionada muito abaixo da média devido à presença de três valores aberrantes (*outliers*) na porção superior dos dados, acima de 55%. Através da **Figura 6.4** pode-se notar que metade dos resultados NDDO-CIS obtidos a partir da estrutura cristalográfica apresentaram erro abaixo de 3,5%, enquanto que os erros, para metade dos casos, correspondentes às abordagens TDDFT e NDDO-CIS(RM1) foram de 6,6% e 5,4%, respectivamente.

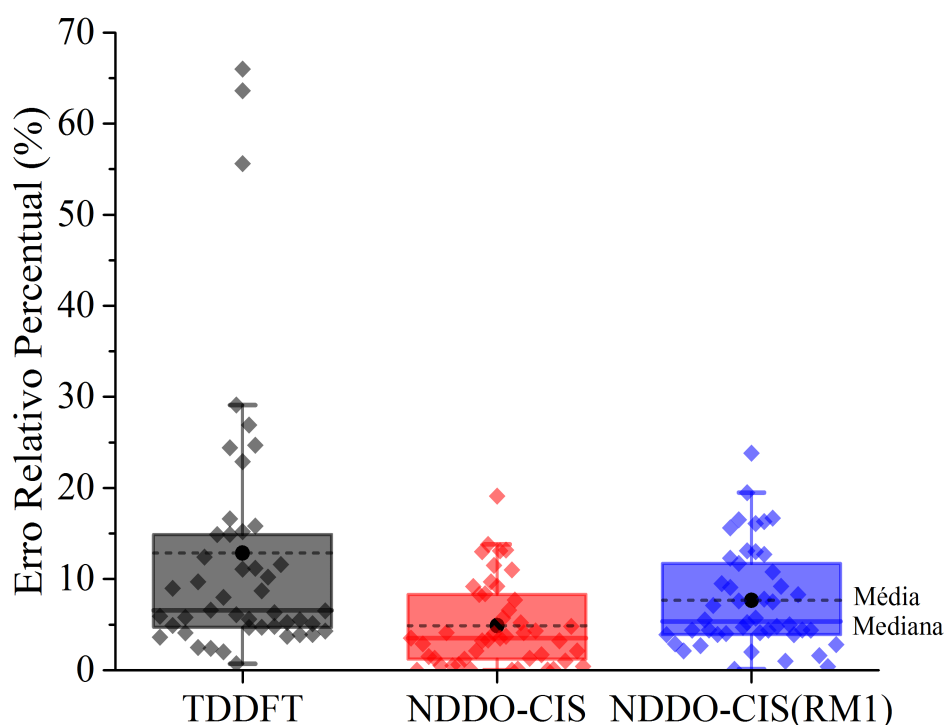


Figura 6.4. Distribuição do erro relativo percentual para cada uma das energias T_1 calculadas com o modelo NDDO-CIS e com a abordagem TDDFT usando as estruturas cristalográficas assim como com o modelo NDDO-CIS usando as geometrias otimizadas com o modelo RM1 para Eu^{3+} frente aos valores experimentais de T_{0-0} .

Quanto mais próximo de zero forem os erros, mais concordantes as energias T_1 e T_{0-0}

são. Nota-se que os resultados NDDO-CIS, quando usadas as estruturas cristalográficas, foram obviamente os mais concordantes aos experimentais. De certa forma esse resultado já seria esperado, pois essa foi a condição usada no procedimento de parametrização. Embora os valores dos erros associados ao modelo NDDO-CIS a partir das estruturas otimizadas com o modelo RM1 para Eu^{3+} tenham sido maiores do que aqueles fornecidos para as estruturas cristalográficas, mesmo assim, é possível notar que tais erros ainda são apreciavelmente menores do que os obtidos com a abordagem TDDFT.

É reconhecido que uma série de condições experimentais pode levar a inconsistências nas medidas do estado excitado tripleto de menor energia, o que por sua vez, afetaria o conjunto referência utilizado na parametrização. Por extensão, a exatidão do modelo proposto para a previsão de energias tripleto é de certa forma comprometida. Contudo, é fato que um modelo semiempírico com poder de previsão bem superior ao que se dispõe atualmente foi obtido. Além do mais, como para o desenvolvimento desse modelo foi desenvolvido um conjunto de ferramentas computacionais específicas, todo esse conhecimento, sem dúvidas, será de extrema importância para a realização de eventuais parametrizações no futuro.

Referências

- [1] LEWARS, E. G., Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Springer, 2010, ISBN: 9789048138609.
- [2] THIEL, W. Semiempirical quantumchemical methods, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 4, n. 2, p. 145–157, 2014.
- [3] GADACZEK, I.; KRAUSE, K.; HINTZE, K. J.; BREDOW, T. MSINDO-sCIS: A New Method for the Calculation of Excited States of Large Molecules, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 7, n. 11, p. 3675–3685, 2011.
- [4] VOITYUK, A. A. INDO/X: A New Semiempirical Method for Excited States of Organic and Biological Molecules, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 10, n. 11, p. 4950–4958, 2014.
- [5] VOITYUK, A. A.; ZERNER, M. C.; RÖSCH, N. Extension of the Neglect of Diatomic Differential Overlap Method to Spectroscopy. NDDO-G Parametrization and Results for Organic Molecules, *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 103, n. 23, p. 4553–4559, 1999.

- [6] POPLÉ, J. A.; SANTRY, D. P.; SEGAL, G. A. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures, *Journal of Chemical Physics*, v. 43, n. 10, p. S129–+, 1965.
- [7] PARISER, R.; PARR, R. G. A SemiEmpirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. I, *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 3, p. 466–471, 1953.
- [8] MATAGA, N.; NISHIMOTO, K., *Electronic Structure and Spectra of Nitrogen Heterocycles*, 1957.
- [9] CRAMER, C. J., *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2^a ed., New Yorks: Jonh Wiley & Sons, 2004, p. 596.
- [10] POPLÉ, J. A.; SEGAL, G. A. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. 3. CNDO Results for AB2 and AB3 Systems, *Journal of Chemical Physics*, v. 44, n. 9, p. 3289–&, 1966.
- [11] POPLÉ, J. A.; SEGAL, G. A. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory .2. Calculations with Complete Neglect of Differential Overlap, *Journal of Chemical Physics*, v. 43, n. 10, p. S136–+, 1965.
- [12] AKIMOV, A. V.; PREZHDO, O. V. Large-Scale Computations in Chemistry: A Bird’s Eye View of a Vibrant Field, *Chemical Reviews*, v. 115, n. 12, p. 5797–5890, 2015.
- [13] POPLÉ, J. A.; BEVERIDG, D. I.; DOBOSH, P. A. Approximate Self-consistent Molecular-Orbital Theory. 5. Intermediate Neglect of Differential Overlap, *Journal of Chemical Physics*, v. 47, n. 6, p. 2026–&, 1967.
- [14] RIDLEY, J.; ZERNER, M. An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines, *Theoretica Chimica Acta*, v. 32, n. 2, p. 111–134, 1973.
- [15] DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. Ground-States of Molecules. 38. MNDO Method - Approximations and Parameters, *Journal of the American Chemical Society*, v. 99, n. 15, p. 4899–4907, 1977.

- [16] DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. The Development and Use of Quantum-Mechanical Molecular-models. 76. AM1 - A New General-Purpose Quantum-Mechanical Molecular-Model, *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, 1985.
- [17] STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. 2. Applications, *Journal of Computational Chemistry*, v. 10, n. 2, p. 221–264, 1989.
- [18] STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. 1. Method, *Journal of Computational Chemistry*, v. 10, n. 2, p. 209–220, 1989.
- [19] ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; STEWART, J. J. P. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I, *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 10, p. 1101–1111, 2006.
- [20] STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements, *Journal of Molecular Modeling*, v. 13, n. 12, p. 1173–1213, 2007.
- [21] STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters, *Journal of Molecular Modeling*, v. 19, n. 1, p. 1–32, 2013.
- [22] STEWART, J. J. P., Reviews in Computational Chemistry, Ed. K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, vol. Vol. 1, New York: VCH Publishing, 1990.
- [23] DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation, *Theoretica Chimica Acta*, v. 46, n. 2, p. 89–104, 1977.
- [24] KLOPMAN, G. A Semiempirical Treatment of molecular Structures. II. Molecular Terms and Application to diatomic Molecules, *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, n. 21, p. 4550–4557, 1964.
- [25] DREUW, A.; HEAD-GORDON, M. Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules, *Chemical Reviews*, v. 105, n. 11, p. 4009–4037, 2005.
- [26] SZABO, A.; OSTLUND, N. S., Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover Publications, Incorporated, 1996, ISBN: 9780486691862.

- [27] FORESMAN, J. B.; HEADGORDON, M.; POPLE, J. A.; FRISCH, M. J. Toward a Systematic Molecular-Orbital Theory for Excited-States, *Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 1, p. 135–149, 1992.
- [28] DAVIDSON, E. R. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices, *Journal of Computational Physics*, v. 17, n. 1, p. 87–94, 1975.
- [29] COSTA, N. B. da; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle model for the AM1 calculation of dysprosium (III) complexes, *Inorganic Chemistry Communications*, v. 8, n. 9, p. 831–835, 2005.
- [30] FREIRE, R. O.; COSTA, N. B. da; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Modeling lanthanide coordination compounds: Sparkle/AM1 parameters for praseodymium (III), *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 690, n. 18, p. 4099–4102, 2005.
- [31] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Modeling rare earth complexes: Sparkle/AM1 parameters for thulium (III), *Chemical Physics Letters*, v. 411, n. 1-3, p. 61–65, 2005.
- [32] COSTA, N. B. da; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/AM1 modeling of holmium (III) complexes, *Polyhedron*, v. 24, n. 18, p. 3046–3051, 2005.
- [33] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III), *Inorganic Chemistry*, v. 44, n. 9, p. 3299–3310, 2005.
- [34] FREIRE, R. O.; COSTA, N. B. da; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/AM1 parameters for the modeling of samarium(III) and promethium(III) complexes, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 2, n. 1, p. 64–74, 2006.
- [35] FREIRE, R. O.; MONTE, E. V. do; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. AM1 sparkle modeling of Er(III) and Ce(III) coordination compounds, *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 691, n. 11, p. 2584–2588, 2006.
- [36] FREIRE, R. O.; COSTA, N. B. da; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/AM1 structure modeling of lanthanum (III) and lutetium (III) complexes, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 17, p. 5897–5900, 2006.

- [37] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Modeling rare earth complexes: Sparkle/PM3 parameters for thulium(III), *Chemical Physics Letters*, v. 425, n. 1-3, p. 138–141, 2006.
- [38] FREIRE, R. O.; COSTA, N. B. da; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM3 parameters for the modeling of neodymium(III), promethium(III), and samarium(III) complexes, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 3, n. 4, p. 1588–1596, 2007.
- [39] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM3 parameters for praseodymium(III) and ytterbium(III), *Chemical Physics Letters*, v. 441, n. 4-6, p. 354–357, 2007.
- [40] COSTA, N. B. da; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; ROCHA, G. B. Structure modeling of trivalent lanthanum and lutetium complexes: Sparkle/PM3, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n. 23, p. 5015–5018, 2007.
- [41] SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B. Cerium (III) complexes modeling with Sparkle/PM3, *Computational Science - Iccs 2007, Pt 2, Proceedings*, v. 4488, p. 312–318, 2007.
- [42] SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B. Lanthanide coordination compounds modeling: Sparkle/PM3 parameters for dysprosium (III), holmium (III) and erbium (III), *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 693, n. 10, p. 1952–1956, 2008.
- [43] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM3 for the Modeling of Europium(III), Gadolinium(III), and Terbium(III) Complexes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 9, p. 1638–1645, 2009.
- [44] FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III), *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 6, n. 7, p. 2019–2023, 2010.
- [45] FILHO, M. A. M.; DUTRA, J. D. L.; ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes, *Rsc Advances*, v. 3, n. 37, p. 16747–16755, 2013.
- [46] DUTRA, J. D. L.; FILHO, M. A. M.; ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; STEWART, J. J. P. Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 9, n. 8, p. 3333–3341, 2013.

- [47] FILHO, M. A. M.; DUTRA, J. D. L.; CAVALCANTI, H. L. B.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O. RM1 Model for the Prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 10, n. 8, p. 3031–3037, 2014.
- [48] ANDRADE, A. V. M. de; COSTA, N. B. da; SIMAS, A. M.; SA, G. F. de Sparkle Model for the Quantum-Chemical Am1 Calculation of Europium Complexes, *Chemical Physics Letters*, v. 227, n. 3, p. 349–353, 1994.
- [49] ALLEN, F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 58, p. 380–388, 2002.
- [50] GROOM, C. R.; ALLEN, F. H. The Cambridge Structural Database in Retrospect and Prospect, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, n. 3, p. 662–671, 2014.
- [51] SCHREIBER, M.; SILVA-JUNIOR, M. R.; SAUER, S. P. A.; THIEL, W. Benchmarks for electronically excited states: CASPT2, CC2, CCSD, and CC3, *The Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 13, p. 134110, 2008.
- [52] SILVA-JUNIOR, M. R.; SCHREIBER, M.; SAUER, S. P. A.; THIEL, W. Benchmarks for electronically excited states: Time-dependent density functional theory and density functional theory based multireference configuration interaction, *The Journal of Chemical Physics*, v. 129, n. 10, p. 104103, 2008.
- [53] SILVA-JUNIOR, M. R.; THIEL, W. Benchmark of Electronically Excited States for Semiempirical Methods: MNDO, AM1, PM3, OM1, OM2, OM3, INDO/S, and INDO/S2, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 6, n. 5, p. 1546–1564, 2010.
- [54] SILVA-JUNIOR, M. R.; SCHREIBER, M.; SAUER, S. P. A.; THIEL, W. Benchmarks of electronically excited states: Basis set effects on CASPT2 results, *The Journal of Chemical Physics*, v. 133, n. 17, p. 174318, 2010.
- [55] AMBILI RAJ, D. B.; BIJU, S.; REDDY, M. L. P. 4,4,5,5,5-Pentafluoro-1-(9H-fluoren-2-yl)-1,3-pentanedione complex of Eu³⁺ with 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide as a promising light-conversion molecular device, *Dalton Transactions*, n. 36, p. 7519–7528, 2009.

- [56] ANDREIADIS, E. S.; IMBERT, D.; PECAUT, J.; DEMADRILLE, R.; MAZZANTI, M. Self-assembly of highly luminescent lanthanide complexes promoted by pyridine-tetrazolate ligands, *Dalton Transactions*, v. 41, n. 4, p. 1268–1277, 2012.
- [57] ANDREIADIS, E.; DEMADRILLE, R.; IMBERT, D.; PÉCAUT, J.; MAZZANTI, M. Remarkable Tuning of the Coordination and Photophysical Properties of Lanthanide Ions in a Series of Tetrazole-Based Complexes, *Chemistry A European Journal*, v. 15, n. 37, p. 9458–9476, 2009.
- [58] BORGES, A. S.; DUTRA, J. D. L.; FREIRE, R. O.; MOURA, R. T.; DA SILVA, J. G.; MALTA, O. L.; ARAUJO, M. H.; BRITO, H. F. Synthesis and Characterization of the Europium(III) Pentakis(picrate) Complexes with Imidazolium Countercations: Structural and Photoluminescence Study, *Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 23, p. 12867–12878, 2012.
- [59] CAMARGO, M. A.; NEVES, A.; BORTOLUZZI, A. J.; SZPOGANICZ, B.; FISCHER, F. L.; TERENCE, H.; SERRA, O. A.; SANTOS, V. G.; VAZ, B. G.; EBERLIN, M. N. Efficient Phosphodiester Hydrolysis by Luminescent Terbium(III) and Europium(III) Complexes, *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 13, p. 6013–6025, 2010.
- [60] D'ALÉO, A.; XU, J.; MOORE, E. G.; JOCHER, C. J.; RAYMOND, K. N. Aryl-Bridged 1-Hydroxypyridin-2-one: Sensitizer Ligands for Eu(III), *Inorganic Chemistry*, v. 47, n. 14, p. 6109–6111, 2008.
- [61] BETTENCOURT-DIAS, A. de; BARBER, P. S.; VISWANATHAN, S.; LILL, D. T. de; ROLLETT, A.; LING, G.; ALTUN, S. Para-Derivatized Pybox Ligands As Sensitizers in Highly Luminescent Ln(III) Complexes, *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 19, p. 8848–8861, 2010.
- [62] FREUND, C.; PORZIO, W.; GIOVANELLA, U.; VIGNALI, F.; PASINI, M.; DESTRI, S.; MECH, A.; DI PIETRO, S.; DI BARI, L.; MINEO, P. Thiophene Based Europium β -Diketonate Complexes: Effect of the Ligand Structure on the Emission Quantum Yield, *Inorganic Chemistry*, v. 50, n. 12, p. 5417–5429, 2011.
- [63] KOTTAS, G. S.; MEHLSTÄUBL, M.; FRÖHLICH, R.; DE COLA, L. Highly Luminescent, Neutral, Nine-Coordinate Lanthanide(III) Complexes, *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2007, n. 22, p. 3465–3468, 2007.

- [64] LAHOUD, M. G.; MARQUES, L. F.; SILVA, P. B. da; JESUS, C. A. S. de; SILVA, C. C. P. da; ELLENA, J.; FREITAS, R. S.; DAVOLOS, M. R.; FREM, R. C. G. Synthesis, crystal structure and photoluminescence of a binuclear complex of europium(III) containing 3,5-dicarboxypyrazolate and succinate, *Polyhedron*, v. 54, p. 1–7, 2013.
- [65] LI, J.; LI, H.; YAN, P.; CHEN, P.; HOU, G.; LI, G. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of 2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-1-indone Lanthanide Complexes, *Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 9, p. 5050–5057, 2012.
- [66] LI, W.; YAN, P.; HOU, G.; LI, H.; LI, G. Efficient red emission from PMMA films doped with 5,6-DTFI europium(iii) complexes: synthesis, structure and photophysical properties, *Dalton Transactions*, v. 42, n. 32, p. 11537–11547, 2013.
- [67] LIMA, P. P.; ALMEIDA PAZ, F. A.; FERREIRA, R. A. S.; DE ZEA BERMUDEZ, V.; CARLOS, L. D. Ligand-Assisted Rational Design and Supramolecular Tectonics toward Highly Luminescent Eu³⁺-Containing OrganicInorganic Hybrids, *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 21, p. 5099–5111, 2009.
- [68] PAN, M.; ZHENG, X.-L.; LIU, Y.; LIU, W.-S.; SU, C.-Y. Structural and photoluminescent studies of lanthanide complexes with tripodal triRNTB (N-substituted tris(benzimidazol-2-ylmethyl)amine): ligand substituent, anionic and secondary ligand effects, *Dalton Transactions*, n. 12, p. 2157–2169, 2009.
- [69] RAJ, D. B. A.; BIJU, S.; REDDY, M. L. P. One-, Two-, and Three-Dimensional Arrays of Eu³⁺-4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(naphthalen-2-yl)pentane-1,3-dione complexes: Synthesis, Crystal Structure and Photophysical Properties, *Inorganic Chemistry*, v. 47, n. 18, p. 8091–8100, 2008.
- [70] RAJ, D. B. A.; FRANCIS, B.; REDDY, M. L. P.; BUTORAC, R. R.; LYNCH, V. M.; COWLEY, A. H. Highly Luminescent Poly(Methyl Methacrylate)-Incorporated Europium Complex Supported by a Carbazole-Based Fluorinated β -Diketonate Ligand and a 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene Oxide Co-Ligand, *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 19, p. 9055–9063, 2010.
- [71] SALEH, M. I.; KUSRINI, E.; MOHD SARJIDAN, M. A.; ABD. MAJID, W. H. Study and fabrication of europium picrate triethylene glycol complex, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 78, n. 1, p. 52–58, 2011.

- [72] SHI, M.; LI, F.; YI, T.; ZHANG, D.; HU, H.; HUANG, C. Tuning the Triplet Energy Levels of Pyrazolone Ligands to Match the 5D0 Level of Europium(III), *Inorganic Chemistry*, v. 44, n. 24, p. 8929–8936, 2005.
- [73] STANLEY, J. M.; ZHU, X.; YANG, X.; HOLLIDAY, B. J. Europium Complexes of a Novel Ethylenedioxythiophene-Derivatized Bis(pyrazolyl)pyridine Ligand Exhibiting Efficient Lanthanide Sensitization, *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 5, p. 2035–2037, 2010.
- [74] TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; SA, G. F. de; FELINTO, M. C. F. C.; SANTOS, R. H. A.; FUQUEN, R. M.; COSTA, I. F.; KENNEDY, A. R.; GILMORE, D.; FAUSTINO, W. M. Structure and luminescent investigation of the Ln(III)-beta-diketonate complexes containing tertiary amides, *Polyhedron*, v. 38, n. 1, p. 58–67, 2012.
- [75] TEOTONIO, E. E. S.; FETT, G. M.; BRITO, H. F.; FAUSTINO, W. M.; SA, G. F. de; FELINTO, M. C. F. C.; SANTOS, R. H. A. 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.
- [76] VISWANATHAN, S.; BETTENCOURT-DIAS, A. de Eu(III) and Tb(III) Luminescence Sensitized by Thiophenyl-Derivatized Nitrobenzoato Antennas, *Inorganic Chemistry*, v. 45, n. 25, p. 10138–10146, 2006.
- [77] WANG, Q.; TANG, K.; JIN, X.; HUANG, X.; LIU, W.; YAO, X.; TANG, Y. Lanthanide complexes assembled from two flexible amide-type tripodal ligands: terminal groups effect on photoluminescence behavior, *Dalton Transactions*, v. 41, n. 12, p. 3431–3438, 2012.
- [78] YAO, J.; DOU, W.; LIU, W.; ZHENG, J. Synthesis, crystal structures and photoluminescent properties of the complexes of a new coumarin derivative with lanthanide ions, *Inorganic Chemistry Communications*, v. 12, n. 5, p. 430–432, 2009.
- [79] YU, J. B.; DENG, R. P.; SUN, L. N.; LI, Z. F.; ZHANG, H. J. Photophysical properties of a series of high luminescent europium complexes with fluorinated ligands, *Journal of Luminescence*, v. 131, n. 2, p. 328–335, 2011.
- [80] ZAÏM, A.; NOZARY, H.; GUÉNÉE, L.; BESNARD, C.; LEMONNIER, J.-F.; PETOUD, S.; PIGUET, C. N-Heterocyclic Tridentate Aromatic Ligands Bound to [Ln(hexafluoroacetyl

- Units: Thermodynamic, Structural, and Luminescent Properties, *Chemistry A European Journal*, v. 18, n. 23, p. 7155–7168, 2012.
- [81] ZHANG, F.; HOU, Y.; DU, C.; WU, Y. Synthesis, structures, photo- and electro-luminescent properties of novel oxadiazole-functionlized europium(iii) benzamide complexes, *Dalton Transactions*, n. 36, p. 7359–7367, 2009.
- [82] GUO, Y.-Y.; LU, Z.-D.; TANG, X.-L.; DOU, W.; QIN, W.-W.; WU, J.; YANG, L.-Z.; ZHANG, G.-L.; LIU, W.-S.; RU, J.-X. Synthesis, crystal structures and luminescence properties of lanthanide complexes with a tridentate salicylamide-type ligand, *Inorganica Chimica Acta*, v. 391, p. 182–188, 2012.
- [83] KACHI-TERAJIMA, C.; YANAGI, K.; KAZIKI, T.; KITAZAWA, T.; HASEGAWA, M. Luminescence tuning of imidazole-based lanthanide(iii) complexes [Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy], *Dalton Transactions*, v. 40, n. 10, p. 2249–2256, 2011.
- [84] MARQUES, L. F.; CORREA, C. C.; GARCIA, H. C.; FRANCISCO, T. M.; RIBEIRO, S. J. L.; DUTRA, J. D. L.; FREIRE, R. O.; MACHADO, F. C. Theoretical and experimental spectroscopic studies of the first highly luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with bidentate 2,2'-bipyridine ligand, *Journal of Luminescence*, v. 148, p. 307–316, 2014.
- [85] SHAVALEEV, N. M.; SCOPELLITI, R.; GUMY, F.; BÜNZLI, J.-C. G. Benzothiazole- and Benzoxazole-Substituted Pyridine-2-Carboxylates as Efficient Sensitizers of Europium Luminescence, *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 13, p. 6178–6191, 2009.
- [86] YANG, X.-P.; KANG, B.-S.; WONG, W.-K.; SU, C.-Y.; LIU, H.-Q. Syntheses, Crystal Structures, and Luminescent Properties of Lanthanide Complexes with Tripodal Ligands Bearing Benzimidazole and Pyridine Groups, *Inorganic Chemistry*, v. 42, n. 1, p. 169–179, 2002.
- [87] NEESE, F. The ORCA program system, *Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.
- [88] TSALLIS, C.; STARIOLO, D. A. Generalized simulated annealing, *Physica A*, v. 233, n. 1-2, p. 395–406, 1996.

7

Aplicações do Pacote Computacional LUMPAC

Algumas aplicações feitas com o programa LUMPAC em colaboração com alguns grupos de pesquisas experimentais serão apresentadas nesse capítulo. Inicialmente será apresentado um trabalho que foi publicado no *Journal of Luminescence* no volume especial dedicado ao professor Oscar Malta. Este trabalho foi fruto de uma colaboração com o prof. Alex Borges (Instituto Federal do Espírito Santo) e com a prof.^a Maria Helena (Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais). O objetivo do trabalho foi estudar a síntese, caracterização e propriedades luminescentes de complexos de Eu^{3+} e Sm^{3+} coordenados ao ligante betadicetonato TTA, usando o N-metil- ϵ -caprolactama como ligante secundário. Em adição, as estruturas dos complexos foram determinadas via cristalografia de raio-X de monocristal. Nos coube então a investigação teórica do mecanismo de transferência de energia metal-ligante envolvido no complexo de Eu^{3+} usando o programa LUMPAC. As propriedades espectroscópicas investigadas foram: parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxa de emissão radiativa, eficiência quântica (η) e rendimento quântico de emissão (q).

O segundo trabalho que fez aplicação do programa LUMPAC que será abordado aqui consiste em um trabalho fruto da colaboração com o prof. Lippy Marques (Universidade Estadual do Rio de Janeiro) e prof.^a Flávia Machado (Universidade Federal de Juiz de Fora), o qual foi publicado no periódico *Journal of Solid State Chemistry* [1]. Neste trabalho, as propriedades fotofísicas das MOF de fórmula $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmso})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, com $\text{Ln} = \text{Ho}$, Gd e Eu , foram estudadas experimentalmente. Além disso, a MOF contendo o íon Eu^{3+} também foi estudada sob um enfoque teórico fazendo uso do LUMPAC de modo a obter um melhor entendimento acerca de suas propriedades luminescentes. O tratamento da geometria da MOF

foi feito levando em consideração as condições periódicas de contorno para obter então uma estrutura no estado sólido. A análise dos parâmetros de intensidade permitiu investigar tanto o mecanismo mais operativo quanto a natureza da interação átomo ligante-íon lantanídeo. Os processos de transferência de energia também foram analisados.

Por fim, será apresentado um estudo realizado em colaboração com o grupo do prof. Fernando Sigoli (Universidade de Campinas) acerca das propriedades fotofísicas de uma rede de coordenação contendo íons Eu^{3+} presentes em três sítios de coordenação diferentes. Para viabilizar o estudo deste sistema foi usada a abordagem de tratamento dos parâmetros de intensidade de sistemas polinucleares publicado recentemente por nosso grupo de pesquisa [2]. Através desse estudo foi possível extrair informações espectroscópicas referentes a cada um dos poliedros. Este trabalho encontra-se em fase de escrita para publicação.

7.1. Investigação Luminescente de um Novo Complexo de Ln(III)-TTA Coordenado ao Ligante N-metil- ϵ -caprolactama

Em uma contínua busca por sistemas de lantanídeos mais eficientes com propriedades adequadas para aplicações específicas, novos complexos de lantanídeos foram obtidos coordenados ao ligante neutro N-metil- ϵ -caprolactama (NMC) cuja estrutura molecular está apresentada na **Figura 7.1**. Existem na literatura alguns trabalhos que descrevem a coordenação destas moléculas a íons lantanídeos [3, 4]. Entretanto, até onde sabemos, não há trabalho que reporte as propriedades estruturais ou espectroscópicas de complexos de Ln(III)-TTA com lactama atuando como ligante neutro, em especial, a N-metil- ϵ -caprolactama.

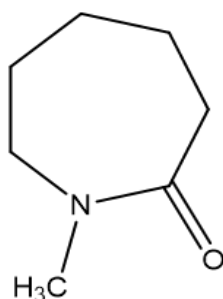


Figura 7.1. Estrutura molecular do ligante N-metil- ϵ -caprolactama (NMC).

Em colaboração com o prof. Alex Borges e com a prof.^a Maria Helena, a síntese, caracterização e propriedades luminescentes dos complexos $\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$, em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Sm^{3+} , foram estudadas. Em adição, as estruturas correspondentes desses dois complexos foram

determinadas por cristalografia de raio-X de monocristal. Como até o momento as metodologias que permitem o estudo teórico de sistemas lantanídicos estão desenvolvidas apenas para o íon Eu^{3+} , as investigações fotoluminescentes teóricas em termos dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxa de emissão radiativa, eficiência e rendimento quântico de emissão foram feitas apenas para o complexo de Eu^{3+} . Além disso, uma investigação teórica dos mecanismos de transferência de energia foi realizada a partir da estrutura molecular otimizada pelo modelo *Sparkle* recém desenvolvido, o *Sparkle*/RM1 [5]. Este modelo encontra-se implementado no programa MOPAC2012 [6]. Os cálculos das propriedades espectroscópicas foram feitos com o programa LUMPAC.

Embora em 2002 a teoria descrita na **section 2.4** tenha sido usada pela primeira vez por Fabiana Gonçalves e colaboradores para analisar os processos de transferência de energia em um complexo de Sm^{3+} [7], consistindo no único trabalho que traz a aplicação desta teoria para sistema que não contém o íon Eu^{3+} como íon metálico central, esta abordagem ainda não está implementada no LUMPAC. Por essa razão, os processos de transferência de energia não foram estudados neste momento para o complexo de Sm^{3+} . Contudo, a generalização dessa abordagem é uma das prioridades a ser implementada no LUMPAC. É importante frisar que o entendimento de uma dada teoria para posterior implementação não se trata de uma tarefa trivial, o que na maioria das vezes exige um conhecimento muito aprofundado acerca do tema. Na realidade, o processo de codificação propriamente consiste na etapa menos custosa de todo o processo de veiculação de uma dada teoria em um pacote computacional.

A **Figura 7.2** apresenta o alinhamento da geometria otimizada com o modelo *Sparkle*/RM1 em comparação com a estrutura cristalográfica. O valor do RMSD é 1,054 Å, sendo relativamente um valor pequeno, considerando todo o complexo. De modo a avaliar a exatidão do modelo *Sparkle*/RM1 para a previsão da geometria deste composto, o erro médio absoluto (EMA) envolvendo somente as distâncias Eu-O, $\text{EMA}_{\text{Eu-O}}$, para o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$ foi determinado. O baixo valor do $\text{EMA}_{\text{Eu-O}} = 0,0721$ Å e o bom ajuste RMS demonstram que a estrutura teórica está em concordância com aquela determinada por difração de raio-X. Estes resultados sugerem que o modelo *Sparkle* é uma boa ferramenta para a predição de geometria de complexos de Eu^{3+} -TTA contendo o ligante lactama.

Além da investigação teórica do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$, as propriedades espectroscópicas do complexo vastamente conhecido $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ também foram estudadas a fim de entender a influência da molécula NMC atuando como um ligante neutro. Da mesma

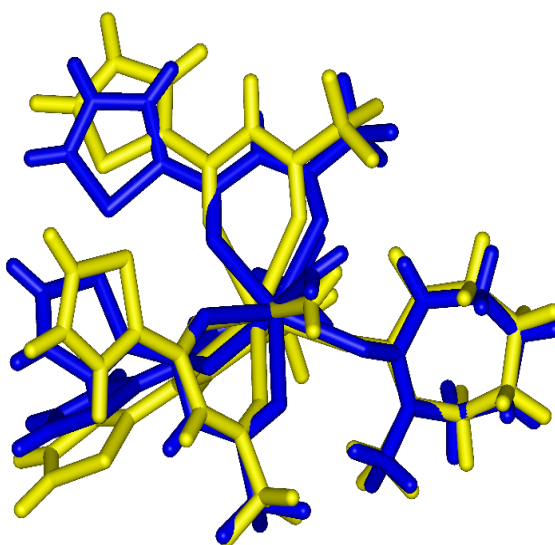


Figura 7.2. Ajuste RMS e alinhamento das estruturas cristalográfica (amarela) e *Sparkle*/RM1 (azul) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$.

forma, o complexo de $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ foi otimizado com o modelo *Sparkle*/RM1. A **Figura 7.3** apresenta a geometria do estado fundamental otimizada para os dois complexos de Eu^{3+} considerados aqui.

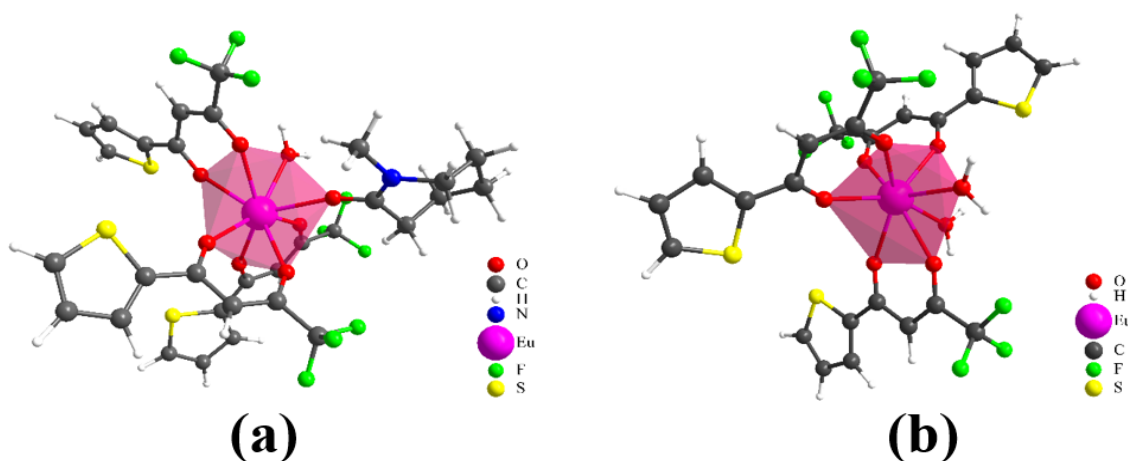


Figura 7.3. Geometria do estado fundamental dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$ (a) e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (b) calculada pelo modelo *Sparkle*/RM1.

Usando as geometrias otimizadas com o modelo *Sparkle*/RM1, as quais estão apresentadas na **Figura 7.3**, os valores dos parâmetros de intensidade teóricos ($\Omega_{\lambda}^{\text{calc}}$) foram calculados a partir da Eq. (2.45). As variáveis θ_j e ϕ_j representam a dependência entre $\Omega_{\lambda}^{\text{calc}}$ e a estrutura do complexo (ver Eqs. (2.51) e (2.55)). Para o cálculo das quantidades $\Omega_{\lambda}^{\text{calc}}$, g_j e α_j foram ainda tratados como parâmetros ajustáveis de modo a reproduzir os valores experimentais de $\Omega_{\lambda}^{\text{exp}}$ ex-

traídos do espectro de emissão dos complexos. Na ocasião, o Modelo da Unicidade não estava desenvolvido e por essa razão esta metodologia prévia de ajuste foi ainda usada. A **Tabela 7.1** mostra as coordenadas atômicas do poliedro de coordenação dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{NMC})$ otimizadas pelo modelo *Sparkle*/RM1 assim como os respectivos valores de fator de carga (g) e polarizabilidade (α) para cada átomo ligante.

Tabela 7.1. Coordenadas atômicas esféricas para o poliedro de coordenação *Sparkle*/RM1, fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) dos átomos ligantes para os complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{NMC})$.

Composto	Coordenada esférica			g	$\alpha(\text{\AA}^3)$
	R (Å)	$\theta(^{\circ})$	$\phi(^{\circ})$		
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂					
O (TTA)	2,4450	117,23	118,91	1,42	4,64
O (TTA)	2,4469	123,85	46,89	1,42	4,64
O (TTA)	2,4498	90,50	281,42	1,42	4,64
O (TTA)	2,4462	110,61	222,69	1,42	4,64
O (TTA)	2,4458	34,85	50,58	1,42	4,64
O (TTA)	2,4405	35,93	172,24	1,42	4,64
O (H2O)	2,5238	71,52	342,4	1,27	5,23
O (H2O)	2,5252	156,63	300,94	1,27	5,23
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O)(NMC)					
O (TTA)	2,4461	67,87	207,49	1,49	4,94
O (TTA)	2,4543	78,85	144,54	1,49	4,94
O (H2O)	2,5287	129,08	357,58	0,35	4,41
O (TTA)	2,4490	81,78	299,43	1,49	4,94
O (TTA)	2,4572	133,83	263,73	1,49	4,94
O (TTA)	2,4481	22,13	40,67	1,49	4,94
O (TTA)	2,4521	82,76	42,66	1,49	4,94
O (NMC)	2,4435	140,73	112,14	1,29	5,89

Os valores de Ω_2^{calc} e Ω_4^{calc} ajustados pelo LUMPAC para o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{NMC})$ foram exatamente iguais aos valores experimentais, assinalando a boa exatidão do poliedro de coordenação calculado pelo modelo *Sparkle*/RM1, e o valor de Ω_6^{calc} foi de $0,35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. A A_{rad} correspondente a esses valores de parâmetros de intensidade foi de $1122,0 \text{ s}^{-1}$, sendo que a contribuição devido à transição magnética ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) para a $A_{\text{rad}}^{\text{calc}}$ foi igual a $49,51 \text{ s}^{-1}$. Como resultado do bom ajuste entre os valores teórico e experimental dos parâmetros de intensidade, a A_{rad} apresentou boa concordância com os valores experimentais (ver **Tabela 7.2**). Para a estimativa da taxa de emissão não-radiativa, o tempo de vida experimental (0,310 ms) foi usado (ver Eq. (2.57)), fornecendo um valor de A_{nrad} igual a $2103,8 \text{ s}^{-1}$. Para o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, os valores de Ω_2^{calc} e Ω_4^{calc} ajustados pelo LUMPAC também foram iguais

aos valores experimentais correspondentes, e o Ω_6^{calc} obtido neste procedimento de ajuste foi de $0,30 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Os valores de $A_{\text{rad}}^{\text{calc}}$ e $A_{\text{nrad}}^{\text{calc}}$ foram iguais a $1121,6 \text{ s}^{-1}$ e $2784,6 \text{ s}^{-1}$ respectivamente, os quais estão em boa concordância com os valores experimentais apresentados na **Tabela 7.2**.

Tabela 7.2. Parâmetros de intensidade experimentais ($\Omega_{\lambda}^{\text{exp}}$), taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) do nível emissor $^5\text{D}_0$ determinados para os complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Propriedade Espectroscópica	$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$
$\Omega_2 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	32	33
$\Omega_4 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	7	5
$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	1147	1110
$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	2078	2796
$\tau (\text{ms})$	0,310	0,256
$\eta (\%)$	36	28

As taxas de transferência de energia não-radiativa envolvendo os estados excitados dos ligantes e do íon lantanídeo foram calculadas com os modelos propostos por Malta que foram discutidos na **section 2.4**. Estes modelos consideram contribuições para os processos de transferência de energia através da interação coulômbica e do efeito quântico de troca. Dessa forma, três mecanismos podem contribuir para a excitação do íon lantanídeo pelo efeito antena: dipolo- 2^{λ} polo (W_{ET}^{d-m}), dipolo-dipolo (W_{ET}^{d-d}) e troca (W_{ET}^{ex}).

Outra quantidade importante para viabilizar o cálculo das taxas de transferência de energia é a posição dos estados excitados singleto e tripleto. O principal método semiempírico usado para calcular esses valores de energia é o modelo INDO/S através das interações de configurações simples [8, 9]. Este modelo encontra-se implementado, por exemplo, nos programas ZINDO [10] e ORCA [11]. O programa ZINDO foi desenvolvido na década de 70 e devido às limitações computacionais da época, era mandatório definir o número de orbitais moleculares a ser usado no procedimento de interação de configurações simples. Esse número de orbitais é também conhecido como janela de excitação. Contudo, é sabido da existência entre a forte dependência que há entre a posição dos estados excitados com a janela de excitação. Além disso, o uso do programa ZINDO é restrito a alguns grupos de pesquisas, sobretudo aqueles grupos que mantiveram algum tipo de colaboração com o coordenador do projeto ZINDO, o prof. Michael Zerner. Diferentemente, o programa ORCA apresenta distribuição gratuita e teve o seu projeto de desenvolvimento iniciado em 1999 [11]. No caso do ORCA, todos os orbitais moleculares

ocupados e desocupados são usados no procedimento de interação de configurações simples. O LUMPAC apresenta um módulo que pode ser integrado ao ORCA para viabilizar o cálculo dos estados excitados singlete e tripleto da parte ligante do sistema.

A **Tabela 7.3** apresenta a forte dependência existente entre a posição dos estados excitados, calculados com o programa ORCA, com a janela de excitação para o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$. É possível notar também que o R_L não sofre variações bruscas com a mudança do tamanho da janela de excitação. Desde que é reportado na literatura que a posição do estado tripleto para sistemas com TTA é da ordem de $19.000\text{--}20.000\text{ cm}^{-1}$ [12, 13], optou-se em considerar os valores calculados referentes à janela de excitação 5×5 . Essa mesma janela foi usada para o sistema $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Dessa forma, os valores de estados excitados correspondentes são: singlete = $32877,5\text{ cm}^{-1}$, tripleto = $20055,9\text{ cm}^{-1}$ para $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$, e singlete = $31884,0\text{ cm}^{-1}$, tripleto = $19058,5\text{ cm}^{-1}$ para $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Tabela 7.3. Relação entre o valor de R_L e da posição dos estados singlete e tripleto em termos da janela de excitação escolhida para o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$. n_{ocup} e n_{desocup} representam o número de orbitais ocupados e desocupados considerados no procedimento de interação de configurações simples.

Janela de Excitação ($n_{\text{ocup}} \times n_{\text{desocup}}$)	$R_L(\text{tripleto})$ (Å)	Energia Tripleto (cm^{-1})	$R_L(\text{singlete})$ (Å)	Energia Singlete (cm^{-1})
5×5	5,13	20.055,90	4,88	32.877,50
10×10	4,61	15.963,30	4,53	32.101,70
15×15	4,83	14.833,20	4,43	31.873,10
20×20	4,83	13.776,50	4,72	31.649,70
25×25	4,83	13.576,60	4,61	31.516,30
30×30	5,00	12.248,10	4,61	31.298,20
40×40	4,98	12.136,80	4,72	31.091,00
50×50	4,98	11.497,00	4,61	30.951,50
60×60	4,98	11.436,00	4,61	30.747,00
Todos	4,98	11.196,10	4,72	29.559,60

Os valores calculados das taxas de transferência e retrotransferência de energia para os complexos estudados estão mostrados na **Figura 7.4**. O cálculo da distância entre os estados doador e aceitador envolvidos no processo de transferência de energia (R_L) depende dos coeficientes orbitais moleculares dos átomos correspondentes que contribuem para os estados dos ligantes (singlete e tripleto) e da distância entre esses átomos ao íon lantanídeo. Os valores de R_L obtidos são $R_L(\text{singlete}) = 4,88\text{ Å}$ e $R_L(\text{tripleto}) = 5,13\text{ Å}$ para $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$, e $R_L(\text{singlete}) = 5,14\text{ Å}$ e $R_L(\text{tripleto}) = 5,09\text{ Å}$ para o $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Estes valores são relativamente pequenos e isto favorece uma boa ressonância entre os estados excitados do ligante

orgânico e do íon central para ambos os complexos, como pode ser visto na **Figura 7.4**.

Os seguintes canais de transferência de energia ligante-íon metálico foram considerados: $S_1 \rightarrow {}^5D_4$, $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$, os quais foram escolhidos com base na posição relativa de energia entre os estados doadores dos ligantes e dos estados aceitadores de energia do íon Eu^{3+} . De acordo com as regras de seleção, o canal de transferência de energia $S_1 \rightarrow {}^5D_4$ é dominado pelo mecanismo dipolo- 2^λ polo, enquanto que os canais $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ são principalmente governados pelo mecanismo de troca.

Dentre as taxas de transferência de energia avaliadas, os menores valores foram obtidos para o canal $S_1 \rightarrow {}^5D_4$ (**Figura 7.4**) (aproximadamente 10^5), indicando que o mecanismo dipolo- 2^λ polo assume baixa importância no processo de excitação eletrônica do íon Eu^{3+} em ambos os complexos. Por outro lado, os canais $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ tem taxas da ordem de 10^{10} s^{-1} , aproximadamente 5 ordens de magnitude maior que para o canal $S_1 \rightarrow {}^5D_4$, indicando por sua vez que a taxa de transferência de energia é dominada pelo mecanismo de troca. Os valores calculados de W_{ET} e W_{BT} refletem as posições relativas de energia adequadas entre os estados T e 5D_0 , as quais levam a altos valores de W_{ET} e de mínimas taxas de retro-transferência. Consequentemente, este resultado sugere que a excitação líquida do íon Eu^{3+} nos complexos é significativamente dependente do canal $T \rightarrow {}^5D_0$.

Os dados mostrados na **Figura 7.4** sugerem que não há diferença significativa entre os processos de transferência de energia existente para entre os complexos de Eu^{3+} . Entretanto, os valores de W_{BT} são maiores nos complexos com apenas os ligantes TTA e H_2O , os quais provavelmente refletem as posições relativas menos favoráveis entre os estados doadores e aceitadores de energia envolvidos. É importante mencionar que os estados de transferência de carga foram negligenciados nos presentes cálculos. Embora, esta aproximação possa consistir em problemas mais sérios em alguns complexos de Eu^{3+} , é considerado que tal aproximação é menos relevante em complexos de ligantes do tipo betadicetonato com ligantes neutros.

As taxas de transferência de energia calculadas juntamente com a taxa de emissão radiativa e não radiativa são usadas para calcular as populações normalizadas dos estados do íon metálico e dos ligantes considerados nos processos luminescentes, e os valores destas populações são úteis para estimar o rendimento quântico de emissão teórico. Este procedimento de cálculo foi descrito na **section 2.5**. Os valores de rendimento quântico de luminescência para os dois complexos estudados determinados a partir dos dados apresentados na **Figura 7.4** foram de 28,28 % e 34,44 % para os complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$,

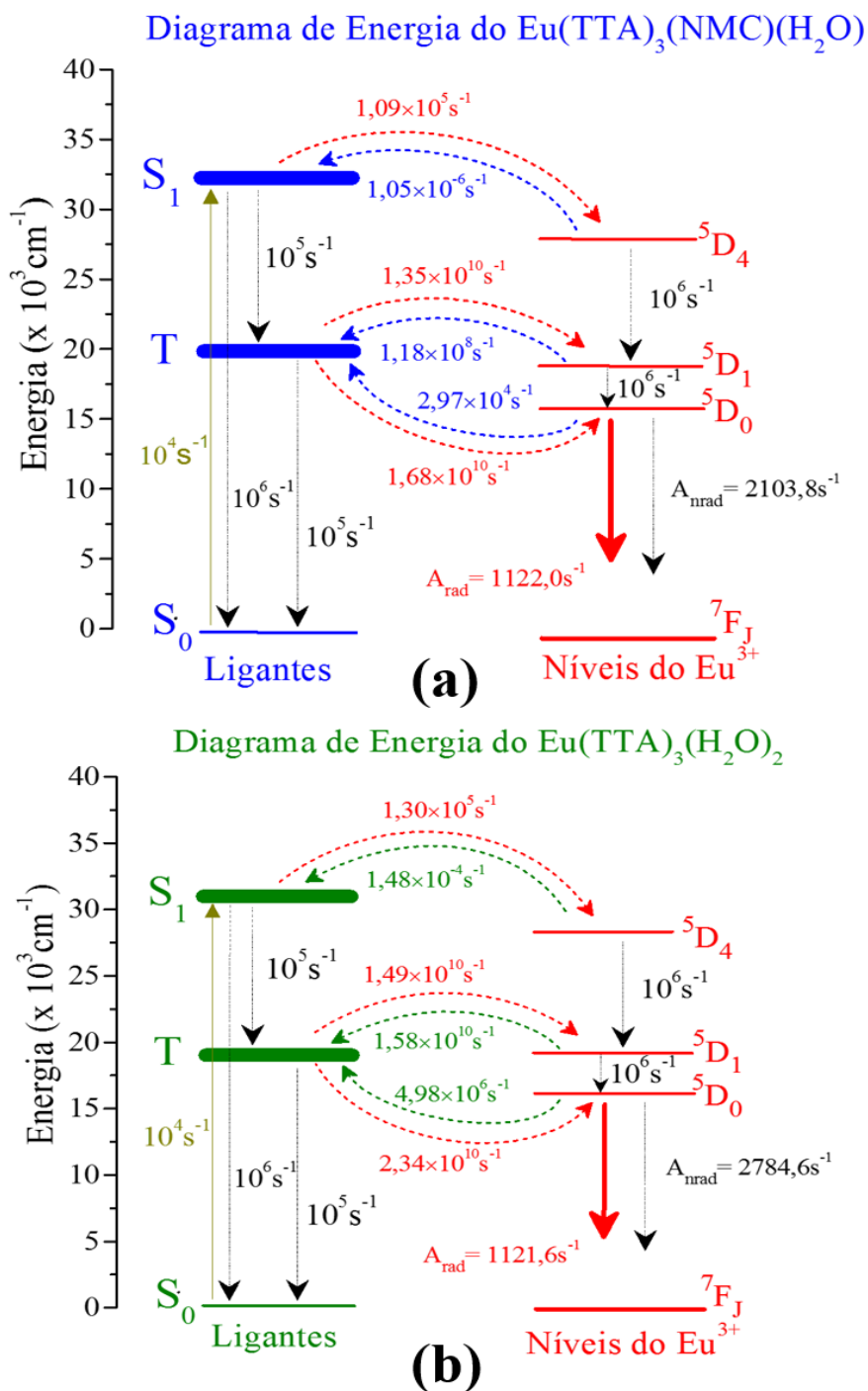


Figura 7.4. Diagrama de energia esquemático para os complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

respectivamente. Uma comparação entre os valores de rendimento quântico, mostra que o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ apresenta menor valor de q_{cal} . Como poderia ser esperado através de considerações vibrônicas, a relação multifotônica ao acoplar às vibrações do tipo O-H (água) suprimem mais eficientemente a luminescência do íon Eu^{3+} no complexo com a molécula de água coordenada na primeira esfera de coordenação.

7.2. Estudo Teórico de uma Nova Rede de Coordenação de Eu(III) com o Ânion 2,5-tiofenodicarboxilato

Redes de coordenação metal-orgânica contendo íons lantanídeos (LnMOFs) têm sido intensivamente estudadas nas últimas décadas em decorrência de suas vastas aplicações tais como para o desenvolvimento de fósforos eficientes para *displays* e iluminação, marcadores óticos, *lasers* e células solares [14–16]. Motivados pela gama de aplicações que esses sistemas apresentam, em colaboração com o prof. Lippy Marques e a prof.^a Flávia Machado, a síntese, caracterização, estrutura cristalina e as propriedades fotoluminescentes de três novas LnMOFs de fórmula geral, $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmso})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Ho, Gd e Eu; 2,5-tdc = ânion 2,5-thiofenodicarboxilato; dmso = dimetilsulfóxido) foram estudadas. Propriedades espectroscópicas como parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), taxas de transferência (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) de energia, taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), eficiência (η) e rendimento quântico (q) da LnMOF $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmso})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$ foram modeladas teoricamente usando modelos eletrônicos e espectroscópicos semiempíricos e comparadas com aquelas propriedades obtidas experimentalmente.

Como já mencionado, o conhecimento da geometria é fundamental para prever as propriedades espectroscópicas. Uma vez que a estrutura cristalográfica da LnMOF com Eu^{3+} não foi determinada, a estrutura cristalográfica do sistema $\{[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmso})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$, o qual é isoestrutural ao sistema contendo o íon Eu^{3+} , obtida por Marques e colaboradores [17] foi usada como estrutura de partida para a simulação do sistema de Eu^{3+} . Os cálculos foram realizados considerando condições periódicas de contorno para obter uma estrutura de estado sólido [18]. Todos esses cálculos foram feitos com o MOPAC2012 [6] e as palavras-chaves usadas foram: PM3 (o Hamiltoniano usado), SPARKLE (modelo usado para tratar o íon európio trivalente), MERS = (1, 1, 1) (número de células unitárias fundamentais usadas), GNORM = 1 (critério usado para encerrar o cálculo quando a norma do gradiente for menor que 1) e DDMIN = 0.000 (raio mínimo confiável 0,000 ang/rad). Testes realizados mostraram que o uso de todos os modelos *Sparkles* forneceram estruturas bastante semelhantes entre si.

A geometria otimizada com o modelo *Sparkle*/PM3 foi escolhida para ser usada no cálculo das demais propriedades. A **Figura 7.5** mostra a geometria do estado fundamental para a LnMOF de Eu^{3+} . O poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} pode ser visualizado na **Figura 7.5(B)**. A extensão da rede de coordenação mostrando os grupos carboxilatos que atuam no modo de

coordenação em ponte na direção dos centros de Eu^{3+} é mostrada na **Figura 7.5(C)**.

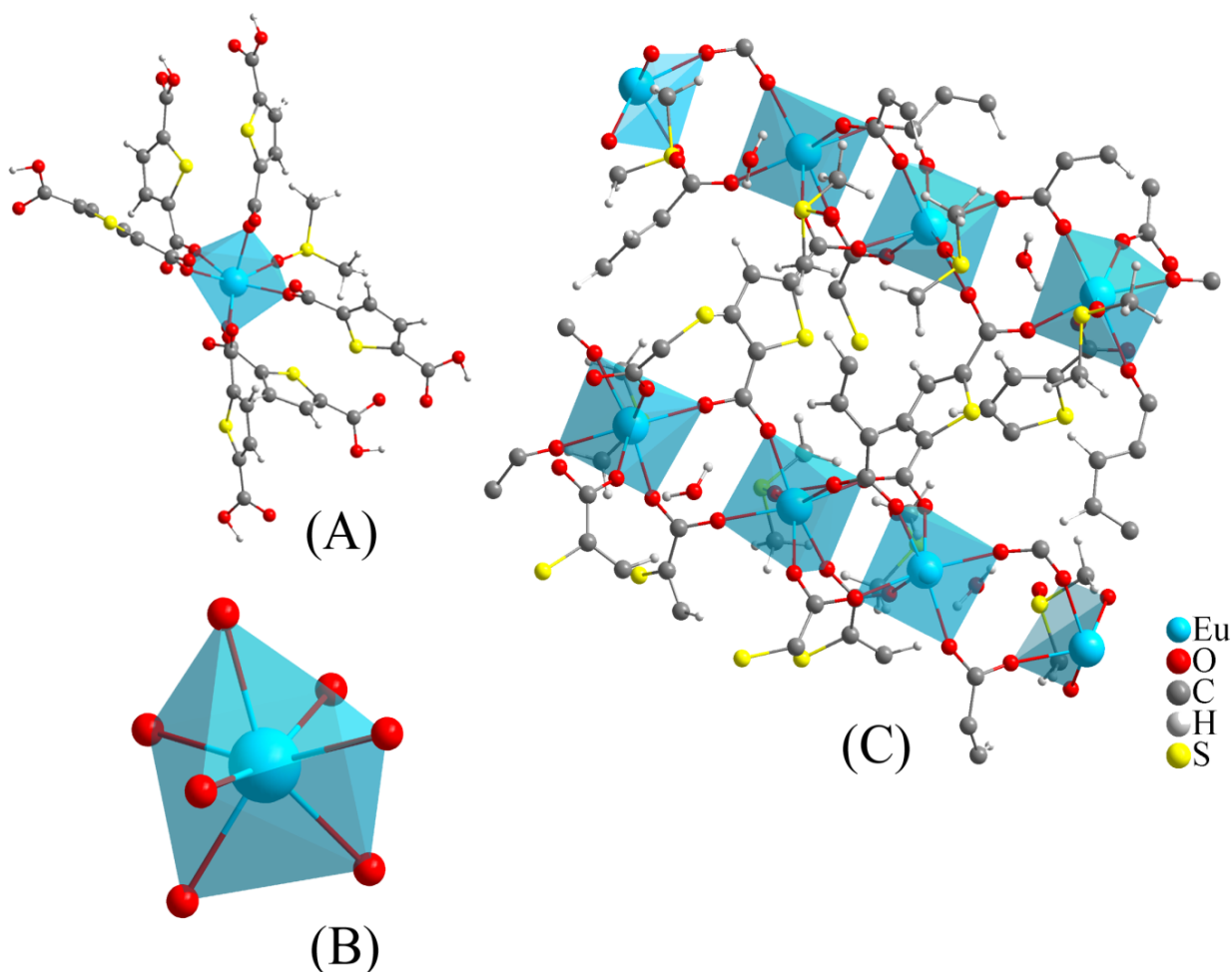


Figura 7.5. (A) Geometria do estado fundamental de um fragmento da LnMOF calculada usando o modelo *Sparkle/PM3*, (B) poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} , (C) grupos carboxilatos que atuam no modo de coordenação em ponte na direção dos centros de Eu^{3+} .

Para viabilizar o cálculo da posição dos estados excitados singlete e tripleto da LnMOF, foi preciso considerar apenas um fragmento do sistema LnMOF (ver **Figura 7.5(A)**). Essa mesma abordagem de cálculo já havia sido aplicada por Mariela e colaboradores [19]. Feito isso, o modelo semiempírico INDO/S-CIS [8] implementado no programa ORCA [11] foi usado. Como o valor experimental do estado tripleto foi determinado adequadamente a partir da LnMOF de Gd^{3+} , sendo igual a 22.371 cm^{-1} , a janela de excitação que forneceu um valor de energia tripleto concordante com o valor experimental foi de 10×10 ($22.514,3 \text{ cm}^{-1}$).

Usando a geometria modelada pelo modelo *Sparkle/PM3*, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, as taxas de emissão radiativa e não-radiativa, as taxas de transferência e retro-transferência de energia, assim como a eficiência e o rendimento quântico de emissão foram calculados com o LUMPAC. Todo o procedimento de cálculo usado aqui seguiu exatamente o

mesmo procedimento já descrito na seção anterior. Todas essas quantidades calculadas estão apresentadas nas Tabelas 7.4 e 7.5.

Tabela 7.4. Parâmetros de intensidade teóricos (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), eficiência (η) e rendimento quântico (q) obtidos a partir da geometria otimizada com o modelo *Sparkle/PM3*. τ é o tempo de vida do centro de Eu^{3+} .

Estrutura	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	Ω_6 (10^{-20} cm^2)	τ (ms)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} s^{-1}	η (%)	q (%)
Experimental	5,62	2,04	-	0,745	252,2	1099,6	18,7	-
<i>Sparkle/PM3</i>	5,58	1,96	0,04	-	247,8	1103,6	18,3	18,2

Tabela 7.5. Valores calculados das taxas de transferência (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) de energia para o sistema $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Estrutura	Estado do Ligante (cm^{-1})		Estado 4f (cm^{-1})	R_L (Å)	W_{ET} (s^{-1})	W_{BT} (s^{-1})
<i>Sparkle/PM3</i>	Singleto (33.042,30)	→	$^5\text{D}_4$ (27.586)	4,10	$9,13 \times 10^4$	$3,97 \times 10^{-7}$
	Tripleto (22.514,30)	→	$^5\text{D}_1$ (19.027)	4,08	$2,45 \times 10^9$	$1,58 \times 10^2$
	Tripleto (22.514,30)	→	$^5\text{D}_0$ (17.293)	4,08	$1,72 \times 10^9$	$2,24 \times 10^{-2}$

Como pode ser observado na **Tabela 7.5**, os principais canais de transferência de energia são $T \rightarrow ^5\text{D}_1$ e $T \rightarrow ^5\text{D}_0$, considerando somente os valores de W_{ET} . O maior valor das taxas de retrotransferência de energia ocorre para o canal $T \rightarrow ^5\text{D}_1$ em comparação aos outros dois canais, e isto sugere a maior condição de ressonância entre os estados T e $^5\text{D}_1$. Estes resultados são concordantes com a posição do estado tripleto experimental, o qual foi determinado a partir da do espectro de fosforescência dos ligantes no complexo de Gd^{3+} (22.371 cm^{-1}). Os pequenos valores relativamente dos parâmetros R_L permitem que altos valores de taxas de transferência de energia sejam obtidos. Embora as taxas de transferência de energia sejam elevadas, a presença dos modos vibracionais O-H (moléculas de água) e C-H (moléculas de DMSO) podem explicar a relativa baixa eficiência quântica da rede de Eu^{3+} ($\eta_{Eu} = 19\%$). Essas perdas de energia via canal não-radiativo não são contabilizados pelo modelo de transferência de energia proposto por Malta e implementado no LUMPAC. A **Figura 7.6** apresenta o diagrama de energia proposto para a rede de coordenação $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.

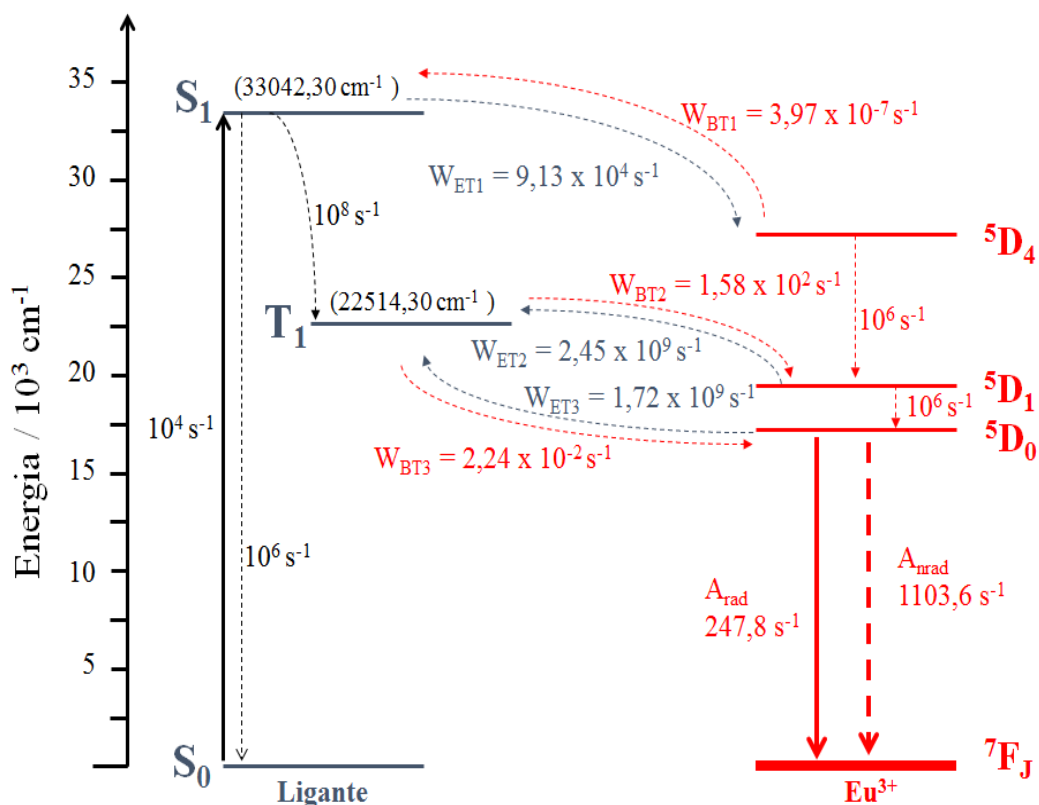


Figura 7.6. Diagrama de energia para o sistema $\{[Eu_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot H_2O\}_n$ mostrando os canais prováveis para os processos de transferência de energia.

7.3. Estudo Teórico das Propriedades Luminescentes de um Sistema Polinuclear de Eu^{3+} Contendo Três Ambientes de Simetria Diferentes

A **Figura 7.7** mostra a estrutura cristalográfica da rede de coordenação sintetizada pelo grupo do prof. Fernando Sigoli. Os três diferentes poliedros de coordenação contendo o íon Eu^{3+} como metal central estão destacados na **Figura 7.7**.

Quando um dado sistema apresenta apenas um sítio de simetria, o protocolo teórico para determinação dos valores de Ω_λ (ver **Seção 2.3.3**) apresenta resultados satisfatórios. Todos os resultados abordados até aqui lidaram com sistemas desse tipo. Contudo, para sistemas polinucleares com centros assimétricos, tal como o apresentado na **Figura 7.7**, esse protocolo teórico não pode ser mais aplicável. O problema se deve ao fato da determinação dos Ω_λ experimentais não poder ser associada a cada poliedro individualmente. Isto por sua vez impossibilita que ajustes teóricos individuais para cada centro possam ser realizados. Buscando contornar tal pro-

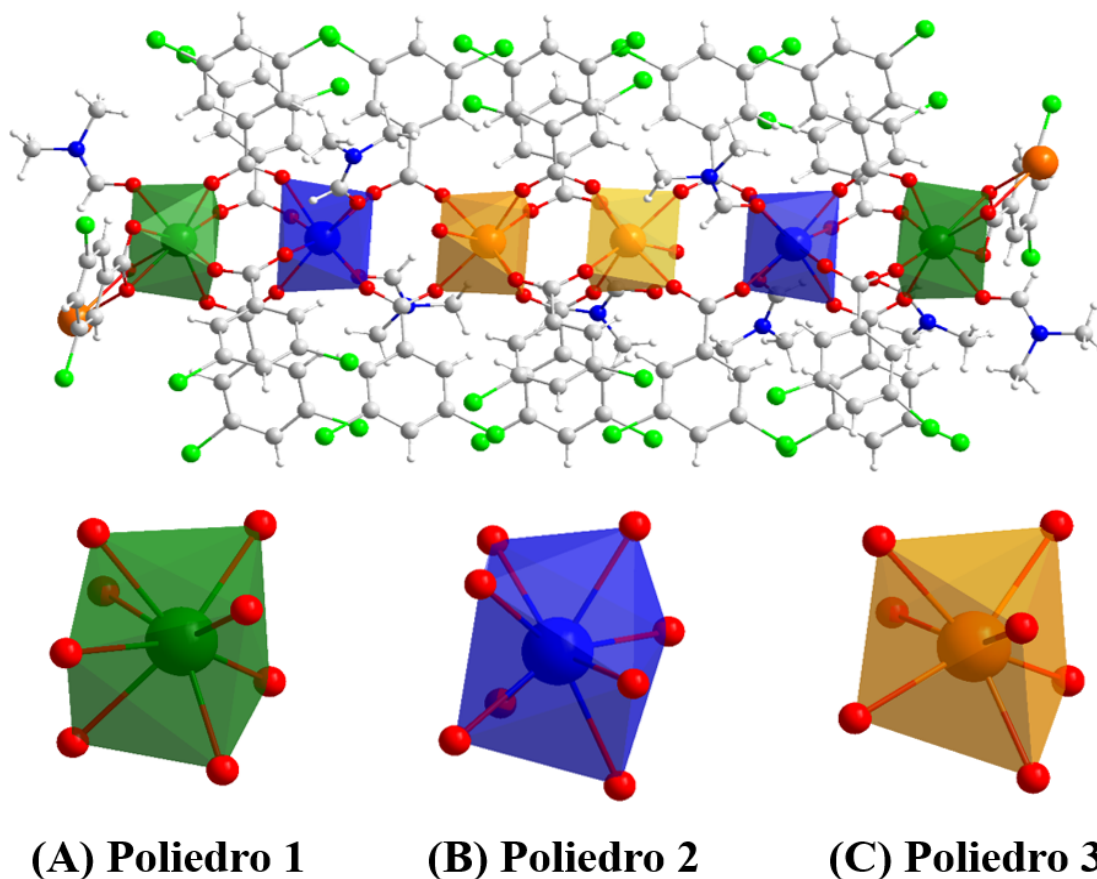


Figura 7.7. Três centros de Eu^{3+} assimétricos presentes no sistema estudado.

blemática, em 2013, o nosso grupo de pesquisa propôs três diferentes abordagens para permitir o cálculo dos Ω_λ associados a cada um dos poliedros de coordenação [2]. Através dessas abordagens é possível extrair informações espectroscópicas a respeito de cada um dos poliedros. É importante destacar que as abordagens propostas consistem apenas em artifícios matemáticos para permitir o tratamento dos parâmetros de intensidade de sistemas polinucleares em termos dos poliedros individualmente, sendo, portanto, destituídas de significado físico.

No estudo teórico das propriedades luminescentes, a primeira etapa é o cálculo dos parâmetros de intensidade, Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6). Os valores de Ω_λ são então usados como entrada para o cálculo da A_{rad} , e as contribuições do dipolo elétrico para o Ω_λ , Ω_λ^{ed} , são usadas no cálculo da transferência (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}).

Os três diferentes métodos propostos para calcular os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt de compostos polinucleares com centros assimétricos [2] são Método do Centróide, Método do Poliedro Individual e Método dos Poliedros Sobrepostos. A **Figura 7.8** mostra a proposta de cada um dos métodos considerando um sistema hipotético constituído por dois poliedros assimétricos. No Método do Centróide, os centros de Eu^{3+} são substituídos por um pseu-

docentro situado a meia distância dos dois íons Eu^{3+} , a esse pseudocentro foi denominado centróide. Feito isso todos os átomos ligantes são então considerados coordenados ao centróide e o ajuste dos parâmetros de intensidade é então realizado para esse novo sistema de coordenadas esféricas. A próxima etapa consiste em aplicar os valores de g e α a cada centro de Eu^{3+} para obter os valores correspondentes de Ω_λ . No Método dos Poliedros Individuais o ajuste dos Ω_λ é realizado para cada poliedro individualmente tomando como referência os mesmos valores de Ω_2 e Ω_4 experimentais. Caso os dois centros compartilhem átomos ligantes em comum, uma média dos valores de g e α é considerada para então obter as informações referentes a cada centro. Por fim, no Método dos Poliedros Sobrepostos, inicialmente os dois poliedros são sobrepostos, permitindo obter as coordenadas esféricas de todos os átomos ligantes associados a um único centro de Eu^{3+} . Os valores de g e α são ajustados aos valores dos Ω_λ experimentais considerando este novo conjunto de coordenadas. Em seguida, os valores de g e α obtidos são aplicados a cada centro individualmente.

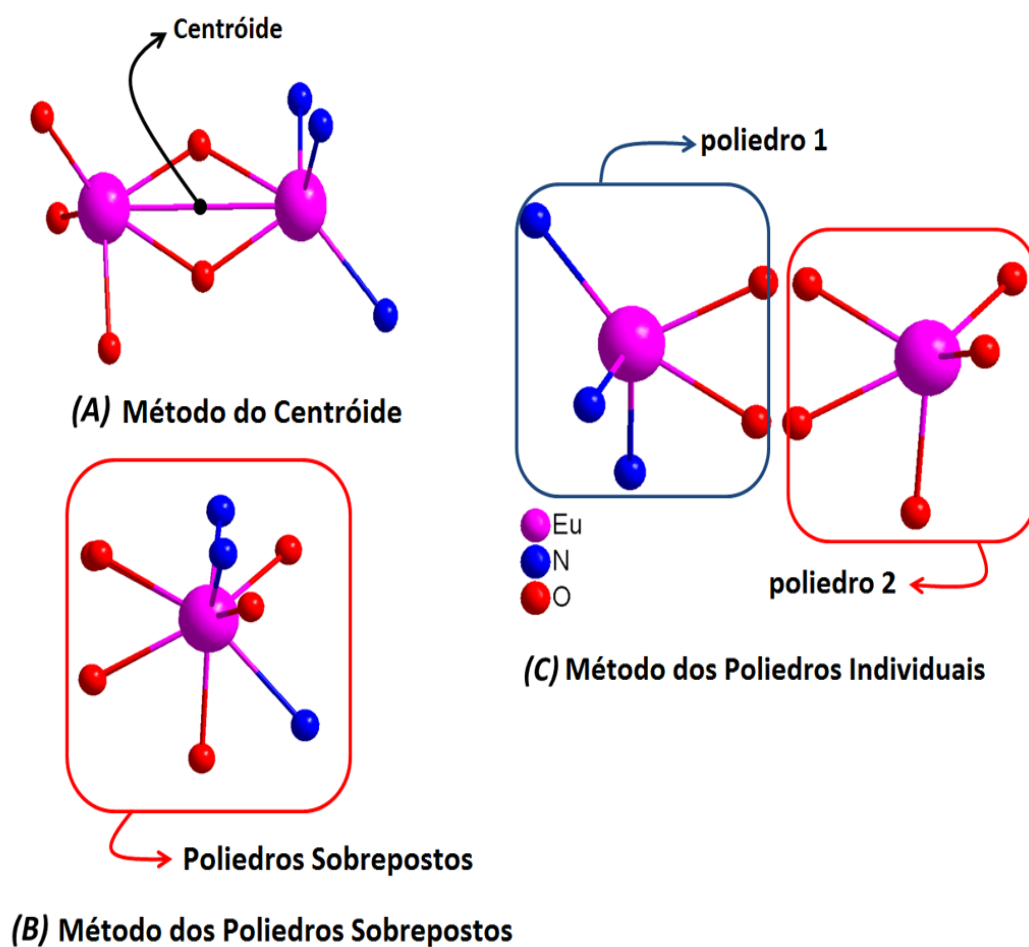


Figura 7.8. Representação de um sistema hipotético ilustrando o procedimento adotado pelos (A) Método do Centróide, (B) Método dos Poliedros Sobrepostos e (C) Método do Poliedro Individual.

O Método do Centróide não foi aplicado no sistema estudado nessa seção devido às grandes distâncias entre os átomos mais distantes coordenados aos poliedros 1 e 3. Como a distância para calcular os parâmetros Ω_6 é elevada a sétima potência (ver Eqs. (2.51) e (2.55)), consequentemente valores elevados de Ω_6 seriam obtidos. Os resultados obtidos com os Métodos do Poliedro Individual e dos Poliedros Sobrepostos são discutidos abaixo. Os valores de Ω_λ obtidos a partir do espectro de emissão da LnMOF estudada e tomados como referência para realização dos ajustes foram $\Omega_2 = 7,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_4 = 5,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. A taxa de emissão radiativa correspondente a esses valores de Ω_λ é de 354 s^{-1} .

As medidas de decaimento de emissão em função do tempo de análise forneceram uma curva que foi ajustada a dois termos exponenciais, fornecendo os seguintes valores de tempo de vida: 1,586 e 0,825 ms. Os dois valores são decorrentes dos diferentes sítios coordenados ao Eu^{3+} . O maior valor de tempo de vida foi associado ao sítio com uma (Poliedro 1) e duas moléculas de dmf (Poliedro 2) coordenadas. O menor valor foi então relacionado ao sítio que apresenta uma molécula de água coordenada (Poliedro 3).

7.3.1. Método do Poliedro Individual (IPM, do inglês “*Individual Polyhedron Method*”)

Como este método é o mais simples de todos, optou-se em iniciar o estudo teórico com a aplicação dele. Uma rápida análise dos valores dos parâmetros de intensidade presentes na **Tabela 7.6** mostra que para os Poliedros 1 e 2, os valores calculados de Ω_4 são maiores que os valores de Ω_2 . Embora este comportamento seja incomum para sistemas de Eu^{3+} , não é impossível. Uma vez que não se dispõe dos valores de Ω_λ para cada poliedro individual, a qualidade dos resultados obtidos pela abordagem IPM foi avaliada através da comparação da A_{rad} teórica com a experimental. Vale a pena mencionar que a A_{rad} teórica é calculada diretamente a partir dos Ω_λ teóricos [20].

A contribuição individual de cada poliedro no sistema $[\text{Eu}_3(3,5\text{-dcba})_9(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})_3] \cdot 2\text{dmf}$ foi avaliada pela contribuição de cada centro para o tempo de vida de emissão assim como para a A_{rad}^{ed} . Uma análise dos resultados obtidos com o método IPM mostra que o Poliedro 3 tem a maior contribuição para a A_{rad}^{ed} . Este fato parece incoerente desde que este centro apresenta uma molécula de água coordenada bem como um alto valor de R_L (ver **Tabela 7.8**). Em outras palavras, deve ser esperado que este centro apresente a menor contribuição para a eficiência quântica do sistema. Diante deste resultado, foi decidido aplicar o Método dos Poliedros Sobrepostos.

Tabela 7.6. Parâmetros de intensidade e taxa de emissão radiativa para cada poliedro individual obtidos pelo Método do Poliedro Individual. Dentro dos parênteses está mostrada a contribuição percentual de cada poliedro para a A_{rad} teórica total.

	Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt (10^{-20} cm^2)			$^*\tau$ (ms)	$A_{rad}^{ed} (\text{s}^{-1})$
	Ω_2	Ω_4	Ω_6		
Poliedro 1	2,89	3,84	0,20	1,586 (40%)	145,12 (26%)
Poliedro 2	0,37	5,10	0,20	1,586 (40%)	88,71 (16%)
Poliedro 3	8,06	6,07	0,16	0,825 (20%)	334,04 (59%)
Total	-	-	-	3,997	567,87

* Tempo de vida experimental (τ) associado a cada poliedro.

7.3.2. Método dos Poliedros Sobrepostos (OPM, do inglês “*Overlapped Polyhedra Method*”)

A aplicação deste método, na realidade, é bastante complicada, pois é necessário sobrepor os três centros. A dificuldade surge não somente na maneira como sobrepor os três centros apropriadamente, mas também na dificuldade de identificar quais átomos pertencem ao centro correspondente depois que a sobreposição for realizada. Estes resultados estão apresentados na **Tabela 7.7**.

Tabela 7.7. Parâmetros de intensidade e taxa de emissão radiativa para cada poliedro individual obtidos pelo Método dos Poliedros Sobrepostos. Dentro dos parênteses está mostrada a contribuição percentual de cada poliedro para a A_{rad} teórica total.

	Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt (10^{-20} cm^2)			$^*\tau$ (ms)	$A_{rad}^{ed} (\text{s}^{-1})$
	Ω_2	Ω_4	Ω_6		
Poliedro 1	3,93	2,16	0,043	1,586 (40%)	150,70 (33%)
Poliedro 2	4,85	1,61	0,028	1,586 (40%)	169,99 (37%)
Poliedro 3	3,38	2,64	0,022	0,825 (20%)	141,39 (30%)
Total	-	-	-	3,997	462,08

* Tempo de vida experimental (τ) associado a cada poliedro.

Se uma análise similar a que se fez para o método IPM for realizada, nota-se agora que a ordem comumente esperada, $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$, é observada para os três poliedros. Além disso,

observa-se também uma boa concordância entre a contribuição percentual de cada poliedro para os valores de A_{rad}^{ed} com a contribuição percentual de cada tempo de vida para o tempo de vida total.

A partir da contribuição individual para os parâmetros de intensidade e para a A_{rad} , a próxima etapa consiste no cálculo das propriedades luminescentes associadas a cada poliedro.

Para calcular as energias singleto e tripleto da parte ligante, o fragmento do sistema contendo os três centros assimétricos apresentado na **Figura 7.9** foi considerado. O método INDO/S-CIS implementado no programa ORCA foi utilizado e cada íon Eu^{3+} foi convenientemente substituído por uma carga pontual $3e+$. As energias singleto e tripleto calculadas para o fragmento mostrado na **Figura 7.9** são $33.332,8 \text{ cm}^{-1}$ e $22.131,1 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, a quantidade R_L associada ao estado singleto e tripleto foi calculada para cada poliedro assimétrico, tomando o centro metálico correspondente a cada centro como referência. Os valores de R_L estão presentes na **Tabela 7.8**.

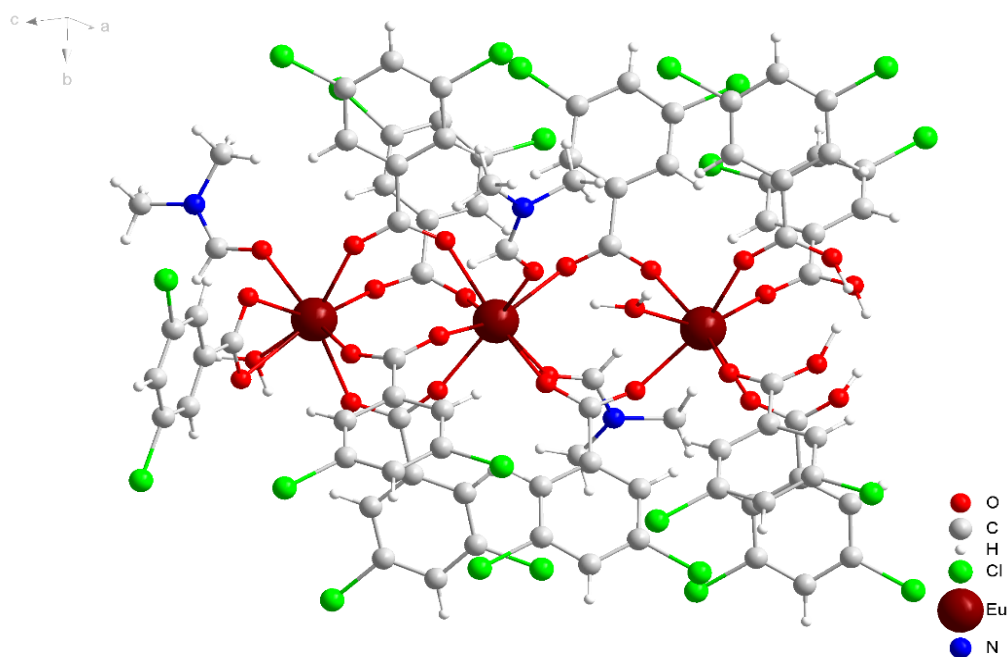


Figura 7.9. Fragmento do sistema considerado no cálculo dos estados excitados singleto e tripleto, contendo os três centros diferentes. No procedimento de cálculo cada íon európio foi convenientemente substituído por uma carga pontual $3e+$.

A etapa final do protocolo de cálculo das propriedades luminescentes consiste em calcular o rendimento quântico de emissão associado a cada centro assimétrico. As taxas de emissão não-radiativa (A_{nrad}) foram obtidas usando a Eq. (2.57), a qual relaciona o inverso do tempo

de vida experimental com a A_{rad} . Então, usando o valor da A_{rad} teórica associado a cada poliedro calculado usando o Método dos Poliedros Sobrepostos (**Tabela 7.7**) juntamente com o tempo de vida correspondente a cada centro, os valores teóricos de A_{nrad} foram obtidos. A **Tabela 7.10** apresenta os valores de A_{nrad} , eficiência (η) e rendimento quântico (q) em termos de cada poliedro.

Tabela 7.8. Valores de R_L calculados para cada poliedro assimétrico.

	R_L singleto (Å)	R_L tripleto (Å)
Poliedro 1	11,17	5,91
Poliedro 2	8,12	5,92
Poliedro 3	6,49	9,30

Tabela 7.9. Taxas de transferência e retrotransferência de energia calculadas para cada poliedro assimétrico.

	Taxas de Transferência de Energia (s^{-1})		
	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$T \rightarrow {}^5D_1$	$T \rightarrow {}^5D_0$
Poliedro 1	-	$1,5 \times 10^2$	$1,2 \times 10^2$
Poliedro 2	-	$1,7 \times 10^2$	$1,3 \times 10^2$
Poliedro 3	-	$3,4 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$
	Taxas de Retrotransferência de Energia (s^{-1})		
	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	${}^5D_1 \rightarrow T$	${}^5D_0 \rightarrow T$
Poliedro 1	-	$5,2 \times 10^{-5}$	$9,9 \times 10^{-9}$
Poliedro 2	-	$5,7 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-8}$
Poliedro 3	-	$1,2 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-12}$

Uma rápida análise da **Tabela 7.10** sugere que a eficiência quântica total do sistema obtida a partir da soma das contribuições individuais de cada poliedro é de 69,2%. Da mesma forma, o rendimento quântico obtido seria em torno de 0,05%. Entretanto, a comparação entre a eficiência quântica teórica e experimental não pode ser feita através dessa metodologia, pois não é possível avaliar o efeito que cada poliedro provoca nos demais, isto é, o modelo aplicado aqui somente permite avaliar a contribuição de cada poliedro individualmente. O mesmo raciocínio pode ser aplicado quanto à determinação do rendimento quântico de emissão total do sistema. Os baixos valores do rendimento quântico teórico são consequência das baixas taxas de transferência de energia ligante $\rightarrow Eu^{3+}$ resultado dos altos valores dos parâmetros R_L .

Tabela 7.10. Valores teóricos de A_{rad} , eficiência (η) e rendimento quântico (q) calculado para cada poliedro.

	$A_{rad}(s^{-1})$		$A_{nrad}(s^{-1})$	$\eta(\%)$	$q(\%)$
	A_{rad}^{ed}	A_{rad}^{md}			
Poliedro 1	150,70	16,41	463,41	26,50	0,03
Poliedro 2	169,99	16,41	444,12	29,56	0,02
Poliedro 3	141,39	16,41	1054,32	13,02	0,00

Referências

- [1] MARQUES, L. F.; CORREA, C. C.; RIBEIRO, S. J. L.; SANTOS, M. V. dos; DUTRA, J. D. L.; FREIRE, R. O.; MACHADO, F. C. Synthesis, structural characterization, luminescent properties and theoretical study of three novel lanthanide metal-organic frameworks of Ho(III), Gd(III) and Eu(III) with 2,5-thiophenedicarboxylate anion, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 227, p. 68–78, 2015.
- [2] DUTRA, J. D. L.; FERREIRA, J. W.; RODRIGUES, M. O.; FREIRE, R. O. Theoretical Methodologies for Calculation of JuddOfelt Intensity Parameters of Polyeuropium Systems, *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 117, n. 51, p. 14095–14099, 2013.
- [3] VIROVETS, A. V.; PERESYPKINA, E. V.; CHERKASOVA, E. V.; CHERKASOVA, T. G.; PODBEREZSKAYA, N. V. Structural types of octa(-caprolactam)-lanthanide(III) hexa(isothiocyanato)chromates(III). Phase transition with reversible twinning, *Journal of Structural Chemistry*, v. 50, n. 1, p. 137–148, 2009.
- [4] DESTEFANI, C. A.; MOTTA, L. C.; VANINI, G.; SOUZA, L. M.; FILHO, J. F. A.; MACRINO, C. J.; SILVA, E. M.; GRECO, S. J.; ENDRINGER, D. C.; ROMÃO, W. Europiumorganic complex as luminescent marker for the visual identification of gunshot residue and characterization by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, *Microchemical Journal*, v. 116, p. 216–224, 2014.
- [5] FILHO, M. A. M.; DUTRA, J. D. L.; ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes, *Rsc Advances*, v. 3, n. 37, p. 16747–16755, 2013.
- [6] STEWART, J. J. P., *MOPAC2012*, USA, 2012.

- [7] SILVA, F. R. G. E.; MALTA, O. L.; REINHARD, C.; GUEDEL, H. U.; PIGUET, C.; MOSER, J. E.; BUNZLI, J. C. G. Visible and near-infrared luminescence of lanthanide-containing dimetallic triple-stranded helicates: Energy transfer mechanisms in the Sm-III and Yb-III molecular edifices, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 106, n. 9, p. 1670–1677, 2002.
- [8] RIDLEY, J. E.; ZERNER, M. C. Triplet-States Via Intermediate Neglect of Differential Overlap - Benzene, Pyridine and Diazines, *Theoretica Chimica Acta*, v. 42, n. 3, p. 223–236, 1976.
- [9] ZERNER, M. C.; LOEW, G. H.; KIRCHNER, R. F.; MUELLERWESTERHOFF, U. T. Intermediate Neglect of Differential-Overlap Technique for Spectroscopy of Transition-Metal Complexes - Ferrocene, *Journal of the American Chemical Society*, v. 102, n. 2, p. 589–599, 1980.
- [10] ZERNER, M. C., *ZINDO manual QTP*, Gainesville, 1990.
- [11] NEESE, F. The ORCA program system, *Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.
- [12] TEOTONIO, E. E. S.; FETT, G. M.; BRITO, H. F.; FAUSTINO, W. M.; SA, G. F. de; FELINTO, M. C. F. C.; SANTOS, R. H. A. 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.
- [13] FREUND, C.; PORZIO, W.; GIOVANELLA, U.; VIGNALI, F.; PASINI, M.; DESTRI, S.; MECH, A.; DI PIETRO, S.; DI BARI, L.; MINEO, P. Thiophene Based Europium β -Diketonate Complexes: Effect of the Ligand Structure on the Emission Quantum Yield, *Inorganic Chemistry*, v. 50, n. 12, p. 5417–5429, 2011.
- [14] WEBER, I. T.; TERRA, I. A. A.; MELO, A. J. G. de; LUCENA, M. A. d. M.; WANDERLEY, K. A.; PAIVA-SANTOS, C. d. O.; ANTONIO, S. G.; NUNES, L. A. O.; PAZ, F. A. A.; SA, G. F. de; JUNIOR, S. A.; RODRIGUES, M. O. Up-conversion properties of lanthanide-organic frameworks and how to track ammunitions using these materials, *Rsc Advances*, v. 2, n. 7, p. 3083–3087, 2012.
- [15] KERBELLEC, N.; KUSTARYONO, D.; HAQUIN, V.; ETIENNE, M.; DAIGUEBONNE, C.; GUILLOU, O. An Unprecedented Family of Lanthanide-Containing Coordination

- Polymers with Highly Tunable Emission Properties, *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 7, p. 2837–2843, 2009.
- [16] XIE, M.; TAO, Y.; HUANG, Y.; LIANG, H.; SU, Q. The Quantum Cutting of Tb³⁺ in Ca₆Ln₂Na₂(PO₄)₆F₂ (Ln = Gd, La) under VUVUV Excitation: with and without Gd³⁺, *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 24, p. 11317–11324, 2010.
- [17] MARQUES, L. F.; SANTOS, M. V. dos; RIBEIRO, S. J. L.; CASTELLANO, E. E.; MACHADO, F. C. Terbium(III) and dysprosium(III) 8-connected 3D networks containing 2,5-thiophenedicarboxylate anion: Crystal structures and photoluminescence studies, *Polyhedron*, v. 38, n. 1, p. 149–156, 2012.
- [18] STEWART, J. J. P. Application of the PM6 method to modeling the solid state, *Journal of Molecular Modeling*, v. 14, n. 6, p. 499–535, 2008.
- [19] NOLASCO, M. M.; MENDES, R. F.; LIMA, P. P.; ALMEIDA PAZ, F. A.; CARLOS, L. D.; ROCHA, J. Modelling the Luminescence of Phosphonate Lanthanide Organic Frameworks, *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2015, n. 7, p. 1254–1260, 2015.
- [20] DUTRA, J. D. L.; FREIRE, R. O. Theoretical tools for the calculation of the photoluminescent properties of europium systems - A case study, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v. 256, p. 29–35, 2013.

8

Conclusões e Perspectivas

8.1. Conclusões

Um procedimento de ajuste, de maneira única, foi introduzido buscando a reprodução dos parâmetros de intensidade teóricos aos obtidos experimentalmente a partir de geometrias cristalográficas ou obtidas com os modelos *Sparkle* ou RM1. A relativa estabilidade dos parâmetros Q , D e C para o mesmo complexo, quando variado o método semiempírico, reforça ainda mais a unicidade dos ajustes através do procedimento proposto.

Em adição, na ausência de estrutura cristalográfica, a estrutura do complexo pode ser obtida a partir de um dos modelos *Sparkle* ou através do modelo RM1 para lantanídeos, até que bons ajustes sejam obtidos, tomando como critério a razão D/C . Isto é necessário porque cada modelo *Sparkle* depende da maneira como cada um dos modelos semiempíricos AM1, PM3, PM6, PM7 ou RM1, trata cada tipo de ligante e um desses métodos pode ser melhor para certos ligantes.

Como uma evidência adicional da consistência do Modelo da Unicidade foi mostrado que métodos semiempíricos que levam a valores de parâmetros de intensidade aceitáveis também tendem a produzir geometrias mais exatas, provavelmente mais próxima da geometria cristalográfica verdadeira.

A unicidade do ajuste tem várias consequências importantes para a pesquisa da luminescência, desde que, como já mencionado, um conjunto único de parâmetros Q , D e C levará a valores únicos para o parâmetro Ω_6^{calc} . Adicionalmente, a contribuição para os parâmetros de intensidade a partir do acoplamento dinâmico ($\Omega_\lambda^{\text{dc}}$), o qual depende de α_i , e a partir do dipolo elétrico ($\Omega_\lambda^{\text{ed}}$), o qual depende de g_i , também serão únicos para uma dada geometria e quaisquer

dois valores de Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} . Além do mais, $\Omega_\lambda^{\text{ed}}$, que é usada para prever a taxa de transferência de energia via mecanismos multipolar, também será único.

Pela primeira vez, uma propriedade molecular global relacionada com a luminescência, a taxa de emissão radiativa de complexo de európio, é particionada em termos das contribuições dos ligantes. Esta nova abordagem forneceu as possíveis interpretações químicas do efeito de cada ligante e de suas interações sobre o fenômeno da luminescência, o que permite projetar compostos com brilho intensificado quando irradiados com radiação ultravioleta.

Como uma demonstração de uma das aplicações possíveis da partição química, foi tratado o caso de complexos de európio ternários com ligantes não iônicos repetidos, com DBM, TTA e BTFA. Foi mostrado que a partição química permitiu ordenar perfeitamente, através de uma maneira *a priori*, a combinação de pares não óbvia de ligantes não iônicos que levam a compostos misturados com os maiores valores de $A_{\text{rad}}^{\text{exp}}$.

Dentre os funcionais avaliados, o LC- ω PBE foi aquele que forneceu as energias triplete mais exatas frente aos dados levantados na literatura em combinação com o conjunto de funções de base 6-31G(d). O EMA para a combinação LC- ω PBE/6-31G(d) foi em torno de 500 cm⁻¹ menor do que o calculado com a combinação vastamente aplicada na literatura, B3LYP/6-31G(d), e correspondeu a um erro médio de 6,7 % da média das energias experimentais. Os cálculos TDDFT para diferentes funções de base revelaram que não se tem um ganho na exatidão das energias triplete quando se adiciona componentes difusos e mais funções de polarização ao conjunto de funções de base. Na realidade, para algumas combinações o resultado piora. Como a natureza do estado triplete não foi investigada aqui, não se pode afirmar nada sobre o ganho na descrição da natureza dos estados excitados com a adição de componentes difusos e de mais funções de polarização.

Quanto a avaliação da aproximação INDO/S-CIS frente aos dados coletados na literatura, dentre as janelas de excitação avaliadas, a janela 10×10 foi aquela que forneceu as energias triplete mais concordantes com os valores de referência considerados, ainda que assinalando um erro médio absoluto em torno de 2500 cm⁻¹, correspondendo a um erro de 12 % em relação a média dos valores experimentais. O reduzido tempo computacional intrínseco aos métodos semiempíricos os tornam ferramentas computacionais bastante úteis. Contudo, o elevado erro médio absoluto apresentado pelo método INDO/S-CIS quando comparado a melhor abordagem TDDFT que foi avaliada, LC- ω PBE/6-31G(d), motivou o desenvolvimento de uma nova abordagem semiempírica com um maior poder de previsão de energia triplete e que seja inde-

pendente de escolha de janela de excitação.

Não há dúvidas de que assim como o modelo *Sparkle*, o qual atualmente apresenta uma excelente exatidão, a tendência é que a exatidão do modelo baseado na aproximação NDDO-CIS para o cálculo de estados excitados de complexos de Eu^{3+} seja melhorada ainda mais. Muito embora, nota-se que a qualidade do modelo proposto é ainda bem superior a da melhor metodologia TDDFT que foi avaliada por nós (LC- ω PBE/6-31G(d)).

Desde que o banco de dados assume um papel fundamental para o desenvolvimento de um modelo semiempírico, temos como perspectiva o desenvolvimento de um banco de dados de propriedades espectroscópicas em colaboração com grupos experimentais de excelência. O objetivo desse banco de dados não é de apenas nos auxiliar no desenvolvimento de novos modelos semiempíricos mas também servir de referência para a comunidade científica em seus estudos. Dessa forma, espera-se que o desenvolvimento de um banco de dados de propriedades espectroscópicas possa assumir a longo prazo um papel semelhante ao atualmente desempenhado pelo banco de dados de estruturas cristalográficas CSD.

8.2. Perspectivas

- Finalização das implementações dos modelos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga e íon-íon. Além do mais, é objetivado a aplicação de cada uma dessas implementações a complexos de európio de modo a fornecer informações para a preparação do manual referente ao uso dessas novas funcionalidades.
- Finalização das implementações dos modelos de parametrizações dos níveis de energia e níveis Stark para configurações f^N assim como aplicação desses procedimentos a complexos modelos para preparação do manual.
- Desenvolvimento de uma abordagem puramente teórica para o cálculo dos parâmetros de intensidade tomando como base o Modelo da Unicidade.



Momento Angular e Símbolos $3j$ e $6j$

Genericamente, tem-se a seguinte relação de comutação entre os componentes do momento angular J

$$[J_i, J_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k \quad (\text{A.1})$$

em que ε_{ijk} é um tensor totalmente antissimétrico (Tensor de Levi-Civita), definido por

$$\varepsilon_{i_1 \dots i_n} = \begin{cases} 0, & \text{se existem } k \text{ e } l, \text{ tais que } i_k = i_l \\ 1, & \text{se } i_1 \dots i_n \text{ é uma permutação par de } 1 \dots n, \\ -1, & \text{se } i_1 \dots i_n \text{ é uma permutação ímpar } 1 \dots n. \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

A partir da Eq. (A.1), pode-se mostrar que os operadores $J^2 = J_x J_x + J_y J_y + J_z J_z$ e J_z comutam, isto é, $[J^2, J_z] = 0$. Como J^2 e J_z comutam, um dado autoestado rotulado por $|a, b\rangle$ satisfaz simultaneamente as equações de autovalores desses operadores:

$$J^2 |a, b\rangle = a |a, b\rangle \quad (\text{A.3})$$

$$J_z |a, b\rangle = b |a, b\rangle \quad (\text{A.4})$$

em que a e b são os respectivos autovalores dos operadores J^2 e J_z . As quantidades a e b são definidas através do uso do operador escada dado por:

$$J_{\pm} \equiv J_x \pm iJ_y \quad (\text{A.5})$$

Usando as Eqs. (A.1) e (A.5) pode-se mostrar que

$$J_- J_+ = J_+^\dagger J_+ = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z \quad (\text{A.6})$$

Os operadores J_z e $J_\pm$ apresentam a seguinte relação de comutação:

$$[J_z, J_\pm] = \pm \hbar J_\pm \quad (\text{A.7})$$

Usando a Eq. (A.7) pode-se mostrar facilmente que $J_\pm |a, b\rangle$ é autoestado de J_z :

$$J_z (J_\pm |a, b\rangle) = (J_z J_\pm) |a, b\rangle = (\pm \hbar J_\pm + J_\pm J_z) |a, b\rangle = (\pm \hbar J_\pm + J_\pm b) |a, b\rangle = (\pm \hbar + b) (J_\pm |a, b\rangle)$$

nota-se que o efeito do operador $J_\pm$ consiste em adicionar ou remover a quantidade $\hbar$ do autovalor b do operador J_z . Em adição, $J_\pm |a, b\rangle$ é autoestado de J^2 ,

$$J^2 (J_\pm |a, b\rangle) = (J^2 J_\pm) |a, b\rangle = (J_\pm J^2) |a, b\rangle = (J_\pm a) |a, b\rangle = a (J_\pm |a, b\rangle)$$

o autovalor de J^2 não é alterado quando se aplica $J_\pm$. Isso não indica que o autoestado permaneceu inalterado e sim que ele mudou em um mesmo espaço degenerado [1]. Então, a aplicação do operador $J_\pm$ no estado $|a, b\rangle$ fornece

$$J_\pm |a, b\rangle = c_\pm |a, b \pm \hbar\rangle \quad (\text{A.8})$$

Fazendo uso apenas das regras de comutação expressas em (A.1) e (A.7), e das definições apresentadas em (A.3) e (A.4), além do fato de existir um limite superior e inferior para o autovalor b devido a aplicação de $J_\pm$, pode-se obter as seguintes equações de autovalor para os operadores J^2 e J_z :

$$J^2 |j, m\rangle = j(j+1) \hbar^2 |j, m\rangle \quad (\text{A.9})$$

$$J_z |j, m\rangle = m \hbar |j, m\rangle \quad (\text{A.10})$$

em que $|j, m\rangle \equiv |a, b\rangle$.

Dos resultados apresentados em (A.9) e (A.10), alguns resultados úteis para elementos de

matrizes envolvendo os operadores J^2 e J_z são apresentados pelas Eqs. (A.11)-(A.11).

$$\langle j', m' | J^2 | j, m \rangle = \langle j', m' | j(j+1) \hbar^2 | j, m \rangle = j(j+1) \hbar^2 \langle j', m' | j, m \rangle = j(j+1) \hbar^2 \delta_{j'j} \delta_{m'm} \quad (\text{A.11})$$

$$\langle j', m' | J_z | j, m \rangle = \langle j', m' | m \hbar | j, m \rangle = m \hbar \langle j', m' | j, m \rangle = m \hbar \delta_{j'j} \delta_{m'm} \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned} \langle j, m | J_+^\dagger J_+ | j, m \rangle &= \langle j, m | J^2 - J_z^2 - \hbar J_z | j, m \rangle = \langle j, m | j(j+1) \hbar^2 - \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m | j, m \rangle \\ &= \hbar^2 [j(j+1) - m^2 - m] \langle j, m | j, m \rangle = \hbar^2 [j(j+1) - m^2 - m] \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

em que os estados $|j, m\rangle$ obedecem à condição de ortonormalização.

Em analogia à Eq. (A.8), tem-se que a aplicação de J_+ e J_- no estado $|j, m\rangle$ fornece, respectivamente

$$J_+ |j, m\rangle = c_{jm}^+ |j, m+1\rangle$$

$$J_- |j, m\rangle = c_{jm}^- |j, m-1\rangle$$

assim,

$$\langle j, m | J_- J_+ | j, m \rangle = \langle j, m | J_+^\dagger J_+ | j, m \rangle = \langle j, m | c_{jm}^+ J_+ | j, m+1 \rangle = \langle j, m | c_{jm}^+ (c_{jm}^+)^\dagger | j, m \rangle = |c_{jm}^+|^2$$

através da comparação desta última expressão com a Eq. (A.13) obtém-se

$$|c_{jm}^+|^2 = \hbar^2 [j(j+1) - m^2 - m]$$

escolhendo c_{jm}^+ positivo e real (convenção de Condon-Shortley [2]) temos

$$c_{jm}^+ = \hbar \sqrt{j(j+1) - m^2 - m} = \hbar \sqrt{j^2 + j - m^2 - m} = \hbar \sqrt{(j-m)(j+m-1)} \quad (\text{A.14})$$

Dessa forma,

$$J_+ |j, m\rangle = c_{jm}^+ |j, m+1\rangle = \hbar \sqrt{(j-m)(j+m-1)} |j, m+1\rangle \quad (\text{A.15})$$

analogamente,

$$J_- |j, m\rangle = c_{jm}^- |j, m-1\rangle = \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle \quad (\text{A.16})$$

De maneira genérica,

$$\langle j', m' | J_{\pm} | j, m \rangle = \hbar \sqrt{(j \pm m)(j \pm m + 1)} \langle j', m' | j, m \pm 1 \rangle = \hbar \sqrt{(j \pm m)(j \pm m + 1)} \delta_{j'j} \delta_{m'm \pm 1} \quad (\text{A.17})$$

A adição de momento angular tem aplicações importantes em todas as áreas da física moderna, desde a espectroscopia atômica à nuclear e colisões de partículas. Alguns exemplos de adição de momento angular incluem o acoplamento entre o momento angular de spin e orbital (acoplamento spin-órbita); em ressonância magnética de imagem, o spin de um próton é acoplado ao de outro; em espectroscopia inorgânica, o spin eletrônico dos elétrons d desemparelhados são acoplados; os estados excitados tripleto moleculares, na realidade, correspondem há dois elétrons acoplados.

Sejam considerados dois operadores de momento angular, J_1 e J_2 , em diferentes subespaços. Os componentes de J_1 e J_2 satisfazem as relações usuais de comutação de momento angular dadas pela Eq. (A.1):

$$[J_{1i}, J_{1j}] = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_{1k} \quad (\text{A.18})$$

e

$$[J_{2i}, J_{2j}] = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_{2k} \quad (\text{A.19})$$

Entretanto, os componentes de dois momentos angulares de diferentes espaços comutam.

$$[J_{1k}, J_{2l}] = 0 \quad (\text{A.20})$$

É muito importante notar que os componentes do momento angular total $J = J_1 + J_2$ satisfazem as relações de comutação de momento angular expressas pela Eq. (A.1). Em outras palavras, J é um momento angular. Tudo o que foi mencionado em relação ao momento angular, como o espectro de autovalores de J_2 e J_z assim como os elementos de matrizes do operador $J_{\pm}$ também vale para o momento angular total.

Pode-se distinguir dois conjuntos de operadores de momento angular, esses conjuntos são caracterizados pelo fato de um dado operador pertencente a um dos conjuntos comutar com os demais e pela relação de não comutação com os operadores do outro conjunto: **conjunto A** (J_1^2 , J_2^2 , J_{1z} e J_{2z}) e conjunto B (J^2 , J_1^2 , J_2^2 e J_z). Dessa forma, há duas opções como escolha de base: $|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle$ e $|j_1 j_2; j m\rangle$. A primeira e segunda opções constituem base de autoestado dos **conjuntos A** e **B**, respectivamente. É muito importante notar que embora $[J^2, J_z] = 0$

temos $[\mathbf{J}^2, J_{1z}] \neq 0$ e $[\mathbf{J}^2, J_{2z}] \neq 0$. A identificação desses dois conjuntos, indica que não é possível adicionar $\mathbf{J}^2$ ao conjunto A de operadores. Da mesma forma, não é possível adicionar os operadores J_{1z} e/ou J_{2z} ao conjunto B de operadores.

Para o conjunto A de operadores, obtém-se a partir das Eqs. (A.9) e (A.10) as seguintes equações de autovalor:

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_1^2 |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle &= j_1(j_1 + 1) \hbar^2 |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \\ \mathbf{J}_{1z} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle &= m_1 \hbar |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \\ \mathbf{J}_2^2 |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle &= j_2(j_2 + 1) \hbar^2 |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \\ \mathbf{J}_{2z} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle &= m_2 \hbar |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle\end{aligned}$$

por exemplo, pode-se mostrar que o estado $|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle$ não é um autoestado do operador $\mathbf{J}^2$, o qual é dado por $\mathbf{J}^2 = \mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 + 2J_{1z}J_{2z} + J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+}$. O efeito da aplicação das parcelas $J_{1+}J_{2-}$ e $J_{1-}J_{2+}$ do operador $\mathbf{J}^2$ sobre o estado $|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle$ provoca a mistura de estados com m_1 e m_2 diferindo de uma unidade, isto é,

$$J_{1-}J_{2+} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle = J_{1-} |j_1 m_1\rangle J_{2+} |j_2 m_2\rangle = c_{1-} |j_1 m_1 - 1\rangle c_{2+} |j_2 m_2 + 1\rangle = c_{1-} c_{2+} |j_1 j_2; m_1 - 1, m_2 + 1\rangle$$

Por outro lado, para o conjunto B de operadores, usando as Eqs. (A.9) e (A.10), obtém-se as seguintes equações de autovalor:

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_1^2 |j_1 j_2; jm\rangle &= j_1(j_1 + 1) \hbar^2 |j_1 j_2; jm\rangle \\ \mathbf{J}_2^2 |j_1 j_2; jm\rangle &= j_2(j_2 + 1) \hbar^2 |j_1 j_2; jm\rangle \\ \mathbf{J}^2 |j_1 j_2; jm\rangle &= j(j + 1) \hbar^2 |j_1 j_2; jm\rangle \\ \mathbf{J}_z |j_1 j_2; jm\rangle &= m \hbar |j_1 j_2; jm\rangle\end{aligned}$$

Através da seguinte transformação unitária é possível conectar as duas bases:

$$\begin{aligned}|j_1 j_2; jm\rangle &= \mathbf{1} |j_1 j_2; jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm\rangle \\ &= \sum_{m_1 m_2} C_{m_1 m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle\end{aligned}\tag{A.21}$$

em que foi feito uso da resolução da identidade dada por [3]

$$\sum_{m_1 m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2| = \mathbf{1}$$

Os elementos desta matriz de transformação $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle$ são os coeficientes de Clebsch-Gordan. Desde que está sendo considerado um dado j_1 e j_2 , o somatório da Eq. (A.21) não os incluem. Os coeficientes de Clebsch-Gordon podem ser encarados como elementos de matriz de um operador que transforma a representação na qual J_{1z} e J_{2z} têm valor bem definido para outra na qual são os operadores $\mathbf{J}^2$ e J_z que têm valor definido. Pode-se notar também que os coeficientes de Clebsch-Gordon são os componentes do estado $|j_1 j_2; j m\rangle$ na base formada pelos estados $|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle$ [1]. Em uma terminologia comumente usada, $|j_1 j_2; j m\rangle$ são referidos uma autofunção na representação acoplada e como uma autofunção na representação desacoplada. Os coeficientes de Clebsch-Gordan serão nulos, a menos que $m = m_1 + m_2$. Em adição, os coeficientes também serão nulos a menos que, $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$.

Pode-se mostrar que a dimensão do subespaço descrito por $\{|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle\}$ é igual a dimensão do subespaço $\{|j_1 j_2; j m\rangle\}$. Para o primeiro caso, para um dado j_1 existem $(2j_1 + 1)$ valores possíveis de m_1 e para j_2 existem $(2j_2 + 1)$ valores possíveis de m_2 , totalizando $N_1 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ elementos para o subespaço descrito por $\{|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle\}$. Para o segundo caso, deve-se notar que para cada j existem $2j + 1$ estados, de acordo com $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$, conseqüentemente obtém-se

$$\begin{aligned} N_2 &= \sum_{|j_1 - j_2|}^{j_1 + j_2} (2j + 1) \stackrel{j_1 \geq j_2}{=} \sum_{j_1 - j_2}^{j_1 + j_2} (2j + 1) \\ &= \frac{1}{2} \overbrace{[2(j_1 + j_2) + 1 + 2(j_1 - j_2) + 1]}^{\text{valor do termo médio}} \overbrace{[j_1 + j_2 - (j_1 - j_2 + 1)]}^{\text{número de termos}} \\ &= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \end{aligned}$$

Os coeficientes de Clebsch-Gordon formam uma matriz unitária. Além do mais, os elementos são tomados como sendo reais por convenção. Uma consequência imediata disso é

$$\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle = \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle^* = \langle j_1 j_2; j m | j_1 j_2; m_1 m_2 \rangle$$

Como uma matriz unitária é ortogonal, então tem-se a seguinte condição de ortogonalidade

dade para os coeficientes de Clebsch-Gordon

$$\sum_j \sum_m \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle \langle j_1 j_2; m'_1 m'_2 | j_1 j_2; jm \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (\text{A.22})$$

da mesma forma,

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j'm' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (\text{A.23})$$

Os coeficientes de Clebsch-Gordon podem ser escritos em termos dos símbolos $3j$ de Wigner da seguinte forma:

$$\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle = (-1)^{j_1 - j_2 + m} \sqrt{2j + 1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \quad (\text{A.24})$$

Os símbolos $3j$ de Wigner são calculados de acordo com [4]

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} &= (-1)^{j_1 - j_2 - m} \sqrt{\Delta(j_1, j_2, j)} \\ &\times \sqrt{(j_1 + m_1)! (j_1 - m_1)! (j_2 + m_2)! (j_2 - m_2)! (j + m)! (j - m)!} \sum_t \frac{(-1)^t}{x(t)} \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

em que os termos $x(t)$ e $\Delta(a, b, c)$ são dados por

$$x(t) = t! (j - j_2 + t + m_1)! (j - j_1 + t - m_2)! (j_1 + j_2 - j - t)! (j_1 - t - m_1)! (j_2 - t + m_2)! \quad (\text{A.26})$$

$$\Delta(a, b, c) = \frac{(a + b - c)! (a - b + c)! (-a + b + c)!}{(a + b + c + 1)!} \quad (\text{A.27})$$

$\Delta(a, b, c)$ é conhecido como coeficiente triangular. A soma presente na Eq. (A.25) leva em consideração todos os t inteiros que forneçam fatoriais maiores que 0 em $x(t)$. Uma inspeção na Eq. (A.26) fornece o seguinte intervalo para os valores assumidos por t

$$\min [-(j - j_2 + m_1), -(j - m_1 - m_2)] \leq t \leq \max [(j_1 + j_2 - j_3), (j_1 - m_1), (j_2 + m_2)]$$

Os símbolos $3j$ são invariantes sob permutações pares das colunas [4], isto é,

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j & j_1 \\ m_2 & m & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j & j_1 & j_2 \\ m & m_1 & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j & j_1 \\ m & m_1 & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j & j_1 & j_2 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix}$$

por outro lado, sob uma permutação ímpar, as seguintes relações entre os símbolos $3j$ são mantidas:

$$\begin{aligned} (-1)^{j_1+j_2+j} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j \\ m_2 & m_1 & m \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} j_1 & j & j_2 \\ m_1 & m & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j & j_2 & j_1 \\ m & m_2 & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ -m_1 & -m_2 & -m \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Além do mais, os símbolos $3j$ obedecem às seguintes condições de ortonormalização:

$$\sum_{m_1 m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m_1 & m_2 & m' \end{pmatrix} = \frac{\delta_{j,j'} \delta_{m,m'}}{(2j+1)} \quad (\text{A.28})$$

$$\sum_{jm} (2j+1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m'_1 & m'_2 & m \end{pmatrix} = \delta_{m_1,m'_1} \delta_{m_2,m'_2} \quad (\text{A.29})$$

Os métodos desenvolvidos para o acoplamento de dois momentos angulares podem, em princípio, ser estendidos para qualquer número de operador, mas não sem adicional complicação. Seja considerado o seguinte acoplamento de três momento angulares

$$J = J_1 + J_2 + J_3$$

Claramente, pode-se escrever

$$J_1 + J_2 = J_{12} \quad \text{e} \quad J_{12} + J_3 = J$$

Quando três operadores de momento angulares J_1 , J_2 e J_3 são acoplados para formar J , os possíveis valores de j são os mesmos independentemente do esquema de acoplamento que seja usado. Contudo, as funções $|jm\rangle$ não são unicamente determinadas pela especificação de

$|j_1 m_1\rangle$, $|j_2 m_2\rangle$ e $|j_2 m_2\rangle$, sendo os detalhes do esquema de acoplamento importante. Em geral,

$$|j_1 j_2 (j_{12}) j_3; j\rangle \neq |j_1, j_2 j_3 (j_{23}); j\rangle$$

As duas funções apresentadas acima são relacionadas por uma transformação unitária (Soberman, 1972)

$$|j_1, j_2 j_3 (j_{23}); j\rangle = \sum_{j_{12}} |j_1 j_2 (j_{12}) j_3; j\rangle \langle j_1 j_2 (j_{12}) j_3; j | j_1, j_2 j_3 (j_{23}); j\rangle$$

sendo o coeficiente $\langle j_1 j_2 (j_{12}) j_3; j | j_1, j_2 j_3 (j_{23}); j\rangle$ dado por

$$\langle j_1 j_2 (j_{12}) j_3; j | j_1, j_2 j_3 (j_{23}); j\rangle = (-1)^{j_1+j_2+j_3+j} \sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix}$$

A quantidade entre chaves é um símbolo $6j$ cuja fórmula geral é [4]

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \sqrt{\Delta(j_1, j_2, j_3) \Delta(j_1, l_2, l_3) \Delta(l_1, j_2, l_3) \Delta(l_1, l_2, j_3)} \sum_t \frac{(-1)^t (t+1)!}{f(t)} \quad (\text{A.30})$$

sendo o termo $f(t)$ dado por

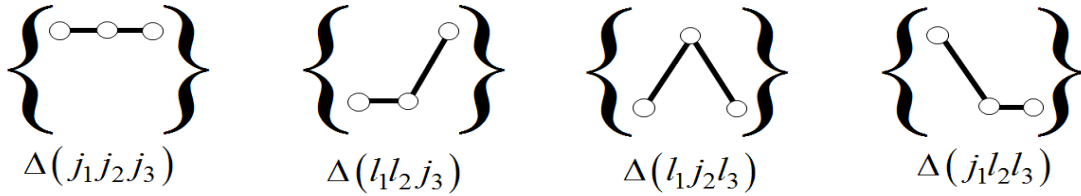
$$\begin{aligned} f(t) &= (t - j_1 - j_2 - j_3)! (t - j_1 - l_2 - l_3)! (t - l_1 - j_2 - l_3)! \\ &\times (t - l_1 - l_2 - j_3)! (j_1 + j_2 + l_1 + l_2 - t)! (j_2 + j_3 + l_2 + l_3 - t)! (j_3 + j_1 + l_3 + l_1 - t)! \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

$\Delta(a, b, c)$ são os coeficientes triangulares dados por (A.27) e da mesma forma que para os símbolos $3j$, a soma presente na Eq. (A.30) leva em consideração todos os t inteiros que forneçam fatoriais maiores que 0 em $f(t)$.

Os símbolos $6j$ são invariantes sob uma permutação qualquer das colunas ou sob uma permutação de qualquer dois número na linha debaixo com os correspondentes dois números da linha de cima, isto é,

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} &= \begin{Bmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ l_2 & l_1 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ l_1 & l_3 & l_2 \end{Bmatrix} = \dots \\ &= \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ j_1 & l_2 & j_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ l_1 & j_2 & j_3 \end{Bmatrix} \end{aligned}$$

O símbolo $6j$ é nulo a menos que a condição de triangularia não seja satisfeita $|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq j_1 + j_2$. Contudo, as relações de simetria apresentadas acima com relação a troca de argumentos superiores e inferiores mostra que as condições triangulares também devem ser satisfeitas para as seguintes tríades: (l_1, l_2, l_3) , (l_1, j_2, l_3) e (j_1, l_2, l_3) . Graficamente, essas regras de seleção são representadas por:



Referências

- [1] SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J., Modern Quantum Mechanics, Addison-Wesley, 2011, ISBN: 9780805382914.
- [2] CONDON, E. U.; SHORTLEY, G. H., The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, 1951, ISBN: 9780521092098.
- [3] GRIFFITH, J. S. Some investigations in the theory of open-shell ions, *Molecular Physics*, v. 3, n. 5, p. 477–483, 1960.
- [4] RACAH, G. Theory of Complex Spectra. I, *Physical Review*, v. 61, n. 3-4, p. 186–197, 1942.

B

Operadores Tensoriais e Teorema de Wigner-Eckart

Inicialmente, seja considerado que o estado $|\alpha\rangle$ se transforma no estado $|\alpha'\rangle$ mediante uma rotação R ,

$$|\alpha\rangle \xrightarrow{R} |\alpha'\rangle = D(R) |\alpha\rangle \leftrightarrow \langle\alpha'| = \langle\alpha| D^\dagger(R) \quad (\text{B.1})$$

em que $D(R)$ é o operador rotação, o qual forma uma representação para o grupo $SO(3)$. Se $\hat{A}$ é um operador, o operador rodado $\hat{A}'$ é definido de modo que o seu valor esperado nos estados rodados seja igual ao valor esperado de $\hat{A}$ nos estados originais do sistema [1]. Matematicamente, tem-se

$$\langle\alpha'|\hat{A}'|\alpha'\rangle = \langle\alpha|\hat{A}|\alpha\rangle \quad (\text{B.2})$$

A substituição da Eq. (B.1) em (B.2) fornece

$$\langle\alpha|D(R)^\dagger\hat{A}'D(R)|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{A}|\alpha\rangle \quad (\text{B.3})$$

como o estado $|\alpha\rangle$ é arbitrário, daí,

$$D(R)^\dagger\hat{A}'D(R) = \hat{A} \quad (\text{B.4})$$

por outro lado, como a representação matricial do operador $D(R)$ é ortogonal, isto é,

$$D(R)D(R)^\dagger = D(R)^\dagger D(R) = 1 \Rightarrow D(R)^\dagger = D(R)^{-1} = D(R^{-1})$$

obtem-se a seguinte relação entre os operadores $\hat{A}'$ e $\hat{A}$:

$$\hat{A}' = D(R) \hat{A} D(R)^\dagger \quad (\text{B.5})$$

Um vetor V em física clássica é uma quantidade caracterizada por três componentes $V = (V_x, V_y, V_z) \equiv (V_1, V_2, V_3)$ que se transformam sob uma rotação [1], por definição, como

$$V_i \xrightarrow{R} V'_i = \sum_j R_{ij} V_j \quad (\text{B.6})$$

O valor esperado do operador V é assumido alterar da seguinte forma:

$$\langle \alpha | V_i | \alpha \rangle \rightarrow \langle \alpha' | V_i | \alpha' \rangle = \langle \alpha | D^\dagger(R) V_i D(R) | \alpha \rangle = \langle \alpha | V'_i | \alpha \rangle = \sum_j R_{ij} \langle \alpha | V_j | \alpha \rangle \quad (\text{B.7})$$

desde que a igualdade da Eq. (B.7) seja verdadeira para um estado $|\alpha\rangle$ arbitrário, consequentemente,

$$D^\dagger(R) V_i D(R) = \sum_j R_{ij} V_j \quad (\text{B.8})$$

em que R_{ij} é uma matriz 3×3 correspondente à rotação R . A Eq. (B.8) define um operador vetorial. É possível generalizar a Eq. (B.6) e definir um tensor, com a ajuda da matriz ortogonal de rotação $R(3 \times 3)$:

$$T \dots ijk \dots \rightarrow \sum_{\dots i'j'k' \dots} \dots R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} \dots T \dots i'j'k' \dots \quad (\text{B.9})$$

em que o número de índices é chamado de “rank” do tensor, sendo o tensor definido dessa forma conhecido como tensor cartesiano. Seja considerado um exemplo simples, em que o tensor T_{ij} é definido por:

$$T_{ij} = U_i V_j \quad (\text{B.10})$$

em que U_i e V_j são componentes de operadores vetoriais que podem ou não comutarem entre si. O problema com os tensores definidos em (B.10) é que eles são redutíveis, isto é, podem ser decompostos em objetos que se transformam diferentemente sob rotação.

$$U_i V_j = T_{i,j}^0 + T_{i,j}^1 + T_{i,j}^2 \quad (\text{B.11})$$

Cada um desses grupos são calculados da seguinte maneira: $T_{i,j}^0$ é o tensor de posto zero, ou escalar, apresenta apenas uma componente, sendo dado por

$$T_{i,j}^0 = \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}}{3} \delta_{ij}$$

$T_{i,j}^1$ é o tensor antissimétrico de posto 1 apresenta 3 componentes independentes dados por

$$T_{i,j}^1 = \frac{U_i \cdot V_j - U_j \cdot V_i}{2}$$

$T_{i,j}^2$ é o tensor simétrico, sem traço com 5 componentes independentes dados por

$$T_{i,j}^2 = \frac{U_i \cdot V_j + U_j \cdot V_i}{2} - \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}}{3} \delta_{ij}$$

assim,

$$U_i V_j = T_{i,j}^0 = \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}}{3} \delta_{ij} + \frac{(U_i \cdot V_j - U_j \cdot V_i)}{2} + \left(\frac{U_i \cdot V_j + U_j \cdot V_i}{2} - \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}}{3} \delta_{ij} \right) \quad (\text{B.12})$$

Os três grupos, $T_{i,j}^0$, $T_{i,j}^1$ e $T_{i,j}^2$ com número de componentes independentes 1, 3 e 5, respectivamente são precisamente as multiplicidades de objetos com momento angular $l = 0$, $l = 1$ e $l = 2$, respectivamente. Isto sugere que a Eq. (B.11) foi decomposta em tensores que podem se transformar como harmônicos esféricos, com $l = 0, 1$ e 2 . O tensor $T_{i,j}^0$ se transforma tal como o tensor esférico irredutível, Y_0^0 (1 componente independente), o tensor $T_{i,j}^1$ se transforma como o tensor irredutível Y_1^m (3 componentes independentes) e o tensor $T_{i,j}^2$ se transforma tal como Y_2^m (5 componentes independentes).

Tomando $Y_l^m(\theta, \phi) = Y_l^m(\hat{\mathbf{n}})$, em que a orientação de $\hat{\mathbf{n}}$ é caracterizada por θ e ϕ , e trocando $\hat{\mathbf{n}}$ por $\mathbf{V} = (V_x, V_y, V_z)$, l por k (ordem) e m por q (momento magnético quântico), obtém-se a seguinte relação entre o operador tensorial e os harmônicos esféricos:

$$T_q^{(k)} = Y_{l=k}^{m=q}(\mathbf{V}) \quad (\text{B.13})$$

define-se então dessa forma, um tensor esférico.

Os harmônicos esféricos correspondentes a $l = 1$ são dados pelas fórmulas:

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \quad (\text{B.14a})$$

$$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x + iy}{\sqrt{2}r} \quad (\text{B.14b})$$

$$Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x - iy}{\sqrt{2}r} \quad (\text{B.14c})$$

Considerando $\hat{\mathbf{n}} = (n_x, n_y, n_z) = \left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right) \Rightarrow \mathbf{V} = (V_x, V_y, V_z)$ tem-se as seguintes associações entre os harmônicos esféricos representados pelas Eqs. (B.14a, B.14a, B.14c) com os tensores esféricos definidos em (B.13)

$$Y_{l=1}^{m=0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \Rightarrow T_{q=m=0}^{(k=l=1)} = T_0^{(1)} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} V_z \quad (\text{B.15a})$$

$$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x + iy}{\sqrt{2}r} \Rightarrow T_1^{(1)} = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\frac{x}{r} + i\frac{y}{r}}{\sqrt{2}} = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{V_x + iV_y}{\sqrt{2}} \quad (\text{B.15b})$$

$$Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x - iy}{\sqrt{2}r} \Rightarrow T_{-1}^{(1)} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\frac{x}{r} - i\frac{y}{r}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{V_x - iV_y}{\sqrt{2}} \quad (\text{B.15c})$$

De maneira semelhante, tomando

$$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2}$$

e fazendo as devidas transformações, obtém-se:

$$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2} \Rightarrow T_{\pm 2}^{(2)} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \left(\frac{x \pm iy}{r} \right)^2 = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} (V_x \pm iV_y)^2$$

por essa razão trabalhar com tensores esféricos é mais satisfatório do que com tensores cartesianos.

Alternativamente, um tensor esférico é definido por

$$D^\dagger(R) T_q^{(k)} D(R) = \sum_{q'=-k}^k D_{qq'}^{(k)*}(R) T_{q'}^{(k)} \quad (\text{B.16})$$

ou equivalentemente

$$D(R) T_q^{(k)} D^\dagger(R) = \sum_{q'=-k}^k D_{q'q}^{(k)}(R) T_{q'}^{(k)} \quad (\text{B.17})$$

em que $D_{q'q}^{(k)}$ representa o elemento de matriz

$$D_{q'q}^{(k)} = \left\langle kq' \left| 1 - \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\varepsilon}{\hbar} \right| kq \right\rangle \quad (\text{B.18})$$

em termos da rotação infinitesimal, definida por

$$D(R) = 1 - \frac{i\varepsilon \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}}{\hbar} \quad (\text{B.19})$$

sendo ε uma quantidade infinitesimal, $\mathbf{J}$ um gerador da rotação e $\hat{\mathbf{n}}$ é um vetor unitário que indica o eixo da rotação. A substituição da Eq. (B.19) em (B.16) fornece uma definição mais conveniente para um tensor esférico, assim

$$\left(1 + \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\varepsilon}{\hbar}\right) T_q^{(k)} \left(1 - \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\varepsilon}{\hbar}\right) = \sum_{q'=-k}^k D_{qq'}^{(k)*}(R) T_{q'}^{(k)} = \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \left\langle kq' \left| 1 + \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\varepsilon}{\hbar} \right| kq \right\rangle \quad (\text{B.20})$$

ou

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\varepsilon}{\hbar}\right) T_q^{(k)} \left(1 - \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\varepsilon}{\hbar}\right) &= T_q^{(k)} - T_q^{(k)} \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\varepsilon}{\hbar} + \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\varepsilon}{\hbar} T_q^{(k)} + \left(\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\right) \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}} T_q^{(k)} \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}} \\ &\cong T_q^{(k)} + \frac{i\varepsilon}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}} T_q^{(k)} - \frac{i\varepsilon}{\hbar} T_q^{(k)} \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}} = T_q^{(k)} + \frac{i\varepsilon}{\hbar} [\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}, T_q^{(k)}] \end{aligned}$$

mas

$$\begin{aligned} \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \left\langle kq' \left| 1 + \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\varepsilon}{\hbar} \right| kq \right\rangle &= \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \langle kq' | kq \rangle + \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \left\langle kq' \left| \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\varepsilon}{\hbar} \right| kq \right\rangle \\ &= \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \delta_{q'q} + \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \left\langle kq' \left| \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\varepsilon}{\hbar} \right| kq \right\rangle \\ &= T_q^{(k)} + \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \frac{i\varepsilon}{\hbar} \langle kq' | \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}} | kq \rangle \end{aligned}$$

obtem-se então da Eq. (B.20)

$$[\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}, T_q^{(k)}] = \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \langle kq' | \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}} | kq \rangle \quad (\text{B.21})$$

Tomando $\hat{\mathbf{n}}$ nas direções $\hat{\mathbf{z}}$ e $(\hat{\mathbf{x}} \pm i\hat{\mathbf{y}})$, e usando os elementos de matrizes não nulos de J_z e $J_{\pm}$ (ver Eqs. (A.13) e (A.17)), obtém-se

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{z}} \Rightarrow [J_z, T_q^{(k)}] &= \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \langle kq' | J_z | kq \rangle = \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} q\hbar \langle kq' | kq \rangle = \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} q\hbar \delta_{q'q} = q\hbar T_q^{(k)} \\ [J_z, T_q^{(k)}] &= \hbar q T_q^{(k)} \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

da mesma forma,

$$\begin{aligned}
 \hat{n} = (\hat{x} \pm i\hat{y}) &\Rightarrow [J_x \pm iJ_y, T_q^{(k)}] = [J_{\pm}, T_q^{(k)}] = \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \langle kq' | J_{\pm} | kq \rangle \\
 &= \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle kq' | kq \pm 1 \rangle \\
 &= \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \delta_{q', q \pm 1} = \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} T_{q \pm 1}^{(k)} \\
 [J_{\pm}, T_q^{(k)}] &= \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} T_{q \pm 1}^{(k)} \tag{B.23}
 \end{aligned}$$

Alternativamente, estas relações de comutação dadas pelas Eqs. (B.22) e (B.23) com o operador momento angular definem um tensor esférico $T_q^{(k)}$.

Segue um teorema importante sobre tensores esféricos: sejam $X_{q_1}^{(k_1)}$ e $Z_{q_2}^{(k_2)}$ tensores esféricos de ordem k_1 e k_2 [1]. Então, $T_q^{(k)}$ é um tensor de ordem k , dado por

$$T_q^{(k)} = \sum_{q_1 q_2} \langle k_1 k_2; q_1 q_2 | k_1 k_2; kq \rangle X_{q_1}^{(k_1)} Z_{q_2}^{(k_2)} \tag{B.24}$$

para demonstrar esse teorema, basta verificar que o operador tensorial $T_q^{(k)}$ dado pela Eq. (B.24) se transforma de acordo com a Eq. (B.16). A Eq. (B.24) mostra como construir operadores tensoriais de “ranks” maiores ou menores através da multiplicação de dois operadores tensoriais. Além do mais, a maneira como os produtos tensoriais envolvendo mais de dois tensores são construídos, é completamente análoga a maneira que foi usada para construir um autoestado de momento angular pela adição de dois momentos angulares, pois, exatamente os mesmos coeficientes de Clebsch-Gordan aparecem se considerado $k_{1,2} \rightarrow j_{1,2}$ e $q_{1,2} \rightarrow m_{1,2}$.

Elementos de matriz do tipo $\langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle$ são bastante importantes devido a sua alta ocorrência nos mais variados tratamentos físicos, em que α é um número quântico do problema, j um dado número quântico de momento angular e m o componente do momento angular j . Pode ser demonstrado com a ajuda da Eq. (B.22) que esse elemento de matriz é não nulo apenas se $m' = q + m$:

$$\begin{aligned}
 \langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle &= \langle \alpha', j'm' | [J_z, T_q^{(k)}] - \hbar q T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle \\
 &= \langle \alpha', j'm' | J_z T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle - \langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} J_z | \alpha, jm \rangle - \hbar q \langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle \\
 &= \hbar m' \langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle - \hbar m \langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle - \hbar q \langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle \\
 &= (m' - m - q) \hbar \langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle = 0
 \end{aligned}$$

ou seja, se $m' = m + q$, tem-se $\langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle \neq 0$.

O Teorema de Wigner-Eckart considera que os elementos de matriz dos operadores tensoriais irredutíveis com relação aos autoestados do momento angular podem ser fatorados e escritos como um produto de um termo que não depende das projeções do momento angular (dos valores de m) e de outro que é apenas o coeficiente de Clebsch-Gordan [2]:

$$\langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle = \langle jk; mq | jk; j'm' \rangle \frac{\langle \alpha' j' || T^{(k)} || \alpha j \rangle}{\sqrt{2j+1}} \quad (\text{B.25})$$

em que α e α' são outros números quânticos do problema e $|j - k| \leq j' \leq j + k$. O termo $\langle \alpha' j' || T_q^{(k)} || \alpha j \rangle$ é conhecido como elemento de matriz reduzido e não depende de m , m' e de q . O termo $\langle jk; mq | jk; j'm' \rangle$ consiste no coeficiente de Clebsch-Gordon para a adição de j e k , resultando em j' . Ele depende apenas da geometria, isto é, da maneira como o sistema está orientado com relação ao eixo z . O elemento de matriz reduzido depende da dinâmica, por exemplo, α pode representar o número quântico radial e seu cálculo pode envolver por exemplo, cálculo das integrais radiais. O termo $\sqrt{2j+1}$ é apenas uma constante de normalização.

Para demonstrar o Teorema de Wigner-Eckart, será usada a relação dada pela Eq. (B.23) que pode ser usada no elemento de matriz $\langle \alpha', j'm' | [J_{\pm}, T_q^{(k)}] | \alpha, jm \rangle$ para fornecer

$$\begin{aligned} \langle \alpha', j'm' | [J_{\pm}, T_q^{(k)}] | \alpha, jm \rangle &= \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle \alpha', j'm' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha, jm \rangle \\ &= \langle \alpha', j'm' | J_{\pm} T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle - \langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} J_{\pm} | \alpha, jm \rangle \\ &= \sqrt{(j \pm m)(j \mp m + 1)} \langle \alpha', j'm' \mp 1 | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle \\ &\quad - \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle \end{aligned}$$

foi usado o fato

$$\langle \alpha', j'm' | J_{\pm} \Leftrightarrow J_{\pm}^{\dagger} | \alpha', j'm' \rangle = J_{\mp} | \alpha', j'm' \rangle = \sqrt{(j \pm m)(j \mp m + 1)} | \alpha', j'm' \mp 1 \rangle$$

$$\begin{aligned} \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle \alpha', j'm' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha, jm \rangle &= \sqrt{(j \pm m)(j \mp m + 1)} \langle \alpha', j'm' \mp 1 | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle \\ &\quad - \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \pm 1 \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sqrt{(j' \pm m')(j' \mp m' + 1)} \langle \alpha', j'm' \mp 1 | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle = \\
 \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \pm 1 \rangle \\
 + \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle \alpha', j'm' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha, jm \rangle
 \end{aligned} \tag{B.26}$$

A Eq. (B.26) pode ser comparada com a relação de recorrência para os coeficientes de Clebsch-Gordon, dada por

$$\begin{aligned}
 \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \pm 1 \rangle = \\
 \sqrt{(j_1 \pm m_1)(j_1 \mp m_1 + 1)} \langle j_1 j_2; m_1 \mp 1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle \\
 + \sqrt{(j_2 \pm m_2)(j_2 \mp m_2 + 1)} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 \mp 1 | j_1 j_2; jm \rangle
 \end{aligned} \tag{B.27}$$

invertendo o sinal de cima com o de baixo e trocando

$$\begin{cases} j \rightarrow j' & j_1 \rightarrow j & j_2 \rightarrow k \\ m \rightarrow m' & m_1 \rightarrow m & m_2 \rightarrow q \end{cases}$$

obtem-se

$$\begin{aligned}
 \sqrt{(j' \pm m')(j' \mp m' + 1)} \langle jk, mq | jk, j'm \mp 1 \rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle jk, m \pm 1 q | jk, j'm' \rangle \\
 + \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle jk, mq \pm 1 | jk, j'm' \rangle
 \end{aligned} \tag{B.28}$$

As Eqs. (B.26) e (B.28) fornecem dois conjuntos de equações, tais que

$$\sum a_{ij} \langle T_q^{(k)} \rangle x_j = 0$$

e

$$\sum a_{ij} \langle C.C.G \rangle y_j = 0$$

uma em termos dos elementos de matriz do operador tensorial irredutível e outra em termos dos coeficientes de Clebsch-Gordon, ambas as equações dependem dos mesmos coeficientes a_{ij} . Portanto, pode-se escrever $x_j = cy_j$ para todo j . x_j e y_j dependem de m , m' e q , mas c não

pode depender deles. Pegando o terceiro termo de (B.26) de (B.28)

$$x_j = \langle \alpha', j'm' | T_{q\pm 1}^{(k)} | \alpha, jm \rangle$$

e

$$y_j = \langle jk, mq \pm 1 | jk, j'm' \rangle$$

fazendo $x_j = cy_j$ obtém-se

$$\langle \alpha', j'm' | T_{q\pm 1}^{(k)} | \alpha, jm \rangle = c \langle jk, mq \pm 1 | jk, j'm' \rangle$$

a troca de $q \pm 1 \rightarrow q$ fornece

$$\langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle = c \langle jk, mq | jk, j'm' \rangle$$

a demonstração termina escrevendo

$$\langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle = \frac{\langle \alpha' j' || T^{(k)} || \alpha j \rangle}{\sqrt{2j+1}} \langle jk, mq | jk, j'm' \rangle$$

em que a barra dupla significa que este termo não depende de m, m' e q .

Referências

- [1] SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J., Modern Quantum Mechanics, Addison-Wesley, 2011, ISBN: 9780805382914.
- [2] JUDD, B. R., Operator techniques in atomic spectroscopy, 242 p. New York: McGraw-Hill, 1963, 242 p.

C

Teoria de Judd-Ofelt Padrão

Na aproximação do íon livre os estados da configuração $4f^N$ são tomados como combinações lineares dos estados acoplados LS (Russell-Saunders), $|f^N \alpha SLJ\rangle$:

$$|f^N \alpha [SL] J\rangle = \sum_{S,L} A(S, L) |f^N \alpha SLJ\rangle \quad (\text{C.1})$$

nestes estados do acoplamento intermediário ($H = H_C + H_{SO}$), os números quânticos S e L , embora convenientes para rotular os estados, não são mais bons números quânticos e daí serem apresentados entre colchetes [1]. Ao invés de $|f^N \alpha [SL] J\rangle$ será usada a notação mais compacta, $|f^N \alpha \psi J\rangle$.

O campo cristalino, V_{CF} , é considerado como uma perturbação de primeira ordem [2], sendo responsável pela mistura das configurações com aquelas de paridade oposta de energia mais alta:

$$\langle \psi_a | = \langle \phi_a | + \sum_{\beta} \frac{\langle \phi_a | V | \phi_{\beta} \rangle}{E_a - E_{\beta}} \langle \phi_{\beta} | \quad (\text{C.2})$$

$$| \psi_b \rangle = | \phi_b \rangle + \sum_{\beta} \frac{\langle \phi_{\beta} | V | \phi_b \rangle}{E_b - E_{\beta}} | \phi_{\beta} \rangle \quad (\text{C.3})$$

em que, $|\phi_a\rangle = |f^N\rangle$, $|\phi_b\rangle = |f^N \alpha' [S' L'] J' M'\rangle$, $|\phi_{\beta}\rangle = |f^N \alpha'' [S'' L''] J'' M''\rangle$ e $\sum_{\beta} \equiv \sum_{\alpha'' S'' L'' J'' M''}$.

Os estados $|\phi_a\rangle$ e $|\phi_b\rangle$ apresentam a mesma paridade (estados $4f^N$) enquanto que os estados $|\phi_{\beta}\rangle$ têm paridades opostas (estados $4f^{N-1}5d$).

O elemento de matriz associado ao operador de dipolo elétrico entre os estados $|\psi_a\rangle$ e

$|\psi_b\rangle$ é dado por

$$\begin{aligned}\langle\psi_a|\vec{P}|\psi_b\rangle &= \left\langle\phi_a + \sum_{\beta} \frac{\langle\phi_a|V|\phi_{\beta}\rangle}{E_a - E_{\beta}}\phi_{\beta} \middle| \vec{P} \middle| \phi_b + \sum_{\beta} \frac{\langle\phi_{\beta}|V|\phi_b\rangle}{E_b - E_{\beta}}\phi_{\beta}\right\rangle \\ &= \langle\phi_a|\vec{P}|\phi_b\rangle + \sum_{\beta} \frac{\langle\phi_{\beta}|V|\phi_b\rangle}{E_b - E_{\beta}} \langle\phi_a|\vec{P}|\phi_{\beta}\rangle + \sum_{\beta} \frac{\langle\phi_a|V|\phi_{\beta}\rangle}{E_a - E_{\beta}} \langle\phi_{\beta}|\vec{P}|\phi_b\rangle \\ &\quad + \sum_{\beta} \frac{\langle\phi_a|V|\phi_{\beta}\rangle}{E_a - E_{\beta}} \frac{\langle\phi_{\beta}|V|\phi_b\rangle}{E_b - E_{\beta}} \langle\phi_{\beta}|\vec{P}|\phi_{\beta}\rangle\end{aligned}$$

desde que as transições via dipolo elétrico são proibidas entre estados de mesma paridade (regra de Laporte), temos $\langle\phi_a|\vec{P}|\phi_b\rangle = 0$ e $\langle\phi_{\beta}|\vec{P}|\phi_{\beta}\rangle = 0$, assim

$$\langle\psi_a|\vec{P}|\psi_b\rangle = \sum_{\beta} \left\{ \frac{\langle\phi_a|V|\phi_{\beta}\rangle \langle\phi_{\beta}|\vec{P}|\phi_b\rangle}{E_a - E_{\beta}} + \frac{\langle\phi_a|\vec{P}|\phi_{\beta}\rangle \langle\phi_{\beta}|V|\phi_b\rangle}{E_b - E_{\beta}} \right\} \quad (\text{C.4})$$

Basicamente, a teoria de Judd-Ofelt assume duas premissas [3]:

1. Os estados de $|\phi_{\beta}\rangle$ são completamente degenerados em J. Uma energia média é assumida para a configuração excitada $4f^{N-1}5d$.
2. Os denominadores de energia são iguais, $E_a - E_{\beta} = E_b - E_{\beta}$. Assume-se que a diferença das energias médias, $\Delta E (4f - 5d)$, é a mesma para a diferença entre a energia média da configuração $4f^{N-1}5d$ e a energia dos estados final e inicial da configuração $4f^N$.

Considerando essas duas premissas, pode-se escrever a Eq. (C.4) como:

$$\langle\psi_a|\vec{P}|\psi_b\rangle = \frac{1}{\Delta E (4f - 5d)} \sum_{\beta} \left\{ \langle\phi_a|V|\phi_{\beta}\rangle \langle\phi_{\beta}|\vec{P}|\phi_b\rangle + \langle\phi_a|\vec{P}|\phi_{\beta}\rangle \langle\phi_{\beta}|V|\phi_b\rangle \right\} \quad (\text{C.5})$$

Embora essas premissas sejam apenas moderadamente satisfeitas, elas oferecem uma grande simplificação [3]. Caso contrário, as múltiplas somas que aparecem nas expansões da perturbação tornam-se não adequadas para aplicações numéricas. Essas premissas permitem que os denominadores de energia sejam removidos das somas e que a resolução da identidade, $\sum_{\beta} |\phi_{\beta}\rangle \langle\phi_{\beta}| = 1$, possa ser usada. Da mecânica quântica básica, qualquer função de onda pode ser expandida em um conjunto adequado de funções de base, isto é, $|\psi\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle$ de tal modo que $\langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{mn}$.

Consequentemente,

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle \Rightarrow \langle\phi_m|\psi\rangle = \sum_n a_n \langle\phi_m|\phi_n\rangle = a_m$$

daí, segue que,

$$|\psi\rangle = \sum_n |\phi_n\rangle a_n = \sum_n |\phi_n\rangle \langle\phi_n|\psi\rangle \sum_n |\phi_n\rangle \langle\phi_n| = 1$$

Esta relação pode ser usada sempre que a configuração excitada forma um conjunto ortogonal completo de funções de base. Fazendo uso da resolução da identidade, podemos escrever a Eq. (C.5). Fazendo uso da resolução da identidade obtem-se da Eq. (C.5)

$$\begin{aligned} \langle\psi_a|\vec{P}|\psi_b\rangle &= \frac{1}{\Delta E (4f - 5d)} \left\{ \langle\phi_a|V \left(\sum_{\beta} |\phi_{\beta}\rangle \langle\phi_{\beta}| \right) \vec{P} |\phi_b\rangle + \langle\phi_a|\vec{P} \left(\sum_{\beta} |\phi_{\beta}\rangle \langle\phi_{\beta}| \right) V |\phi_b\rangle \right\} \\ &= \frac{1}{\Delta E (4f - 5d)} \left(\langle\phi_a|V \vec{P} |\phi_b\rangle + \langle\phi_a|\vec{P} V |\phi_b\rangle \right) \end{aligned} \quad (C.6)$$

Para viabilizar o cálculo dos elementos de matriz, é útil introduzir formas tensoriais para o operador do campo cristalino e do dipolo elétrico (ed). Formas tensoriais são úteis porque eles podem ser facilmente combinados em um operador tensorial efetivo simples. Os operadores de campo ligante e ed são dados por

$$V_{CF} = \sum_{kq} A_{kq} \sum_i r_i^k Y_{kq}(\theta_i, \varphi_i) \quad (C.7)$$

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i \quad (C.8)$$

em que a soma é em torno dos i -ésimos elétrons do íon de interesse. A_{kq} é um parâmetro estrutural na expansão do campo cristalino estático e depende somente do ambiente químico em torno do íon e podem ser calculados em uma soma de rede de cargas pontuais usando dados cristalográficos e cargas da rede hospedeira.

O vetor posição $\vec{r}$ é um tensor de “rank” igual a 1, definido como $\vec{r} = r\mathbf{C}^{(1)}$.

Os termos $\mathbf{C}_q^{(k)}$ são operadores tensoriais que se transformam como harmônicos esféricos da seguinte forma:

$$\mathbf{C}_q^{(k)} = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq} \quad (C.9)$$

por exemplo, o vetor posição em sua forma tensorial tem as componentes dadas por

$$\begin{aligned} r_{+1} &= r \mathbf{C}_1^{(1)} = r \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} Y_{11} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (x + iy) \\ r_0 &= r \mathbf{C}_0^{(1)} = r \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} Y_{10} = z \\ r_{-1} &= r \mathbf{C}_{-1}^{(1)} = r \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} Y_{1-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x - iy) \end{aligned}$$

As formas tensoriais dos operadores de campo cristalino e ED são, respectivamente, dadas por

$$V_{CF} = \sum_{tp} A_{tp} \sum_i r_i^t (\mathbf{C}_p^{(t)})_i = \sum_{tp} A_{tp} \mathbf{D}_p^{(t)} \quad (\text{C.10})$$

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i = -e \sum_i r_i (\mathbf{C}_q^{(1)})_i = -e \sum_i r_i \mathbf{D}_q^{(1)} \quad (\text{C.11})$$

em que definiu-se o operador $\mathbf{D}_p^{(t)} = \sum_i r_i^t (\mathbf{C}_p^{(t)})_i$. O posto t é ímpar, pois somente termos de ordem ímpar contribuem para misturar estados com paridade diferentes [2]. Os termos de ordem par são responsáveis pelo desdobramento dos níveis de energia.

A introdução das Eqs. (C.10) e (C.11) em (C.6) fornece

$$\begin{aligned} \langle \psi_a | \vec{P} | \psi_b \rangle &= \frac{1}{\Delta E (4f - 5d)} \left(\langle \phi_a | \mathbf{D}_q^{(1)} \sum_{tp} A_{tp} \mathbf{D}_p^{(t)} | \phi_b \rangle + \langle \phi_a | \sum_{tp} A_{tp} \mathbf{D}_p^{(t)} \mathbf{D}_q^{(1)} | \phi_b \rangle \right) \\ &= \frac{1}{\Delta E (4f - 5d)} \sum_{tp} A_{tp} (\langle \phi_a | \mathbf{D}_q^{(1)} \mathbf{D}_p^{(t)} | \phi_b \rangle + \langle \phi_a | \mathbf{D}_p^{(t)} \mathbf{D}_q^{(1)} | \phi_b \rangle) \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Racah [3] introduziu os operadores tensoriais unitários que são definidos da seguinte forma: $\mathbf{u}_q^{(k)}$ é um operador tensorial de um elétron se ele é um operador tensorial irreduzível de posto k e como um operador atua sobre as funções de onda de um elétron definida por $|nlm_l\rangle$. O elemento de matriz reduzido de $\mathbf{u}_q^{(k)}$ é diagonal e normalizado com relação aos números quânticos n e l , isto é, $\langle nl || \mathbf{u}_q^{(k)} || nl' \rangle = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'}$. A aplicação do teorema de Wigner-Eckart a $\langle nlm_l | \mathbf{u}_q^{(k)} | nl'm_l' \rangle$ fornece

$$\langle nlm_l | \mathbf{u}_q^{(k)} | nl'm_l' \rangle = (-1)^{l-m_l} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle nl || \mathbf{u}_q^{(k)} || nl' \rangle = (-1)^{l-m_l} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \delta_{n,n'} \delta_{l,l'}$$

O operador tensorial unitário atuando sobre estados de N-elétrons é definido como

$$\mathbf{U}_q^{(k)} = \sum_i \mathbf{u}_q^{(k)}(i)$$

Um operador arbitrário pode ser relacionado com U^k por

$$\langle nl^N \gamma SL \| \mathbf{T}^k \| nl^N \gamma' S' L' \rangle = \langle nl \| \mathbf{t}^k \| nl \rangle \langle nl^N \gamma SL \| \mathbf{U}^k \| nl^N \gamma' S' L' \rangle \quad (\text{C.13})$$

em que $\mathbf{T}^k = \sum_i \mathbf{t}^k(i)$ [4]. Usando a Eq. (C.13) pode-se escrever $\mathbf{C}_p^{(t)} = \langle l \| C^{(t)} \| l' \rangle \mathbf{U}_p^{(t)}$, em que o operador $\mathbf{U}_p^{(t)}$ depende apenas dos componentes angulares da função de onda. Analogamente, $\mathbf{C}_q^{(1)} = \langle l \| C^{(1)} \| l' \rangle \mathbf{U}_q^{(1)}$.

$$\begin{aligned} \langle \phi_a | \mathbf{D}_q^{(1)} \mathbf{D}_p^{(t)} | \phi_b \rangle &= \langle f^N \psi J M | \mathbf{D}_q^{(1)} \mathbf{D}_p^{(t)} | f^N \psi' J' M' \rangle \\ &= \langle f^N \psi J M | \sum_i r_i (\mathbf{C}_q^{(1)})_i \sum_j r_j^t (\mathbf{C}_p^{(t)})_j | f^N \psi' J' M' \rangle \\ &= \langle f^N | r | nl \rangle \langle nl | r^t | f^N \rangle \langle l \| C^{(1)} \| l' \rangle \langle l' \| C^{(t)} \| l \rangle \langle f^N \psi J M | \mathbf{U}_q^{(1)} \mathbf{U}_p^{(t)} | f^N \psi' J' M' \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

As partes angulares do operador do campo cristalino, $\mathbf{C}_p^{(t)} = \langle l \| C^{(t)} \| l' \rangle \mathbf{U}_p^{(t)}$, e do operador do dipolo elétrico, $\mathbf{C}_q^{(1)} = \langle l \| C^{(1)} \| l' \rangle \mathbf{U}_q^{(1)}$, podem ser combinados em um operador tensorial efetivo [3], por meio da Eq. (C.15).

$$\mathbf{U}_q^{(1)} \mathbf{U}_p^{(t)} = \sum_{\lambda Q} (-1)^{1+t+\lambda+Q} (2\lambda + 1) \begin{Bmatrix} t & 1 & \lambda \\ l & l & l' \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & q & Q \end{pmatrix} \mathbf{U}_Q^{(\lambda)} \quad (\text{C.15})$$

analogamente,

$$\mathbf{U}_p^{(t)} \mathbf{U}_q^{(1)} = \sum_{\lambda Q} (-1)^{t+1+\lambda+Q} (2\lambda + 1) \begin{Bmatrix} 1 & t & \lambda \\ l & l & l' \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} 1 & t & \lambda \\ q & p & Q \end{pmatrix} \mathbf{U}_Q^{(\lambda)} \quad (\text{C.16})$$

Os símbolos $6j$ são invariantes a qualquer permutação das colunas assim $\begin{Bmatrix} t & 1 & \lambda \\ l & l & l' \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 1 & t & \lambda \\ l & l & l' \end{Bmatrix}$.

Por outro lado, nota-se, que os símbolos $3j$ que aparecem nas Eqs. (C.15) e (C.16) diferem entre si por uma permutação ímpar, neste caso, os símbolos $3j$ são relacionados por

$$\begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & q & Q \end{pmatrix} = (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} 1 & t & \lambda \\ q & p & Q \end{pmatrix}$$

. Dessa forma, pode-se escrever a Eq. (C.16) como

$$\mathbf{U}_p^{(t)} \mathbf{U}_q^{(1)} = \sum_{\lambda Q} (-1)^{-1-t-\lambda} (-1)^{t+1+\lambda+Q} (2\lambda+1) \begin{Bmatrix} t & 1 & \lambda \\ l & l & l' \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & q & Q \end{pmatrix} \mathbf{U}_Q^{(\lambda)} \quad (\text{C.17})$$

A partir da Eq. (C.15) pode-se escrever

$$\begin{aligned} \langle f^N \psi J M | \mathbf{U}_q^{(1)} \mathbf{U}_p^{(t)} | f^N \psi' J' M' \rangle = \\ \sum_{\lambda Q} (-1)^{1+t+\lambda+Q} (2\lambda+1) \begin{Bmatrix} t & 1 & \lambda \\ l & l & l' \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & q & Q \end{pmatrix} \langle f^N \psi J M | \mathbf{U}_Q^{(\lambda)} | f^N \psi' J' M' \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

sendo que as regras de seleção para os símbolos $3j$ impõe $Q = -(q+p)$ e $|1-t| \leq \lambda \leq 1+t$.

A substituição da Eq. (C.18) em (C.14) fornece

$$\begin{aligned} \langle \phi_a | \mathbf{D}_q^{(1)} \mathbf{D}_p^{(t)} | \phi_b \rangle = \langle f^N | r | n l \rangle \langle n l | r^t | f^N \rangle \langle l || C^{(1)} || l' \rangle \langle l' || C^{(t)} || l \rangle \\ \times \sum_{\lambda Q} (-1)^{1+t+\lambda+Q} (2\lambda+1) \begin{Bmatrix} t & 1 & \lambda \\ l & l & l' \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & q & Q \end{pmatrix} \langle f^N \psi J M | \mathbf{U}_Q^{(\lambda)} | f^N \psi' J' M' \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

de maneira análoga, a partir de (C.17) obtém-se

$$\begin{aligned} \langle \phi_a | \mathbf{D}_p^{(t)} \mathbf{D}_q^{(1)} | \phi_b \rangle = \langle f^N | r | n l \rangle \langle n l | r^t | f^N \rangle \langle l || C^{(1)} || l' \rangle \langle l' || C^{(t)} || l \rangle \\ \times \sum_{\lambda Q} (-1)^{-1-t-\lambda} (-1)^{t+1+\lambda+Q} (2\lambda+1) \begin{Bmatrix} t & 1 & \lambda \\ l & l & l' \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & q & Q \end{pmatrix} \langle f^N \psi J M | \mathbf{U}_Q^{(\lambda)} | f^N \psi' J' M' \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

Assim, pode-se escrever a Eq. (C.12) como

$$\begin{aligned} \langle \psi_a | \vec{P} | \psi_b \rangle = \frac{1}{\Delta E (4f - 5d)} \sum_{tp} A_{tp} (\langle \phi_a | \mathbf{D}_q^{(1)} \mathbf{D}_p^{(t)} | \phi_b \rangle + \langle \phi_a | \mathbf{D}_p^{(t)} \mathbf{D}_q^{(1)} | \phi_b \rangle) \\ = \frac{1}{\Delta E (4f - 5d)} \sum_{tp} A_{tp} \left\{ \langle f^N | r | n l \rangle \langle n l | r^t | f^N \rangle \langle l || C^{(1)} || l' \rangle \langle l' || C^{(t)} || l \rangle \right. \\ \left. \times \sum_{\lambda Q} \left[\left(1 + (-1)^{-1-t-\lambda} \right) (-1)^{t+1+\lambda+Q} (2\lambda+1) \begin{Bmatrix} t & 1 & \lambda \\ l & l & l' \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & q & Q \end{pmatrix} \langle f^N \psi J M | \mathbf{U}_Q^{(\lambda)} | f^N \psi' J' M' \rangle \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

É importante frisar que apenas os termos ímpares na expansão do potencial do campo cristalino são responsáveis pela mistura das configurações $4f^N$, as quais induzem intensidades de dipolo elétrico. Isto impõe que o posto t seja ímpar e os p componentes variam de $-t, -t+1, \dots, t-1, t$. Desde que t é necessariamente ímpar, $\left(1 + (-1)^{-1-t-\lambda} \right)$ será nulo se λ for ímpar e igual a 2 se λ for par. Além do mais, como l é igual a 3 para as configurações $4f^N$, os

símbolos $6j$ restringem λ a valores menores ou iguais a 6 (como λ é par, $\lambda = 2, 4, 6$). Dado que $\lambda \leq 6$, o símbolo $3j$ da Eq. (C.21) impõe que $t \leq 7$ (como t é ímpar, $t = 1, 3, 5, 7$). Além do mais, ainda a partir do símbolo $3j$ pode-se obter as seguintes regras de seleção para t com relação a λ : $\lambda = 2, t = 1, 3$; $\lambda = 4, t = 3, 5$; $\lambda = 6, t = 5, 7$. Consequentemente,

$$\begin{aligned} \langle \psi_a | \vec{P} | \psi_b \rangle &= \frac{2}{\Delta E (4f - 5d)} \sum_t^{1,3,5,7} \sum_{p=-t}^t A_{tp} \left\{ \langle f^N | r | nl \rangle \langle nl | r^t | f^N \rangle \langle l || C^{(1)} || l' \rangle \langle l' || C^{(t)} || l \rangle \right. \\ &\quad \times \sum_{\lambda}^{2,4,6} \sum_Q \left[(-1)^Q (2\lambda + 1) \begin{Bmatrix} t & 1 & \lambda \\ l & l & l' \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & q & Q \end{pmatrix} \langle f^N \psi_{JM} | U_Q^{(\lambda)} | f^N \psi'_{J'M'} \rangle \right] \Big\} \end{aligned} \quad (C.22)$$

foi usado o fato que desde que t seja ímpar e λ par, $(-1)^{t+1+\lambda+Q} = (-1)^Q$.

A combinação dos tensores para os termos de dipolo elétrico e de campo cristalino em um operador tensorial $U_Q^{(\lambda)}$ pode ser simplificado ainda mais pelo teorema de Wigner-Eckart:

$$\langle f^N \psi_{JM} | U_Q^{(\lambda)} | f^N \psi'_{J'M'} \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & Q & M' \end{pmatrix} \langle f^N \psi_J || U^{(\lambda)} || f^N \psi'_{J'} \rangle \quad (C.23)$$

O teorema de Wigner-Eckart possibilita a separação da parte geométrica, $\begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & Q & M' \end{pmatrix}$, da parte física, $\langle f^N \psi_J || U^{(\lambda)} || f^N \psi'_{J'} \rangle$. A substituição da Eq. (C.23) em (C.21) fornece

$$\begin{aligned} \langle \psi_a | \vec{P} | \psi_b \rangle &= \frac{2}{\Delta E (4f - 5d)} \sum_t^{1,3,5,7} \sum_{p=-t}^t A_{tp} \left\{ \langle f^N | r | nl \rangle \langle nl | r^t | f^N \rangle \langle l || C^{(1)} || l' \rangle \langle l' || C^{(t)} || l \rangle \right. \\ &\quad \times \sum_{\lambda}^{2,4,6} \sum_Q \left[(-1)^Q (-1)^{J-M} (2\lambda + 1) \begin{Bmatrix} t & 1 & \lambda \\ l & l & l' \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & q & Q \end{pmatrix} \right. \\ &\quad \times \left. \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & Q & M' \end{pmatrix} \langle f^N \psi_J || U^{(\lambda)} || f^N \psi'_{J'} \rangle \right] \Big\} \end{aligned} \quad (C.24)$$

A solução completa para o elemento de matriz do operador momento de dipolo é então

dada por

$$\langle \psi_a | \vec{P} | \psi_b \rangle = \sum_t^{\text{ímpar}} \sum_{p=-t}^t \sum_{\lambda}^{2,4,6} \sum_Q \left[A_{tp} (-1)^{J-M+Q} (2\lambda+1) \Xi(t, \lambda) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & Q & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & Q & M' \end{pmatrix} \langle f^N \psi_J \| \mathbf{U}^{(\lambda)} \| f^N \psi'_{J'} \rangle \right] \quad (\text{C.25})$$

em que

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{nl} \frac{\langle 4f | r | n'l' \rangle \langle n'l' | r | 4f \rangle}{E_a - E_\beta} \langle l \| C^{(1)} \| l' \rangle \langle l \| C^{(t)} \| l' \rangle \begin{Bmatrix} 1 & t & \lambda \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \quad (\text{C.26})$$

Esta forma pode ser usada para encontrar os elementos de matriz entre estados de paridade misturadas para transições de níveis Stark.

A força do oscilador para uma transição de dipolo elétrico induzida entre dois níveis de energia rotulados pelos multipletos J e J' é dada por

$$S_{J \rightarrow J'} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\nu_{J \rightarrow J'}^3} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \frac{|\langle f^N \psi_J \| \mathbf{U}^{(\lambda)} \| f^N \psi'_{J'} \rangle|^2}{2J+1} \quad (\text{C.27})$$

com

$$\Omega_\lambda = (2\lambda+1) \sum_{t=1,3,5} \sum_{p=-t}^t \frac{|A_{tp}|^2}{2t+1} \Xi^2(t, \lambda) \quad (\text{C.28})$$

em que $\nu_{J \rightarrow J'}$ é a frequência associada à transição entre os estados rotulados por J e J' , h a constante de Planck, e a carga elementar e n o índice de refração do meio.

As aproximações feitas para a derivação da teoria de Judd-Ofelt padrão merecem atenção. Embora as configurações excitadas ($4f^{N-1}5d$ e $4f^{N-1}ng$) que se misturam com a configuração $4f^N$ são assumidas serem degeneradas, na realidade, por exemplo, as transições para a configuração $4f^{N-1}5d$ inicia em torno de 60.000 cm^{-1} para a maioria dos Ln^{3+} e são observadas ainda em 100.000 cm^{-1} [1]. Isso significa que os estados da configuração $4f^{N-1}5d$ se estendem por 40.000 cm^{-1} , não sendo, portanto degeneradas.

Além do mais, ao considerar que os denominadores de energia são iguais, isto é, $E_a - E_\beta = E_b - E_\beta$, permite anular as partes da Eq. (C.12) para λ ímpar. Esta aproximação é mais ou menos válida para aqueles lantanídeos cujas configurações excitadas apresentam valores elevados de energia. Por exemplo, para o íon Pr^{3+} o baricentro das configurações $4f^2$ e $4f^15d^1$

são separados por uma diferença pequena de energia ($\approx 15000 \text{ cm}^{-1}$). Assim, a aproximação usada para os denominadores de energia é menos válida. Nessas situações, operadores efetivos de posto par e ímpar podem ser importantes para determinar as intensidades corretamente [5].

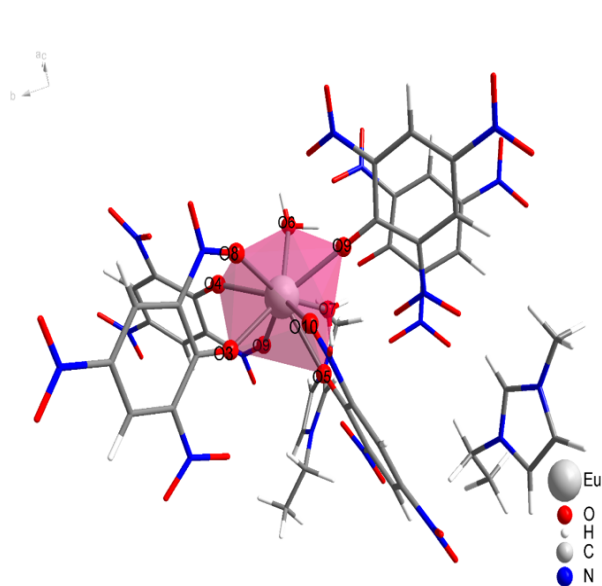
Na Eq. (C.27) é assumido que todos os níveis M_J do estado fundamental são igualmente populados. Entretanto, para alguns complexos de Ln^{3+} , o desdobramento do estado fundamental é maior que 600 cm^{-1} . Para separação de energia dessa magnitude, mesmo em temperatura ambiente haverá considerável diferença de população entre os estados. Como cada componente Stark é uma combinação de estados M_J , a aproximação pode funcionar bem até mesmo para desdobramentos grandes do estado fundamental tal como o mencionado. Contudo, a teoria de Judd-Ofelt, na forma da Eq. (C.27), não pode ser usada para a análise de espectros obtidos a baixas temperaturas, uma vez que nessas situações é observado apenas população dos estados M_J de menores energia.

Referências

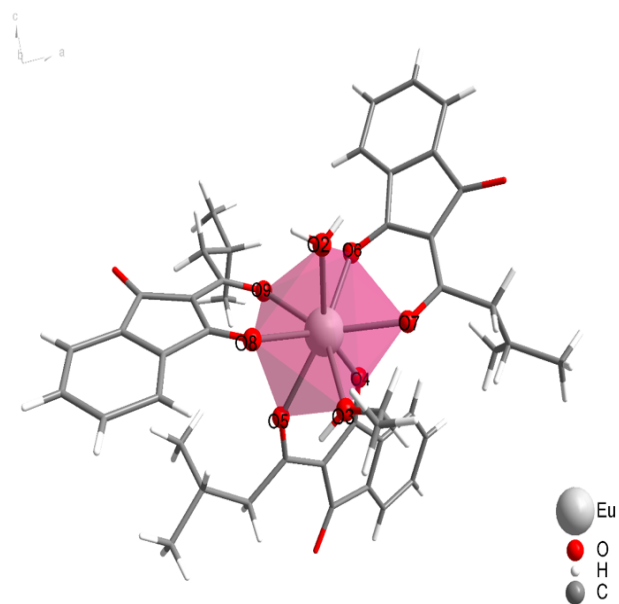
- [1] JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750–8, 1962.
- [2] WALSH, B. M., “Judd-Ofelt theory: principles and practices”, em: *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, ed. por B. BARTOLO; O. FORTE, Springer Netherlands, 2006, cap. 21, pp. 403–433, ISBN: 978-1-4020-4788-6.
- [3] RACAH, G. Theory of Complex Spectra. I, *Physical Review*, v. 61, n. 3-4, p. 186–197, 1942.
- [4] LINDGREN, I.; MORRISON, J., “Angular-Momentum and Spherical Tensor Operators”, English, em: *Atomic Many-Body Theory*, vol. 3, Springer Berlin Heidelberg, 1986, cap. 2, pp. 6–46, ISBN: 978-3-540-16649-8.
- [5] FLOREZ, A.; MALTA, O. L.; MESSADDEQ, Y.; AEGERTER, M. A. Judd-Ofelt analysis of Pr^{3+} ions in fluorindate glasses: Influence of odd third order intensity parameters, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 213, p. 315–320, 1997.

D

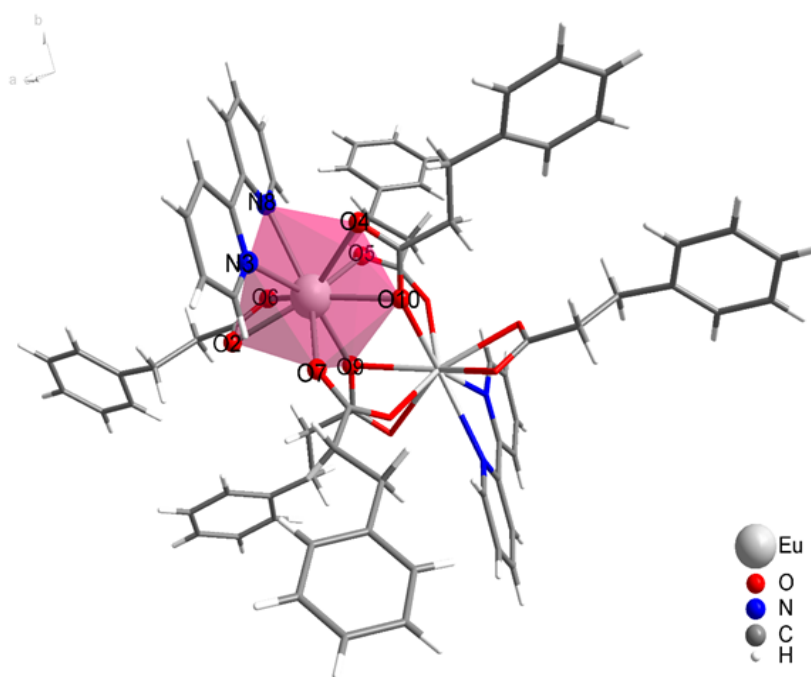
Tabelas e Figuras Adicionais do Capítulo 3



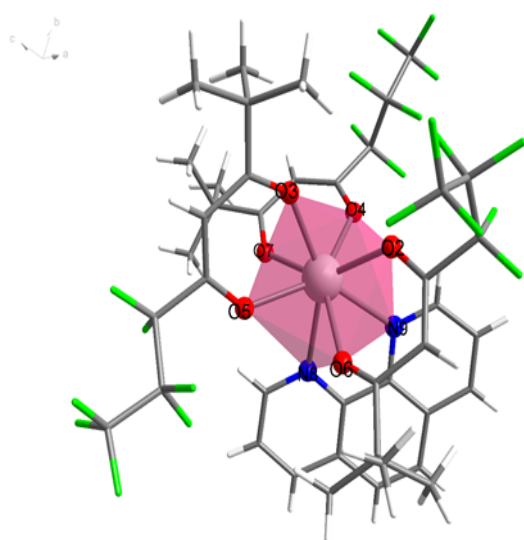
(EMIm)₂[Eu(PIC)₄(H₂O)₂]PIC, CURGIH



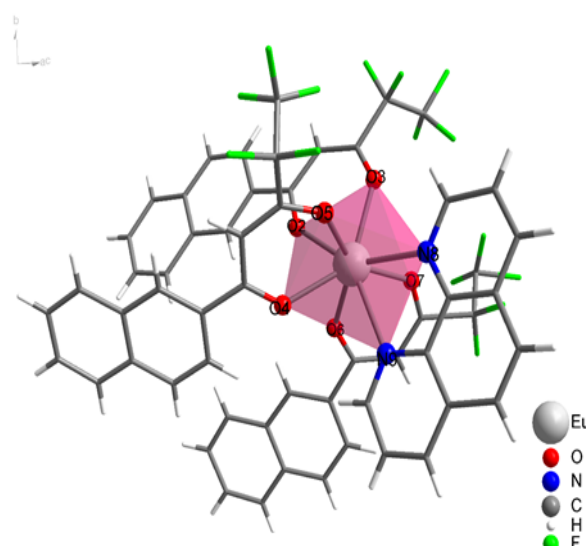
Eu(ISOVIND)₃(H₂O)(EtOH), DEVHOC



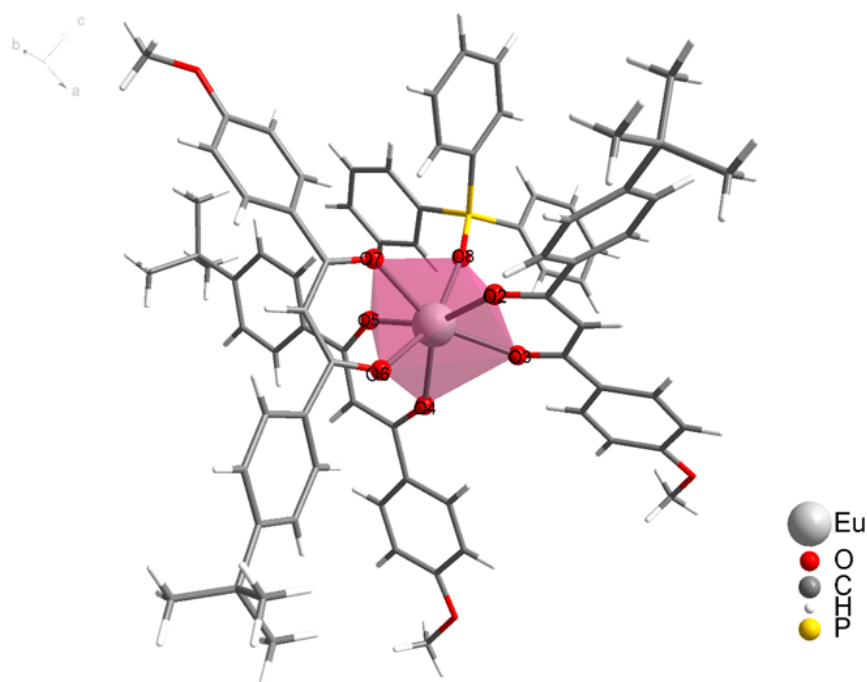
Eu₂(CYN)₆(BPY)₂, LOLXAN



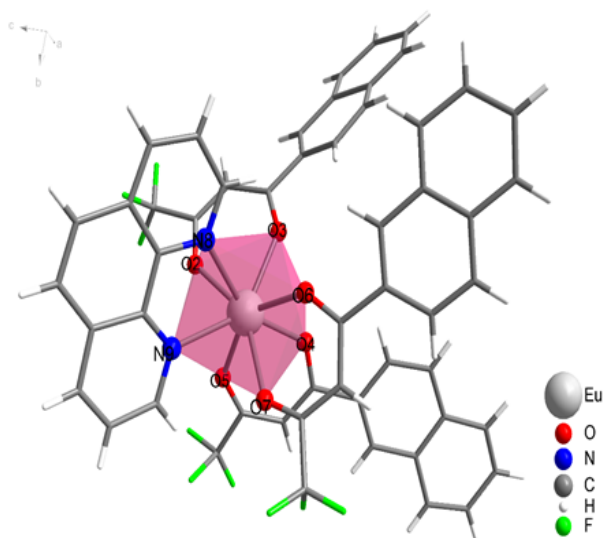
Eu(FOD)₃(PHEN), EWOCOJ



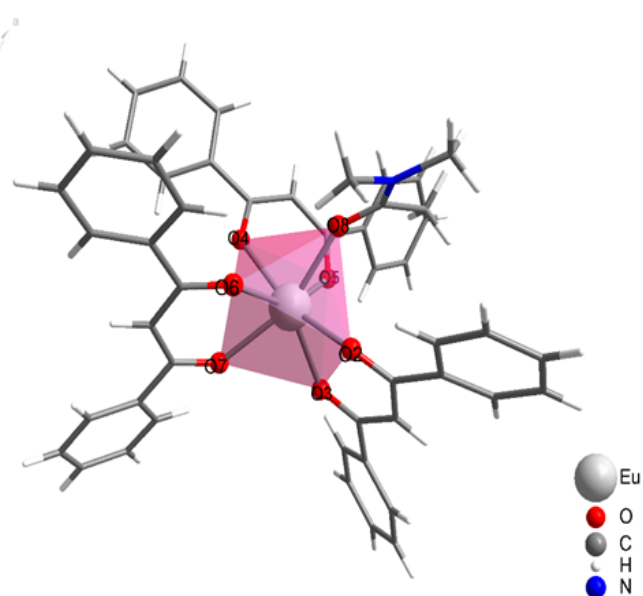
Eu(PFNP)₃(PHEN), QAMLEX



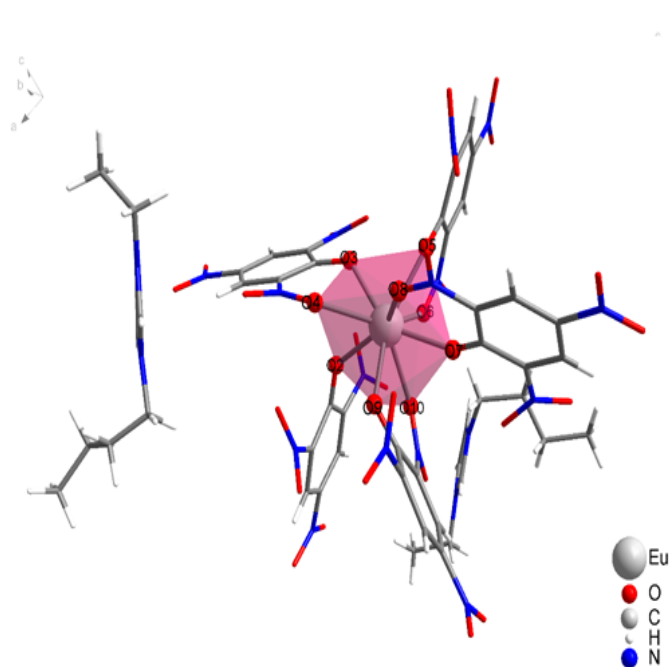
Eu(BMDM)₃(TPPO), OTOYEC



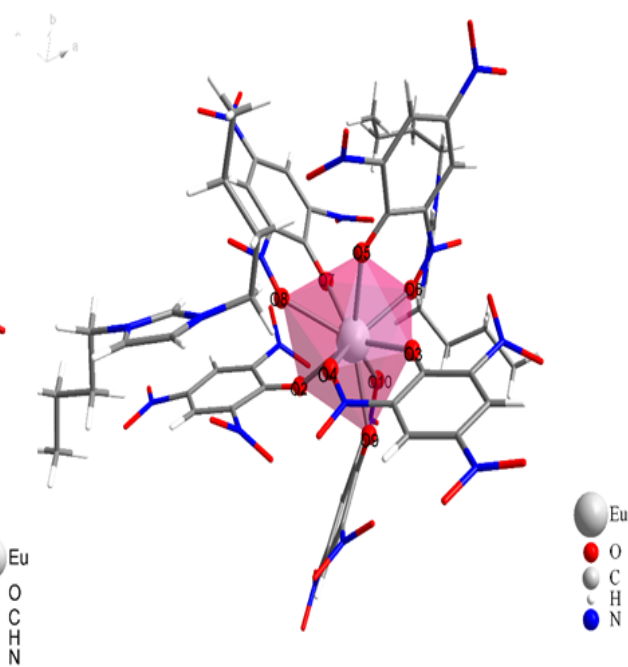
$\text{Eu}(\text{TFNB})_3(\text{PHEN})$, QAMLIB



$\text{Eu}(\text{DMB})_3(\text{DMA})$, RATKUU



$(\text{BEIm})_2[\text{Eu}(\text{PIC})_5]$, VENLEH



$(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{PIC})_5]$, VENLIL.

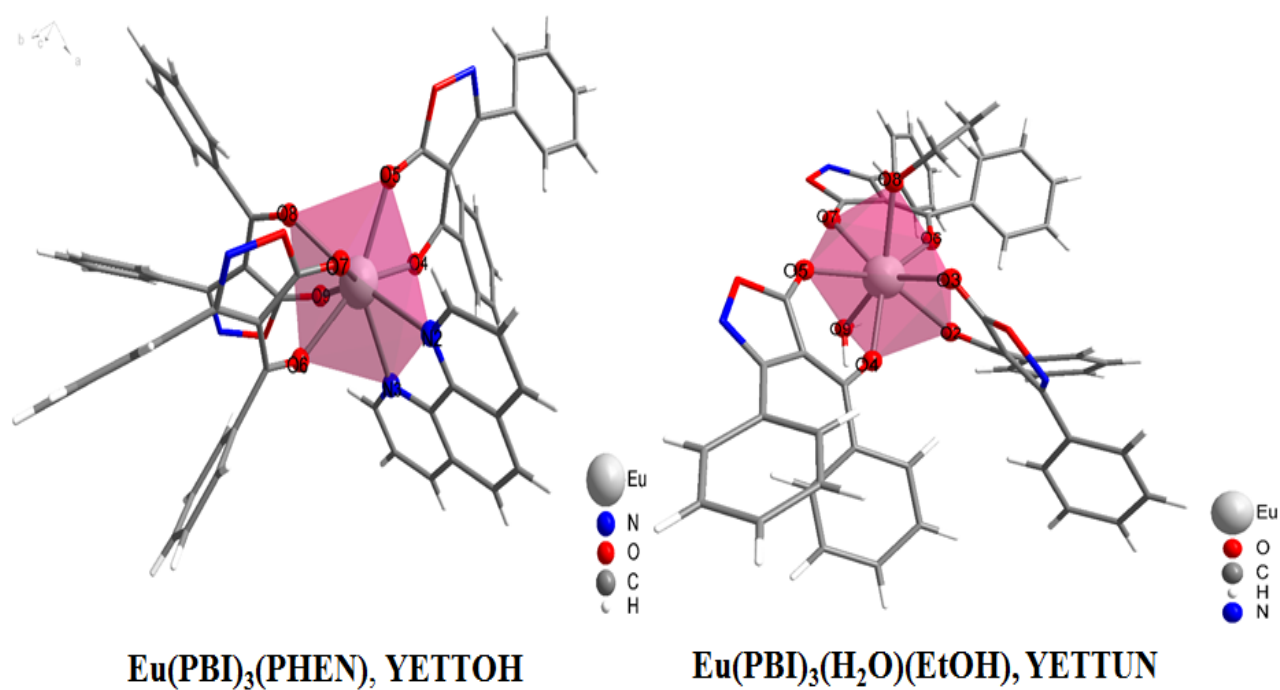


Figura D.1. Vista em perspectiva das estruturas cristalográficas dos complexos utilizados na aplicação do Modelo da Unicidade, com os respectivos átomos ligantes rotulados.

Tabela D.1. Densidades eletrônicas ZDO, q , e superdeslocalizabilidades eletrofílicas, SE , calculadas com os modelos *Sparkle*/RM1 e RM1 para Eu^{3+} para cada átomo diretamente coordenado ao íon Eu^{3+} , nos 12 complexos restantes utilizados para aplicação do Modelo da Unidade. Os valores dos fatores de carga, g , e polarizabilidades, α , obtidos através do procedimento de ajuste também são apresentados. As propriedades eletrônicas foram calculadas considerando a estrutura cristalográfica.

(EMIm)₂[Eu(PIC)₄(H₂O)₂]PIC, CURGIH								
Átomo ligante	Sparkle/RM1				Modelo RM1 para Eu(III)			
	$Q = 0,0454 \text{ au}^{-1}$ $D = 19,9 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 11,1 \text{ \AA}^3$ $D/C = 1,79 \text{ au}^{-1}$				$Q = 0,0442 \text{ au}^{-1}$ $D = 23,3 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 11,6 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,00 \text{ au}^{-1}$			
	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)
O2 (PIC1)	6,71	-0,491	0,305	1,35	6,39	-0,440	0,283	1,39
O3 (PIC2)	6,69	-0,368	0,304	3,78	6,36	-0,333	0,282	3,87
O4 (PIC3)	6,66	-0,439	0,302	2,39	6,34	-0,409	0,281	2,10
O5 (PIC4)	6,66	-0,382	0,302	3,51	6,36	-0,333	0,282	3,88
O6 (H2O)	6,58	-0,282	0,299	5,50	6,28	-0,266	0,278	5,42
O7 (H2O)	6,60	-0,425	0,300	2,66	6,32	-0,378	0,280	2,82
O8 (PIC2)	6,60	-0,331	0,300	4,54	6,30	-0,309	0,279	4,44
O9 (PIC3)	6,56	-0,419	0,298	2,77	6,30	-0,385	0,279	2,67
O10 (PIC4)	6,55	-0,384	0,297	3,47	6,29	-0,359	0,278	3,27
Eu(ISOVIND)₃(H₂O)(EtOH), DEVHOC								
Átomo ligante	Sparkle/RM1				Modelo RM1 para Eu(III)			
	$Q = 0,0338 \text{ au}^{-1}$ $D = 38,6 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 19,7 \text{ \AA}^3$ $D/C = 1,96 \text{ au}^{-1}$				$Q = 0,0292 \text{ au}^{-1}$ $D = 39,8 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 18,5 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,15 \text{ au}^{-1}$			
	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)
O2 (H2O)	6,53	-0,246	0,221	10,2	6,25	-0,237	0,182	9,08
O3 (EtOH)	6,58	-0,412	0,222	3,78	6,31	-0,368	0,184	3,85
O4 (ISOVIND1)	6,67	-0,475	0,225	1,35	6,31	-0,433	0,184	1,28
O5 (ISOVIND1)	6,74	-0,474	0,228	1,39	6,38	-0,389	0,186	3,04
O6 (ISOVIND2)	6,67	-0,316	0,225	7,47	6,33	-0,299	0,185	6,63
O7 (ISOVIND2)	6,77	-0,243	0,229	10,3	6,40	-0,222	0,187	9,68
O8 (ISOVIND3)	6,71	-0,474	0,227	1,36	6,37	-0,398	0,186	2,66
O9 (ISOVIND3)	6,73	-0,500	0,228	0,384	6,35	-0,449	0,185	0,629
Eu(FOD)₃(PHEN), EWOCJ								
Átomo ligante	Sparkle/RM1				Modelo RM1 para Eu(III)			
	$Q = 0,260 \text{ au}^{-1}$ $D = 33,3 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$				$Q = 0,314 \text{ au}^{-1}$ $D = 36,6 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$			

	$C = 16,7 \text{ \AA}^3$ $D/C = 1,99 \text{ au}^{-1}$				$C = 16,7 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,19 \text{ au}^{-1}$			
	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)
O2 (FOD1)	6,72	-0,502	1,74	0,0052	6,34	-0,456	2,00	0,0051
O3 (FOD2)	6,72	-0,439	1,74	2,10	6,33	-0,399	1,99	2,11
O4 (FOD3)	6,71	-0,437	1,74	2,15	6,32	-0,382	1,99	2,75
O5 (FOD2)	6,73	-0,348	1,75	5,11	6,35	-0,297	2,00	5,84
O6 (FOD1)	6,60	-0,385	1,71	3,90	6,27	-0,336	1,97	4,42
O7 (FOD3)	6,71	-0,384	1,74	3,94	6,35	-0,327	2,00	4,73
O8 (PHEN)	5,49	-0,466	1,42	1,18	5,21	-0,380	1,64	2,80
O9 (PHEN)	5,48	-0,314	1,42	6,26	5,20	-0,270	1,64	6,83

Eu₂(CYN)₆(BPY)₂, LOLXAN

Átomo ligante	Sparkle/RM1 $Q = 0,00416 \text{ au}^{-1}$ $D = 16,4 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 10,9 \text{ \AA}^3$ $D/C = 1,50 \text{ au}^{-1}$				Modelo RM1 para Eu(III) $Q = 0,0435 \text{ au}^{-1}$ $D = 25,2 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 13,0 \text{ \AA}^3$ $D/C = 1,93 \text{ au}^{-1}$			
	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)
O2 (CIN1)	6,70	-0,466	0,279	3,26	6,39	-0,410	0,278	2,70
N3 (BPY)	5,46	-0,269	0,227	6,51	5,20	-0,255	0,226	6,60
O4 (CIN)	6,62	-0,363	0,275	4,96	6,32	-0,311	0,275	5,19
O5 (CIN)	6,76	-0,444	0,281	3,64	6,40	-0,379	0,279	3,48
O6 (CIN1)	6,70	-0,436	0,279	3,76	6,39	-0,386	0,278	3,32
O7 (CIN)	6,79	-0,400	0,283	4,35	6,41	-0,340	0,279	4,46
N8 (BPY)	5,48	-0,269	0,228	6,50	5,20	-0,256	0,226	6,59
O9 (CIN)	6,93	-0,488	0,288	2,90	6,39	-0,394	0,278	3,12
O10 (CIN)	6,93	-0,443	0,288	3,64	6,39	-0,350	0,278	4,22

Eu(BMDM)₃(TPPO), OTOYEC

Átomo ligante	Sparkle/RM1 $Q = 0,271 \text{ au}^{-1}$ $D = 58,0 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 29,2 \text{ \AA}^3$ $D/C = 1,99 \text{ au}^{-1}$				Modelo RM1 para Eu(III) $Q = 0,292 \text{ au}^{-1}$ $D = 68,4 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 30,8 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,22 \text{ au}^{-1}$			
	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)
O2 (BMDM1)	6,73	-0,461	1,82	2,43	6,34	-0,387	1,85	4,31
O3 (BMDM1)	6,75	-0,503	1,83	0,0056	6,34	-0,450	1,85	0,0058
O4 (BMDM2)	6,75	-0,457	1,83	2,66	6,34	-0,393	1,85	3,94
O5 (BMDM2)	6,76	-0,468	1,83	2,05	6,36	-0,408	1,86	2,90
O6 (BMDM3)	6,77	-0,438	1,83	3,75	6,33	-0,361	1,85	6,08
O7 (BMDM3)	6,73	-0,432	1,82	4,12	6,35	-0,378	1,86	4,92
O8 (TPPO)	7,25	-0,352	1,96	8,75	6,84	-0,330	2,00	8,21

Eu(PFNP) ₃ (PHEN), QAMLEX								
Átomo ligante	<i>Sparkle/RM1</i> $Q = 0,297 \text{ au}^{-1}$ $D = 52,6 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 26,7 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,03 \text{ au}^{-1}$				Modelo RM1 para Eu(III) $Q = 0,315 \text{ au}^{-1}$ $D = 59,8 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 28,0 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,24 \text{ au}^{-1}$			
	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)
O2 (PFNP1)	6,72	-0,409	1,99	5,15	6,34	-0,350	1,99	7,02
O3 (PFNP1)	6,71	-0,473	1,99	1,77	6,34	-0,440	1,99	1,79
O4 (PFNP2)	6,69	-0,455	1,99	2,76	6,35	-0,380	2,00	5,39
O5 (PFNP2)	6,73	-0,436	2,00	3,76	6,36	-0,400	2,00	4,22
O6 (PFNP3)	6,71	-0,485	1,99	1,18	6,35	-0,410	2,00	3,48
O7 (PFNP3)	6,72	-0,507	1,99	0,0054	6,35	-0,470	2,00	0,0053
N8 (PHEN)	5,48	-0,222	1,63	15,0	5,20	-0,220	1,64	15,0
N9 (PHEN)	5,48	-0,279	1,63	12,0	5,20	-0,250	1,64	12,9
Eu(TFNB) ₃ (PHEN), QAMLIB								
Átomo ligante	<i>Sparkle/RM1</i> $Q = 0,296 \text{ au}^{-1}$ $D = 49,0 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 24,2 \text{ \AA}^3$ $D/C = 1,97 \text{ au}^{-1}$				Modelo RM1 para Eu(III) $Q = 0,315 \text{ au}^{-1}$ $D = 54,5 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 24,3 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,14 \text{ au}^{-1}$			
	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)
O2 (TFNP1)	6,71	-0,493	1,99	0,005	6,34	-0,446	2,00	0,0058
O3 (TFNP1)	6,72	-0,477	1,99	0,813	6,35	-0,398	2,00	2,64
O4 (TFNP2)	6,75	-0,324	2,00	8,28	6,36	-0,280	2,00	9,05
O5 (TFNP2)	6,69	-0,382	1,98	5,44	6,31	-0,357	1,98	4,88
O6 (TFNP3)	6,72	-0,479	1,99	0,695	6,35	-0,398	2,00	2,65
O7 (TFNP3)	6,68	-0,475	1,98	0,900	6,34	-0,432	1,99	0,790
N8 (PHEN)	5,50	-0,348	1,63	7,11	5,21	-0,301	1,64	7,94
N9 (PHEN)	5,47	-0,225	1,62	13,1	5,18	-0,216	1,63	12,5
Eu(DMB) ₃ (DMA), RATKU								
Átomo ligante	<i>Sparkle/RM1</i> $Q = 0,0546 \text{ au}^{-1}$ $D = 60,2 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 27,6 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,18 \text{ au}^{-1}$				Modelo RM1 para Eu(III) $Q = 0,0550 \text{ au}^{-1}$ $D = 46,7 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 20,0 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,34 \text{ au}^{-1}$			
	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)	q (au^{-1})	SE (au^{-1})	g	α ($\text{\AA}^3$)
O2 (DMB1)	6,77	-0,402	0,370	3,41	6,36	-0,350	0,350	3,63
O3 (DMB1)	6,72	-0,403	0,367	3,34	6,33	-0,335	0,348	4,36
O4 (DMB2)	6,74	-0,396	0,368	3,78	6,35	-0,362	0,349	3,08

O5 (DMB2)	6,75	-0,321	0,369	8,28	6,35	-0,279	0,349	6,97
O6 (DMB3)	6,77	-0,440	0,369	1,13	6,36	-0,390	0,349	1,76
O7 (DMB3)	6,76	-0,411	0,369	2,91	6,32	-0,341	0,348	4,04
O8 (DMA)	6,69	-0,431	0,365	1,71	6,36	-0,404	0,349	1,11

(BEIm) ₂ [Eu(PIC) ₅], VENLEH								
Átomo ligante	Sparkle/RM1				Modelo RM1 para Eu(III)			
	$Q = 0,0372 \text{ au}^{-1}$ $D = 17,6 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 10,3 \text{ \AA}^3$ $D/C = 1,71 \text{ au}^{-1}$				$Q = 0,402 \text{ au}^{-1}$ $D = 20,1 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 10,6 \text{ \AA}^3$ $D/C = 1,90 \text{ au}^{-1}$			
	q (au ⁻¹)	SE (au ⁻¹)	g	α (\AA ³)	q (au ⁻¹)	SE (au ⁻¹)	g	α (\AA ³)
O2 (PIC1)	6,72	-0,444	0,250	2,47	6,38	-0,419	0,257	2,17
O3 (PIC2)	6,65	-0,222	0,248	6,37	6,32	-0,213	0,254	6,30
O4 (PIC2)	6,47	-0,202	0,241	6,74	6,23	-0,202	0,251	6,52
O5 (PIC3)	6,67	-0,435	0,248	2,63	6,33	-0,387	0,255	2,80
O6 (PIC3)	6,56	-0,424	0,244	2,83	6,29	-0,380	0,253	2,95
O7 (PIC4)	6,72	-0,448	0,250	2,41	6,36	-0,379	0,256	2,96
O8 (PIC4)	6,54	-0,436	0,243	2,62	6,26	-0,408	0,252	2,38
O9 (PIC5)	6,69	-0,419	0,249	2,92	6,34	-0,392	0,255	2,71
O10 (PIC5)	6,50	-0,412	0,242	3,04	6,28	-0,378	0,253	2,99

(BBIm) ₂ [Eu(PIC) ₅], VENLIL								
Átomo ligante	Sparkle/RM1				Modelo RM1 para Eu(III)			
	$Q = 0,0117 \text{ au}^{-1}$ $D = 22,2 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 10,7 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,08 \text{ au}^{-1}$				$Q = 0,0239 \text{ au}^{-1}$ $D = 24,4 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 10,7 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,27 \text{ au}^{-1}$			
	q (au ⁻¹)	SE (au ⁻¹)	g	α (\AA ³)	q (au ⁻¹)	SE (au ⁻¹)	g	α (\AA ³)
O2 (PIC1)	6,74	-0,431	0,119	1,11	6,38	-0,374	0,153	1,62
O3 (PIC2)	6,68	-0,432	0,118	1,09	6,34	-0,400	0,152	0,982
O4 (PIC2)	6,59	-0,437	0,117	0,973	6,29	-0,404	0,151	0,891
O5 (PIC3)	6,69	-0,274	0,119	4,60	6,35	-0,265	0,152	4,29
O6 (PIC3)	6,51	-0,209	0,115	6,05	6,26	-0,197	0,150	5,95
O7 (PIC4)	6,70	-0,287	0,119	4,31	6,35	-0,267	0,152	4,24
O8 (PIC4)	6,48	-0,290	0,115	4,25	6,28	-0,276	0,150	4,03
O9 (PIC5)	6,68	-0,345	0,118	3,03	6,34	-0,300	0,152	3,44
O10 (PIC5)	6,55	-0,285	0,116	4,35	6,28	-0,261	0,150	4,37

Eu(PBI) ₃ (PHEN), YETTOH								
Átomo ligante	Sparkle/RM1				Modelo RM1 para Eu(III)			
	$Q = 0,297 \text{ au}^{-1}$ $D = 39,8 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 18,6 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,13 \text{ au}^{-1}$				$Q = 0,314 \text{ au}^{-1}$ $D = 39,1 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 17,0 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,30 \text{ au}^{-1}$			

	q (au ⁻¹)	SE (au ⁻¹)	g	α (Å ³)	q (au ⁻¹)	SE (au ⁻¹)	g	α (Å ³)
N2 (PHEN)	5,50	-0,265	1,53	8,12	5,20	-0,250	1,63	7,20
N3 (PHEN)	5,46	-0,254	1,51	8,53	5,19	-0,248	1,63	7,28
O4 (PBI1)	6,72	-0,402	1,86	2,66	6,37	-0,364	2,00	2,72
O5 (PBI1)	6,69	-0,421	1,85	1,90	6,31	-0,348	1,98	3,35
O6 (PBI2)	6,72	-0,469	1,86	0,0058	6,37	-0,434	2,00	0,0050
O7 (PBI2)	6,69	-0,406	1,85	2,51	6,33	-0,349	1,98	3,31
O8 (PBI3)	6,66	-0,422	1,84	1,85	6,34	-0,363	1,99	2,79
O9 (PBI3)	6,72	-0,426	1,86	1,69	6,34	-0,379	1,99	2,16

Eu(PBI)₃(H₂O)(EtOH), YETTUN

Átomo ligante	<i>Sparkle</i> /RM1				Modelo RM1 para Eu(III)			
	$Q = 0,0729 \text{ au}^{-1}$ $D = 29,0 \text{ au}^{-1} \cdot \text{Å}^3$ $C = 14,0 \text{ Å}^3$ $D/C = 2,06 \text{ au}^{-1}$				$Q = 0,0855 \text{ au}^{-1}$ $D = 32,6 \text{ au}^{-1} \cdot \text{Å}^3$ $C = 14,3 \text{ Å}^3$ $D/C = 2,28 \text{ au}^{-1}$			
	q (au ⁻¹)	SE (au ⁻¹)	g	α (Å ³)	q (au ⁻¹)	SE (au ⁻¹)	g	α (Å ³)
O2 (PBI1)	6,68	-0,405	0,487	2,31	6,37	-0,365	0,545	2,40
O3 (PBI1)	6,72	-0,379	0,489	3,07	6,33	-0,324	0,542	3,72
O4 (PBI2)	6,75	-0,433	0,492	1,49	6,40	-0,359	0,548	2,57
O5 (PBI2)	6,70	-0,424	0,488	1,76	6,31	-0,385	0,540	1,75
O6 (PBI3)	6,75	-0,205	0,492	8,11	6,38	-0,194	0,545	7,94
O7 (PBI3)	6,67	-0,262	0,486	6,45	6,34	-0,252	0,542	6,08
O8 (EtOH)	6,51	-0,211	0,474	7,93	6,25	-0,207	0,535	7,52
O9 (H ₂ O)	6,55	-0,307	0,477	5,15	6,27	-0,294	0,536	4,68

Tabela D.2. Valores de Q , D e C para todos os complexos usados para a aplicação do Modelo da Unicidade com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas calculadas com os modelos *Sparkle/AM1*, *Sparkle/PM3*, *Sparkle/PM6* e *Sparkle/PM7* na geometria otimizada correspondente a cada modelo, juntamente com os valores de Ω_λ calculados e experimentais. As células correspondentes a geometrias que levaram a parâmetros de intensidade aceitáveis estão destacados em cinza[†].

<i>Sparkle/AM1</i>									
Código CSD	Q	D	C	D/C	Ω_2^{calc}	Ω_2^{exp}	Ω_4^{calc}	Ω_4^{exp}	Ω_6^{calc}
CURGIH	0,0456	21,7	11,5	1,88	16,7	16,7	7,70	7,7	0,155
DEVHOC	0,156	10,2	10,7	0,947	40,9	40,9	17,5	17,5	0,374
EWOCOJ	0,144	61,1	28,4	2,15	19,0	19	2,87	2,6	0,438
GIPCAK	0,298	49,4	21,5	2,30	19,8	28,8	16,1	6,7	2,01
LOLXAN	0,0491	21,6	12,3	1,75	7,17	7,17	8,94	8,96	0,155
OTOYEC	0,269	0,128	4,59	0,0279	36,9	37,2	4,99	3,1	0,692
QAMLEX	0,298	46,0	22,9	2,01	45,4	46,3	11,4	7,8	2,08
QAMLIB	0,298	0,0002	7,17	0,000	42,4	49	20,3	8,2	1,20
RATKUU	0,0621	56,4	26,5	2,13	51,0	51	6,72	6,7	0,223
VENLEH	0,0760	21,5	12,6	1,71	12,0	12	10,3	10,3	0,226
VENLIL	0,0550	12,2	7,59	1,61	9,61	9,6	9,20	9,2	0,153
YETTOH	0,210	28,2	13,8	2,04	15,5	15,7	2,52	1,53	0,907
YETTUN	0,107	25,7	13,3	1,93	16,5	16,5	14,3	14,29	0,345
<i>Sparkle/PM3</i>									
Código CSD	Q	D	C	D/C	Ω_2^{calc}	Ω_2^{exp}	Ω_4^{calc}	Ω_4^{exp}	Ω_6^{calc}
CURGIH	0,289	0,0129	5,55	0,0023	16,2	16,7	8,57	7,7	0,840
DEVHOC	0,295	0,0003	8,14	0,000	38,2	40,9	21,9	17,5	0,794
EWOCOJ	0,276	60,8	30,0	2,02	18,8	19	3,41	2,6	0,990
GIPCAK	0,296	0,0017	6,63	0,0003	24,1	28,8	13,9	6,7	0,955
LOLXAN	0,0694	26,2	15,3	1,71	7,15	7,17	8,96	8,96	0,164
OTOYEC	0,209	52,0	26,6	1,95	37,2	37,2	3,55	3,1	0,411
QAMLEX	0,295	50,8	25,9	1,96	44,6	46,3	10,1	7,8	1,42
QAMLIB	0,296	0,0054	8,80	0,0006	37,4	49	24,4	8,2	0,938
RATKUU	0,294	9,02	9,77	0,923	50,9	51	7,69	6,7	0,638
VENLEH	0,0025	0,0237	4,09	0,0058	12,3	12	9,87	10,3	0,0793
VENLIL	0,0017	0,347	3,92	0,0884	10,3	9,6	8,41	9,2	0,0682
YETTOH	0,124	31,7	14,9	2,13	15,6	15,66	1,66	1,53	0,222
YETTUN	0,0015	21,6	12,3	1,75	18,8	16,47	9,74	14,3	0,384
<i>Sparkle/PM6</i>									
Código CSD	Q	D	C	D/C	Ω_2^{calc}	Ω_2^{exp}	Ω_4^{calc}	Ω_4^{exp}	Ω_6^{calc}
CURGIH	0,0728	20,1	11,7	1,72	16,7	16,7	7,70	7,7	0,145
DEVHOC	0,0015	10,4	9,93	1,05	42,6	40,9	10,1	17,5	0,733
EWOCOJ	0,290	0,0028	5,71	0,0005	13,6	19	9,39	2,6	1,22
GIPCAK	0,083	26,5	14,1	1,89	28,8	28,8	6,70	6,7	0,274
LOLXAN	0,0542	16,0	10,7	1,50	7,16	7,17	8,96	8,96	0,146
OTOYEC	0,137	39,9	22,0	1,82	37,2	37,2	3,34	3,1	0,252
QAMLEX	0,273	47,3	23,9	1,98	46,0	46,3	9,29	7,8	1,49

QAMLIB	0,289	0,0069	7,94	0,0009	40,7	49	21,9	8,2	1,13
RATKUU	0,0019	23,3	15,1	1,55	51,0	51	6,45	6,7	0,291
VENLEH	0,0646	4,19	6,17	0,680	12,0	12	10,3	10,3	0,146
VENLIL	0,0015	0,655	3,73	0,176	10,4	9,6	8,19	9,2	0,147
YETTOH	0,153	26,7	13,5	1,98	15,6	15,66	1,97	1,53	0,457
YETTUN	0,0015	1,95	3,71	0,526	18,2	16,47	2,39	14,29	0,203

Sparkle/PM7

Código CSD	Q	D	C	D/C	Ω_2^{calc}	Ω_2^{exp}	Ω_4^{calc}	Ω_4^{exp}	Ω_6^{calc}
CURGIH	0,148	40,8	20,9	1,95	16,6	16,7	7,76	7,7	0,364
DEVHOC	0,144	17,4	14,3	1,22	40,9	40,9	17,5	17,5	0,442
EWOCOJ	0,195	32,3	17,6	1,83	18,8	19	3,44	2,6	0,707
GIPCAK	0,289	0,0112	5,76	0,0019	26,7	28,8	11,3	6,7	1,11
LOLXAN	0,0019	10,5	9,04	1,16	7,33	7,17	8,81	8,96	0,275
OTOYEC	0,0704	21,9	11,1	1,97	37,2	37,2	3,08	3,1	0,101
QAMLEX	0,289	0,001	6,29	0,0002	43,2	46,3	15,4	7,8	1,24
QAMLIB	0,289	0,002	7,06	0,0003	43,6	49	19,4	8,2	1,12
RATKUU	0,0978	16,9	12,8	1,33	51,0	51	6,63	6,7	0,203
VENLEH	0,0017	0,0166	3,66	0,0045	13,3	12	8,41	10,3	0,266
VENLIL	0,0017	0,0081	3,32	0,0024	10,2	9,6	8,48	9,2	0,106
YETTOH	0,190	29,1	14,8	1,96	15,5	15,66	2,27	1,53	0,696
YETTUN	0,0015	3,88	5,91	0,656	19,1	16,47	6,00	14,29	0,144

[†]As unidade são: Q (au⁻¹); D (au⁻¹·Å³); C (Å³); D/C (au⁻¹); Ω_λ (10⁻²⁰ cm²).

Tabelas Adicionais do Capítulo 4

Tabela E.1. Valores ajustados de Q , D e C para todos os complexos de fórmula geral **Eu(β -dicetonato) $_3$ (TPPO) $_2$** , em que β -dicetonato representa os ligantes TTA, BTFA e DBM, com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas, juntamente com os valores teóricos e experimentais de Ω_λ . Os complexos foram otimizados com o modelo RM1 para Eu^{3+} , exceto quando dito o contrário.[†]

Complexo	Q	D	C	D/C	Ω_2^{calc}	Ω_2^{exp}	Ω_4^{calc}	Ω_4^{exp}	Ω_6^{exp}
Eu(TTA) $_3$ (TPPO) $_2$,Não-Adj	0,145	42,9	20,8	2,06	24,7	24,8	6,53	6,47	0,323
Eu(TTA) $_3$ (TPPO) $_2$,Adj	0,0871	32,9	17,7	1,86	24,8	24,8	6,46	6,47	0,177
Eu(BTFA) $_3$ (TPPO) $_2$,Não-Adj	0,0045	81,7	43,3	1,89	28,7	28,6	1,41	7,73	0,179
Eu(BTFA) $_3$ (TPPO) $_2$,Adj	0,0759	44,8	22,0	2,04	28,6	28,6	7,74	7,73	0,212
Eu(DBM) $_3$ (TPPO) $_2$,Não-Adj ^(a)	0,0673	17,4	11,9	1,46	6,92	6,92	7,69	7,69	0,137
Eu(DBM) $_3$ (TPPO) $_2$,Adj	0,0835	19,9	11,6	1,71	6,91	6,92	7,70	7,69	0,174

[†]As unidade são: Q (au^{-1}); D ($\text{au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$); C ($\text{\AA}^3$); D/C (au^{-1}); Ω_λ (10^{-20} cm^2).

^(a)Geometria otimizada com o modelo *Sparkle*/PM3.

Tabela E.2. Valores ajustados de Q , D e C para todos os complexos estudados, com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas, juntamente com os valores teóricos e experimentais de Ω_λ . Os complexos foram otimizados com o modelo RM1 para Eu^{3+} , exceto quanto dito o contrário. Complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$, em que β -dicetonato representa os ligantes TTA, BTFA e DBM; L representa os ligantes não iônicos DBSO, PTSO e TPPO.[†]

Complexo	Q	D	C	D/C	Ω_2^{calc}	Ω_2^{exp}	Ω_4^{calc}	Ω_4^{exp}	Ω_6^{exp}
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_{2,\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,0972	29,9	14,6	2,04	26,3	26,3	7,16	7,07	0,290
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_{2,\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,0416	28,2	13,5	2,09	23,5	23,5	6,11	6,11	0,259
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_{2,\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,145	42,9	20,8	2,06	24,7	24,8	6,53	6,47	0,323
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_{2,\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,242	43,1	19,9	2,16	27,3	27,5	3,95	3,02	0,981
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_{2,\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,254	44,0	21,0	2,10	30,4	30,6	7,18	6,62	1,01
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_{2,\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,0045	81,7	43,3	1,89	28,7	28,6	1,41	7,73	0,179
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_{2,\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,076	19,3	11,7	1,65	14,5	14,5	6,32	6,33	0,158
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_{2,\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,0593	20,4	11,4	1,79	12,5	12,5	5,56	5,57	0,163
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_{2,\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}^{(a)}$	0,0673	17,4	11,9	1,46	6,92	6,92	7,69	7,69	0,137

[†]As unidades são: Q (au^{-1}); D ($\text{au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$); C ($\text{\AA}^3$); D/C (au^{-1}); Ω_λ (10^{-20} cm^2).

^(a)Geometria otimizada com o modelo *Sparkle*/PM3.

Tabela E.3. Valores ajustados de Q , D e C para todos os complexos estudados, com densidades eletrônicas e superdeslocalizabilidades eletrofílicas, juntamente com os valores teóricos e experimentais de Ω_λ . Os complexos foram otimizados com o modelo RM1 para Eu^{3+} . Complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L, L')$, em que β -dicetonato representa os ligantes TTA, BTFA e DBM; L e L' representam os ligantes não iônicos DBSO, PTSO e TPPO.[†]

Complexo	Q	D	C	D/C	Ω_2^{calc}	Ω_2^{exp}	Ω_4^{calc}	Ω_4^{exp}	Ω_6^{exp}
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})_{\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,158	47,6	23,0	2,07	36,3	36,3	5,97	5,92	0,383
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})_{\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,0025	67,1	33,3	2,02	35,0	35,1	5,65	6,19	0,402
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})_{\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,277	35,4	16,3	2,18	33,2	33,6	7,86	6,43	1,64
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})_{\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}^{(a)}$	0,280	45,8	24,1	1,90	31,8	32,5	6,43	4,10	0,94
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})_{\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,290	38,8	18,2	2,13	34,0	34,6	8,63	6,23	1,82
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})_{\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,297	79,4	34,5	2,30	32,8	33,2	6,83	5,40	1,34
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})_{\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,248	33,8	18,4	1,84	18,7	19,0	7,54	7,11	0,850
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})_{\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,107	38,2	18,8	2,03	15,0	15,0	9,03	9,01	0,350
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})_{\text{N}\ddot{\text{a}}\text{o-Adj}}$	0,0647	28,7	15,4	1,87	14,3	14,3	8,08	8,08	0,224

[†]As unidades são: Q (au^{-1}); D ($\text{au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$); C ($\text{\AA}^3$); D/C (au^{-1}); Ω_λ (10^{-20} cm^2).

^(a)Geometria otimizada com o modelo *Sparkle*/RM1.

Tabela E.4. Taxas de decaimento radiativo experimental e teórica, A_{rad}^{exp} e $A_{rad'}$, assim como partições iônicas e não iônicas de $A_{rad'}$, $A_{rad'}^{iônica}$ e $A_{rad'}^{não\ iônica}$ para os complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{TPPO})_2$. $A_{rad'}$ corresponde às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4,6}$, sendo consequentemente menor que a A_{rad}^{exp} a qual, em adição, também inclui as transições para os estados $^7\text{F}_{0,1,3,5}$. A partição $A_{rad'}^{iônica}$ compreende os termos para cada um três ligantes β -dicetonato, ordenado nos valores máximo (*Max*), médio (*Med*) e mínimo (*Min*). A partição $A_{rad'}^{não\ iônica}$ compreende os termos para cada um dos dois ligantes não iônicos idênticos, ordenada nos valores máximo (*Max*) e médio (*Med*). As geometrias foram otimizadas com o modelo RM1 (exceto onde é dito o contrário).

Complexo	A_{rad}^{exp} (s ⁻¹)	$A_{rad'}$ (s ⁻¹)	$A_{rad'}^{iônica}$ (s ⁻¹)			$A_{rad'}^{não\ iônica}$ (s ⁻¹)	
			<i>Max</i>	<i>Med</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Min</i>
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂ ,Não-Adj	796	757	317 -42%	260 -34%	59 -8%	93 -12%	29 -4%
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂ ,Adj	796	757	177 -23%	146 -19%	51 -7%	198 -26%	184 -24%
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂ ,Não-Adj	919	795	239 -30%	212 -27%	184 -23%	157 -20%	3 0%
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂ ,Adj	919	877	292 -33%	92 -11%	70 -8%	390 -45%	72 -4%
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂ ,Não-Adj ^(a)	335	292	67 -23%	66 -23%	57 -20%	63 -22%	39 -13%
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂ ,Adj	335	328	102 -31%	73 -22%	58 -18%	82 -25%	14 -4%

^(a) Geometria otimizada com o modelo *Sparkle*/RM1.

Tabela E.5. Taxas de decaimento radiativo experimental e teórica, A_{rad}^{exp} e $A_{rad'}$, assim como partições iônicas e não iônicas de $A_{rad'}$, $A_{rad'}^{iônica}$ e $A_{rad'}^{não\ iônica}$ para os complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$. $A_{rad'}$ corresponde às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4,6}$, sendo consequentemente menor que a A_{rad}^{exp} a qual, em adição, também inclui as transições para os estados $^7F_{0,1,3,5}$. A partição $A_{rad'}^{iônica}$ compreende os termos para cada um três ligantes β -dicetonato, ordenado nos valores máximo (*Max*), médio (*Med*) e mínimo (*Min*). A partição $A_{rad'}^{não\ iônica}$ compreende os termos para cada um dos dois ligantes não iônicos idênticos, ordenada nos valores máximo (*Max*) e médio (*Med*). As geometrias foram otimizadas com o modelo RM1 (exceto onde é dito o contrário).

Complexo	A_{rad}^{exp} (s ⁻¹)	$A_{rad'}$ (s ⁻¹)	$A_{rad'}^{iônica}$ (s ⁻¹)			$A_{rad'}^{não\ iônica}$ (s ⁻¹)	
			<i>Max</i>	<i>Med</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Min</i>
Eu(TTA) ₃ (DBSO) _{2,Não-Adj}	846	806	525 -65%	133 -17%	62 -8%	73 -9%	12 -2%
Eu(TTA) ₃ (PTSO) _{2,Não-Adj}	846	806	511 -71%	111 -15%	88 -12%	6 -1%	3 0%
Eu(TTA) ₃ (TPPO) _{2,Não-Adj}	796	757	317 -42%	260 -34%	59 -8%	93 -12%	29 -4%
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) _{2,Não-Adj}	827	792	413 -52%	166 -21%	72 -9%	113 -14%	27 -3%
Eu(BTFA) ₃ (PTSO) _{2,Não-Adj}	956	919	330 -36%	181 -20%	39 -4%	348 -38%	22 -2%
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) _{2,Não-Adj}	919	795	239 -30%	212 -27%	184 -23%	157 -20%	3 0%
Eu(DBM) ₃ (DBSO) _{2,Não-Adj}	522	477	247 -52%	91 -19%	80 -17%	35 -7%	24 -5%
Eu(DBM) ₃ (PTSO) _{2,Não-Adj}	459	413	156 -38%	134 -32%	93 -23%	18 -4%	11 -3%
Eu(DBM) ₃ (TPPO) _{2,Não-Adj} ^(a)	335	292	67 -23%	66 -23%	57 -20%	63 -22%	39 -13%

^(a) Geometria otimizada com o modelo *Sparkle*/PM3.

Tabela E.6. Taxas de decaimento radiativo experimental e teórica, A_{rad}^{exp} e $A_{rad'}$, assim como partições iônicas e não iônicas de $A_{rad'}$, $A_{rad'}^{iônica}$ e $A_{rad'}^{não\ iônica}$ para os complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(L, L')_2$. $A_{rad'}$ corresponde às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4,6}$, sendo conseqüentemente menor que a A_{rad}^{exp} a qual, em adição, também inclui as transições para os estados ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,3,5}$. A partição $A_{rad'}^{iônica}$ compreende os termos para cada um três ligantes β -dicetonato, ordenado nos valores máximo (*Max*), médio (*Med*) e mínimo (*Min*). A partição $A_{rad'}^{não\ iônica}$ compreende os termos para cada um dos dois ligantes não iônicos misturados, ordenada nos valores máximo (*Max*) e médio (*Med*). As geometrias foram otimizadas com o modelo RM1 (exceto onde é dito o contrário).

Complexo	A_{rad}^{exp} (s ⁻¹)	$A_{rad'}$ (s ⁻¹)	$A_{rad'}^{iônica}$ (s ⁻¹)			$A_{rad'}^{não\ iônica}$ (s ⁻¹)		
			<i>Max</i>	<i>Med</i>	<i>Med</i>	DBSO	PTSO	TPPO
Eu(TTA) ₃ (DBSO,TPPO) _{Não-Adj}	1100	1061	470 -44%	322 -30%	134 -10%	30 -3%	—	105 -10%
Eu(TTA) ₃ (PTSO,TPPO) _{Não-Adj}	1072	1023	216 -21%	129 -13%	115 -11%	—	536 -52%	28 -3%
Eu(TTA) ₃ (DBSO,PTSO) _{Não-Adj}	1038	1004	392 -39%	179 -18%	55 -6%	364 -36%	14 -1%	—
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,TPPO) _{Não-Adj} ^(a)	983	949	216 -23%	113 -12%	110 -12%	416 -44%	—	94 -10%
Eu(BTFA) ₃ (PTSO,TPPO) _{Não-Adj}	1050	1036	456 -44%	409 -39%	62 -6%	—	54 -5%	54 -5%
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,PTSO) _{Não-Adj}	1011	980	106 -11%	90 -9%	22 -2%	261 -27%	501 -51%	—
Eu(DBM) ₃ (DBSO,PTSO) _{Não-Adj}	652	609	335 -55%	134 -22%	97 -16%	36 -6%	—	7 -1%
Eu(DBM) ₃ (PTSO,TPPO) _{Não-Adj}	572	528	275 -52%	103 -20%	32 -6%	—	79 -7%	79 -15%
Eu(DBM) ₃ (DBSO,PTSO) _{Não-Adj}	540	496	245 -49%	78 -16%	68 -14%	32 -7%	72 -15%	—

^(a) Geometria otimizada com o modelo *Sparkle*/RM1.

ANEXO. Trabalhos Publicados Vinculados à Tese

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Europium Luminescence: Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters

Received: 07 April 2015
Accepted: 03 August 2015
Published: 02 September 2015

José Diogo L. Dutra^{1,2}, Nathalia B. D. Lima², Ricardo O. Freire¹ & Alfredo M. Simas²

We advance the concept that the charge factors of the simple overlap model and the polarizabilities of Judd-Ofelt theory for the luminescence of europium complexes can be effectively and uniquely modeled by perturbation theory on the semiempirical electronic wave function of the complex. With only three adjustable constants, we introduce expressions that relate: (i) the charge factors to electronic densities, and (ii) the polarizabilities to superdelocalizabilities that we derived specifically for this purpose. The three constants are then adjusted iteratively until the calculated intensity parameters, corresponding to the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ and ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ transitions, converge to the experimentally determined ones. This adjustment yields a single unique set of only three constants per complex and semiempirical model used. From these constants, we then define a binary outcome acceptance attribute for the adjustment, and show that when the adjustment is acceptable, the predicted geometry is, in average, closer to the experimental one. An important consequence is that the terms of the intensity parameters related to dynamic coupling and electric dipole mechanisms will be unique. Hence, the important energy transfer rates will also be unique, leading to a single predicted intensity parameter for the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ transition.

The theoretical foundation for the first lanthanide luminescence models began to burgeon in the late '20s. Through the Point Charge Electrostatic Model, PCEM, Bethe estimated the magnitude of the crystalline electric field on the energy levels of the 4d and 4f orbitals¹. In 1937, Van Vleck assigned the narrow spectral lines observed for the lanthanide ions to 4f transitions. Further, in this same article, Van Vleck addressed the nature of these electronic transitions and classified them as governed by electric dipole, magnetic dipole and electric quadrupole mechanisms². Furthermore, eight years later, by semi-quantitative calculations, Broer and coauthors demonstrated that the electric dipole mechanism was sufficient to explain the observed experimental intensities³.

These were the works that inspired and gave support to Judd-Ofelt theory^{4,5}. Indeed, in 1962, Judd⁴ and Ofelt⁵ published, in an independent manner, their studies on the transitions between the electronic energy levels in the 4f sub-shell of lanthanide ions. In their articles, they both formulated essentially the same theory that quantitatively explains the radiative optical transitions in the lanthanide ions, in which they used Racah algebra to arrive at expressions for the oscillator strengths related to the forced electric dipole terms within 4fⁿ configurations^{4,5}. The calculation of intensity parameters through the Judd-Ofelt

¹Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, CCET, UFS, 49100-000, Aracaju, SE, Brazil. ²Departamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE, 50590-470, Recife, PE, Brazil. Correspondence and requests for materials should be addressed to A.M.S. (email: simas@ufpe.br)

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Chemical Partition of the Radiative Decay Rate of Luminescence of Europium Complexes

Received: 04 November 2015

Accepted: 15 January 2016

Published: 19 February 2016

Nathalia B. D. Lima¹, José Diogo L. Dutra^{1,2}, Simone M. C. Gonçalves¹, Ricardo O. Freire² & Alfredo M. Simas¹

The spontaneous emission coefficient, A_{rad} , a global molecular property, is one of the most important quantities related to the luminescence of complexes of lanthanide ions. In this work, by suitable algebraic transformations of the matrices involved, we introduce a partition that allows us to compute, for the first time, the individual effects of each ligand on A_{rad} , a property of the molecule as a whole. Such a chemical partition thus opens possibilities for the comprehension of the role of each of the ligands and their interactions on the luminescence of europium coordination compounds. As an example, we applied the chemical partition to the case of repeating non-ionic ligand ternary complexes of europium(III) with DBM, TTA, and BTFA, showing that it allowed us to correctly order, in an *a priori* manner, the non-obvious pair combinations of non-ionic ligands that led to mixed-ligand compounds with larger values of A_{rad} .

Almost 40 years ago, systems containing lanthanide ions started attracting the interest of many research groups around the world^{1,2} due to their very peculiar luminescence properties. Such properties make these ions, such as trivalent europium, essential for the development of photo and electroluminescent devices^{3,4}. Since intra-ion f-f transitions are Laporte forbidden, the light absorption capability of the lanthanide ions is poor and therefore luminescence cannot be generated from direct excitation. However, when the lanthanide ion is surrounded by coordinating ligands who can effectively absorb radiation and subsequently transfer the energy, in an intramolecular manner, to the coordinated lanthanide ion – a process known as the antenna effect⁵ – then something entirely different happens. Asymmetries in the ligand field, asymmetries due to different spatial arrangement of the ligands around the lanthanide ion, asymmetries due to mixed ligands coordination⁶, asymmetries due to thermal vibrations, etc, all make the intra-ion f-f decay less forbidden, and, as a result, strong luminescence ensues. Nevertheless, this strong luminescence is still a result of an almost forbidden intra-ion f-f transition, which therefore both exhibits long lifetimes and high color purity. Indeed, the exhibited luminescence is essentially monochromatic. Moreover, since the lanthanide trication 4f orbitals belong to an inner shell which is shielded by the outer 5s²5p⁶ shell, this luminescence displays a high degree of insensitivity to environmental quenching, and is of value for applications in sensors⁷, displays³, fluoroimmunoassays⁸, fluorescence microscopy⁹, etc.

The rapid technological development of the last decades^{10,11} has contributed to escalating the interest in lanthanide complexes. So much so, that, currently, there are about one thousand articles published every year on the subject¹². However, less than 5% of the studies involving lanthanide ions make use of theoretical tools¹². Even though, it is possible to verify an increase in the use of theoretical tools assisting the experimental studies in their quest to design increasingly more efficient luminescent systems^{13–16}. Hence, the extant theoretical tools and techniques are slowly becoming increasingly popular, such as the Sparkle Models^{17–21} and RM1 for lanthanides^{22–25}, which are fully available in the MOPAC software²⁶, as well as the new lanthanide luminescence software package LUMPAC (www.lumpac.pro.br)¹², the first and only software dedicated to the study of the luminescence properties of systems containing europium ions.

Recently, we showed that the charge factors of the simple overlap model and the polarizabilities of Judd-Ofelt theory can be uniquely modeled by perturbation theory on the semiempirical electronic wavefunction of the complex²⁷. Consequently, the terms of the intensity parameters related to dynamic coupling and electric dipole mechanisms are made unique, leading to a unique set of intensity parameters per complex.

¹Departamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE, 50590-470, Recife, PE, Brazil. ²Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, CCET, UFS, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil. Correspondence and requests for materials should be addressed to A.M.S. (email: simas@ufpe.br)



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

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

Structure and luminescent investigation of new Ln(III)-TTA complexes containing N-methyl-ε-caprolactam as ligand



Alex Santos Borges^{a,*}, Ewerton Valadares Caliman^b, José Diogo L. Dutra^c,
Jeferson G. Da Silva^d, Maria Helena Araujo^{e,*}

^a Coordenadoria de Química e Biologia, IFES, Vitória, ES 29040-780, Brazil

^b Coordenadoria de Engenharia Metalúrgica, IFES, Vitória, ES 29040-780, Brazil

^c Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife, PE 50590-470, Brazil

^d Departamento de Farmácia, UFJF, Governador Valadares, MG 35010-17, Brazil

^e Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 January 2015

Received in revised form

6 June 2015

Accepted 9 July 2015

Available online 17 July 2015

Keywords:

Lanthanides

3-Thenoyltrifluoroacetate

N-methyl-ε-caprolactam

Crystalline structure

Luminescence quantum yield

ABSTRACT

The synthesis and photoluminescent properties of Ln(III)-TTA complexes (Ln = Eu(III) and Sm(III) ions; TTA = 3-thenoyltrifluoroacetate) with N-methyl-ε-caprolactam (NMC) are reported. The Ln complexes were characterized by elemental analysis, complexometric titration with EDTA and infrared spectroscopy. The molecular structures of the [Eu(TTA)₃(NMC)(H₂O)] and [Sm(TTA)₃(NMC)(H₂O)] · H₂O compounds were determined by single crystal X-ray crystallography. In these structures, the three TTA molecules are coordinated to the metal in anionic form as bidentate ligands, while the H₂O and NMC molecules are coordinated to the metal in neutral form as monodentate ligands. The coordination polyhedron around the Ln(III) atom can be described as square antiprismatic molecular geometry. The geometry of the [Eu(TTA)₃(NMC)(H₂O)] complex was optimized with the Sparkle/RM1 model for Ln(III) complexes, allowing analysis of intramolecular energy transfer processes of the Eu(III) compound. The spectroscopic properties of the 4f⁶ intraconfigurational transitions of the Eu(III) complex were then studied experimentally and theoretically. The low value of emission quantum efficiency of ⁵D₀ emitting level (η) of Eu(III) ion (ca. 36%) is due to the vibrational modes of the water molecule that act as luminescence quenching. In addition, the luminescence decay curves, the experimental intensity parameters (Ω_2), lifetimes (τ), radiative (A_{rad}) and non-radiative (A_{nrad}) decay rates, theoretical quantum yield (q_{cal}) were also determined and discussed.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since long time trivalent lanthanides ions, Ln(III), are becoming increasingly attractive in coordination chemistry. This interest is not only due their chemical properties that differ from those presented by the transition metal ions, but also because of their unique magnetic and spectroscopic properties [1–3]. When a lanthanide ion is coordinated to organic ligands, many of their properties are preserved owing to the shielding of 4f orbitals from the environment by the outer 5s and 5p orbitals, causing the minimal perturbation by the external field generated by the ligands [4,5]. For example, lanthanide compounds are known to exhibit narrow emitting and absorption bands.

The applications of Ln(III) ions are many, such as in catalysis, as active components in organic light emitting diodes (OLEDs) and in optical fibers for data transmission, as magnetic materials, glasses, lasers, etc. [6–9]. In biological systems the use of Ln(III) ions has attracted a great deal of interest and are usually used as luminescent probes in the investigations of binding sites in proteins and other biomolecules, labels in immunoassays and in non-invasive tests [10].

Lanthanide-based luminescence is usually sensitized by energy transfer from a nearly strongly absorbing chromophoric antenna group since the narrow 4f–4f transitions are parity-forbidden. The main role of the organic ligands is to collect the photons provided by the light source in order to allow an efficient energy transfer to the emitting levels of the Ln(III) ion. It is generally accepted that the energy transfer from ligand to Ln(III) ion in complexes occurs via: (a) strong absorption from the ground state to the excited singlet state ($S_0 \rightarrow S_1$) of the ligand; (b) singlet state decays non-

* Corresponding authors. Tel.: +55 27 3331 2198; fax: +55 27 3331 2110.

E-mail addresses: alexsb@ifes.edu.br (A.S. Borges),
maria.araujo@pq.cnpq.br (M.H. Araujo).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.010>

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



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

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

Synthesis, structural characterization, luminescent properties and theoretical study of three novel lanthanide metal-organic frameworks of Ho(III), Gd(III) and Eu(III) with 2,5-thiophenedicarboxylate anion

Lippy F. Marques^a, Charlane C. Correa^b, Sidney J.L. Ribeiro^c, Molíria V. dos Santos^c, José Diogo L. Dutra^d, Ricardo O. Freire^d, Flávia C. Machado^{b,*}

^a Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20550-013, Brazil

^b Departamento de Química-ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, 36036-330, Brazil

^c Institute of Chemistry, São Paulo State University – UNESP, CP 355 Araraquara-SP 14801-970 Brazil

^d Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE 49100-000, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 December 2014

Received in revised form

17 March 2015

Accepted 18 March 2015

Available online 27 March 2015

Keywords:

Metal–organic frameworks

NIR emission

Photoluminescence

ABSTRACT

In this paper, the synthesis of three new metal-organic frameworks of lanthanides (LnMOFs) $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln=Ho (**1**); Gd (**2**); Eu (**3**); 2,5-tdc=2,5-thiophenedicarboxylate anion; dmsO=dimethylsulfoxide), and their complete characterization, including single crystal X-ray diffraction, FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis are reported. In especial, photophysical properties of Eu(III) complex have been studied in detail via both theoretical and experimental approaches. Crystal structure of (**1**) reveals that each lanthanide ion is seven-coordinated by oxygen atoms in an overall distorted capped trigonal – prismatic geometry. The 2,5-tdc²⁻ ligands connect four Ln(III) centers, adopting $(\kappa^1-\kappa^1)-(\kappa^1-\kappa^1)-\mu_4$ coordination mode, generating an 8-connected uninodal 3D network. In addition, theoretical studies for Eu(III) complex were performed using the Sparkle model for lanthanide complexes.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Metal–organic frameworks (MOFs) are a promising class of materials, consisting of metal ions or clusters linked together by organic bridging ligands to create a networked structure with well-defined pores that make them extremely versatile for applications that involve host–guest interactions. During the past decade MOFs have emerged with strategic applications in field of materials science as catalysis [1], ion exchange [2], gas adsorption [3], magnetism [4], luminescence/sensing [5–8], and others. In special, metal–organic frameworks containing lanthanide ions (LnMOFs) have been investigated extensively in recent decades by virtue of the interesting range of applications that they offer as development of efficient phosphors for displays and lighting, optical markers, lasers and solar cells [9–15] and also by their tendency to form high quality crystals that are appropriate for X-ray crystallographic studies. However, the use of such lanthanide ions systems with direct absorption of the f excited states is very inefficient because the f – f transitions are parity forbidden, resulting in very low absorption coefficients. In order to overcome this drawback, suitable chromophores have been employed

as antennas (or sensitizers) that have the capability of transferring energy indirectly to lanthanide ions [16]. In this context, 2,5-thiophenedicarboxylic acid (H_2tdc), a multidentate ligand that belongs to heterocyclic acids class, presents high connectivity that can establish bridges among several metal centers [17–20], adopts several coordination modes, and produces multidimensional networks, including 2D and 3D structures. In the field of lanthanide coordination compounds, the semiempirical Sparkle model [21–23] can be used as an important tool in the design of new light conversion molecular devices (LCMDs) [24] since it allows the treatment of great number of lanthanide complexes and more sophisticated structures (e.g. lanthanide – organic frameworks) in relatively short time with a low computational demand [25,26]. This model has been extensively applied to the calculation of ground – state energy and geometry of these systems. The geometry knowledge is fundamental to predict spectroscopic properties as well as singlet and triplet energy positions. With these quantities, it is possible to build rate equations that involve the energy transfer mechanism to calculate the quantum yields for these complexes [27]. It is important to emphasize that previous reports of Metal–Organic Frameworks of Lanthanides (LnMOFs) with this ligand, discuss briefly the photophysical investigations [28–30] and to the best of our knowledge, this is the first work that combines experimental and theoretical results. We describe herein the synthesis, characterization, crystal structure and photoluminescence properties

* Corresponding author. Tel.: +55 32 21023310; fax: +55 32 21023314.
E-mail address: flavia.machado@ufjf.edu.br (F.C. Machado).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.020>
0022-4596/© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

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

Full Length Article

Elucidating the energy transfer process in mononuclear and binuclear lanthanide complexes of the anti-inflammatory drug ibuprofen: From synthesis to high luminescence emission



Tatiane C. de Oliveira^a, Hudson P. Santos^a, Marcelo G. Lahoud^b, Douglas F. Franco^b, Ricardo O. Freire^c, José Diogo L. Dutra^c, Alexandre Cuin^d, Juliana F. de Lima^a, Lippy F. Marques^{a,*}

^a Grupo de Materiais Inorgânicos Multifuncionais (GMIM), Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20550-013, Brazil

^b Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara, SP 14801-970, Brazil

^c Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

^d Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 June 2016

Received in revised form

11 August 2016

Accepted 2 September 2016

Available online 15 September 2016

Keywords:

Photoluminescence

Ibuprofen

Nitrogen ligands

Lanthanides

ABSTRACT

This work presents the synthesis, solid state characterization and complete photoluminescence study of three new important classes of lanthanide complexes containing the non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) Ibuprofen. The analytical and spectroscopic data reveals the formation of nine complexes with the general formula $[Ln(lbf)_3(H_2O)_2]$, $[Ln_2(lbf)_6(bpy)_2]$ and $[Ln_2(lbf)_6(phen)_2]$ ($Ln = Eu^{III}$, Gd^{III} and Tb^{III} , $lbf =$ Ibuprofen ligand, $bpy = 2,2'$ -bipyridine and $phen = 1,10$ -phenanthroline). The molecular structures of the Eu^{III} complexes were calculated using the RM1 model, and your optimized ground state geometries were used to calculate all details involved in the energy transfer process and compared with experimental data. The phosphorescence measurements of the Gd^{III} complexes, allowed the identification of the lowest ligand triplet state, proving that the photoluminescence in the Eu^{III} and Tb^{III} Ibuprofen complexes is proposed to be a ligand sensitized luminescence process. The presence of N,N-donors (bpy or $phen$) in the structure of the Eu^{III} Ibuprofen complexes results in an 3 to 4-fold increase in the quantum efficiency when compared with the Eu^{III} complex without N,N-donors ligands. The high emission quantum efficiency ($\eta = 69$ –80%) for Eu^{III} complexes showed that they can be potential candidates as emitters in biologic assays.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, the lanthanides elements (Ln) have become to a wealth of advanced materials and technologies, including catalysts, magnets, optics and lasers, alloys, rechargeable batteries, electronics, imaging and bio analysis [1–8]. However, the usual impediment to the use of such lanthanide ions (Ln^{III}) systems is that the direct absorption of the 4f–4f excited states is very inefficient, with such transitions being parity forbidden and consequently resulting in very low absorption coefficients. In order to overcome this drawback, suitable chromophores have been employed as antennas or sensitizers that have the capability of transferring energy indirectly to the lanthanide ions [9]. This sensitization process consists of

the absorption of the light by the ligand in the ultraviolet (UV) region, followed by an intramolecular energy transference from the triplet state (T_1) of the ligand to an excited level of the Ln^{III} ion. Ultimately, the excited Ln^{III} ion decays to the ground state via photon emission in the visible or near infrared regions (Antenna Effect) [10]. In this context, the lanthanide complexes containing carboxylate ligands are the most largely investigated kinds of coordination compounds due the luminescent and higher thermal stabilities, which make them potential candidates for Light Conversion Molecular Devices (LCMDs) [11,12]. In particular, the Ibuprofen (lbf), represented in Chart 1, is an optically active compound with both *S* and *R*-isomers, belonging to non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) class. This drug is used to treat rheumatoid arthritis, headaches, fever and pains related with the inflammatory process. The Ibuprofen molecule contains a aromatic group able to absorption in the UV region, acting like a good

* Corresponding author.

E-mail address: lippymarquesuerj@gmail.com (L.F. Marques).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.09.024>

0022-2313/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

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

New photo/electroluminescent europium(III) β -diketonate complex containing a p,p' -disubstituted bipyridine ligand: Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies

Lippy F. Marques^{a,*}, Hudson P. Santos^a, Kaíque A. D'Oliveira^b, Naiara P. Botezine^b, Maria Clara R. Freitas^c, Ricardo O. Freire^d, José Diogo L. Dutra^d, Jefferson S. Martins^e, Cristiano Legnani^e, Welber G. Quirino^e, Flávia C. Machado^b

^a Grupo de Materiais Inorgânicos Multifuncionais (GMIM), Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20550-013, Brazil

^b Grupo de Química Inorgânica Supramolecular (GQUIS), Departamento de Química-ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-900, Brazil

^c Laboratório de difração de raios X (LDRX), Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 24210-346, Brazil

^d Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

^e Grupo de Nanociência e Nanotecnologia (NANO), Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Física, Juiz de Fora, MG 36036-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 November 2016

Accepted 18 December 2016

Available online 24 December 2016

Keywords:

Photophysical properties

Luminescence

Europium

Betadiketonate

ABSTRACT

A new Eu^{III} β -diketonate complex [Eu(btfa)₃(dmbpy)] containing the btfa (4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione) and the p,p' -disubstituted bipyridine ligand dmbpy (4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) have been synthesized and fully characterized. The X-ray crystal structure reveals that the compound crystallize in monoclinic system of space group $P2_1/n$, with a classical structure observed in other similar compounds. The molecular structure of the Eu^{III} complex was calculated using the Sparkle/PM6 model, and your optimized ground state geometry were used to calculated all details involved in the energy transfer process and compared with photoluminescence experimental data. These data shows that the triplet $\rightarrow$ 3D_1 and triplet $\rightarrow$ 5D_0 are the main energy transfer channels and that the photoluminescence mechanism in this complex is proposed to be a ligand sensitized luminescence process. Additionally, red organic light emitting diode (OLED) devices were fabricated using this complex, presenting the characteristic EL emission bands due to $^5D_0 \rightarrow$ 7F_J ($J = 0-4$) transitions, which gives evidence that the "antenna effect" is operative. Due to its intense red photo/electroluminescence emission, this complex have potential applications as light-conversion molecular devices (LCMDs), mainly to fabricate new OLEDs.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years the luminescence properties of lanthanide metal complexes with several organic ligands have been widely studied. To obtain these luminescent coordination compounds, the lanthanide ions require a suitable ligand acting as "antenna" and therefore as sensitizer for energy transfer, reaching an efficient excitation of the metal ion. Thus, several aspects are to be considered in order to obtain a highly photoluminescent emission as: (i) energy transfer from the ligand to the metal, (ii) molar absorbance of the ligands and (iii) nonradiative decay process due to O–H and C–H oscillators. Several classes of complexes are studied in order to ensure a high luminescence emission and considerable quantum efficiency, as carboxylates [1,2], phosphonates [3], picrates [4] and

others. In particular, lanthanide β -diketonates are the most extensively studied, and among the many β -diketonate ligands used, the 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione or simply, benzoyltrifluoroacetate (btfa), can act as an efficient antenna, once that in its structure the fluorinated functional group (CF₃) which helps reduce the nonradiative quenching of lanthanide luminescence, as opposed to oscillators of higher energy frequencies, as for example C–H groups [5,6]. Additionally, the introduction of nitrogen ligands, especially of the class of bipyridines and phenanthrolines, not only reinforces the fluorescence emission, but also increases the thermal stability and fulfills the coordination numbers of the lanthanide complexes, preventing undesired coordination of water molecules [1,2]. In the study of the photoluminescent lanthanide complexes, important theoretical tools can be used in the design of new light conversion molecular devices (LCMDs), as for example the Sparkle model [7,8]. This model allows the treatment of the geometry of a great number of lanthanide complexes in relatively

* Corresponding author.

E-mail address: lippy@marquesuerj@gmail.com (L.F. Marques).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2016.12.022>

0020-1693/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.