



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

Tese de Doutorado

**Aplicação dos Conceitos de Polarizabilidade da
Região de Recobrimento e Valência Iônica
Específica ao Estudo da Ligação Química**

Rodrigo Queiroz de Albuquerque

Recife-PE Brasil

Julho / 2004



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

Aplicação dos Conceitos de Polarizabilidade da Região de Recobrimento e Valência Iônica Específica ao Estudo da Ligação Química

Rodrigo Queiroz de Albuquerque *

Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química
da UFPE como parte dos
requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Oscar L. Malta

*** Bolsista CAPES**

Recife-PE Brasil

Julho / 2004

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:



Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Orientador)



Prof. Dr. Benício de Barros Neto
Departamento de Química Fundamental da UFPE



Prof. Dr. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama
Departamento de Química Fundamental da UFPE



Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo
Departamento de Física da UFPE



Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valério
Departamento de Física da UFS

“Aplicação dos Conceitos de Polarizabilidade da Região de Recobrimento e Valência Iônica Específica ao Estudo da Ligação Química.”

por

RODRIGO QUEIROZ DE ALBUQUERQUE

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
30 de julho de 2004

AGRADECIMENTOS

A Oscar L. Malta, pela orientação e incentivo

A Elisa pelo carinho e companheirismo

A minha família pela presença constante no decorrer do doutorado

A Benício de Barros Neto pelas importantes colaborações e sugestões

A Alfredo Arnóbio pelas discussões do trabalho inicial de doutorado

Aos professores Ricardo Longo, Ricardo Ferreira, Hermi Brito, Cid Bartolomeu, Bosco, Larry Thompson, Celso Donegá e William pelas contribuições

A Gerd e Júnior pela amizade e colaboração

A Ricardo Freire pela amizade e tantas discussões/colaborações

A minha irmã científica, Patrícia, pelo clima de descontração

Aos amigos do DQF que me proporcionaram um ambiente agradável durante estes anos de doutorado

Aos funcionários do DQF, que muito contribuíram para que fosse possível o desenvolvimento deste trabalho

À CAPES pela bolsa concedida

RESUMO

Os conceitos de Polarizabilidade da Região de Recobrimento, α_{OP}^* , e de Valência Iônica Específica, VIE, recentemente desenvolvidos, foram aplicados a uma série de moléculas diatômicas envolvendo haletos alcalinos e calcogenetos alcalinos terrosos. O significado físico destes dois conceitos também foi explorado através de sua aplicação a compostos do íon Eu^{3+} . Os valores calculados de α_{OP}^* para as moléculas diatômicas foram utilizados para construir uma nova escala de covalência, a qual foi comparada com a escala de covalência de Pauling, fornecendo uma boa correlação linear ($R^2 = 0.9611$). Uma relação entre o parâmetro α_{OP}^* e o índice de refração não-linear, n_2 , foi encontrada para os haletos alcalinos, o que possibilitou prever n_2 para outras moléculas diatômicas e triatômicas. A covalência dos compostos de Eu^{3+} foi investigada através da quantificação do chamado efeito "nefelaxético", representado pelo deslocamento para o vermelho da energia da transição eletrônica $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do íon Eu^{3+} . Os resultados mostraram que há uma intensificação do efeito "nefelaxético" com o aumento da covalência. Os fatores de carga g do Modelo Simples de Recobrimento foram associados aos valores calculados da VIE e em seguida foram utilizados para fazer previsões dos níveis Stark dos complexos de Eu^{3+} . Esta nova forma de previsão dos fatores de carga possibilitou o desenvolvimento de um modelo semiempírico para a prever o número n de moléculas de água coordenadas em complexos do íon Eu^{3+} . Bons resultados foram obtidos, não só para a previsão dos níveis Stark como também para a previsão de n .

ABSTRACT

The concepts of Overlap Polarizability, α_{OP}^* , and Ionic Specific Valence, ISV, recently developed, have been applied to a series of diatomic molecules involving alkali halides and alkali earth calcogenides. The physical meaning of both concepts has also been explored by means of their application to Eu^{3+} compounds. The calculated values of α_{OP}^* for the diatomic molecules have been used to build a new covalence scale which has been compared with the Pauling's one, giving a good linear correlation ($R^2 = 0.9611$). It has been found a relation between α_{OP}^* and the nonlinear refraction index, n_2 , for the alkali halides, from which new n_2 values could be predicted for other diatomic and triatomic molecules. The covalency of the Eu^{3+} compounds has been investigated by quantifying the nephelauxetic effect, which can be represented by the red shift of the electronic transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ of the Eu^{3+} ion. The results have shown that the nephelauxetic effect may be explained in terms of covalence effects. The charge factors g of the Simple Overlap Model have been associated to ISV and have been used to predict the energies of the Stark levels of some Eu^{3+} compounds. This new way of calculating g has permitted the development of a semiempirical model to predict the number n of coordinated water molecules in Eu^{3+} complexes. Good results have been obtained for the prediction of Stark levels as well as for the prediction of n .

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1. Tensores Polares Atômicos	15
3.2. Princípio da Equalização da Eletronegatividade	17
3.3. O Modelo Simples de Recobrimento	20
4. DESENVOLVIMENTO	23
4.1. Polarizabilidade da Região de Recobrimento e Valência Iônica Específica	23
4.2. Aplicação da α_{OP}^* e VIE a moléculas diatômicas	29
4.3. Aplicação da α_{OP}^* e VIE a compostos de Eu^{3+}	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1. Moléculas diatômicas	39
5.2. Compostos de Eu^{3+}	59
6. CONCLUSÕES	78
7. PERSPECTIVAS	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
APÊNDICE I - Valores dos expoentes ζ para alguns átomos	85
APÊNDICE II - Algoritmos <i>gsm</i> e <i>eqtaxa</i>	86
APÊNDICE III - Coordenadas esféricas dos átomos ligantes dos compostos de Eu^{3+}	92
ARTIGOS PUBLICADOS / SUBMETIDOS	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Curvas da energia (E) em função da carga adquirida (η) para as espécies atômicas A e B. A inclinação da reta tangente a estas curvas corresponde às eletronegatividades dos átomos.	17
Figura 2. Diagrama de níveis de energia mostrando a quebra de degenerescência devida ao efeito Stark.	20
Figura 3. Esboço das cargas efetivas adotadas pelo MSR para um complexo hipotético do tipo ML_3 .	21
Figura 4. Esquema de uma molécula do tipo AB_3 e as ligações entre os orbitais atômicos.	23
Figura 5. Gráfico de $ \Psi ^2$ em função da distância R para os orbitais de valência dos átomos A e B da molécula AB.	23
Figura 6. Diagrama de níveis de energia para um complexo hipotético de Eu^{3+} .	32
Figura 7. Comparação entre as escalas de covalência de Pauling (C_{Pauling}) e a escala de covalência baseada em α_{OP}^* (C_{OP}).	41
Figura 8. Gráfico dos escores das componentes principais PC1 e PC2 obtidos para os haletos alcalinos. As setas indicam crescimento de α_{OP}^* .	47
Figura 9. Gráfico dos escores da primeira componente principal, PC1, em função de α_{OP}^* , para os haletos alcalinos.	48
Figura 10. Curva de q_{ae}/R em função de α_{OP}^* para as moléculas diatômicas.	50
Figura 11. Relação entre a diferença entre as eletronegatividades do ânion e a equalizada ($\chi_a - \chi_{eq}$) e α_{OP}^*/R para as moléculas diatômicas.	51
Figura 12. Comparação entre α_{OP}^* e a diferença entre as durezas do cátion e do ânion, $ b_c - b_a $, para as moléculas diatômicas.	52
Figura 13. Relação entre a polarizabilidade molecular, α_m , e α_{OP}^* , para as moléculas diatômicas.	53
Figura 14. Curva da energia de dissociação do ponto zero, D_0 , em função de α_{OP}^* , para os haletos alcalinos.	54

- Figura 15.** Relação entre o índice de refração não-linear, n_2 , e α_{OP}^* para os haletos alcalinos. 55
- Figura 16.** Ligantes utilizados. (1) = btfa, (2) = acac, (3) = tta, (4) = dpm, (5) = DBSO, (6) = picNO, (7) = ofen, (8) = ofenNO, (9) = pya, (10) = TPPO, (11) = DMSO, (12) = terpy. Legenda (cor de cada átomo): vermelho = O, azul = N, cinza = C, branco = H, amarelo = S, verde claro = F, laranja = P. Os ligantes que possuem carga (btfa, tta, dpm, picNO, acac e pya) estão em sua forma desprotonada. 62
- Figura 17.** Geometrias dos complexos de Eu^{3+} otimizadas através do modelo Sparkle. 63
- Figura 18.** Comportamento de ΔE em função de R para uma ligação entre um átomo de oxigênio e o íon Eu^{3+} em um complexo hipotético. $\varepsilon = 0,6282$ u.a., $R_0 = 2,36 \text{ \AA}$ e $n = 1,12$. 65
- Figura 19.** Comparação entre as constantes de força obtidas pelo modelo Sparkle (k_{exp}) e aquelas obtidas analiticamente (k_{teo}) para ligações envolvendo oxigênios e o íon Eu^{3+} . 66
- Figura 20.** Comparação entre os níveis Stark experimentais e teóricos dos complexos de Eu^{3+} . 71
- Figura 21.** Comparação entre os níveis Stark experimentais e teóricos dos complexos de Eu^{3+} . 72
- Figura 22.** Comparação entre a energia experimental da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e o valor total de α_{OP}^* dividido pelo número de coordenação, NC, para os compostos de Eu^{3+} . 73
- Figura 23.** Comparação entre os níveis Stark experimentais (linhas cinzas contínuas) e teóricos (traços pretos) em função do número de águas coordenadas, n , para o complexo $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 76
- Figura 24.** Gráfico do desvio médio percentual, σ , da previsão de níveis Stark em função do número de águas coordenadas para os complexos de Eu^{3+} . 77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores calculados da distância internuclear (R , em $\text{\AA}$), integral de recobrimento, ρ , diferença de energia entre o HOMO e o LUMO (ΔE , em u.a.), constante de força (k em $\text{mdin}/\text{\AA}$), Valência Iônica Específica (VIE) e Polarizabilidade da Região de Recobrimento (α_{OP}^* , em $\text{\AA}^3$) para as moléculas diatômicas estudadas.	39
Tabela 2. Comparação entre a covalência de Pauling ($= C_{\text{Pauling}}$) e a covalência baseada em α_{OP}^* ($= C_{OP}$) calculadas para as moléculas diatômicas.	42
Tabela 3. Comparação entre as constantes de força experimentais e as teóricas para os haletos de hidrogênio e H_2 . Abaixo estão os valores calculados de α_{OP}^* usando os parâmetros ρ , ΔE e R .	44
Tabela 4. Valores da diferença entre as durezas do cátion e do ânion ($ b_c - b_a $, em V/e), dureza do ânion (b_a , em V/e), polarizabilidade molecular (α_m , em $\text{\AA}^3$), diferença entre a eletronegatividade do ânion e a equalizada ($\chi_a - \chi_{eq}$), da carga atômica efetiva (q_{ae} , em e) e de α_{OP}^* (em $\text{\AA}^3$) para as moléculas diatômicas.	45
Tabela 5. Valores da energia total (E_t , em u.a.), frequência vibracional (ν , em cm^{-1}), energia de dissociação do ponto zero (D_0 , em eV), índice de refração não-linear (n_2 , em $10^{-22} \text{m}^2 \text{V}^{-2}$), diferença entre as polarizabilidades atômicas do cátion e do ânion ($\Delta\alpha$, em $\text{\AA}^3$) e índice de refração (n_0) para os haletos alcalinos.	46
Tabela 6. Valores de R ($\text{\AA}$), ρ , ΔE (u.a.) e α_{OP}^* ($\text{\AA}^3$) calculados para algumas moléculas diatômicas e triatômicas.	56
Tabela 7. Comparação entre os valores experimentais, semiempíricos e teóricos de n_2 para algumas moléculas diatômicas e triatômicas.	57
Tabela 8. Valores calculados de k ($\text{mdin}/\text{\AA}$), ΔE (u.a.), R ($\text{\AA}$), ρ , g e α_{OP}^* ($\text{\AA}^3$) para a ligação entre o Eu^{3+} e os átomos ligantes dos complexos estudados.	59

Tabela 9. Valores das constantes ε , n e C , otimizadas para os compostos de Eu^{3+} estudados.	64
Tabela 10. Comparação entre os valores médios de k ($= \bar{k}$) obtidos pelo modelo Sparkle ($\equiv \text{Exp}$) e aqueles obtidos pela expressão $k = C.R^{-3}$ ($\equiv \text{Calc}$).	67
Tabela 11. Valores calculados de k ($\text{mdin}/\text{\AA}$), ΔE (u.a.), R ($\text{\AA}$), ρ e α_{OP}^* ($\text{\AA}^3$) para a ligação entre o Eu^{3+} e os átomos ligantes dos cristais estudados.	69
Tabela 12. Valores do erro da previsão de níveis Stark, σ , para complexos de Eu^{3+} usando fatores de carga semiempíricos.	70
Tabela 13. Valores do erro da previsão de níveis Stark, σ , para os complexos de Eu^{3+} estudados, usando os fatores de carga teóricos.	71
Tabela 14. Valores de $\alpha_{\text{OP}}^*/\text{NC}$ ($\text{\AA}^3$) e da energia da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ($= E_{00}$, em cm^{-1}) para os compostos de Eu^{3+} . NC = número de coordenação. α_{OP}^* = valor total de cada composto.	73
Tabela 15. Valores calculados do parâmetro σ para os complexos $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, para cada valor adotado de n .	75

1. INTRODUÇÃO

Os lantanídeos constituem um importante grupo de elementos da tabela periódica ($Z = 57$ a 71). Estes elementos são normalmente encontrados no estado de oxidação $+3$ sob a forma de óxidos e possuem a subcamada $4f$ parcialmente preenchida, o que possibilita o aparecimento de transições eletrônicas $f-f$. Compostos com íons lantanídeos apresentam o fenômeno da luminescência, o que permite que eles sejam usados para uma grande variedade de aplicações, tais como dosímetros de radiação UV [1], íons ativos em lasers [2] e fósforos usados em televisores a cores [3]. De forma geral, compostos de íons lantanídeos têm sido bastante pesquisados nas últimas décadas em virtude de sua ampla utilização como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL) [4]. Os elétrons $4f$ dos íons lantanídeos possuem interação bastante fraca com o ambiente químico devido à blindagem sofrida pelos elétrons das subcamadas mais externas $5s$ e $5p$, que estão preenchidas. Esta interação, embora fraca, é responsável pelos desdobramentos observados nos níveis de energia destes íons, o que lhes confere interessantes propriedades luminescentes.

A interação entre o íon central e as espécies ligantes em cristais ou complexos de íons lantanídeos pode ser estudada pela Teoria do Campo Ligante, TCL [5]. Vários modelos teóricos da TCL são conhecidos na literatura. O primeiro deles, o Modelo Eletrostático de Cargas Pontuais, foi desenvolvido em 1929 por Bethe [6] e considera a interação íon central - ligante como sendo puramente eletrostática. A utilização deste modelo para descrever a interação metal - ligante em compostos de íons lantanídeos não é muito satisfatória, pois considera qualquer ligação como sendo 100 % iônica, o que não é verdade.

Outros modelos de campo ligante que surgiram posteriormente [7-11] descrevem a interação íon lantanídeo - ligantes assumindo maior ou menor grau de covalência. A atribuição do caráter covalente destes compostos não é trivial e tem gerado muita discussão na literatura. De forma geral, o entendimento da covalência nestes compostos é um ponto chave para a proposição de novos modelos teóricos que sejam mais confiáveis e forneçam uma descrição mais realística dos sistemas estudados.

O estudo da covalência de sistemas mais complicados como os complexos ou cristais de íons lantanídeos deve ser precedido pela discussão da covalência em sistemas mais simples, como por exemplo uma molécula diatômica. Pauling [12] propôs uma expressão simples para a covalência de uma dada ligação química AB, baseada apenas na diferença de eletronegatividade entre as duas espécies atômicas A e B. Gao *et al.* [13] relacionou o caráter covalente de ligações químicas em cristais contendo metais de transição d com a polarizabilidade destas ligações, discutindo também o efeito "nefelauxético" em função destas duas quantidades. A covalência de complexos do íon Eu^{3+} foi recentemente estudada através da comparação entre os parâmetros "nefelauxéticos" e a energia da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ destes complexos [14]. Phillips [15] estudou a natureza das ligações químicas em cristais, fazendo uma discussão da ionicidade dos mesmos.

A polarizabilidade α das espécies atômicas ou das ligações químicas parece ser um ponto comum nas descrições de covalência observadas na literatura. Fisicamente a polarizabilidade de um sistema atômico ou molecular indica a facilidade com que a sua nuvem eletrônica é deformada mediante a aplicação de um campo elétrico externo. α é uma propriedade constitutiva dos sistemas, isto é, o valor da polarizabilidade do oxigênio, por exemplo, em um certo composto vai depender dos seus átomos vizinhos. A polarizabilidade também tem caráter aditivo.

Para um certo sistema molecular AB, pode-se separar a polarizabilidade total em uma soma de três partes: duas maiores, correspondendo às polarizabilidades atômicas das espécies A e B e uma menor, que corresponde à polarizabilidade da região de recobrimento, aqui chamada de α_{OP}^* [16]. Baseando-se na expressão mecânico-quântica de α para um sistema molecular do tipo AB, foi desenvolvida recentemente uma expressão para α_{OP}^* que depende da distância de ligação, R, da integral de recobrimento ρ entre os orbitais de valência das duas espécies atômicas A e B, e da diferença de energia ΔE entre os níveis HOMO e LUMO da molécula AB [16]. Como α_{OP}^* está relacionada com o volume da região de recobrimento, depende diretamente da carga q desta região, mais precisamente com o quadrado desta carga [17]. O fator de proporcionalidade utilizado nesta relação foi a constante de força k da ligação química A-B. A partir desta nova relação entre α_{OP}^* e q foi possível obter uma nova quantidade denominada Valência Iônica Específica (VIE), que pode ser interpretada como a capacidade das espécies atômicas A e B em doar carga para a formação da ligação A-B. A VIE depende de R, k e ΔE .

Os conceitos de Polarizabilidade da Região de Recobrimento e Valência Iônica Específica podem ser facilmente aplicados a moléculas diatômicas, uma vez que as quantidades envolvidas em suas expressões podem ser obtidas de forma bastante simples.

A aplicação destes conceitos a complexos de íons lantanídeos pode ser feita mediante algumas modificações na metodologia de obtenção das quantidades que aparecem nas expressões de α_{OP}^* e VIE. Nos complexos de íons lantanídeos o cálculo do valor de ΔE pode ser feito considerando-se o HOMO como sendo os orbitais moleculares com caráter predominante dos ligantes e o LUMO como sendo os orbitais 4f do íon lantanídeo, no presente caso, Eu^{3+} . Para estes complexos,

considera-se separadamente cada ligação Eu^{3+} - átomo ligante, obtendo-se para este par as quantidades necessárias para calcular α_{OP}^* e VIE.

A aplicação da VIE a compostos de Eu^{3+} fornece resultados interessantes quando se faz cálculos de campo ligante com o Modelo Simples de Recobrimento, MSR [10,11]. A associação da VIE com os fatores de carga deste modelo possibilita o cálculo dos mesmos de forma analítica. O uso desta associação leva a bons resultados da previsão de níveis Stark, assim como possibilita o desenvolvimento de novos modelos teóricos de interesse em espectroscopia molecular.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são explorar o significado físico dos conceitos de Polarizabilidade da Região de Recobrimento e Valência Iônica Específica e aplicá-los a moléculas diatômicas e compostos de Eu^{3+} .

Objetiva-se também estabelecer uma relação entre α_{OP}^* e a covalência destes sistemas.

Por fim, pretende-se estudar a relação entre os fatores de carga do MSR e a VIE de complexos de Eu^{3+} .

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Tensores Polares Atômicos

Os Tensores Polares Atômicos (TPA) são quantidades que estão diretamente relacionadas com as intensidades de transições vibracionais e podem ser usados para o cálculo de propriedades moleculares, como por exemplo anisotropias atômicas ou cargas atômicas efetivas. A intensidade A_i de uma certa transição vibracional de uma molécula é dada por:

$$A_i = (N_A \pi d_i / 3c^2) \cdot |\partial \bar{\mu} / \partial Q_i|^2 \quad (1)$$

onde N_A é o número de Avogadro, c é a velocidade da luz, d_i é a degenerescência, $\bar{\mu}$ é o momento de dipolo total e Q_i é o i -ésimo modo normal da molécula. A derivada que aparece na Eq.(1) está relacionada com os TPA's, que, em coordenadas cartesianas, podem ser escritos da seguinte forma [18]:

$$P_X^{(\lambda)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_x}{\partial x_\lambda} & \frac{\partial \mu_x}{\partial y_\lambda} & \frac{\partial \mu_x}{\partial z_\lambda} \\ \frac{\partial \mu_y}{\partial x_\lambda} & \frac{\partial \mu_y}{\partial y_\lambda} & \frac{\partial \mu_y}{\partial z_\lambda} \\ \frac{\partial \mu_z}{\partial x_\lambda} & \frac{\partial \mu_z}{\partial y_\lambda} & \frac{\partial \mu_z}{\partial z_\lambda} \end{pmatrix} \quad (2)$$

onde μ_x , μ_y e μ_z são as componentes do momento de dipolo total do sistema estudado e o índice λ corresponde ao átomo ao qual o TPA está associado. A partir de intensidades experimentais de transições vibracionais pode-se então construir

os TPA's e assim derivar certas propriedades. Por exemplo, conhecendo o TPA associado ao átomo λ de um certo sistema molecular, pode-se calcular a carga atômica efetiva, q_{ae} , deste átomo, através da expressão [18]:

$$q_{ae}^2 = \text{TRAÇO}[P_X^{(\lambda)} P_X^{(\lambda)\dagger}] \quad (3)$$

onde $P_X^{(\lambda)\dagger}$ é a matriz transposta de $P_X^{(\lambda)}$. Cargas atômicas efetivas são particularmente fáceis de se obter para o caso de moléculas diatômicas, uma vez que o TPA desta classe de moléculas é bastante simplificado, sendo dado por [19]:

$$P_X^{(A)} = -P_X^{(B)} = \begin{pmatrix} \frac{\mu}{R} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\mu}{R} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial \mu}{\partial R} \end{pmatrix} \quad (4)$$

onde R é a distância internuclear de equilíbrio entre os átomos A e B . No caso da molécula diatômica AB , as cargas atômicas efetivas são iguais em módulo, porém contrárias em sinal, isto é, $q_{ae}^A = -q_{ae}^B$. Os TPA's podem ser facilmente obtidos usando programas de química computacional, como por exemplo o Gaussian98 ou o NWCHEM.

3.2. Princípio da Equalização da Eletronegatividade

Imaginemos a aproximação de dois átomos (A e B) para a formação da ligação química A-B, sendo B o mais eletronegativo. Inicialmente o átomo B possui eletronegatividade χ_{0B} (ponto 1, figura 1a) e começa a retirar carga η do átomo A. Isto leva a um abaixamento da energia do átomo B (ponto 1 $\rightarrow$ ponto 2, figura 1a). Porém, na medida em que o átomo B recebe carga ele começa a ficar menos eletronegativo até atingir um ponto de saturação, a partir do qual ele não consegue mais retirar carga do átomo A (ponto 2, figura 1a).

O átomo A, por sua vez, possui inicialmente eletronegatividade χ_{0A} (ponto 1, figura 1b). Na medida em que o átomo A perde carga vai tornando-se mais ácido e a sua eletronegatividade começa a aumentar (ponto 1 $\rightarrow$ ponto 2, figura 1b) até um certo ponto a partir do qual este átomo não consegue mais perder carga (ponto 2 figura 1b). Para ambos os átomos o ponto 2 das figuras 1a e 1b representa um ponto de equilíbrio, onde não mais ocorre fluxo de carga de um átomo para o outro, e portanto as eletronegatividades estão equalizadas.

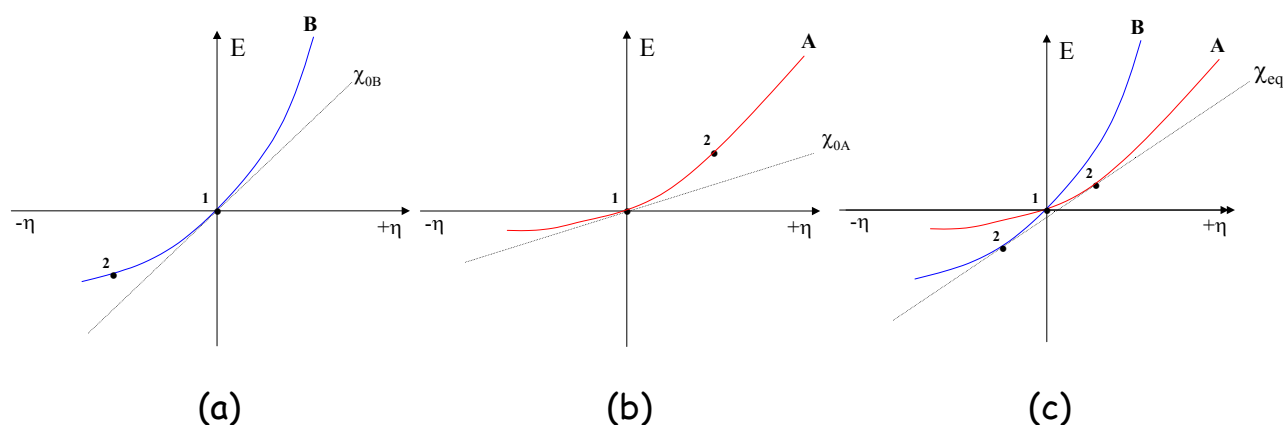
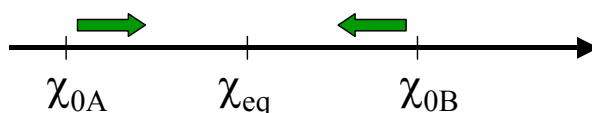


Figura 1. Curvas da energia (E) em função da carga adquirida (η) para as espécies atômicas A e B. A inclinação da reta tangente a estas curvas corresponde às eletronegatividades dos átomos.

Esta última situação pode ser descrita pela figura 1c, que mostra que χ , dada por $\partial E/\partial \eta$, é a mesma para os átomos A e B, sendo denominada de eletronegatividade equalizada, χ_{eq} . Considerando os mesmos incrementos de carga, a energia liberada pelo átomo B é um pouco maior do que a consumida pelo átomo A, o que explica a força motriz deste processo. A variação das eletronegatividades das espécies A e B pode ser facilmente representada pelo esquema abaixo:



No equilíbrio $\chi_{eq} = \chi_A = \chi_B$. Pode-se então calcular χ_{eq} usando-se a expressão $\chi_A = \chi_{0A} + b_A \delta_A$, onde δ_A é a carga parcial no átomo A e b_A é o coeficiente de carga desta espécie. O mesmo cálculo poderia ser feito a partir de χ_B ($\chi_B = \chi_{0B} - b_B \delta_B$). O parâmetro δ_A pode ser calculado por:

$$\delta_A = \frac{\chi_{0B} - \chi_{0A}}{b_A + b_B} \quad (5)$$

O parâmetro b está relacionado com o inverso da capacidade de carga κ [20] ($b=1/\kappa$) e encontra-se tabelado na ref. [21]. Átomos grandes e bastante polarizáveis possuem b pequeno. Isto ocorre porque átomos grandes possuem uma maior capacidade de acomodar carga extra ou perdê-la, ou seja, possuem κ elevado. Já átomos pequenos atingem a saturação rapidamente, isto é, possuem uma pequena capacidade de carga e por este motivo exibem um valor elevado do parâmetro b .

Este parâmetro pode, portanto, ser usado para avaliar a dureza das espécies atômicas.

Uma das razões de se calcular eletronegatividades equalizadas é a sua ligação direta com a ionicidade de sistemas moleculares: o caráter iônico de uma molécula diatômica pode ser medido pela extensão da transferência de carga necessária para que se alcance χ_{eq} .

3.3. O Modelo Simples de Recobrimento

O Modelo Simples de Recobrimento (MSR) [10,11], é um modelo que descreve o efeito do campo ligante nos elétrons 4f dos íons lantanídeos, isto é, descreve de que forma o ambiente químico influencia os elétrons do íon central. Normalmente quando um íon lantanídeo se encontra no seu estado gasoso (íon livre) apresenta estados do tipo $^{2S+1}L_J$, onde S é o momento angular de spin total, L é o momento angular orbital total e J é o momento angular total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$). A degenerescência destes estados é quebrada quando espécies ligantes se aproximam do íon central para formar o complexo. Estes ligantes possuem carga elétrica e constituem o ambiente químico que vai interagir com o íon central.

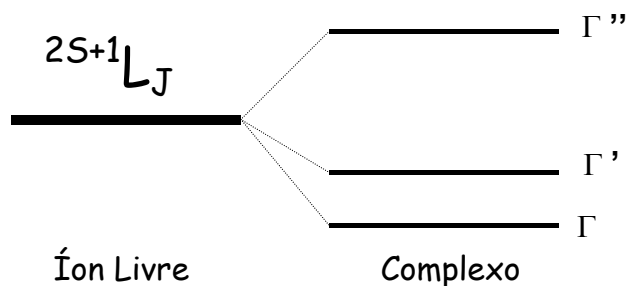


Figura 2. Diagrama de níveis de energia mostrando a quebra de degenerescência devida ao efeito Stark.

Esta quebra de degenerescência através de campo elétrico é denominada de efeito Stark (figura 2). A interação (campo ligante) que provoca este desdobramento pode ser descrita, segundo o MSR, pelos seguintes postulados:

(I) A energia potencial dos elétrons 4f, devido à presença de um ambiente químico, é produzida por cargas uniformemente distribuídas em pequenas regiões centradas em torno da meia distância entre o íon central e cada ligante.

(II) A carga total em cada região é dada por $-ge\rho$, onde ρ é a integral de recobrimento (módulo) entre o íon central e o átomo ligante e g é o fator de carga, que varia de zero à valência do átomo ligante.

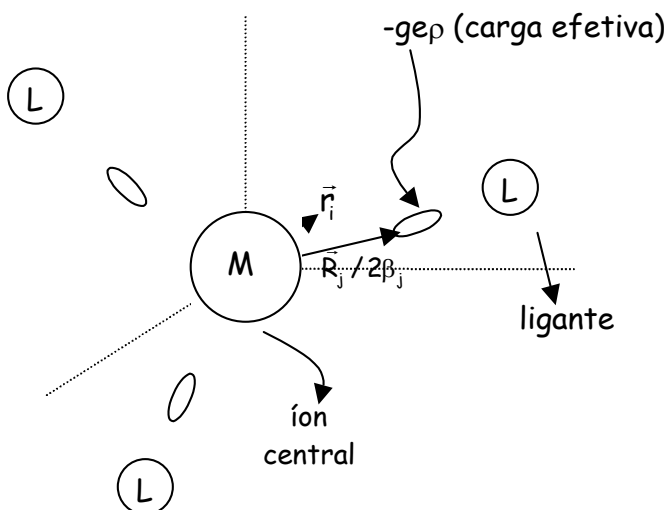


Figura 3. Esboço das cargas efetivas adotadas pelo MSR para um complexo hipotético do tipo ML_3 .

A figura 3 mostra um esboço das cargas efetivas para um complexo hipotético do tipo ML_3 . Os vetores $\vec{r}_i$ e $\vec{R}_j$ correspondem aos vetores posição dos elétrons 4f e dos átomos ligantes, respectivamente. O fator β_j está relacionado com os raios do átomo ligante e do íon lantanídeo, o que faz com que a carga efetiva fique deslocada mais para perto do íon lantanídeo ($\beta > 1$) ou mais para junto do átomo ligante ($\beta < 1$).

O parâmetro ρ pode ser calculado por

$$\rho_j = \rho_0 \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^{3,5} \quad (6)$$

onde $\rho_0 = 0,05$ e R_0 é a menor das distâncias R_j entre o íon central e os átomos ligantes. A dependência de ρ_j com $(1/R_j)^{3,5}$ é uma consequência de modelos experimentais que chegaram a uma relação do tipo $\rho^2 \propto R^{-7}$.

Os níveis Stark mostrados na figura 2 podem ser calculados mediante o cálculo de elementos de matriz do tipo $\langle \Psi | H_{CL} | \Psi' \rangle$, onde Ψ e Ψ' são autofunções do íon livre e H_{CL} é o hamiltoniano de campo ligante, dado por

$$H_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) \quad (7)$$

onde $C_q^{(k)}(i)$ é um operador tensorial irredutível [22] que está atuando nas coordenadas angulares (Θ, Φ) do elétron i e B_q^k é o chamado parâmetro de campo ligante. Na somatória da Eq.(7), $k = 2, 4$ e 6 e $q = -k, -k+1, \dots, k-1, k$. De acordo com os postulados do MSR, o parâmetro B_q^k é dado por:

$$B_q^k = e^2 \langle r^k \rangle \sum_j g_j \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \frac{Y_q^{k*}(\Omega_j)}{R_j^{k+1}} \quad (8)$$

onde e é a carga do elétron, $\langle r^k \rangle$ é uma integral radial, $\Omega_j = (\Theta_j, \Phi_j)$, Y_q^{k*} é o complexo conjugado do harmônico esférico Y_q^k e g_j é o fator de carga, que, como já foi mencionado, pode assumir valores de zero à valência do átomo ligante. Estes fatores de carga têm sido otimizados através da comparação entre os desdobramentos máximos teóricos e experimentais do nível 7F_1 do íon Eu^{3+} [23], assumindo, portanto, um caráter semiempírico. Esta metodologia semiempírica de cálculo dos g 's não lhes confere significado físico.

4. DESENVOLVIMENTO

4.1. Polarizabilidade da Região de Recobrimento e Valência Iônica Específica

A polarizabilidade de um sistema molecular, α_{MOL} , como o descrito pela figura 4 é dada por:

$$\alpha_{MOL} = \sum \alpha_{LQ} \quad (9)$$

onde α_{LQ} é a polarizabilidade da ligação química, que pode ser decomposta em $\alpha_A + \alpha_B + \alpha_{OP}^*$ (ver figura 5).

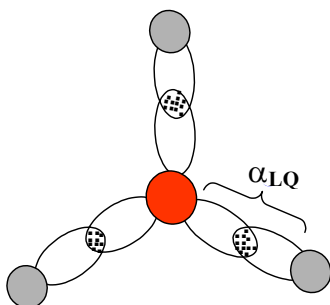


Figura 4. Esquema de uma molécula do tipo AB_3 e as ligações entre os orbitais atômicos.

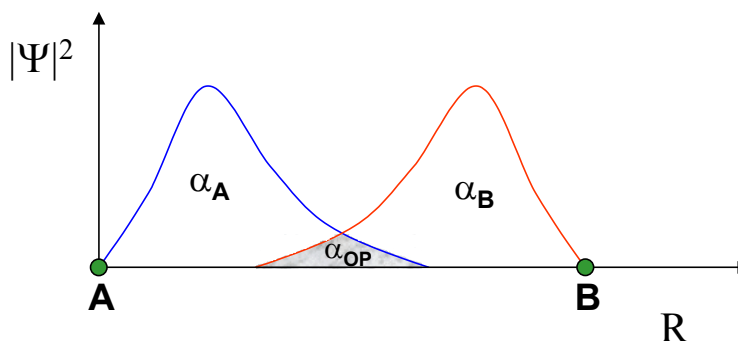


Figura 5. Gráfico de $|\Psi|^2$ em função da distância R para os orbitais de valência dos átomos A e B da molécula AB.

Pela Eq.(9), a polarizabilidade da molécula hipotética AB_3 é dada pela somatória das polarizabilidades das ligações químicas nesta molécula, onde a polarizabilidade de cada ligação A-B está sendo decomposta em uma soma de três termos (figura 5): dois predominantes (α_A e α_B) que correspondem às polarizabilidades de cada átomo e um menor (α_{OP}^*), que corresponde à

polarizabilidade da região de recobrimento entre as funções de onda dos orbitais de valência dos átomos A e B. Este terceiro termo é bem menor que os demais, mas é o mais importante quando leva-se em conta propriedades que possam ser derivadas da natureza da ligação química.

A expressão da mecânica quântica para a polarizabilidade de um sistema molecular, considerando um campo elétrico externo nulo, é dada por:

$$\alpha = 2e^2 \sum_j \frac{\langle a | \hat{r} | j \rangle \langle j | \hat{r} | a \rangle}{(E_a - E_j)} \quad (10)$$

onde a somatória é feita sobre todos os j estados eletrônicos excitados da molécula. Na Eq.(10), e = carga do elétron, E_a e E_j são as energias do estado eletrônico fundamental e dos estados eletrônicos excitados, respectivamente, e $\hat{r}$ é o operador posição do elétron.

A somatória da Eq.(10) é feita sobre estados excitados que possuam valores não nulos do elemento de matriz de $\hat{r}$. Quanto maior a energia destes estados excitados menor a contribuição para a polarizabilidade. A aproximação monoelétrica foi utilizada para descrever os orbitais moleculares envolvidos no cálculo de α . Pode-se truncar os termos da somatória da Eq.(10) considerando apenas o primeiro estado excitado, o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), e o estado fundamental, o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). A diferença de energia que aparece no denominador da Eq.(10) se transforma no termo $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} \equiv \Delta E$, sendo independente do índice j . Assim, esta equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\alpha = \frac{2e^2}{\Delta E} \sum_{\xi, \zeta} \left| \langle \xi | \hat{r} | \zeta \rangle \right|^2 F(\zeta, \xi) \quad (11)$$

onde a somatória é feita sobre as subcamadas de valência dos átomos A e B. $F(\zeta, \xi)$ é uma função dos coeficientes dos orbitais atômicos que contribuem para os orbitais moleculares dos estados eletrônicos a e j, aqui descritos como o HOMO e o LUMO, respectivamente. O elemento de matriz que aparece na Eq.(11) é aproximado por [24]:

$$\langle \xi | \hat{r} | \zeta \rangle \cong \pm \frac{R}{2} \langle \xi | \zeta \rangle \quad (12)$$

onde R é a distância internuclear de equilíbrio entre A e B. Logo, a Eq.(11) pode ser simplificada resultando na seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{e^2 R^2}{2\Delta E} \sum_{\xi, \zeta} \rho_{\xi, \zeta}^2 F(\zeta, \xi) \quad (13)$$

onde $\rho_{\xi, \zeta} = \langle \xi | \zeta \rangle$, que é a integral de recobrimento entre os orbitais atômicos de valência das espécies A e B. A somatória da Eq.(13) pode ser expandida em uma série de potências, da seguinte forma:

$$\sum_{\xi, \zeta} \rho_{\xi, \zeta}^2 F(\zeta, \xi) = c_0 + c_1 \rho^2 + c_2 \rho^4 + \dots \quad (14)$$

onde os coeficientes c_j dependem dos coeficientes de participação dos orbitais atômicos de valência dos átomos A e B nos orbitais moleculares HOMO e LUMO. A

Eq.(14) pode ser truncada no segundo termo, uma vez que os valores de ρ são menores que 1 e as constantes c_i ($i \geq 1$) são da ordem de 1, segundo estimativas. Substituindo a Eq.(14) truncada até o segundo termo na Eq.(13), temos:

$$\alpha = \frac{e^2 R^2}{2\Delta E} (c_0 + c_1 \rho^2) \quad (15)$$

Pela Eq.(15), a polarizabilidade está dividida em duas parcelas, onde a primeira independe da integral de recobrimento ρ , sendo portanto associada às polarizabilidades das espécies atômicas ($\alpha_A + \alpha_B$), e a segunda, que depende de ρ , está associada à polarizabilidade da região de recobrimento, α_{OP} . Assim, uma primeira expressão pode ser escrita para α_{OP} :

$$\alpha_{OP} = \frac{e^2 R^2 c_1 \rho^2}{2\Delta E} \quad (16)$$

Neste ponto definimos a polarizabilidade da região de recobrimento, fazendo $\alpha_{OP}^* = \alpha_{OP} / c_1$, levando à expressão:

$$\alpha_{OP}^* = \frac{e^2 R^2 \rho^2}{2\Delta E} \quad (17)$$

Pela Eq.(17), conhecendo-se a diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO, a integral de recobrimento entre os orbitais atômicos de valência e a distância internuclear entre as duas espécies A e B, pode-se calcular a sua Polarizabilidade da Região de Recobrimento, de agora em diante denominada α_{OP}^* . Aumentando-se a distância R entre as espécies A e B espera-se que a carga q da região de

recobrimento fique menos atraída pelos dois núcleos, tornando-se desta forma mais livre, mais **polarizável**. A carga q da região de recobrimento está diretamente relacionada com o volume desta região e portanto está relacionada com α_{OP}^* . Mais precisamente é o quadrado da carga que está relacionado com a polarizabilidade [17], ou seja, $\alpha_{OP}^* \propto q^2$. A constante de proporcionalidade para esta relação é uma constante de força k , que no nosso caso postulamos como sendo a constante de força da ligação química AB:

$$q^2 = k\alpha_{OP} \quad (18)$$

A carga q também pode ser escrita como um produto da carga do elétron, da integral de recobrimento e de um parâmetro p , que depende das espécies envolvidas na ligação. Assim, temos:

$$q = pe_p \quad (19)$$

Usando as equações 16, 18 e 19, podemos chegar a

$$p = p_a + p_c = R\sqrt{\frac{c_1 k}{2\Delta E}} \quad (20)$$

onde p_a e p_c são as contribuições do ânion e do cátion, respectivamente, para a formação da ligação química. Neste ponto assume-se que a ligação química é formada de acordo com uma reação ácido-base de Lewis, isto é, $A^+ + B^- \rightarrow AB$. Dividindo a Eq.(20) por $\sqrt{c_1}$ chega-se à expressão

$$VIE = v_a + v_c = R \sqrt{\frac{k}{2\Delta E}} \quad (21)$$

onde v_a e v_c correspondem a $p_a / \sqrt{c_1}$ e $p_c / \sqrt{c_1}$, respectivamente. A Eq.(21) mostra uma expressão para o que chamamos de Valência Iônica Específica (VIE), que mede a "capacidade" das espécies atômicas de doar carga para a formação da ligação química. O termo "capacidade" está empregado na definição deste novo conceito, embora possa não ser a expressão mais adequada para ser usada. A VIE está dividida em v_a e v_c , que medem a "capacidade" de doação de carga do ânion e do cátion, respectivamente, para a formação da ligação química. Como foi assumido que a reação de formação da ligação química AB é do tipo ácido-base de Lewis, $v_a > v_c$, isto é, o ânion tende a doar mais carga que o cátion. Particularmente no caso de complexos com íons lantanídeos, a carga do íon central é 3+ e portanto $v_a \gg v_c$.

A metodologia aqui desenvolvida baseia-se na descrição de uma ligação química simples e direcionada (A-B), formada a partir de uma reação do tipo ácido-base de Lewis. Logo, torna-se conveniente aplicar a metodologia primeiro a moléculas diatômicas, que são sistemas menores e mais fáceis de tratar, para só depois aplicá-la a sistemas maiores, como os complexos de íons lantanídeos, onde se fazem necessárias algumas modificações da metodologia original. A aplicação destes novos conceitos a tais sistemas terão sempre como pontos de partida as equações 17 e 21.

4.2. Aplicação de α_{OP}^* e VIE a moléculas diatômicas

Foi realizado o cálculo de α_{OP}^* e VIE para os haletos alcalinos RX (R = Li, Na, K, Rb e X = F, Cl, Br e I) e para os calcogenetos alcalinos terrosos MY (M = Be, Mg, Ca, Sr e Y = O, S, Se, Te). O cálculo de R, k e ΔE foi feito usando o programa NWCHEM [25], onde utilizou-se o método Hartree-Fock com a base 3-21G. Esta base, apesar de ser pequena, foi escolhida em função de ter sido parametrizada para todos os átomos presentes nas moléculas diatômicas tratadas. As integrais de recobrimento foram calculadas usando o programa Rico-STO [26], onde os expoentes ζ das gaussianas usadas (APÊNDICE I) foram obtidos da ref. [27].

Com o objetivo de testar a validade do postulado representado pela Eq.(18), fez-se a previsão da constante de força para os haletos de hidrogênio e H₂ usando-se a Eq.(21) e comparou-se com os respectivos valores experimentais de k [28]. Usou-se a mesma metodologia de cálculo descrita para as moléculas diatômicas.

A relação entre α_{OP}^* e a covalência das moléculas diatômicas foi investigada. Para tanto utilizou-se a covalência de Pauling, dada por:

$$C_{\text{Pauling}} = e^{-(\chi_A - \chi_B)^2 / 4} \quad (22)$$

onde χ_A e χ_B são as eletronegatividades de Pauling dos átomos A e B, respectivamente. Uma expressão contendo apenas α_{OP}^* foi desenvolvida e comparada com os resultados previstos pela Eq.(22). A expressão de α_{OP}^* que define uma nova escala de covalência, está mostrada na seção Resultados e Discussões.

Como a presente metodologia descreve α_{OP}^* sempre permeando o conceito de ligação química, deve-se esperar que esta quantidade esteja relacionada com

propriedades moleculares. Investigou-se, portanto, a relação de α_{OP}^* com diversas propriedades moleculares através da realização de uma análise de componentes principais. Esta análise foi feita para os haletos alcalinos e as variáveis foram: energia total (E_T), frequência vibracional ($\bar{\nu}$), constante de força (k), polarizabilidade molecular (α_m), covalência de Pauling ($C_{Pauling}$), índice de refração não-linear (n_2), índice de refração linear (n_0), diferença entre as polarizabilidades atômicas do cátion e do ânion ($\Delta\alpha$), energia de dissociação do ponto zero (D_0), e diferença entre as durezas atômicas do cátion e do ânion ($|b_C - b_A|$). Ao todo foram 16 objetos (= moléculas) e 8 variáveis. Usou-se o programa MATLAB 5.0 e o algoritmo *princomp*. Neste tratamento os dados foram pré-processados (divididos pelo desvio padrão e centrados na média).

Investigou-se também a relação entre as cargas atômicas efetivas (Eq.(4)) e α_{OP}^* . Neste procedimento os TPA's foram calculados usando o programa Gaussian98 com o método HF/3-21G e na linha de comando adicionou-se "freq IOP(7/33=1)".

As eletronegatividades equalizadas, χ_{eq} , foram calculadas para toda a série de moléculas diatômicas, de acordo com a metodologia descrita na seção 3.2 e relacionadas com α_{OP}^* .

4.3. Aplicação de α_{OP}^* e VIE a compostos de Eu^{3+}

A aplicação destes conceitos aos compostos de íons lantanídeos foi realizada mediante algumas aproximações, principalmente com relação ao parâmetro ΔE , que aparece nas equações 17 e 21. Os parâmetros daquelas equações foram calculados para cada par Eu^{3+} - átomo ligante.

Foram utilizados os seguintes complexos de Eu^{3+} : $Eu(tta)_3 \cdot 2H_2O$ e $Eu(tta)_3 \cdot 2DBSO$ [29], $Eu(tta)_3 \cdot 2DMSO$ [30], $Eu(tta)_3 \cdot 2TPPO$ [31], $Eu(tta)_3 \cdot ofen$ [32],

Eu(dpm)₃ofen [33], Eu(btfa)₃·2H₂O e Eu(btfa)₃ofenNO [34], Eu(acac)₃·3H₂O [35], Eu(pya)₃·3H₂O [36] e Eu(PicNO)₃terpy [37]. As geometrias destes complexos estão mostradas na seção 5. Foram também estudados os cristais LiYF₄:Eu³⁺ [38], YOCl:Eu³⁺ [39] e LaF₃:Eu³⁺ [40].

Para os compostos de Eu³⁺ a aproximação VIE $\approx v_a$ é bastante razoável, uma vez que a capacidade do íon Eu³⁺ de doar carga (v_c) para a formação da ligação química é muito pequena, isto é, $v_a \gg v_c$. Nesta aproximação, VIE está completamente associada à contribuição de carga dos átomos ligantes (v_a) e portanto pode-se associá-la aos fatores de carga g do MSR [41]:

$$g \equiv ISV = R \sqrt{\frac{k}{2\Delta E}} \quad (23)$$

Pela Eq.(23), estes fatores de carga passam a ganhar significado físico, uma vez que eles estão relacionados com quantidades observáveis nos complexos.

Para os sistemas estudados considerou-se as ligações metal - átomos ligantes de forma individual, como se fossem moléculas diatômicas, de forma que as quantidades que aparecem nas equações 17 e 21 foram calculadas dentro desta aproximação. Como exemplo, no complexo Eu(tta)₃·2H₂O, existem 8 átomos ligantes, sendo todos oxigênios. Para este complexo foram calculadas 8 constantes de força k , 8 distâncias internucleares R e 8 integrais de recobrimento ρ , correspondendo às ligações Eu³⁺- O_j, $j = 1$ a 8. Da mesma forma foram calculadas 8 diferenças de energia entre o HOMO e o LUMO, onde considerou-se o LUMO como sendo os orbitais moleculares centrados no íon lantanídeo e o HOMO como sendo os orbitais moleculares centrados nos átomos ligantes em questão.

As geometrias dos complexos foram otimizadas utilizando o modelo Sparkle II [42] implementado no programa MOPAC93r2. A partir das geometrias otimizadas, das quais foram extraídas as distâncias R, foram calculadas as constantes de força k, também usando o modelo Sparkle. As integrais de recobrimento foram calculadas usando a Eq.(6).

Determinação de ΔE

O cálculo de ΔE foi baseado na figura 6, que mostra através de um diagrama como pode ser calculado este parâmetro para complexos. Este diagrama pode ser obtido a partir de cálculos ROHF (*Restricted Open-Shell Hartree Fock*) usando o método INDO/S parametrizado para lantanídeos [43] através do programa ZINDO. Se estamos interessados em calcular ΔE entre os orbitais 4f do íon Eu^{3+} e os orbitais de valência de um certo oxigênio de um complexo hipotético, devemos examinar a composição dos orbitais moleculares gerados e verificar em quais deles observa-se uma maior contribuição daquele determinado oxigênio.

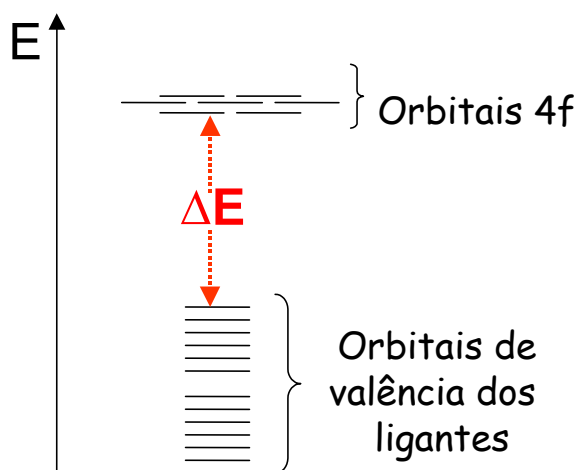


Figura 6. Diagrama de níveis de energia para um complexo hipotético de Eu^{3+} .

O problema é que normalmente este oxigênio está presente em uma quantidade grande de orbitais moleculares com energias muito diferentes, o que torna bastante difícil a determinação de ΔE .

O cálculo de ΔE foi simplificado usando-se a seguinte expressão:

$$\Delta E_j = \varepsilon \cdot e^{n(R_0/R_j)} \quad (24)$$

onde o índice j está relacionado com a ligação entre o Eu^{3+} e o átomo ligante j e n é um parâmetro ajustável. Na Eq.(24) o termo ε refere-se à diferença de energia entre os orbitais 4f e os orbitais de valência do átomo ligante considerado, ambos calculados isoladamente, e o termo R_0 é a menor das distâncias R_j entre o íon lantanídeo e os átomos ligantes. Logo, para cada tipo de átomo ligante (O, N, etc...), um diferente valor de ε é adotado. Os cálculos de ε foram realizados pelo programa NWCHEM com os métodos HF/6-31G (com análise de orbitais naturais = NBO) para os átomos ligantes e HF/ECP para o íon Eu^{3+} . Os potenciais de caroço efetivo (ECP) usados para o íon Eu^{3+} foram o Stuttgart_ano_ecp e o Crenbl_ecp, que consideram 28 e 54 elétrons no caroço (camada mais interna), respectivamente, e tratam explicitamente os elétrons restantes. Após estes cálculos adotou-se um valor médio para as energias dos orbitais 4f do íon Eu^{3+} e dos orbitais de valência dos ligantes, o que resultou nos valores de ε mostrados na próxima seção.

O parâmetro ajustável n da Eq.(24) foi otimizado de modo a tentar reproduzir os fatores de carga semiempíricos, g_{se} . Para isto substituiu-se os valores conhecidos de k , R e g_{se} na Eq.(23) e o ΔE obtido foi em seguida substituído na Eq. (24), juntamente com os valores conhecidos de ε , R_0 e R_j . Nesta parametrização de n foram utilizados os complexos $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DBSO}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{ofenNO}$ e $\text{Eu}(\text{PicNO})_3\text{terpy}$. O valor adotado de n foi uma média dos

valores obtidos para estes 5 complexos. O mesmo procedimento foi realizado com os cristais $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{YOCl}:\text{Eu}^{3+}$. Os valores otimizados de n estão mostrados na seção de Resultados e Discussões.

Fatores de Carga Semiempíricos

Como discutido na seção de fundamentação teórica, os fatores de carga semiempíricos são otimizados de modo a se reproduzir desdobramentos observados experimentalmente para o multipletto 7F_1 do íon Eu^{3+} [23]. Como os valores de g_{se} da ref. [44] foram calculados usando uma versão do modelo Sparkle antiga, repetiu-se o cálculo de g_{se} usando uma versão mais atual deste modelo [42]. Desta vez, entretanto, os fatores de carga variaram aleatoriamente e de forma independente, com limite superior dado pela valência de cada átomo ligante, de modo a reproduzir os desdobramentos do multipletto 7F_1 do íon Eu^{3+} em diversos complexos. Nesta nova metodologia, os fatores de carga semiempíricos dos 6 oxigênios das β -dicetonas do composto $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por exemplo, assumiram valores diferentes, ao contrário da metodologia anterior que atribuía o mesmo g para estes oxigênios. Com o objetivo de calcular g_{se} foi desenvolvido o algoritmo *gsm* no programa MATLAB 5.0, o qual encontra-se descrito no APÊNDICE II.

Cálculo de α_{OP}^* e VIE

Após terem sido definidas todas as variáveis, condições e aproximações desta nova metodologia, foram calculados α_{OP}^* e VIE para os compostos de Eu^{3+} estudados. Os valores calculados de α_{OP}^* foram utilizados para construir uma escala de covalência para compostos de Eu^{3+} através do estudo do efeito "nefelauxético".

Este último foi quantificado através da energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, obtida do espectro de emissão dos compostos.

Os fatores de carga teóricos, calculados pela Eq.(23), foram usados para calcular os parâmetros de campo ligante, B_q^k 's, e estes em seguida foram usados para fazer a previsão das energias dos níveis Stark dos complexos estudados através do programa GROMINET [45]. O erro destas previsões foi medido através do desvio médio percentual, σ :

$$\sigma = \left[\sum_i^n \frac{1}{m} \left(\frac{E_i^{EXP} - E_i^{CALC}}{E_i^{EXP}} \right)^2 \right]^{1/2} .100\% \quad (25)$$

onde m é o número de níveis Stark, E_i^{EXP} e E_i^{CALC} são as energias experimentais e calculadas, respectivamente, dos níveis Stark. A comparação entre os níveis Stark experimentais e calculados, os respectivos valores de σ das previsões e os demais resultados estão mostrados na seção Resultados e Discussões.

Previsão do Número de Águas Coordenadas em Complexos de Eu^{3+}

Com a nova determinação teórica de fatores de carga foi possível desenvolver uma nova metodologia semiempírica para a determinação do número de moléculas de água, n , coordenadas em complexos de Eu^{3+} . Esta metodologia baseia-se na comparação entre os níveis Stark experimentais e calculados após variar n de 0 a 4. Para cada valor de n otimizou-se a geometria usando o modelo Sparkle, calculou-se os fatores de carga teóricos, os parâmetros de campo ligante, os níveis Stark e por fim o parâmetro σ . O ponto de mínimo no gráfico de σ versus n

forneceu uma indicação do número de moléculas de água coordenadas. Esta metodologia foi testada com os complexos $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, para os quais estruturas cristalográficas estão disponíveis na literatura. Os valores de n previstos estão mostrados na próxima seção.

Expressão Analítica para o Cálculo de k

Neste trabalho as constantes de força utilizadas para o cálculo dos fatores de carga teóricos foram todas calculadas usando o modelo Sparkle, com as etapas de otimização de geometria seguida do cálculo de frequências vibracionais. Esta segunda parte do cálculo gasta um certo tempo computacional, principalmente quando os cálculos não são feitos em computadores suficientemente rápidos. Baseado nesta idéia, tentou-se desenvolver uma expressão analítica para a constante de força que reproduzisse as constantes de força obtidas pelo modelo Sparkle.

A primeira etapa deste desenvolvimento é expandir o potencial de interação eletrostática entre o metal e o ligante, $V(R)$, em uma série de Taylor em torno da distância de equilíbrio R_0 :

$$V(R) = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial R} \right)_{R_0} (R - R_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_{R_0} (R - R_0)^2 + \dots \quad (26)$$

O primeiro termo do lado direito da Eq.(26) pode ser arbitrariamente escolhido como sendo zero. O segundo termo mostra uma derivada que é igual a zero na distância de equilíbrio e portanto este termo é nulo. Assumindo deslocamentos pequenos em torno de R_0 , pode-se truncar a Eq.(26) no terceiro

termo. Igualando-se a expressão truncada de $V(R)$ ao potencial $U(R)$ dado pela aproximação do oscilador harmônico ($U(R) = k(R - R_0)^2/2$), obtém-se a expressão

$$k = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_{R_0} \quad (27)$$

Então para obter k basta conhecer o potencial eletrostático $V(R)$ e derivá-lo duas vezes com relação a R . Este potencial pode ser dado simplesmente pelo produto das cargas sobre a distância, isto é, $V(R) = q_M q_L / R$, onde q_M e q_L correspondem à carga do metal (Eu^{3+}) e do ligante, respectivamente. Adotando este valor de $V(R)$, a Eq.(27) torna-se:

$$k = \frac{C}{R^3} \quad (28)$$

onde a constante $C = 2q_M q_L$. No caso de complexos de Eu^{3+} com β -dicetonas, $q_M \approx 3$, $q_L \approx 1$ e $R \approx 2,3 \text{ \AA}$. Substituindo estes valores na Eq.(28), em unidades CGS, obtêm-se $k = 1,13 \cdot 10^5 \text{ din/cm} \approx 1 \text{ mdin/\AA}$, que é a ordem de grandeza das constantes de força previstas pelo modelo Sparkle para complexos com Eu^{3+} .

A constante C foi então otimizada de modo a reproduzir as constantes de força calculadas pelo modelo Sparkle. Os valores otimizados da constante C para diferentes tipos de átomos ligantes, assim como as constantes de força teóricas (k_{teo}) calculadas pela Eq.(28) estão mostradas na próxima seção.

Previsão de Rendimento Quântico de Emissão

Um parâmetro importante para o desenvolvimento de novos DMCL com complexos do íon Eu^{3+} é o rendimento quântico de emissão, Φ , que tem sido calculado mediante a resolução numérica de um sistema de equações de taxa [46]. Normalmente usa-se o programa ETRANSFER, o qual possui algumas subrotinas e está escrito na linguagem FORTRAN. Sistemas que possuem taxas de transições não-radiativas elevadas em geral requerem mais tempo computacional para o cálculo de q .

Com o objetivo de facilitar o cálculo de Φ e reduzir bastante o tempo computacional, desenvolveu-se o algoritmo *eqtaxa* no programa MATLAB 5.0 (APÊNDICE II). Este algoritmo resolve o sistema em muito pouco tempo ($\approx 1\text{s}$) e fornece os mesmos resultados do programa ETRANSFER, além de ser muito fácil de utilizar. Além disso ele origina uma expressão analítica para as populações dos estados eletrônicos envolvidos no processo de transferência de energia, sendo dada por uma combinação linear de exponenciais dependentes do tempo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Moléculas Diatômicas

Os valores calculados das variáveis ΔE , k , ρ^2 e R estão mostrados na tabela 1, juntamente com α_{OP}^* e VIE, calculados a partir das equações 17 e 21, respectivamente. Os termos "cátion" e "ânion" que aparecem no decorrer do texto referem-se aos átomos formadores das moléculas diatômicas (por exemplo na molécula LiF o cátion representa o átomo de lítio e o ânion o átomo de flúor).

Tabela 1. Valores calculados da distância internuclear (R , em Å), integral de recobrimento, ρ , diferença de energia entre o HOMO e o LUMO (ΔE , em u.a.), constante de força (k , em mdin/Å), Valência Iônica Específica (VIE) e Polarizabilidade da Região de Recobrimento (α_{OP}^* , em Å³) para as moléculas diatômicas estudadas.

MOLÉCULA	R	ρ^2	ΔE	k	VIE	α_{OP}^*
LiF	1,520	0,071	0,439	3,51	1,46	0,099
LiCl	2,112	0,111	0,357	1,32	1,38	0,367
LiBr	2,241	0,126	0,324	1,24	1,48	0,517
LiI	2,487	0,147	0,296	0,92	1,48	0,813
NaF	1,863	0,051	0,358	2,27	1,59	0,131
NaCl	2,421	0,086	0,323	0,99	1,43	0,413
NaBr	2,571	0,096	0,291	0,89	1,52	0,577
NaI	2,829	0,111	0,269	0,67	1,52	0,874
KF	2,218	0,032	0,292	1,22	1,53	0,143
KCl	2,829	0,057	0,290	0,70	1,49	0,416
KBr	2,998	0,064	0,258	0,61	1,56	0,590
KI	3,273	0,077	0,241	0,47	1,55	0,906
RbF	2,351	0,028	0,274	1,00	1,52	0,149
RbCl	2,984	0,052	0,281	0,62	1,50	0,436
RbBr	3,164	0,058	0,248	0,53	1,56	0,619
RbI	3,446	0,070	0,234	0,42	1,56	0,940
BeO	1,327	0,187	0,340	10,18	2,46	0,256

BeS	1,760	0,270	0,285	4,40	2,34	0,776
BeSe	1,869	0,248	0,273	3,72	2,34	0,840
BeTe	2,103	0,294	0,248	2,64	2,32	1,387
MgO	1,776	0,100	0,272	2,39	1,78	0,307
MgS	2,221	0,155	0,241	1,95	2,14	0,839
MgSe	2,326	0,166	0,229	1,79	2,20	1,038
MgTe	2,542	0,182	0,210	1,37	2,20	1,482
CaO	2,280	0,054	0,204	0,60	1,33	0,364
CaS	2,633	0,101	0,199	1,23	2,21	0,931
CaSe	2,768	0,106	0,197	1,08	2,20	1,091
CaTe	3,002	0,120	0,179	0,88	2,25	1,599
SrO	2,531	0,043	0,189	0,31	1,10	0,386
SrS	2,799	0,088	0,180	1,05	2,29	1,013
SrSe	2,945	0,092	0,181	0,90	2,23	1,166
SrTe	3,188	0,105	0,174	0,76	2,25	1,623

De acordo com a tabela 1 os valores calculados da VIE para os haletos alcalinos foram aproximadamente a metade da VIE para os calcogenetos alcalinos terrosos. É interessante notar que, qualitativamente, o valor da VIE acompanha a valência das espécies atômicas formadoras das moléculas diatômicas. Para os haletos alcalinos as valências atômicas são iguais a 1, enquanto para os calcogenetos alcalinos terrosos este valor é igual a 2.

Os valores de α_{OP}^* (em $\text{\AA}^3$) e VIE foram calculados usando as quantidades ΔE (em u.a.), k (em $\text{mdin}/\text{\AA}$), ρ^2 e R (em $\text{\AA}$) de acordo com as expressões:

$$\alpha_{OP}^* = 0,264589 \frac{R^2 \rho^2}{\Delta E} \quad e \quad VIE = 0,338600 \cdot R \sqrt{\frac{k}{\Delta E}}$$

onde as constantes mostradas representam fatores de conversão de unidades e

outras constantes.

Os valores calculados de α_{OP}^* foram utilizados, juntamente com as distâncias R , para construir uma nova escala de covalência, dada por:

$$C_{OP} = 1,27 \left[1 - e^{-1,5 \left(\frac{\alpha_{OP}^*}{R} \right)} \right] \quad (29)$$

onde C_{OP} é a covalência baseada em α_{OP}^* . Para obter C_{OP} em porcentagem basta multiplicar a Eq.(29) por 100%. As constantes multiplicativas da Eq.(29) foram otimizadas de forma a reproduzir a covalência de Pauling, $C_{Pauling}$ (Eq.(22)). A comparação entre esta última e C_{OP} está mostrada graficamente na figura 7.

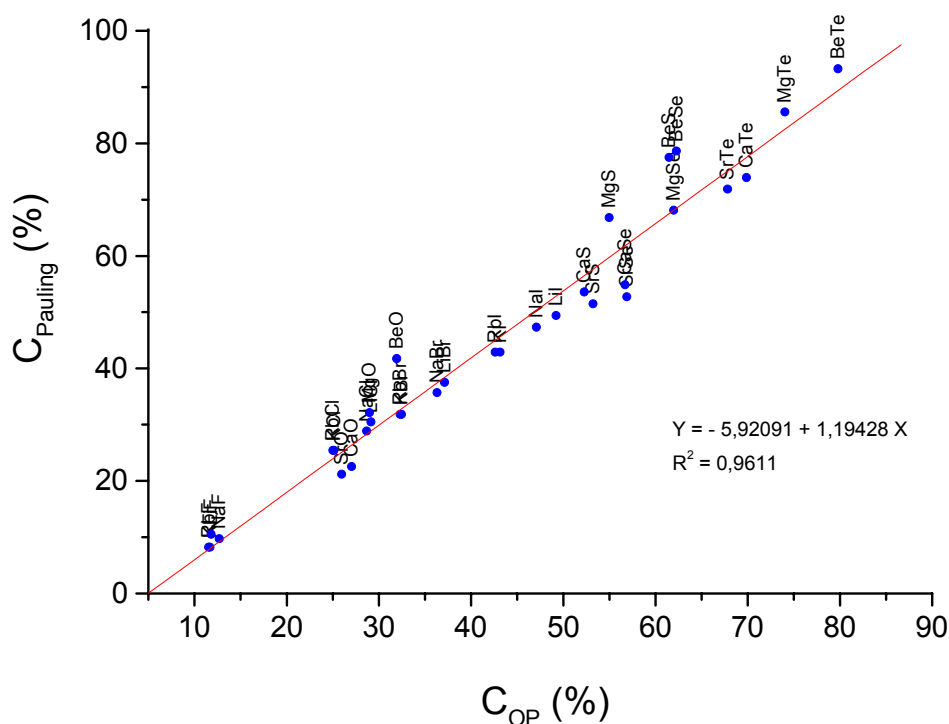


Figura 7. Comparação entre a escala de covalência de Pauling ($C_{Pauling}$) e a escala de covalência baseada em α_{OP}^* (C_{OP}).

A correlação mostrou-se muito boa ($R^2 = 0,9611$), como pode ser verificado pela figura 7. É válido salientar que a comparação entre a covalência de Pauling e α_{OP}^*/R também mostrou uma boa correlação linear ($R^2 = 0,9577$). A comparação entre $C_{Pauling}$ e C_{OP} mostrou um erro médio razoavelmente baixo ($E = 10,62\%$), considerando todas as moléculas diatômicas estudadas. Estes valores estão comparados na tabela 2. A vantagem da escala de covalência proposta sobre a escala de Pauling é que com a primeira pode-se adicionalmente calcular a covalência de espécies eletricamente carregadas.

Tabela 2. Comparação entre a covalência de Pauling ($= C_{Pauling}$) e a covalência baseada em α_{OP}^* ($= C_{OP}$) calculadas para as moléculas diatômicas.

Haletos Alcalinos			Calcogenetos Alcalinos Terrosos		
Molécula	$C_{Pauling}$ (%)	C_{OP} (%)	Molécula	$C_{Pauling}$ (%)	C_{OP} (%)
LiF	10,54	11,81	BeO	41,72	31,94
LiCl	30,48	29,14	BeS	77,49	61,48
LiBr	37,53	37,14	BeSe	78,65	62,26
LiI	49,38	49,21	BeTe	93,22	79,79
NaF	9,77	12,70	MgO	32,17	28,99
NaCl	28,85	28,67	MgS	66,82	54,96
NaBr	35,69	36,30	MgSe	68,09	61,96
NaI	47,32	47,09	MgTe	85,55	74,03
KF	8,24	11,68	CaO	22,57	27,05
KCl	25,44	25,15	CaS	53,57	52,28
KBr	31,83	32,46	CaSe	54,85	56,68
KI	42,90	43,14	CaTe	73,90	69,86
RbF	8,24	11,55	SrO	21,22	25,95
RbCl	25,44	25,00	SrS	51,47	53,22
RbBr	31,83	32,32	SrSe	52,73	56,89
RbI	42,90	42,64	SrTe	71,85	67,82

A análise dos resíduos entre C_{Pauling} e C_{op} (tabela 2) em função de α_{op}^* mostrou uma distribuição aleatória dos mesmos, fornecendo uma correlação linear com $R^2 = 0,1542$. Isto indica que o modelo proposto de previsão da covalência não apresenta desvios sistemáticos.

Discussões envolvendo o conceito de eletronegatividade, χ , sugerem que dever-se-ia considerar o parâmetro R no cálculo da mesma. Politzer e Weinstein [47] demonstraram matematicamente que χ deveria ser escrita em função de R , embora não tenham sugerido como seria esta dependência. Curiosamente, neste trabalho desenvolveu-se uma expressão para tentar reproduzir a covalência de Pauling, a qual depende exclusivamente de χ , e foi encontrada uma expressão (Eq.(29)) com uma dependência em R , em concordância com as discussões da literatura.

O cálculo de α_{op}^* para as moléculas diatômicas baseia-se no postulado dado pela Eq.(18), que assume que a constante de proporcionalidade entre α_{op}^* e q^2 é a constante de força k . Uma forma de testar a validade desta hipótese é através da previsão das constantes de força para os haletos de hidrogênio (HX , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e I) e H_2 usando a Eq.(21). Para estas moléculas pode-se considerar $v_a = 1$ e $v_c = 0$, uma vez que assume-se que eles são formados pela reação ácido-base de Lewis: $\text{H}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{HX}$. Usando estas aproximações na Eq.(21), obtêm-se $k = 2v_a^2 \Delta E / R^2 = 2\Delta E / R^2$.

Os valores de ΔE , R , ρ^2 , α_{op}^* e a comparação entre os valores experimentais e teóricos de k estão mostrados na tabela 3. Os valores previstos de k forneceram resultados satisfatórios, principalmente se levarmos em conta que as condições experimentais foram as mesmas do modelo teórico: ambos foram feitos no estado gasoso. No caso da molécula HF o resultado foi muito bom. No caso das outras moléculas o resultado se mostrou qualitativamente satisfatório. No caso da

molécula H_2 , onde considerou-se a reação $H^+ + H^- \rightarrow H_2$, o resultado se mostrou dentro da ordem de grandeza do valor experimental. Para esta molécula poder-se-ia prever k de forma exata usando-se $v_a = 0,65$ ao invés de $v_a = 1$. De qualquer forma os resultados mostrados na tabela 3 mostram que o postulado dado pela Eq.(18) é consistente.

Tabela 3. Comparação entre as constantes de força experimentais e as teóricas para os haletos de hidrogênio e H_2 . Abaixo estão os valores calculados de α_{OP}^* usando os parâmetros ρ , ΔE e R^+ .

Molécula	R (Å)	ρ^2	ΔE (u.a.)	α_{OP}^* (Å ³)	k (mdin/Å)	
					exp [†]	teor ^{††}
HF	0,917	0,323	0,859	0,084	9,7	8,9
HCl	1,275	0,402	0,645	0,266	5,2	3,5
HBr	1,459	0,396	0,573	0,363	4,1	2,3
HI	1,604	0,392	0,491	0,535	3,1	1,7
H ₂	0,742	0,567	0,860	0,095	5,7	13,6

[†] calculado a partir de frequências vibracionais experimentais dadas na ref. [28]

^{††} calculado pela expressão: $k = 2v_a^2 \Delta E / R^2$

Algumas propriedades de interesse foram pesquisadas para as moléculas diatômicas estudadas e estão mostradas na tabela 4. Os valores calculados das cargas atômicas efetivas, q_{ae} , foram obtidas de acordo com o formalismo descrito na seção 3.1. Este cálculo não foi possível para as moléculas CaO e SrO nas condições descritas na metodologia devido a problemas no Gaussian98. Outras propriedades físico-químicas das moléculas diatômicas, além daquelas mostradas na tabela 4, foram pesquisadas com o objetivo de verificar uma possível correlação conjunta com α_{OP}^* . Isto foi feito através da realização de uma análise de componentes principais, conforme descrito anteriormente.

Tabela 4. Valores da diferença entre as durezas do cátion e do ânion † ($|b_c - b_a|$, em V/e), dureza do ânion † (b_a , em V/e), polarizabilidade molecular † (α_m , em $\text{\AA}^3$), diferença entre a eletronegatividade do ânion e a equalizada ($\chi_a - \chi_{eq}$), carga atômica efetiva (q_{ae} , em e) e α_{OP}^* (em $\text{\AA}^3$) para as moléculas diatômicas. † Ref. [21]; † Ref. [48].

MOLECULA	$ b_c - b_a $	b_a	α_m	$\chi_a - \chi_{eq}$	q_{ae}	α_{OP}^*
LiF	13,04	17,81	0,920	2,39	1,35	0,099
LiCl	6,78	11,55	2,980	1,57	1,41	0,367
LiBr	5,64	10,41	4,159	1,37	1,29	0,517
LiI	4,56	9,33	6,248	1,09	1,32	0,813
NaF	13,22	17,81	1,186	2,46	1,42	0,131
NaCl	6,96	11,55	3,360	1,63	1,46	0,413
NaBr	5,82	10,41	4,560	1,43	1,34	0,577
NaI	4,74	9,33	6,721	1,15	1,34	0,874
KF	13,97	17,81	1,966	2,69	1,52	0,143
KCl	7,71	11,55	4,272	1,84	1,56	0,416
KBr	6,57	10,41	5,508	1,63	1,45	0,590
KI	5,49	9,33	7,790	1,34	1,46	0,906
RbF	14,12	17,81	2,572	2,63	1,57	0,149
RbCl	7,86	11,55	4,856	1,79	1,59	0,436
RbBr	6,72	10,41	6,147	1,58	1,49	0,619
RbI	5,64	9,33	8,532	1,30	1,49	0,940
BeO	8,89	15,47	1,289	1,34	1,49	0,256
BeS	3,62	10,20	-	0,59	1,29	0,776
BeSe	3,01	9,59	-	0,58	1,04	0,840
BeTe	2,06	8,64	-	0,18	0,90	1,387
MgO	10,2	15,47	1,744	1,55	1,70	0,307
MgS	4,93	10,20	-	0,76	1,22	0,839
MgSe	4,32	9,59	-	0,74	1,04	1,038
MgTe	3,37	8,64	-	0,34	0,97	1,482
CaO	10,67	15,47	2,910	1,81	-	0,364
CaS	5,4	10,20	5,940	0,98	1,40	0,931
CaSe	4,79	9,59	7,165	0,96	1,25	1,091
CaTe	3,84	8,64	10,039	0,55	1,23	1,599
SrO	11,3	15,47	3,690	1,93	-	0,386
SrS	6,03	10,20	6,447	1,09	1,38	1,013
SrSe	5,42	9,59	8,181	1,07	1,26	1,166
SrTe	4,47	8,64	9,945	0,64	1,29	1,623

Tabela 5. Valores da energia total (E_t , em u.a.), frequência vibracional † ($\bar{\nu}$, em cm^{-1}), energia de dissociação do ponto zero ‡ (D_0 , em eV), índice de refração não-linear § (n_2 , em $10^{-22} \text{m}^2 \text{V}^{-2}$), diferença entre as polarizabilidades atômicas do cátion e do ânion § ($\Delta\alpha$, em $\text{\AA}^3$) e índice de refração (n_0) para os haletos alcalinos.

Molécula	E_t	$\bar{\nu}$	D_0	n_2	$\Delta\alpha$	n_0
LiF	-106,35	1082,04	6,6	0,67	0,78	1,3915
LiCl	-464,79	621,69	5,1	5,08	2,95	1,6620
LiBr	-2567,53	573,13	4,5	9,64	4,21	1,7840
LiI	-6895,32	485,96	3,5	19,10	6,42	1,9550
NaF	-259,76	608,39	5,3	0,76	0,57	1,3258
NaCl	-618,24	346,87	3,6	5,24	2,74	1,5443
NaBr	-2720,98	290,82	3,8	9,85	4,00	1,6412
NaI	-7048,78	242,40	3,2	17,60	6,21	1,7745
KF	-695,03	402,25	5,9	1,91	0,19	1,3520
KCl	-1053,54	252,19	4,4	5,88	1,98	1,4904
KBr	-3156,28	198,20	4,0	9,72	3,24	1,5594
KI	-7484,08	163,21	3,3	19,50	5,45	1,6670
RbF	-3023,58	330,57	5,4	3,38	0,69	1,3960
RbCl	-3382,10	204,25	3,9	7,12	1,48	1,4936
RbBr	-5484,84	147,16	3,9	10,90	2,74	1,5528
RbI	-9812,64	117,75	3,3	20,40	4,95	1,6474

† Valores experimentais obtidos na Ref. [28]

‡ Valores calculados obtidos na Ref. [49]

§ Calculadas usando índices de refração experimentais de acordo com a Ref. [48].
Foram consideradas as polarizabilidades das espécies carregadas M^+ e X^- .

As variáveis α_m , k , C_{Pauling} e $|b_c - b_a|$ estão mostradas nas tabelas 1, 2 e 3. As outras variáveis utilizadas nesta análise multivariada (E_t , $\bar{\nu}$, D_0 , n_2 , $\Delta\alpha$ e n_0) estão mostradas na tabela 5.

As componentes principais PC1, PC2, PC3 e PC4 explicaram 77,01 %, 14,32 %, 5,78 % e 1,64 %, respectivamente, da variância total. O resto desta variância (1,25 %) foi explicado pelas 6 componentes principais restantes.

A figura 8 mostra o gráfico dos escores de PC2 versus PC1 para os haletos alcalinos. As setas mostradas nesta figura indicam o aumento de α_{OP}^* . Juntas, estas duas componentes principais explicam 91,33 % da variância total. As variações observadas nos valores de α_{OP}^* quando se muda o halogênio ou o metal alcalino são completamente explicadas pelos escores de PC1 e PC2. De acordo com a figura 8, PC1 consegue separar os haletos (F, Cl, Br e I), enquanto PC2 é seletivo para os metais alcalinos (Li, Na, K e Rb). As linhas pontilhadas pretas e vermelhas mostradas na figura 8 correspondem a períodos da tabela periódica onde estão localizados o metal alcalino e o halogênio, respectivamente, de cada molécula.

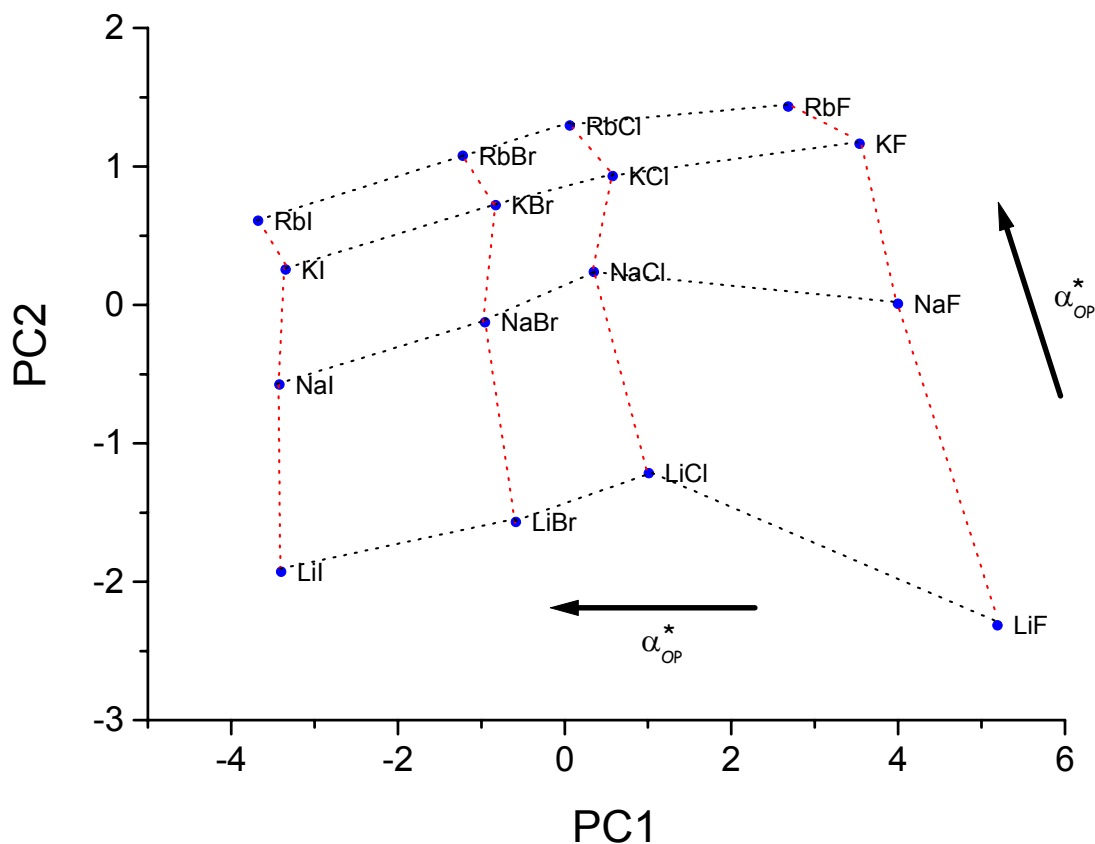


Figura 8. Gráfico dos escores das componentes principais PC1 e PC2 obtidos para os haletos alcalinos. As setas indicam crescimento de α_{OP}^* .

Em particular, os escores de PC1 mostraram uma excelente correlação com α_{OP}^* , como pode ser observado na figura 9. As demais componentes principais não mostraram qualquer relação com α_{OP}^* . Levando em conta os pesos (*loadings*), a componente principal PC1 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \text{PC1} = & 0,31E_{\dagger} + 0,24v + 0,28k + 0,34D_o + 0,33|b_c - b_a| \\ & - 0,34C_{\text{Pauling}} - 0,34n_2 - 0,33\Delta\alpha - 0,30n_o - 0,35\alpha_m \end{aligned} \quad (30)$$

De acordo com a figura 9, quanto maior o escore em PC1, menor α_{OP}^* . Neste caso as variáveis que influenciam α_{OP}^* positivamente serão aquelas com pesos negativos, mostradas em azul na Eq.(30), enquanto as variáveis mostradas em vermelho nesta equação influenciam α_{OP}^* negativamente.

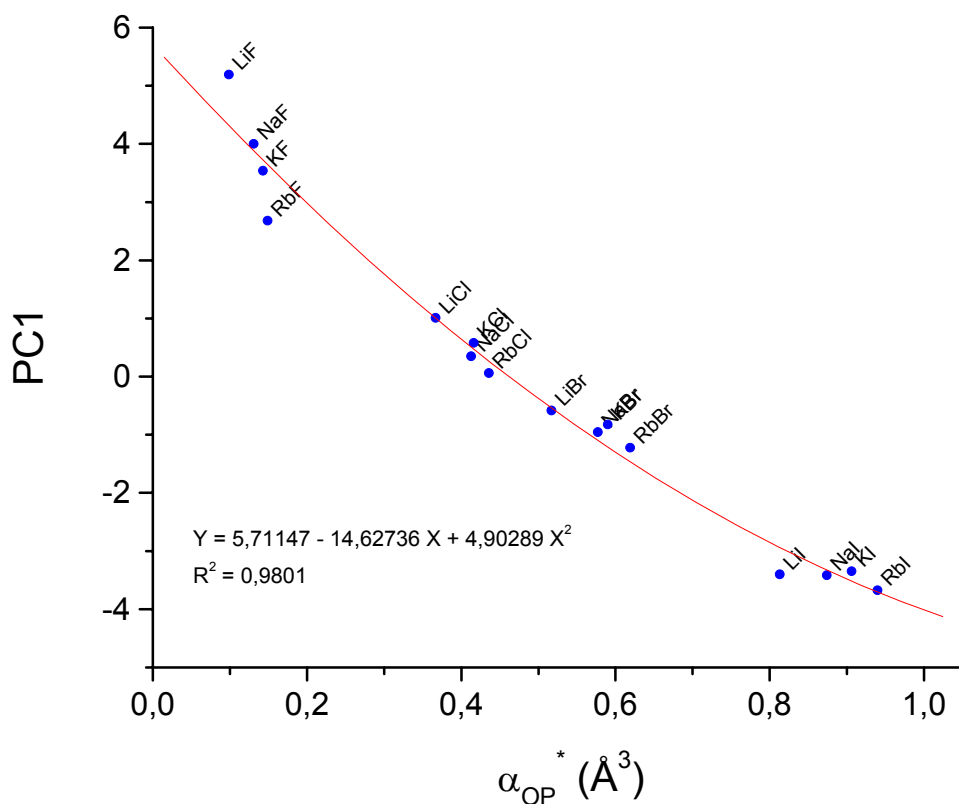


Figura 9. Gráfico dos escores da primeira componente principal, PC1, em função de α_{OP}^* , para os haletos alcalinos.

Os pesos mostrados na Eq.(30) são bastante próximos, o que mostra que todas as propriedades usadas como variáveis nesta análise são igualmente importantes. Estes resultados mostram, por exemplo, que quanto maior a covalência de Pauling, ou o índice de refração não-linear (n_2), maior o valor de α_{OP}^* . Além disso, as variáveis com mesmo sinal na Eq.(30) (de mesma cor) estão correlacionadas entre si. Como exemplo, quanto maior a covalência de Pauling, maior n_2 .

Um outro comentário pode ainda ser feito acerca das figuras 8 e 9. Elas mostram que α_{OP}^* está relacionado com um conjunto de propriedades moleculares ao mesmo tempo, podendo ser encarada, portanto, como uma quantidade fundamental. Isto pode ser explicado pelo fato de que α_{OP}^* foi desenvolvido baseando-se no conceito de ligação química, o qual está diretamente relacionado com as propriedades apresentadas por sistemas moleculares.

Os bons resultados obtidos na análise multivariada levaram algumas propriedades a ser investigadas em maior detalhe, como foi o caso da carga atômica efetiva, q_{ae} , mostrada a seguir.

Espera-se inicialmente que, quanto maiores as cargas efetivas de dois átomos em uma ligação química, mais fortemente deve ser segurada a carga da região de recobrimento, q , o que induziria uma baixa polarizabilidade. Deve-se lembrar, porém, que a influência sofrida por q pode ser descrita por um potencial eletrostático dado pelo produto das cargas (q e q_{ae}) sobre a distância. Neste caso, se o valor de q_{ae} é elevado, e estas cargas atômicas efetivas estão próximas da carga da região de recobrimento, como no caso da molécula MgO ($q_{ae} = 1,70$ e $R = 1,776$ Å), então espera-se que o valor de α_{OP}^* seja pequeno, como de fato pode ser observado ($\alpha_{OP}^*(MgO) = 0,307$ Å³). Por outro lado, se as cargas efetivas são pequenas e ao mesmo tempo estão bastante longe da região de recobrimento, deve-se

esperar que a carga q esteja bastante solta, polarizável, ocasionando um elevado valor de α_{OP}^* . Este é o caso, por exemplo, da molécula CaTe , para a qual $q_{ae} = 1,23$ e $R = 3,002 \text{ \AA}$ e como consequência α_{OP}^* torna-se bastante elevado ($\alpha_{OP}^*(\text{CaTe}) = 1,599 \text{ \AA}^3$). A dependência entre q_{ae} e α_{OP}^* deve, portanto, envolver a distância, como está mostrado pela figura 10. De acordo com a figura 10, valores de q_{ae} elevados associados a distâncias pequenas, isto é, q_{ae}/R elevado, representam moléculas de baixo α_{OP}^* , enquanto moléculas com valores de q_{ae} menores e distâncias mais longas (q_{ae}/R pequeno) possuem altos valores de α_{OP}^* .

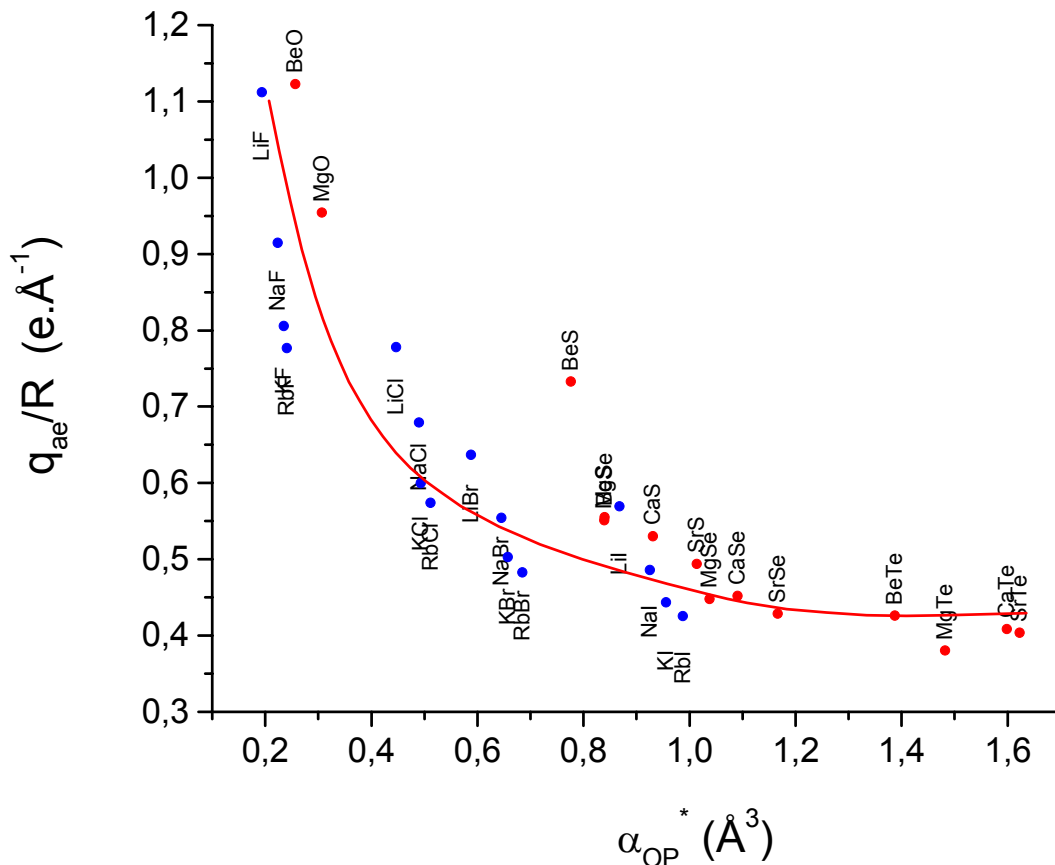


Figura 10. Curva de q_{ae}/R em função de α_{OP}^* para as moléculas diatômicas.

Uma outra forma de racionalizar a dependência mostrada na figura 10 é simplesmente através da abordagem do conceito de ionicidade. Moléculas com maior caráter iônico, isto é, baixo α_{OP}^* , devem exibir um alto grau de localização de cargas, o que ocorre quando as cargas atômicas efetivas são mais elevadas e estão bastante separadas.

A ionicidade de sistemas diatômicos também pode ser abordada através do conceito da eletronegatividade equalizada, χ_{eq} . Como discutido anteriormente, a extensão com que ocorre a transferência de carga para que as eletronegatividades iniciais dos átomos alcancem χ_{eq} está diretamente ligada à ionicidade destes sistemas. Esta extensão foi medida pela diferença $\chi_a - \chi_{eq}$, onde χ_a é a eletronegatividade inicial do ânion. Estes valores estão mostrados na tabela 4 e comparados com α_{OP}^*/R na figura 11.

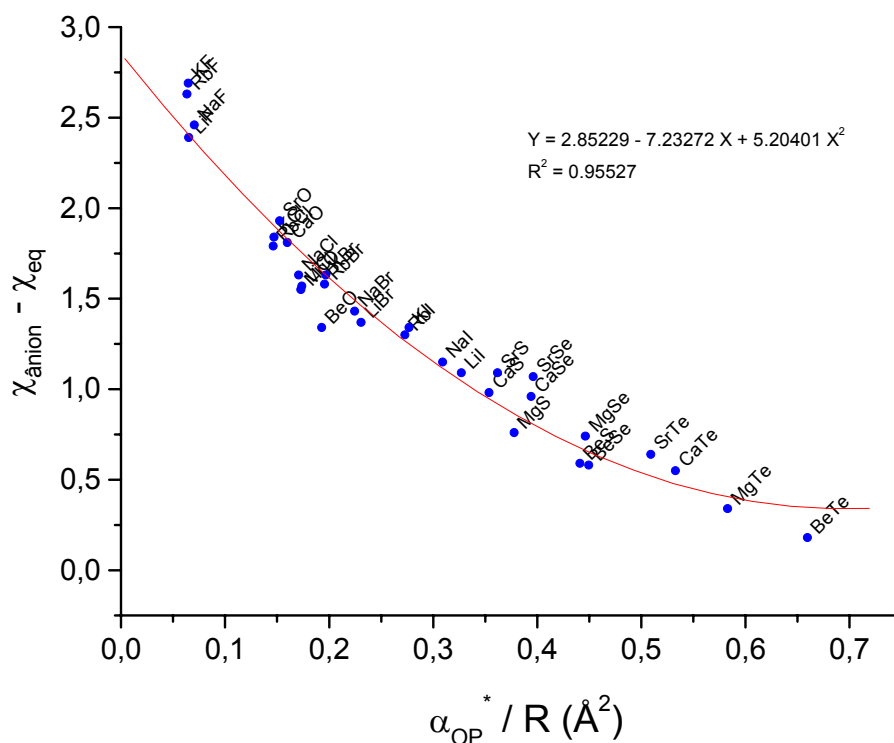


Figura 11. Relação entre a diferença entre as eletronegatividades do ânion e a equalizada ($\chi_a - \chi_{eq}$) e α_{OP}^*/R para as moléculas diatômicas.

A tendência mostrada na figura 11 reforça o fato de que α_{OP}^* está relacionado com o inverso da ionicidade, ou seja, com a covalência.

Uma outra grandeza que aparece na tabela 4 é a diferença de durezas entre o cátion e o ânion, representada por $|b_c - b_a|$, onde os índices c e a referem-se ao cátion e ânion, respectivamente. Espécies químicas pequenas, de cargas positivas e apenas levemente polarizáveis são classificadas como "duras", enquanto características opostas definem espécies "moles". Molezas e durezas de espécies atômicas estão intimamente relacionadas às suas respectivas polarizabilidades. Normalmente quanto maior a dureza de uma espécie atômica, mais rígida é a sua nuvem eletrônica e portanto menor será a sua polarizabilidade. Observou-se uma relação semelhante entre α_{OP}^* e $|b_c - b_a|$ (figura 12).

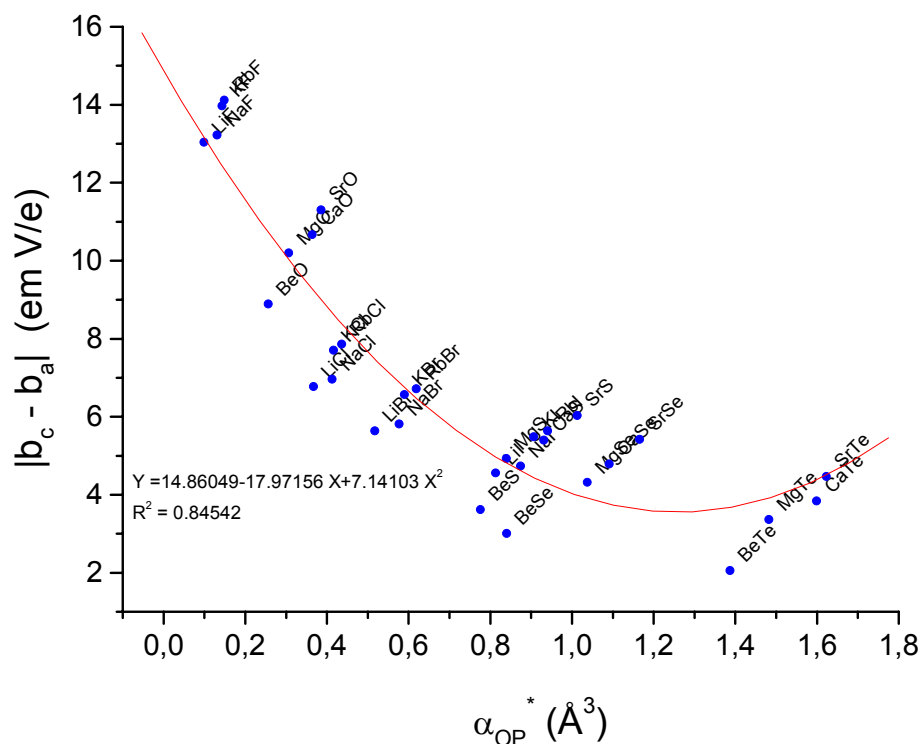


Figura 12. Comparação entre α_{OP}^* e a diferença entre as durezas do cátion e do ânion, $|b_c - b_a|$, para as moléculas diatômicas.

A curva mostrada na figura 12 reforça o fato de que α_{OP}^* é uma quantidade comum às duas espécies atômicas envolvidas na ligação química, visto que ela foi comparada com a diferença entre as durezas atômicas das mesmas.

A figura 12 mostra ainda que espécies atômicas que possuem durezas muito diferentes tendem a formar moléculas mais iônicas. Portanto, espera-se formar compostos covalentes pela combinação de espécies atômicas com durezas similares. Livros texto de química em geral abordam a conhecida regra de que espécies "duras" preferem reagir com espécies "duras" e espécies "moles" com espécies "moles", porém não mencionam o fato de que esta condição leva à formação de compostos mais covalentes.

De acordo com os valores da polarizabilidade molecular, α_m , mostrados na tabela 4, moléculas com elevado α_m devem exibir valores também elevados de α_{OP}^* . A correlação entre α_m e α_{OP}^* pode ser melhor observada pela figura 13.

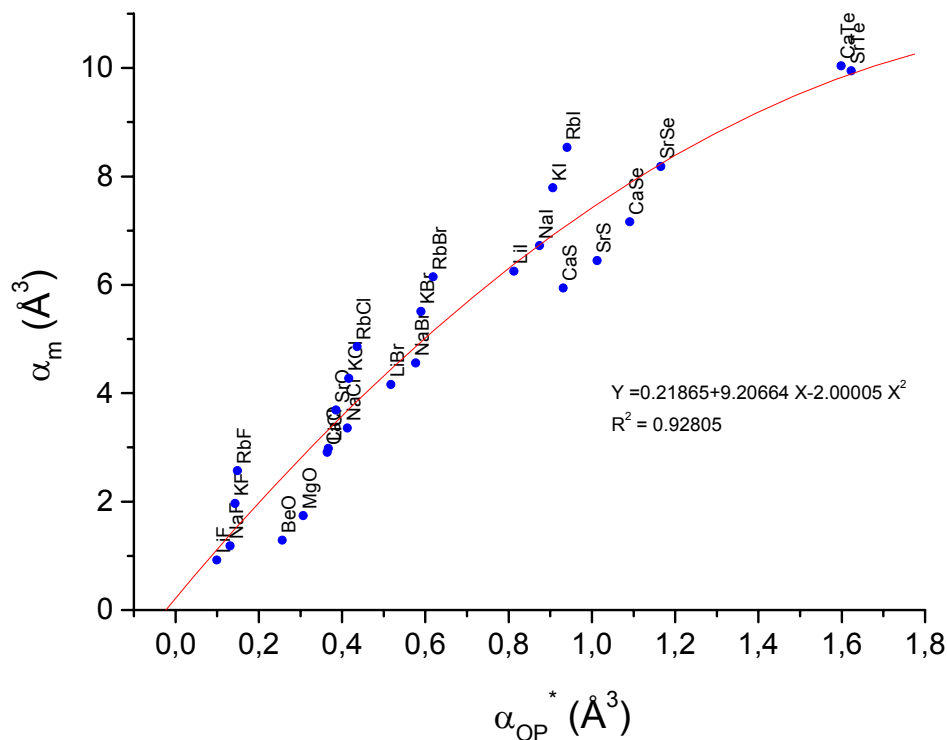


Figura 13. Relação entre a polarizabilidade molecular, α_m , e α_{OP}^* , para as moléculas diatômicas.

Pode-se perceber, através da figura 13, como variáveis relacionadas diretamente à ligação química (α_{OP}^*) influenciam diretamente propriedades da molécula como um todo (α_m).

A energia de dissociação do ponto zero, D_0 , influencia negativamente α_{OP}^* , o que significa que quanto maior a covalência, menor é a energia de ligação. Em outras palavras, moléculas iônicas tendem a possuir energias de estabilização mais negativas do que moléculas covalentes. Esta relação está mostrada na figura 14.

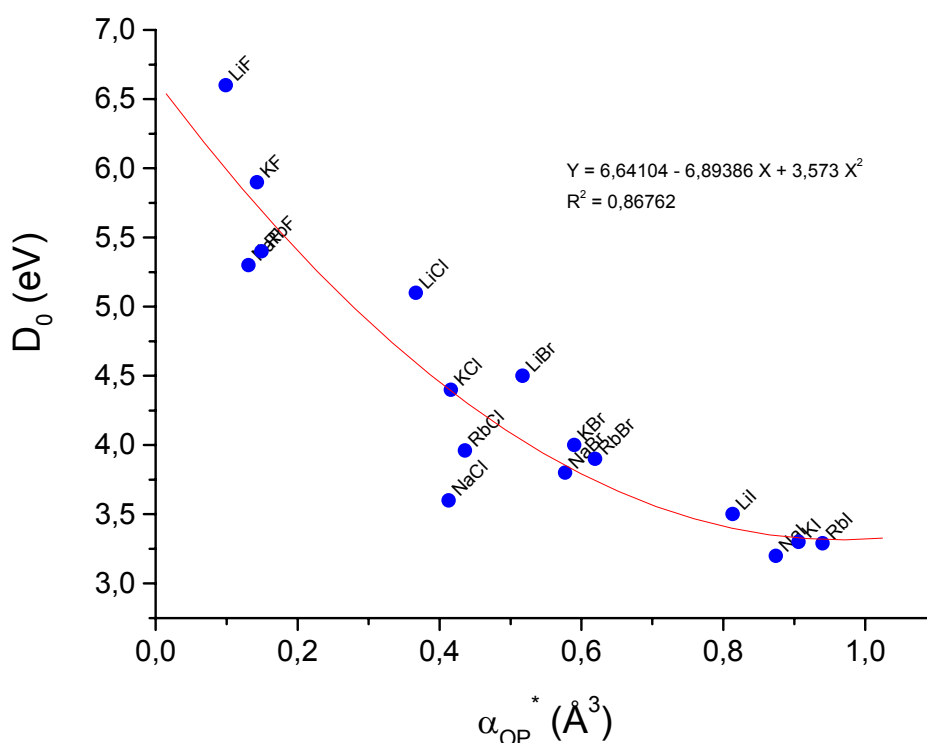


Figura 14. Curva da energia de dissociação do ponto zero, D_0 , em função de α_{OP}^* , para os haletos alcalinos.

Após a análise multivariada investigou-se em maior detalhe a relação entre n_2 e α_{OP}^* . O índice de refração não-linear, n_2 , aparece na expressão geral do índice de refração, n_r , dado por [50]:

$$n_r = n_0 + n_2 \langle E \rangle^2 \quad (31)$$

onde $\langle E \rangle$ é a intensidade da luz incidente na amostra. Quando se utiliza fontes de luz pouco intensas ($\langle E \rangle \downarrow$), o índice de refração é simplesmente dado por n_0 .

Quando a intensidade da luz incidente é bastante alta, o que normalmente é conseguido mediante o uso de lasers, o segundo termo do lado direito da Eq.(31) passa a ser importante, originando os chamados efeitos não-lineares. Estes efeitos possibilitam o desenvolvimento de muitas aplicações, como por exemplo a geração do segundo harmônico. O índice n_2 está diretamente relacionado com a magnitude da polarizabilidade estática do meio no qual a luz se propaga [51]. Como a figura 9 e a Eq.(30) mostram, isto foi verificado superficialmente (n_2 aumenta com α_{OP}^* e α_m). A relação direta entre α_{OP}^* e n_2 está mostrada na figura 15.

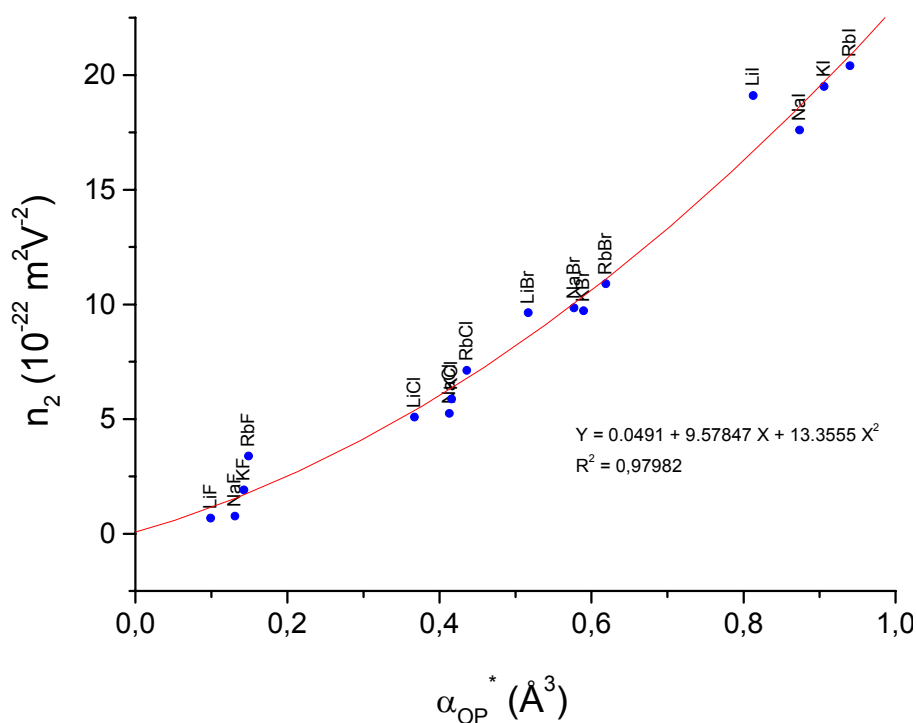


Figura 15. Relação entre o índice de refração não-linear, n_2 , e α_{OP}^* para os haletos alcalinos.

Pode-se observar uma boa correlação entre n_2 e α_{OP}^* . Este resultado é bastante animador, visto que ele abre as portas para o desenvolvimento de novas metodologias para prever n_2 de uma forma bastante simples, ao contrário do que é feito na literatura, seja através de determinações experimentais, semiempíricas ou teóricas [50,52].

A curva de calibração representada pela figura 15 foi aplicada de forma a prever n_2 para novas moléculas diatômicas e triatômicas. Os valores calculados de R , ρ , ΔE e α_{OP}^* para estas moléculas estão mostrados na tabela 6. No cálculo de R e ΔE usou-se o método HF/3-21G e o programa Gaussian98 [53]. No caso das moléculas triatômicas, onde as distâncias internucleares R_1 e R_2 são iguais, adotou-se $R = R_1 = R_2$. As integrais de recobrimento entre o átomo central e os dois outros átomos também são iguais, recebendo, portanto, a denominação de ρ . O ΔE mostrado na tabela 6 corresponde à diferença de energia entre o HOMO e o LUMO da molécula triatômica. Pode-se perceber que este procedimento de cálculo de α_{OP}^* é na verdade uma tentativa de expandir o presente trabalho para tratar moléculas triatômicas.

Tabela 6. Valores de R (Å), ρ , ΔE (u.a.) e α_{OP}^* (Å³) calculados para algumas moléculas diatômicas e triatômicas.

Molécula	R	ρ^2	ΔE	α_{OP}^*
MgF ₂	1,721	0,0752	0,556	0,106
CaF ₂	2,055	0,0474	0,444	0,119
SrF ₂	2,201	0,0238	0,404	0,075
ZnO	1,675	0,1228	0,315	0,289
TiO ₂	1,769	0,1300	0,173	0,619
CdF ₂	1,946	0,0645	0,527	0,123
ZnS	2,133	0,1814	0,261	0,835
AgCl	2,483	0,0904	0,331	0,446
SiO ₂	1,545	0,2820	0,479	0,371

Os valores calculados de n_2 foram comparados com os respectivos valores experimentais e também com valores obtidos de cálculos semiempíricos da literatura [50] e estão mostrados na tabela 7.

A previsão de n_2 funcionou de forma satisfatória para as moléculas MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 e SiO_2 , e no caso das moléculas MgO , $NaBr$, KCl , KBr e KF o erro foi menor do que os cálculos semiempíricos da literatura. Isto pode ser explicado pelo fato de que nas moléculas triatômicas o ΔE da ligação foi aproximado como sendo o ΔE da molécula como um todo, gerando valores de α_{op}^* menos precisos. Espera-se, portanto, que as previsões de n_2 funcionem melhor para espécies diatômicas.

Tabela 7. Comparação entre os valores experimentais, semiempíricos e teóricos de n_2 para algumas moléculas diatômicas e triatômicas.

MOLÉCULA	n_2 ($10^{-22} \text{ m}^2 \text{V}^{-2}$)		
	Experimental [†]	Semiempírico [†]	Teórico [‡]
MgF_2	0,49	0,78	1,21
CaF_2	1,07	1,27	1,38
SrF_2	1,30	1,30	0,85
MgO	4,92	8,80	4,25
SiO_2	3,45	3,36	5,45
LiF	0,52	0,98	1,13
NaF	0,78	0,91	1,53
KF	2,12	0,85	1,69
$NaCl$	4,86	7,11	6,28
KCl	6,23	5,67	6,35
$NaBr$	10,30	15,13	10,02
KBr	9,23	10,79	10,35

[†] Ref. [50]. Comparou-se os valores de n_2 das Refs. [49] e [50], obtendo-se n_2 ($10^{-22} \text{ m}^2 \text{V}^{-2}$) = $3,2605 \times n_2$ (10^{-13} e.s.u.) - 0,3280, onde $R^2 = 0,992$.

[‡] Este trabalho (figura 15)

No caso das moléculas com metais de transição d deve-se, entretanto, usar uma outra curva de calibração, semelhante à figura 15, mas contendo apenas moléculas com estes elementos. De fato pode-se obter uma curva de calibração para estas moléculas usando α_{OP}^* e os valores de n_2 experimentais, o que fornece a expressão $n_2 = 225,87 \alpha_{OP}^* - 3,46$ com coeficiente de determinação $R^2 = 0,8212$. Esta última expressão, se aplicada à molécula CdS ($R = 2,396 \text{ \AA}$, $\rho^2 = 0,1377$, $\Delta E = 0,254 \text{ u.a.}$ e $\alpha_{OP}^* = 0,825 \text{ \AA}^3$) fornece $n_2 = 182,88 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$. Os valores experimental e calculado encontrados na literatura para o CdS são $912,61 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ (ou $280 \cdot 10^{-13} \text{ e.s.u.}$) e $1075,64 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$, respectivamente [52]. Apesar de que o valor de n_2 previsto pelo presente modelo tenha sido bastante diferente daquele experimental para esta molécula, deve-se lembrar que este modelo baseia-se em cálculos bastante simples envolvendo quantidades fundamentais relacionadas a uma única molécula diatômica isolada, neste caso o CdS. Cálculos de n_2 descritos na literatura são muito mais sofisticados, levando em conta as contribuições de absorção de dois fótons, Raman e efeitos Stark linear e quadrático, podendo usar também parâmetros semiempíricos ajustáveis [52]. Os resultados do modelo proposto nesta tese provavelmente seriam melhorados mediante a consideração do arranjo geométrico dos átomos de cádmio e enxofre no cristal. Além disso, os valores experimentais de n_2 estão superestimados, uma vez que a sua medida foi feita usando lasers com pulsos de nanosegundos, o que faz com que os elétrons dos semicondutores sejam excitados duas vezes. Medidas experimentais de n_2 mais precisas poderiam ser feitas usando lasers com pulsos na escala de femtosegundos.

5.2. Compostos de Eu^{3+}

Os valores calculados de ΔE , k , ρ^2 e R para os complexos de Eu^{3+} estão mostrados na tabela 8.

Tabela 8. Valores calculados de k (mdin/Å), ΔE (u.a.), R (Å), ρ , g e α_{OP}^* (Å³) para a ligação entre o Eu^{3+} e os átomos ligantes dos complexos estudados.

Complexo	Ligação	k	ΔE	R	ρ	g	α_{OP}^*
$\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Eu - O_{btfa}	1,88	1,92	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O_{btfa}	1,87	1,92	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O_{btfa}	1,88	1,92	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O_{btfa}	1,87	1,92	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O_{btfa}	1,90	1,93	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O_{btfa}	1,89	1,92	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - $\text{O}_{\text{água}}$	1,91	1,87	2,44	0,046	0,83	0,0018
	Eu - $\text{O}_{\text{água}}$	2,11	1,91	2,40	0,049	0,85	0,0019
$\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Eu - O_{tta}	1,87	1,92	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O_{tta}	1,89	1,92	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O_{tta}	1,86	1,92	2,38	0,050	0,79	0,0019
	Eu - O_{tta}	1,89	1,93	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O_{tta}	1,85	1,92	2,39	0,050	0,79	0,0019
	Eu - O_{tta}	1,88	1,92	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - $\text{O}_{\text{água}}$	1,91	1,87	2,44	0,046	0,83	0,0018
	Eu - $\text{O}_{\text{água}}$	2,12	1,91	2,39	0,049	0,85	0,0019
$\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Eu - O_{acac}	1,88	1,93	2,38	0,050	0,80	0,0020
	Eu - O_{acac}	1,86	1,92	2,39	0,049	0,80	0,0019
	Eu - O_{acac}	1,87	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O_{acac}	1,88	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O_{acac}	1,87	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O_{acac}	1,87	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - $\text{O}_{\text{água}}$	2,10	1,91	2,40	0,049	0,85	0,0019
	Eu - $\text{O}_{\text{água}}$	1,94	1,88	2,44	0,046	0,84	0,0018
	Eu - $\text{O}_{\text{água}}$	1,94	1,88	2,44	0,046	0,84	0,0018

Tabela 8 - Continuação

Complexo	Ligação	k	ΔE	R	ρ	g	α_{OP}^*
Eu(tta) ₃ TPPO	Eu - O _{tta}	1,82	1,85	2,40	0,044	0,81	0,0016
	Eu - O _{tta}	1,78	1,85	2,41	0,044	0,80	0,0016
	Eu - O _{tta}	1,81	1,85	2,40	0,044	0,80	0,0016
	Eu - O _{tta}	1,78	1,85	2,41	0,044	0,80	0,0016
	Eu - O _{tta}	1,85	1,86	2,40	0,045	0,81	0,0016
	Eu - O _{tta}	1,82	1,86	2,40	0,045	0,80	0,0016
	Eu - O _{TPPO}	2,18	1,93	2,32	0,050	0,84	0,0019
	Eu - O _{TPPO}	2,16	1,92	2,33	0,050	0,83	0,0018
Eu(tta) ₃ DBSO	Eu - O _{tta}	1,80	1,88	2,40	0,046	0,79	0,0017
	Eu - O _{tta}	1,86	1,89	2,39	0,047	0,80	0,0018
	Eu - O _{tta}	1,80	1,87	2,40	0,046	0,80	0,0017
	Eu - O _{tta}	1,85	1,88	2,39	0,047	0,80	0,0018
	Eu - O _{tta}	1,82	1,88	2,40	0,047	0,80	0,0017
	Eu - O _{tta}	1,86	1,88	2,39	0,047	0,81	0,0017
	Eu - O _{DBSO}	2,17	1,92	2,35	0,050	0,85	0,0019
	Eu - O _{DBSO}	2,19	1,93	2,35	0,050	0,85	0,0019
Eu(tta) ₃ ofen	Eu - O _{tta}	1,87	1,93	2,38	0,050	0,80	0,0020
	Eu - O _{tta}	1,86	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O _{tta}	1,87	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O _{tta}	1,84	1,92	2,39	0,050	0,79	0,0019
	Eu - O _{tta}	1,88	1,93	2,38	0,050	0,80	0,0020
	Eu - O _{tta}	1,86	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - N _{ofen}	1,29	2,00	2,52	0,041	0,69	0,0014
	Eu - N _{ofen}	1,30	2,00	2,52	0,041	0,69	0,0014
Eu(btfa) ₃ ofenNO	Eu - O _{btfa}	1,87	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O _{btfa}	1,85	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O _{btfa}	1,87	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O _{btfa}	1,86	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O _{btfa}	1,87	1,93	2,38	0,050	0,80	0,0020
	Eu - O _{btfa}	1,86	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O _{ofen}	1,92	1,92	2,39	0,050	0,81	0,0019
	Eu - N _{ofen}	1,17	1,97	2,55	0,040	0,67	0,0014

Tabela 8 - Continuação

Complexo	Ligação	k	ΔE	R	ρ	g	α_{OP}^*
Eu(tta) ₃ 2DMSO	Eu - O _{tta}	1,80	1,88	2,40	0,046	0,80	0,0017
	Eu - O _{tta}	1,86	1,88	2,40	0,047	0,81	0,0018
	Eu - O _{tta}	1,81	1,88	2,40	0,046	0,80	0,0017
	Eu - O _{tta}	1,86	1,89	2,39	0,047	0,80	0,0018
	Eu - O _{DMSO}	2,21	1,93	2,35	0,050	0,85	0,0019
	Eu - O _{DMSO}	2,19	1,92	2,35	0,050	0,85	0,0019
	Eu - O _{tta}	1,82	1,88	2,39	0,047	0,80	0,0018
	Eu - O _{tta}	1,86	1,89	2,39	0,047	0,80	0,0018
Eu(picNO) ₃ terpy	Eu - O _{picNO}	1,94	1,92	2,38	0,050	0,81	0,0019
	Eu - O _{picNO}	1,82	1,89	2,42	0,047	0,80	0,0018
	Eu - O _{picNO}	1,94	1,92	2,38	0,050	0,81	0,0019
	Eu - O _{picNO}	1,79	1,88	2,42	0,047	0,80	0,0018
	Eu - O _{picNO}	1,82	1,89	2,41	0,047	0,80	0,0018
	Eu - O _{picNO}	1,96	1,93	2,37	0,050	0,81	0,0019
	Eu - N _{terpy}	1,29	1,98	2,53	0,040	0,69	0,0014
	Eu - N _{terpy}	1,28	1,98	2,53	0,040	0,69	0,0014
Eu(pya) ₃ ·3H ₂ O	Eu - O _{pya}	1,89	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0020
	Eu - O _{pya}	1,87	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O _{pya}	1,89	1,93	2,39	0,050	0,80	0,0020
	Eu - N _{pya}	1,27	1,99	2,53	0,041	0,68	0,0014
	Eu - N _{pya}	1,27	2,00	2,52	0,041	0,68	0,0014
	Eu - N _{pya}	1,28	2,00	2,52	0,041	0,68	0,0014
	Eu - O _{água}	2,09	1,92	2,40	0,049	0,85	0,0019
	Eu - O _{água}	2,07	1,91	2,40	0,049	0,85	0,0019
Eu(dpm) ₃ ofen	Eu - O _{dpm}	1,88	1,92	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O _{dpm}	1,89	1,92	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O _{dpm}	1,87	1,92	2,39	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O _{dpm}	1,88	1,93	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O _{dpm}	1,88	1,92	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - O _{dpm}	1,89	1,92	2,38	0,050	0,80	0,0019
	Eu - N _{ofen}	1,30	1,99	2,52	0,041	0,69	0,0014
	Eu - N _{ofen}	1,30	1,99	2,52	0,041	0,69	0,0014

Os ligantes que fazem parte dos complexos estudados estão detalhados na figura 16.

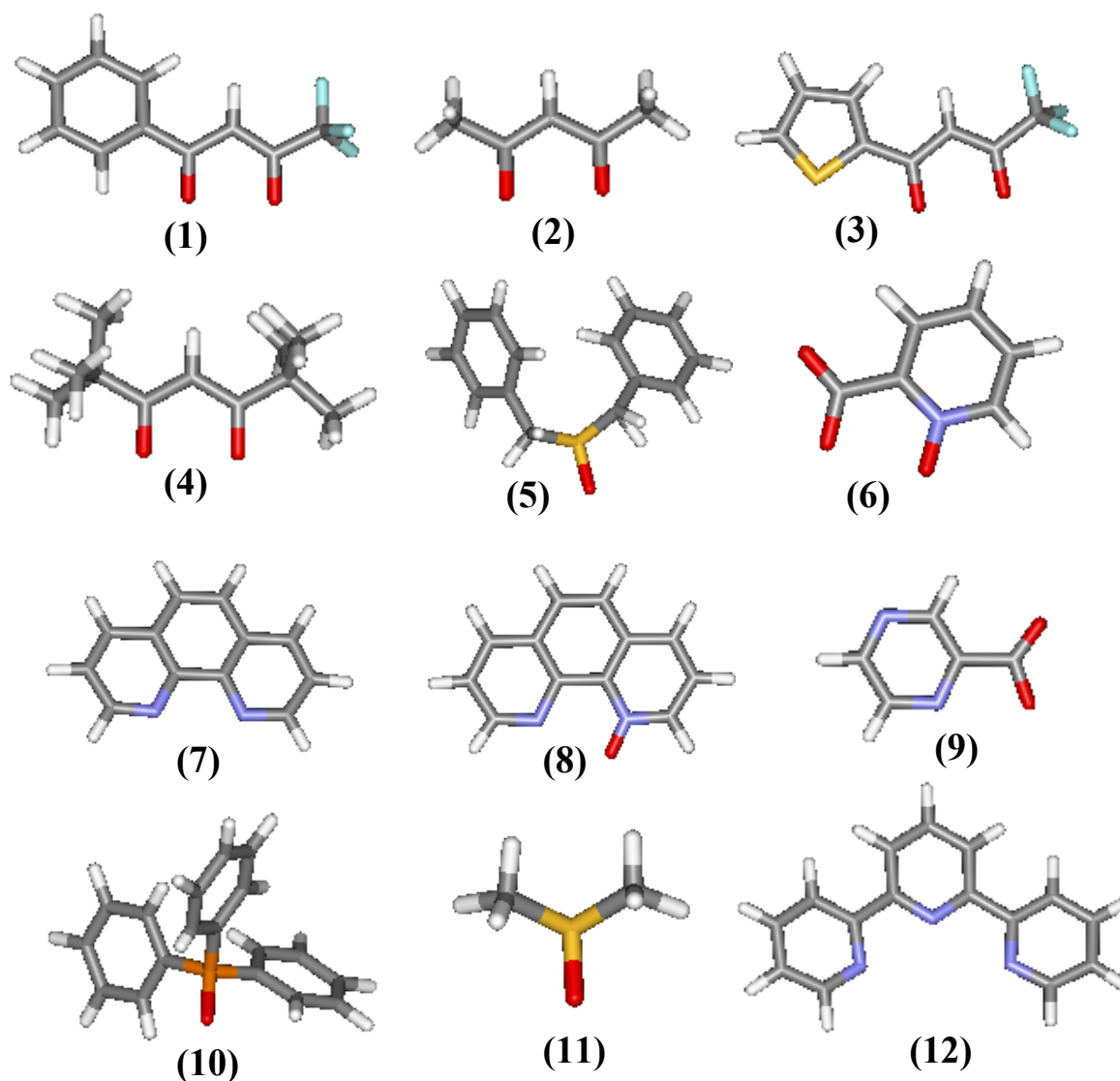


Figura 16. Ligantes utilizados. (1) = btfa, (2) = acac, (3) = tta, (4) = dpm, (5) = DBSO, (6) = picNO, (7) = ofen, (8) = ofenNO, (9) = pya, (10) = TPPO, (11) = DMSO, (12) = terpy. Legenda (cor de cada átomo): vermelho = O, azul = N, cinza = C, branco = H, amarelo = S, verde claro = F, laranja = P. Os ligantes que possuem carga (btfa, tta, dpm, picNO, acac e pya) estão em sua forma desprotonada.

As geometrias otimizadas dos complexos de Eu^{3+} estão mostradas na figura 17 e as coordenadas esféricas dos átomos ligantes encontram-se no APÊNDICE III. Os hidrogênios foram omitidos por motivo de clareza.

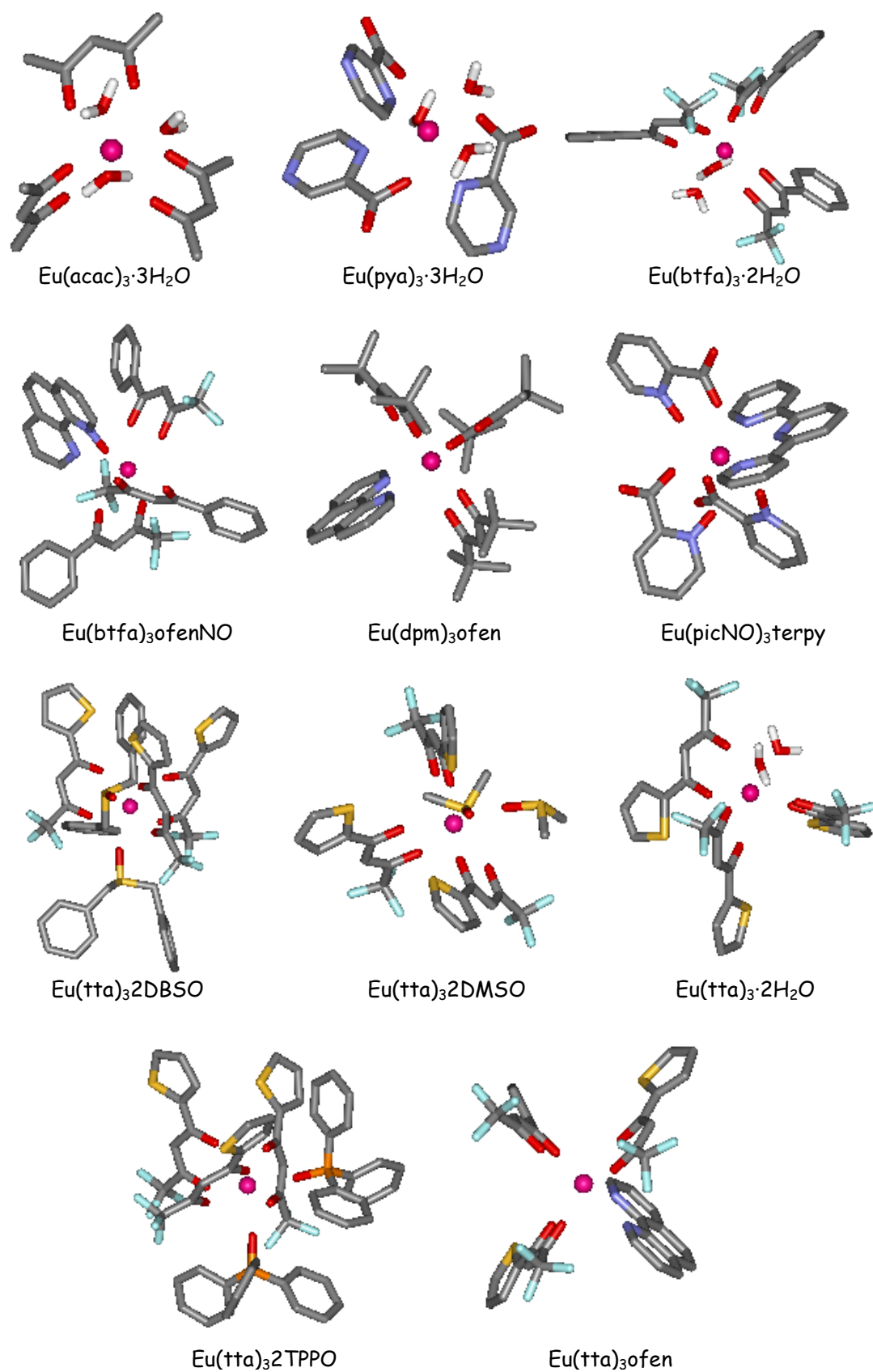


Figura 17. Geometrias dos complexos de Eu³⁺ otimizadas através do modelo Sparkle.

Os valores de α_{op}^* calculados para os complexos (tabela 8) se mostraram bastante pequenos em relação aos das moléculas diatômicas. Isto era esperado, uma vez que a interação entre os orbitais 4f do íon Eu^{3+} e os orbitais de valência dos ligantes é muito fraca em virtude da blindagem produzida pelos orbitais preenchidos mais externos 5s e 5p presentes naquele íon. Isso faz com que a ligação química entre os ligantes e o íon Eu^{3+} seja predominantemente iônica e, portanto, α_{op}^* torna-se bem pequeno.

Os fatores de carga mostrados na tabela 8 foram calculados através da Eq.(23). No caso dos oxigênios das β -dicetonas, os fatores de carga teóricos ficaram em torno de 0,80, em concordância com fatores de carga semiempíricos descritos na literatura [23]. Os oxigênios das águas apresentaram fatores de carga levemente mais altos, em torno de 0,84, enquanto os nitrogênios apresentaram valores em torno de 0,68.

Tabela 9. Valores das constantes ϵ , n e C , otimizadas para os compostos de Eu^{3+} estudados.

Átomo Ligante		$C \text{ (mdin.Å}^{-2})^{\ddagger}$	$\epsilon \text{ (u.a.)}^{\dagger}$	$n^{\dagger}$
Complexo	$\text{O}_{\beta\text{-dic}}$	25,5	0,6282	1,12
	$\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	28,9	0,6282	1,12
	O_{misto}	25,8	0,6282	1,12
	N	20,6	0,6915	1,12
Cristal	$\text{O}_{\text{cristal}}$	30,6	0,6282	0,25
	$\text{F}_{\text{cristal}}$	33,8	1,1059	0,52
	$\text{Cl}_{\text{cristal}}$	31,6	0,9849	0,36
	$\text{Br}_{\text{cristal}}$	33,6	1,0187	0,35

[†] Usada na expressão: $\Delta E = \epsilon \cdot e^{nR_0/R_j}$

[‡] Usada na expressão: $k = C \cdot R^{-3}$

O parâmetro ΔE foi calculado através da Eq.(24) utilizando-se os valores otimizados de n e ε , os quais estão mostrados na tabela 9.

Para todos os complexos obteve-se o mesmo valor de n : 1,12. Baseando-se neste valor de n , pode-se dizer que a Eq.(24) prevê um aumento de ΔE quando ocorre a aproximação entre o íon Eu^{3+} e o átomo ligante, enquanto o afastamento destas espécies faz ΔE diminuir. Quando R tende a infinito, ΔE tende a ε , que é a diferença de energia entre os respectivos orbitais atômicos isolados. Este comportamento pode ser observado pela figura 18, que mostra como ΔE varia em função de R para uma ligação entre o oxigênio e o íon Eu^{3+} em um complexo hipotético. Neste exemplo $\varepsilon = 0,6282$ u.a., $R_0 = 2,36$ Å e $n = 1,12$.

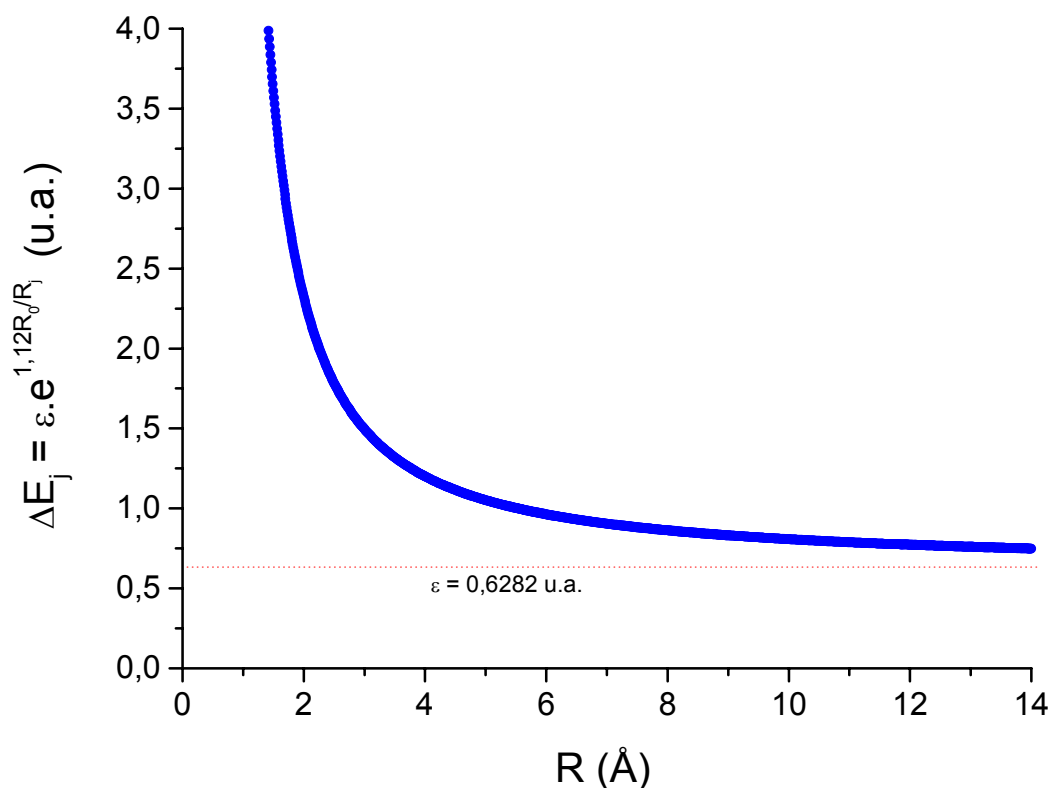


Figura 18. Comportamento de ΔE em função de R para uma ligação entre um átomo de oxigênio e o íon Eu^{3+} em um complexo hipotético. $\varepsilon = 0,6282$ u.a., $R_0 = 2,36$ Å e $n = 1,12$.

Expressão Analítica para o Cálculo de k

A tabela 9 mostra também os valores otimizados da constante C , relativa à Eq.(28), que foi usada para calcular analiticamente as constantes de força k . Os valores de k previstos para os compostos de Eu^{3+} se mostraram em boa concordância com as constantes de força obtidas computacionalmente pelo modelo Sparkle. A figura 19 mostra a boa correlação obtida entre as constantes de força analíticas (k_{teo}) e aquelas obtidas pelo modelo Sparkle (k_{exp}).

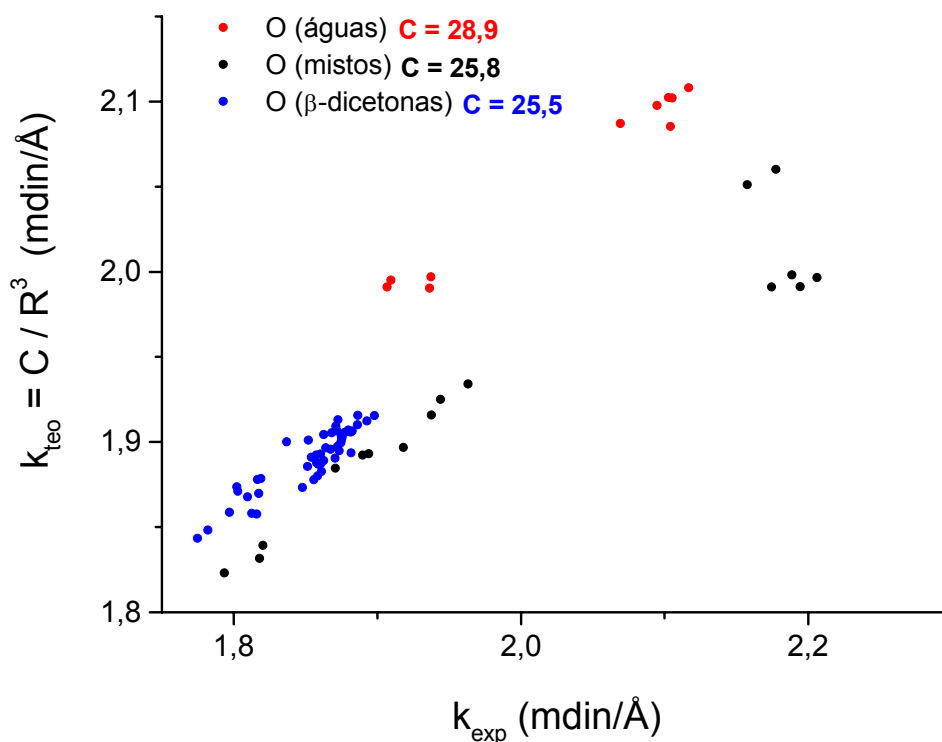


Figura 19. Comparação entre as constantes de força obtidas pelo modelo Sparkle (k_{exp}) e aquelas obtidas analiticamente (k_{teo}) para ligações envolvendo oxigênios e o íon Eu^{3+} .

Deve-se lembrar que cada ponto mostrado na figura 19 corresponde a uma constante de força relativa à ligação entre um átomo ligante e o íon Eu^{3+} .

Pode-se observar pela figura 19 que as constantes de força estão distribuídas sobre regiões distintas do gráfico, divididas em três classes: oxigênios

das águas (pontos vermelhos), oxigênios das β -dicetonas (pontos azuis) e oxigênios mistos (pontos pretos). Estes últimos são oxigênios ligados a enxofre (ex.: ligante DMSO), presentes em anel carbônico (ex.: ofen), ligados a nitrogênio (ex.: picNO) ou a fósforo (ex.: TPPO). Bons coeficientes de determinação foram encontrados para os 3 tipos de átomos ligantes, como pode-se verificar pela figura 19. As constantes de força obtidas para os nitrogênios usando o modelo Sparkle foram bem menores do que para os outros átomos ligantes (ver tabela 8). O valor otimizado de C para os nitrogênios foi de 20,6, conforme mostrado na tabela 9.

Os resultados das previsões de k usando a Eq.(28) podem ser melhor visualizados através da comparação entre os seus valores médios ($\bar{k}$) para cada grupo de átomos ligantes.

Tabela 10. Comparação entre os valores médios de k ($= \bar{k}$) obtidos pelo modelo Sparkle ($\equiv \text{Exp}$) e aqueles obtidos pela expressão $k = C.R^{-3}$ ($\equiv \text{Calc}$).

Eu(X) ₃ nY	E(%)	$\bar{k}_x$ (mdin/Å)		$\bar{k}_y$ (mdin/Å)	
		Exp	Calc	Exp	Calc
Eu(tta) ₃ 2DBSO	3,15	1,83	1,86	2,18	1,99
Eu(tta) ₃ 2DMSO	3,25	1,84	1,86	2,20	1,99
Eu(tta) ₃ ofen	0,60	1,86	1,87	1,30	1,29
Eu(tta) ₃ 2TPPO	2,47	1,81	1,84	2,17	2,06
Eu(tta) ₃ ·2H ₂ O	1,11	1,87	1,89	2,01	2,05
Eu(btfa) ₃ ·2H ₂ O	0,86	1,88	1,89	2,01	2,05
Eu(btfa) ₃ ofenNO	1,26	1,86	1,87	1,55	1,57
Eu(acac) ₃ ·3H ₂ O	0,89	1,87	1,87	1,99	2,02
Eu(pya) ₃ ·3H ₂ O	0,41	1,58	1,58	2,09	2,10
Eu(picNO) ₃ terpy	0,98	1,88	1,88	1,28	1,27
Eu(dpm) ₃ ofen	0,59	1,88	1,88	1,30	1,29

A tabela 10 compara os valores de $\bar{k}$ obtidos analiticamente (= Calc) e aqueles obtidos através do modelo Sparkle (= Exp). Os índices X e Y referem-se aos átomos ligantes pertencentes a ligantes semelhantes. Por exemplo, para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{ofenNO}$, X = átomos ligantes do btfa e Y = átomos ligantes do ofenNO. O erro percentual mostrado na tabela 10 foi calculado por $E = |\text{exp} - \text{calc}| / \text{exp} \times 100\%$, considerando todos os átomos ligantes de cada complexo. Os maiores erros, embora ainda pequenos, foram ocasionados por constantes de força envolvendo oxigênios mistos, como é o caso do ligante DMSO no complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3 2\text{DMSO}$, para o qual $\bar{k}_Y(\text{Exp}) = 2,20 \text{ mdin}/\text{\AA}$ e $\bar{k}_Y(\text{Calc}) = 1,99 \text{ mdin}/\text{\AA}$.

Cálculo de α_{OP}^* para os Cristais

Os valores de k , ΔE , R , ρ e α_{OP}^* calculados para os cristais LiYF_4 : Eu^{3+} e YOCl : Eu^{3+} estão mostrados na tabela 11.

No caso dos cristais, os valores da constante C mostrados na tabela 9 foram otimizados de modo a reproduzir um pequeno número de constantes de força calculadas a partir da geometria dada pela estrutura cristalográfica. Na linha de comando do MOPAC foi acrescentada a palavra-chave "LET", que faz com que o programa calcule as constantes de força assumindo que a geometria inicial já está otimizada. Deve-se lembrar, entretanto, que o modelo Sparkle foi parametrizado para tratar complexos com β -dicetonas e não cristais contendo Cl^- ou F^- como átomos ligantes e portanto deve-se olhar para as constantes de força geradas com certo cuidado. O parâmetro n (tabela 9) foi otimizado de modo a reproduzir fatores de carga semiempíricos ($g_{\text{se}} = 1$ para Cl^- e F^- e 1,39 para O^{2-} [44]). Os átomos ligantes (segunda coluna da tabela 11) foram rotulados de acordo com as similaridades entre as distâncias R_j . No cristal YOCl : Eu^{3+} , que possui grupo pontual

de simetria C_{4v} , o átomo ligante rotulado Cl_{axial} encontra-se sobre o eixo de simetria C_4 , enquanto os outros 2 grupos de átomos (Cl e O) encontram-se em planos paralelos entre si e perpendiculares ao eixo C_4 . No cristal $LiYF_4: Eu^{3+}$, que possui grupo pontual de simetria S_4 , existem 2 grupos de ligantes (F_1 e F_2), cujas distâncias ao íon Eu^{3+} são bastante próximas (tabela 11).

Tabela 11. Valores calculados de k (mdin/Å), ΔE (u.a.), R (Å), ρ e α_{OP}^* (Å³) para a ligação entre o Eu^{3+} e os átomos ligantes dos cristais estudados.

Complexo	Ligação	k	ΔE	R	ρ	α_{OP}^*
$LiYF_4: Eu^{3+}$	Eu - F_1	3,57	1,97	2,25	0,050	0,0017
	Eu - F_1	3,57	1,97	2,25	0,050	0,0017
	Eu - F_1	3,57	1,97	2,25	0,050	0,0017
	Eu - F_1	3,57	1,97	2,25	0,050	0,0017
	Eu - F_2	3,15	1,89	2,29	0,046	0,0016
	Eu - F_2	3,15	1,89	2,29	0,046	0,0016
	Eu - F_2	3,15	1,89	2,29	0,046	0,0016
	Eu - F_2	3,15	1,89	2,29	0,046	0,0016
$YOCl: Eu^{3+}$	Eu - O	2,62	1,58	2,28	0,050	0,0022
	Eu - O	2,56	1,58	2,28	0,050	0,0022
	Eu - O	2,62	1,58	2,28	0,050	0,0022
	Eu - O	2,56	1,58	2,28	0,050	0,0022
	Eu - Cl	2,69	1,40	3,00	0,019	0,0006
	Eu - Cl	2,68	1,40	3,00	0,019	0,0006
	Eu - Cl	2,69	1,40	3,00	0,019	0,0006
	Eu - Cl	2,68	1,40	3,00	0,019	0,0006
	Eu - Cl_{axial}	2,40	1,39	3,04	0,018	0,0006

Previsão de níveis Stark

Os fatores de carga semiempíricos, calculados a partir do algoritmo *gsm* (APÊNDICE II), foram utilizados na previsão das energias dos níveis Stark de

alguns complexos de Eu^{3+} . O erro desta previsão foi medido através do parâmetro σ , calculado pela Eq.(25). Os valores calculados de σ estão mostrados na tabela 12, onde também são comparados com valores de σ obtidos de previsões feitas a partir de fatores de carga semiempíricos determinados pela metodologia anterior [23]. Deve-se lembrar que a importância destes fatores de carga está na otimização do parâmetro n da Eq.(24), conforme discutido anteriormente.

Tabela 12. Valores do erro da previsão de níveis Stark, σ , para complexos de Eu^{3+} usando fatores de carga semiempíricos.

Complexo	$\sigma (\%)^1$	$\sigma (\%)^2$
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{2DBSO}$	3,78	2,94
$\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{2H}_2\text{O}$	2,28	3,55
$\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot\text{2H}_2\text{O}$	2,31	3,44
$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{ofenNO}$	4,99	3,55
$\text{Eu}(\text{picNO})_3\text{terpy}$	3,25	2,31

¹ Ref. [44]

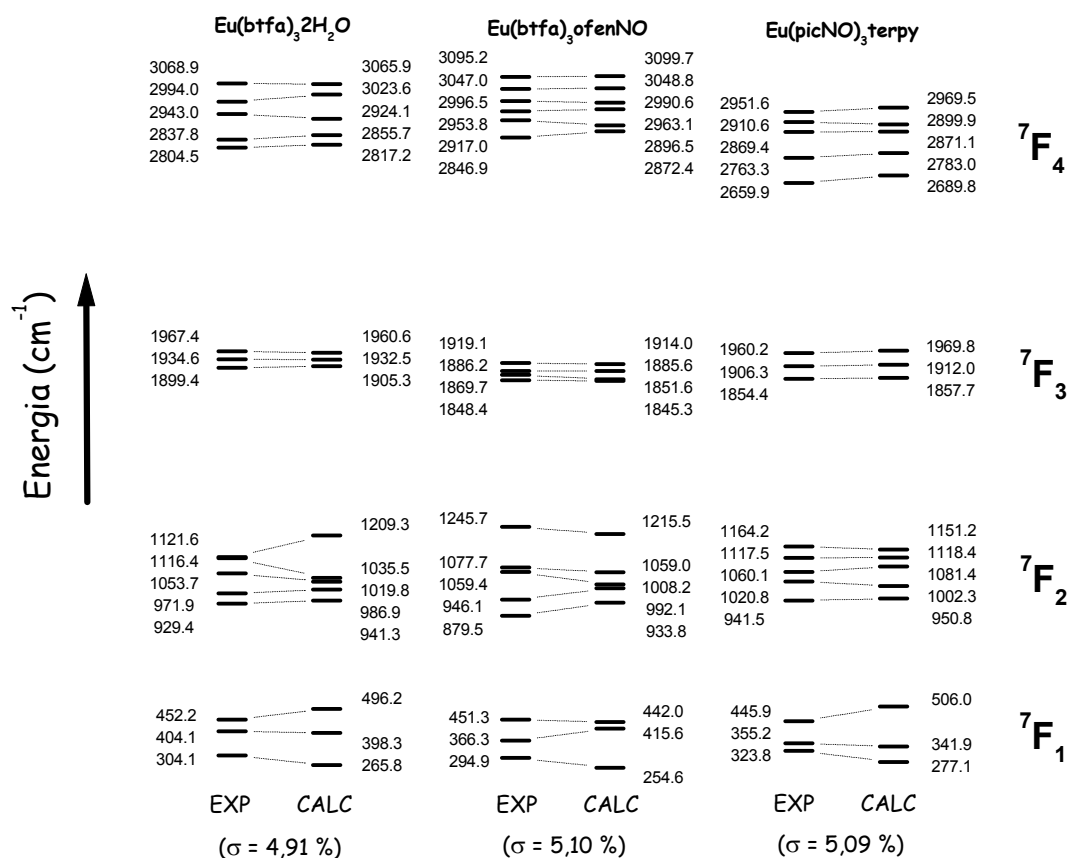
² Este trabalho

Os valores de σ mostrados na tabela 12 para as duas metodologias estão bastante próximos. A diferença é que na presente metodologia usou-se uma versão mais atual do modelo Sparkle, assim como variou-se livremente todos os fatores de carga ao mesmo tempo, ao invés de somente 2, como na metodologia anterior.

Os fatores de carga teóricos mostrados na tabela 8 foram usados no cálculo dos níveis Stark para aqueles complexos, com exceção do $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{ofen}$, para o qual não foram encontrados níveis Stark experimentais. Os valores de σ destas previsões estão mostrados na tabela 13 e os respectivos níveis Stark (experimentais e teóricos) estão comparados nas figuras 20 e 21.

Tabela 13. Valores do erro da previsão de níveis Stark, σ , para os complexos de Eu^{3+} estudados, usando os fatores de carga teóricos.

Complexos	σ (%)	Complexos	σ (%)
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{2DBSO}$	1,62	$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{ofenNO}$	5,10
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{2DMSO}$	5,14	$\text{Eu}(\text{acac})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3,18
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{2TPPO}$	3,33	$\text{Eu}(\text{pya})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6,13
$\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,35	$\text{Eu}(\text{picNO})_3\text{terpy}$	5,09
$\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,91	$\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{ofen}$	6,55

**Figura 20.** Comparação entre os níveis Stark experimentais e teóricos dos complexos de Eu^{3+} .

Os resultados das previsões foram bons, principalmente se levarmos em conta que os níveis Stark teóricos mostrados nas figuras 20 e 21 foram calculados com fatores de carga 100 % teóricos.

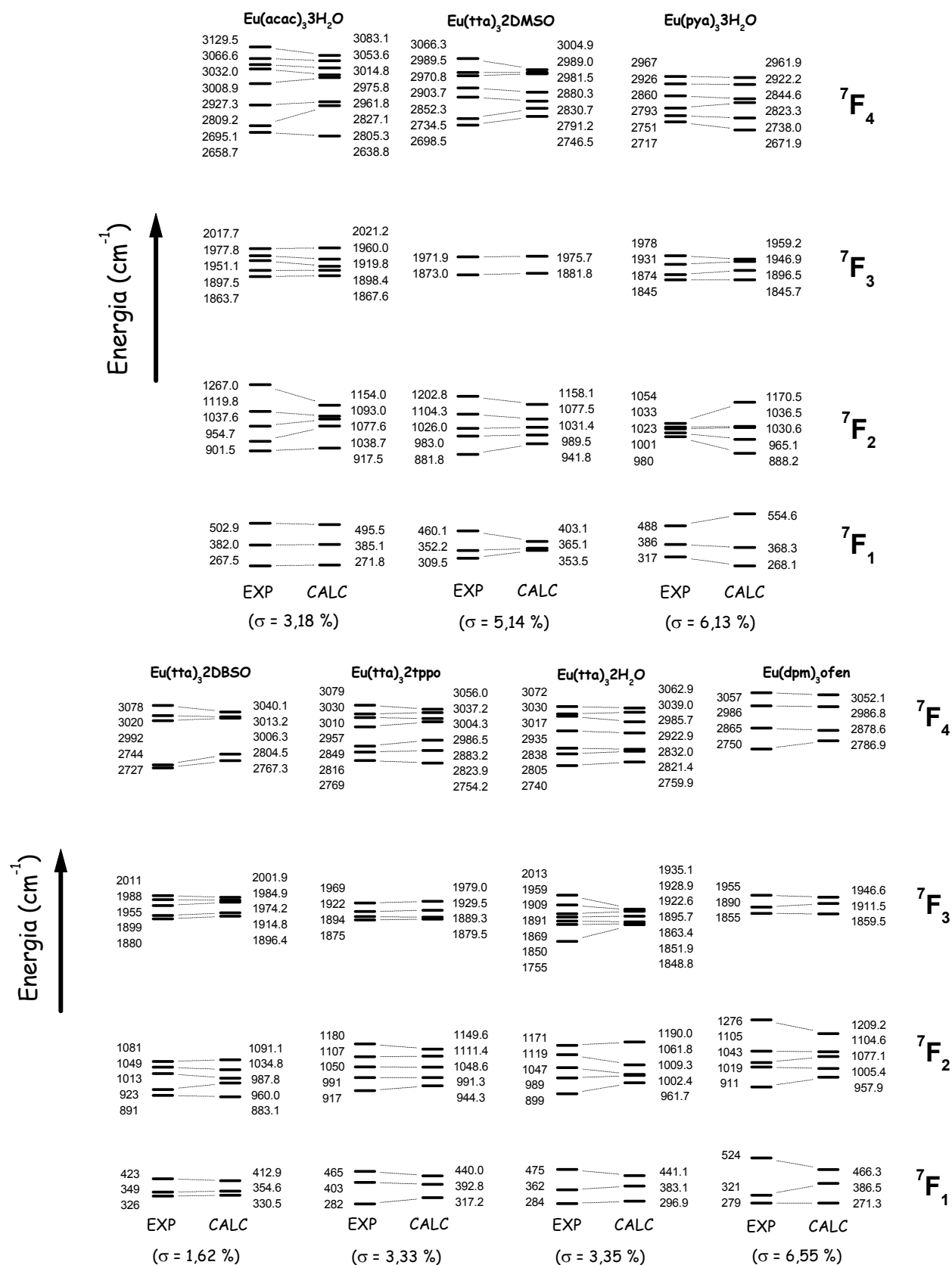


Figura 21. Comparação entre os níveis Stark experimentais e teóricos dos complexos de Eu³⁺.

O efeito "nefelauxético" foi estudado através da comparação entre os valores experimentais da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e α_{OP}^* (tabela 14). Com o aumento da covalência ($\alpha_{OP}^* \uparrow$) ocorre um maior recobrimento entre os orbitais atômicos das espécies envolvidas na ligação química (no presente caso, Eu^{3+} e átomos ligantes), o que diminui a repulsão intereletrônica dos elétrons 4f. Isto leva a uma diminuição dos parâmetros de Racah, B . Como consequência, a energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, que depende de B , se desloca para o vermelho, isto é, diminui. Esta tendência está mostrada na figura 22.

Tabela 14. Valores de α_{OP}^*/NC ($\text{\AA}^3$) e da energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($= E_{00}$, em cm^{-1}) para os compostos de Eu^{3+} . NC = número de coordenação. α_{OP}^* = valor total de cada composto.

Composto	E_{00}	α_{OP}^*/NC	Composto	E_{00}	α_{OP}^*/NC
YOCl: Eu^{3+}	17203	0,0021	$Eu^{3+}_{(aq)}$	17277	0,0020
$Eu(btfa)_3 \cdot 2H_2O$	17253	0,0019	$LaF_3: Eu^{3+}$	17293	0,0012
$Eu(picNO)_3 terpy$	17244	0,0017	$Eu(tta)_3 2DBSO$	17241	0,0018
$Eu(btfa)_3 ofenNO$	17235	0,0019	$Eu(tta)_3 2DMSO$	17267	0,0018
$Eu(tta)_3 \cdot 2H_2O$	17268	0,0019	$Eu(acac)_3 \cdot 3H_2O$	17289	0,0019
$Eu(tta)_3 2TPPO$	17271	0,0017	$Eu(pya)_3 \cdot 3H_2O$	17244	0,0018
$Eu^{3+}_{(g)}$	17374	0,0000	$LiYF_4: Eu^{3+}$	17270	0,0016

Para o íon Eu^{3+} gasoso ($= Eu^{3+}_{(g)}$), para o qual não existe ligação química, considerou-se $\alpha_{OP}^* = 0$. O valor de α_{OP}^* calculado para o íon Eu^{3+} aquoso ($= Eu^{3+}_{(aq)}$) levou em conta a existência de 9 moléculas de água. Para o cristal $LaF_3: Eu^{3+}$ o valor de α_{OP}^* foi obtido da ref. [16]. Os complexos todos apresentaram valores de α_{OP}^* bastante semelhantes, indicando covalências baixas, como já discutido anteriormente.

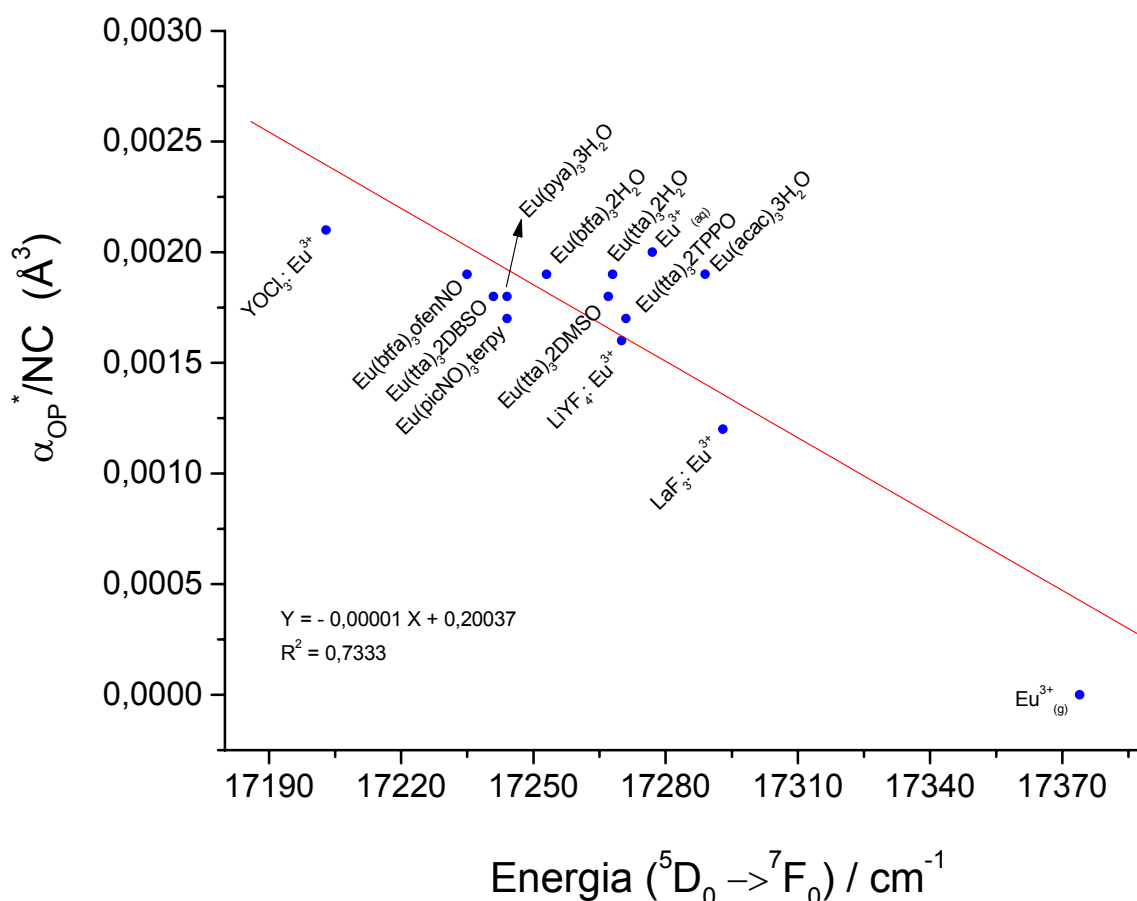


Figura 22. Comparação entre a energia experimental da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e o valor total de α_{OP}^* dividido pelo número de coordenação, NC, para os compostos de Eu^{3+} .

A figura 22 mostra que quanto maior o valor de α_{OP}^* , menor é a energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, o que sugere que o efeito "nefelaxético" deve estar relacionado com efeitos de covalência.

Previsão do número de águas coordenadas em complexos de Eu^{3+}

Foi feita a previsão do número de moléculas de água, n , coordenadas em complexos de Eu^{3+} , conforme discutido anteriormente. Os complexos tratados estão mostrados na tabela 15, juntamente com os respectivos valores do parâmetro σ (Eq.(25)) calculados para cada valor adotado de n .

Tabela 15. Valores calculados do parâmetro σ para os complexos $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, para cada valor adotado de n .

Complexo	σ (%)				
	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	13,77	10,53	8,40	7,01	7,66
$\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	5,84	5,01	6,65	3,08	4,52
$\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	5,73	5,96	5,54	4,41	5,55
$\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	7,49	3,84	3,22	4,21	3,15

Os resultados mostrados na tabela 15 podem ser melhor compreendidos através da figura 23, que mostra uma comparação entre os níveis Stark experimentais (linhas cinzas contínuas) e os calculados (traços pretos) para o complexo $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Para cada valor de n , uma nova geometria foi otimizada e novos níveis Stark foram calculados. Em cada caso, diferentes parâmetros σ foram obtidos, como está mostrado na tabela 15. No caso do complexo $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, mostrado na figura 23, a melhor previsão de níveis Stark ocorreu para $n = 3$.

O gráfico que mostra a variação do parâmetro σ em função do número de águas coordenadas está mostrado na figura 24. Pode-se observar que para o complexo $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ existem dois pontos de mínimo, onde o menor deles corresponde a $n = 3$. A estrutura cristalográfica [54] mostra claramente a existência de 3 moléculas de água coordenadas, porém uma delas encontra-se bem mais afastada que as demais, a uma distância de 5,61 Å. Para o complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a figura 24 mostrou um ponto de mínimo para $n = 2$, em concordância com a estrutura cristalográfica [55].

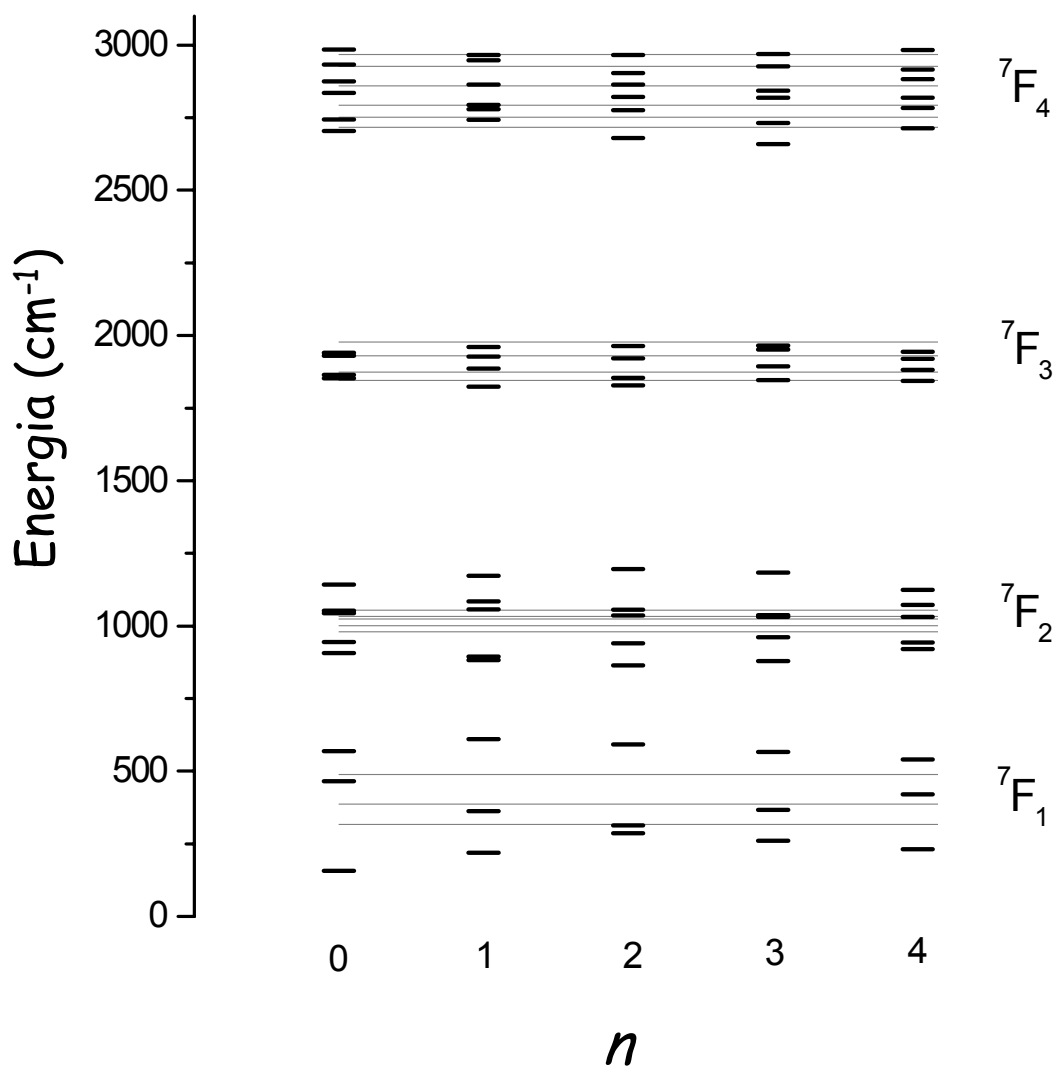


Figura 23. Comparação entre os níveis Stark experimentais (linhas cinzas contínuas) e teóricos (traços pretos) em função do número de águas coordenadas, n , para o complexo $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

No caso do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a figura 24 mostra a existência de um ponto de mínimo para $n = 3$, o que está em desacordo com dados cristalográficos, os quais mostram somente duas águas coordenadas [56]. Isto, porém, é discutível no caso deste complexo, uma vez que medidas de raios-X são feitas no estado sólido, enquanto as geometrias foram otimizadas pelo modelo Sparkle no vácuo. Como o ligante btfa tem um grupo bastante volumoso (figura 16-(1)), espera-se que efeitos estéricos neste caso sejam mais pronunciados, o que pode explicar um número

menor de águas coordenadas no estado sólido. Medidas do número de águas coordenadas em solução foram feitas para este composto pelo método de Horrocks [57] e os resultados forneceram um valor de n entre 2 e 3 [58].

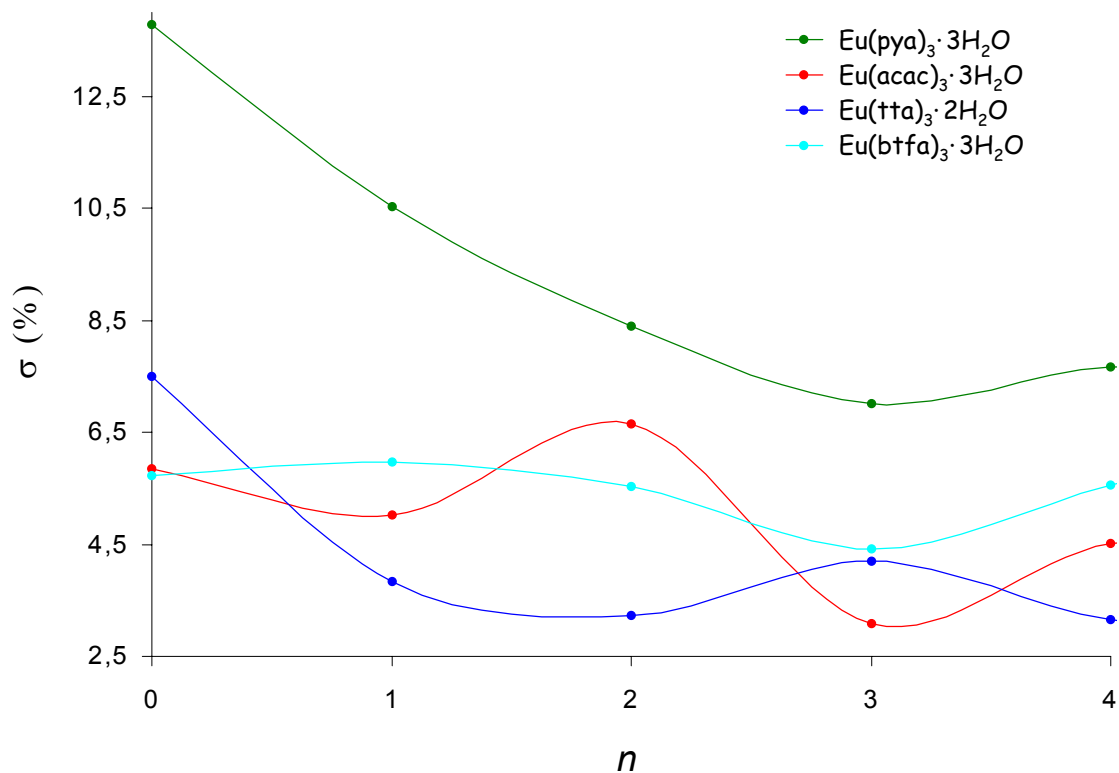


Figura 24. Gráfico do desvio médio percentual, σ , da previsão de níveis Stark em função do número de águas coordenadas para os complexos de Eu^{3+} .

6. CONCLUSÕES

O parâmetro α_{OP}^* mostrou-se correlacionado com a covalência das moléculas diatômicas e foi usado, de forma satisfatória, para construir uma nova escala de covalência para estas espécies. A análise de componentes principais mostrou que α_{OP}^* está relacionado com um conjunto de propriedades moleculares, reforçando o caráter fundamental desta quantidade. Os valores calculados de α_{OP}^* foram utilizados na previsão do índice de refração não-linear, n_2 , de moléculas diatômicas e triatômicas, mostrando bons resultados. Observou-se que, para as moléculas diatômicas, a VIE tendeu a acompanhar a valência dos átomos envolvidos na ligação química, o que reforça a definição dada neste trabalho para esta quantidade.

Os valores calculados de α_{OP}^* para os complexos de Eu^{3+} mostraram-se bastante pequenos, o que pode ser explicado pela baixa covalência observada para estes compostos. Os valores da VIE para os complexos podem ser associados aos fatores de carga do MSR, com um certo grau de confiança, como se pode concluir pelos bons resultados da previsão de níveis Stark. Esta associação permitiu ainda o desenvolvimento de um novo modelo semiempírico para determinar o número de moléculas de água coordenadas em compostos de Eu^{3+} . A capacidade de predição deste modelo mostrou-se satisfatória.

O parâmetro α_{OP}^* mostrou-se correlacionado com o efeito "nefelauxético" para os compostos de Eu^{3+} , o que sugere que este efeito possa ser explicado em termos da covalência destes compostos.

7. PERSPECTIVAS

Melhorar a metodologia para tratar moléculas triatômicas e ampliá-la para tratar moléculas poliatômicas em geral.

Ampliar a presente metodologia para tratar outros lantanídeos.

Estabelecer novas curvas de calibração para fazer a previsão de n_2 para metais de transição d.

Relacionar o n_2 com valores calculados de $\alpha_{OP}^* (total)$ para complexos de Eu^{3+} . As medidas poderiam ser feitas em solução. Esta etapa seria feita em colaboração com o laboratório de ótica da física.

Ampliar a metodologia para tratar interações fracas entre átomos (interações de Van der Waals ou pontes de hidrogênio). Isto pode levar ao entendimento da ligação preferencial que ocorre entre certos grupos químicos dentro de uma proteína, por exemplo.

Verificar a relação entre α_{OP}^* e o comprimento de onda relativo à emissão dos compostos de lantanídeos ao invés de usar somente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Neste caso o programa SPECTRA-LUX seria utilizado, assim como um banco de dados de espectros de emissão de compostos de Eu^{3+} .

Modificar o modelo de campo ligante MSR através da inclusão explícita de α_{OP}^* no cálculo dos parâmetros B_q^k . As cargas efetivas do MSR podem ficar mais próximas do lantanídeo ou dos ligantes, dependendo da mobilidade das mesmas, isto é, dependendo do valor de α_{OP}^* da ligação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C.G. Gameiro, E.F. da Silva Jr, S. Alves, Jr., G.F. de Sá and P.A. Santa-Cruz, *Mater. Sci. Forum* 315-317 (1999) 249.
- [2] M.J. Weber, **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, Amsterdam: North Holland, 1979. cap.35.
- [3] S.B. Meshkova, Z.M. Topilova, M.O. Lozinsky, L.S. Kudryavtseva and Y.E. Shapiro, *Acta Chim. Hung.* 129 (1992) 325.
- [4] J.-M. Lehn, **Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry**, Weinheim: VCH, 1991.
- [5] H.L. Schäfer and G. Gliemann, **Basic Principles of Ligand Field Theory**, London: Wiley-Interscience, 1969.
- [6] H. Bethe, *Ann. Phys.* 3 (1929) 133.
- [7] C.K. Jørgensen, R. Pappalardo and H.B. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1422.
- [8] M.I. Bradbury and D.J. Newman, *Chem. Phys. Lett.* 2 (1968) 495.
- [9] C.A. Morrison, **Lectures on Crystal Field Theory**, HDL-SR-82-2 Report (1982).
- [10] O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 27.
- [11] O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 353.
- [12] L. Pauling, **The Nature of the Chemical Bond**, 3. ed., Ithaca: Cornell University Press, 1960.
- [13] F. Gao, S. Zhang, *J. Phys. Chem. Solids* 58 (1997) 1991.
- [14] S.T. Frey, W.DeW. Horrocks, Jr., *Inorg. Chim. Acta* 229 (1995) 383.
- [15] J.C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* 42 (1970) 317.
- [16] O.L. Malta, H.J. Batista, L.D. Carlos, *Chem. Phys.* 282 (2002) 21.

- [17] V. Kondratyev, **The Structure of Atoms and Molecules**, 2.ed., Moscow: Mir, 1967. p. 445. (Trad. G. Yankovski).
- [18] W.B. Person, J.H. Newton, J. Chem. Phys. 61 (1974) 1040.
- [19] R.E. Bruns, R.E. Brown, J. Chem. Phys. 68 (1978) 880.
- [20] P. Politzer, J. Chem. Phys. 86 (1987) 1072.
- [21] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, 4. ed., New York: HarperCollins College Publishers, 1993. p. 187.
- [22] B.L. Silver, **Irreducible Tensor Methods: An Introduction for Chemists**, New York: Academic Press, 1976. cap. 5.
- [23] R.Q. Albuquerque, G.B. Rocha, O.L. Malta, P. Porcher, Chem. Phys. Lett. 331 (2000) 519.
- [24] G.P. Barnett, M.C.P. Costa, R. Ferreira, Chem. Phys. Lett. 25 (1974) 351.
- [25] T.P. Straatsma, E. Aprà, T.L. Windus, E.J. Bylaska, W. de Jong, S. Hirata, M. Valiev, M. Hackler, L. Pollack, R. Harrison, M. Dupuis, D.M.A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, A.A. Auer, E. Brown, G. Cisneros, G. Fann, H. Früchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, Z. Zhang, NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.6 (2004), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.
- [26] J.F. Rico, R. Lopez and G. Ramirez, J. Comp. Chem. 19 (1998) 1284.
- [27] E. Clementi and C. Roetti, Atom. Data Nucl. Data 14 (1974) 445.

- [28] G. Herzberg, **Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules**, 2. ed., New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1950. Tabela 39.
- [29] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R.G. e Silva, S. Alves, Jr., F.S. Farias, Jr. and A.V.M. de Andrade, *J. Lumin.* 75 (1997) 255.
- [30] H.F. Brito, O.L. Malta, J.F.S. Menezes, *J. Alloys Comp.* 303 (2000) 336.
- [31] G.D. Qian, Z. Yang, M.Q. Wang, *J. Lumin.* 96 (2002) 211.
- [32] F.R.G. e Silva, J.F.S. Menezes, G.B. Rocha, S. Alves, H.F. Brito, R.L. Longo, O.L. Malta, *J. Alloys Comp.* 303-304 (2000) 364.
- [33] V. Tsaryuk, J. Legendziewicz, L. Puntus, V. Zolin, J. Sokolnicki, *J. Alloys Comp.* 300 (2000) 464.
- [34] C.M. Donegá, S. Alves, Jr., G.F. de Sá, *Chem. Commun.* 10 (1996) 1199.
- [35] D.F. Parra, A. Mucciolo, H.F. Brito, L.C. Thompson, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 412.
- [36] M.E. de Mesquita, F.R.G. e Silva, R.Q. Albuquerque, R.O. Freire, E.C. da Conceição, J.E.C. da Silva, N.B.C. Júnior and G.F. de Sá, *J. Alloys Comp.* 366 (2004) 124.
- [37] G.F. de Sá, F.R.G. e Silva and O.L. Malta, *J. Alloys Comp.* 207/208 (1994) 457.
- [38] C. Görller-Walrand, K. Binnemans and L. Fluyt, *J. Phys.: Condens. Matter* 5 (1993) 8359.
- [39] J. Hölsa, P. Porcher, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 2108.
- [40] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, **Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃**, Argonne National Laboratory Report, 1977.
- [41] R.Q. Albuquerque and O.L. Malta In: **NATO SCIENCE SERIES II: Mathematics, Physics and Chemistry**, Vol 126: **Physics of Laser Crystals**. Eds.

- J.-C. Krupa and N.A. Kulagin. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. p. 163.
- [42] G.B. Rocha, R.O. Freire, N.B.C. Júnior, G.F. de Sá, A.M. Simas, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2346.
- [43] M. Kotzian, N. Rösch, M.C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* 25 (1991) 545.
- [44] R.Q. Albuquerque, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco*, 2000.
- [45] P. Porcher, *Comunicação Privada*.
- [46] O.L. Malta, F.R.G. e Silva, R. Longo, *Chem. Phys. Lett.* 307 (1999) 518.
- [47] P. Politzer, H. Weinstein, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4218.
- [48] J.R. Tessman, A.H. Kahn, *Phys. Rev.* 92 (1953) 890.
- [49] P. Górski, W. Kucharczyk, *Phys. Stat. Sol. B* 197 (1996) 265.
- [50] R. Adair, L.L. Chase, S.A. Payne, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 3337.
- [51] G.R. Fowles, **Introduction to Modern Optics**, 2. ed., New York: Dover Publications Inc, 1975. pg. 7.
- [52] M. Sheik-Bahae, D.C. Hutchings, D.J. Hagan and E.W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Elect.* 27 (1991) 1296.
- [53] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.

Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle and J.A. Pople, Gaussian 98, Revision A.7, Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1998.

[54] J.G. White, *Inorg. Chim. Acta* 16 (1976) 159.

[55] L. Van-Meervelt, A. Froyen, W. D'Olieslager, C. Görller-Walrand, I. Drisque, G.S.D. King, S. Maes, A.T.H. Lenstra, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 105 (1996) 377.

[56] A.L. Il'inskii, L.A. Aslanov, V.I. Ivanov, A.D. Khalilov, O.M. Petrukhin, *Russ. J. Struct. Chem.* 10 (1969) 285.

[57] W.DeW. Horrocks and D.R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 334.

[58] V.P. Kazakov, A.I. Voloshin, S.S. Ostakhov, N.M. Shavaleev, *Mendeleev Commun.* 8 (1998) 47.

APÊNDICE I - Valores dos expoentes ζ (*single zeta*) usadas no programa RICO-STO para o cálculo das integrais de recobrimento das moléculas diatômicas e triatômicas.

Tabela 1. Valores de ζ para átomos das famílias 1A e 2A.

Átomo	Orbital	ζ	Átomo	Orbital	ζ
H	1s	1,20000	Be	2s	0,95603
Li	2s	0,63961	Mg	3s	1,10250
Na	3s	0,83570	Ca	4s	1,09947
K	4s	0,87356	Sr	5s	1,21355
Rb	5s	1,00690			

Tabela 2. Valores de ζ para átomos das famílias 6A e 7A.

Átomo	Orbital	ζ	Átomo	Orbital	ζ
F	2s	2,56387	O	2s	2,24588
	2p	2,54997		2p	2,22662
Cl	3s	2,35619	S	3s	2,12196
	3p	2,03879		3p	1,82733
Br	4s	2,63776	Se	4s	2,43958
	4p	2,25690		4p	2,07162
I	5s	2,67900	Te	5s	2,50602
	5p	2,32200		5p	2,15804

Tabela 3. Valores de ζ para metais de transição d e silício.

Átomo	Orbital	ζ	Átomo	Orbital	ζ
Ti	3d	2,71329	Zn	3d	4,62630
	4s	1,20441		4s	1,49111
Zr	4d	3,24828	Ag	4d	3,80595
	5s	1,30210		5s	1,60641
Cd	4d	3,96929	Si	3s	1,63429
	5s	1,63800		3p	1,42841

APÊNDICE II - Algoritmos *gsm* e *eqtaxa*.

Algoritmo *eqtaxa*:

```

-----
clear
clc
disp(' ')
disp(' Programa para calcular equação de taxas e rendimento quântico de emissão ')
disp(' Equações de taxa consideradas:  $dn_1/dt = \text{Somatória}(K_{ij} \cdot n_i)$  ')
disp(' Solução:  $n_i = \text{Somatória} \{ C \cdot \exp(\lambda \cdot t) \}$  ')
disp('  $q = \text{rendimento quântico} = n(5D0) \cdot \text{arad} / (n(50) \cdot K(1,3))$  ')
disp(' programador = Rodrigo Q. de Albuquerque ')
disp(' ')
N = input(' Quantos níveis de energia serão considerados ? ');
emissor = input(' Qual o número do nível emissor ? ');
ARAD = input(' Digite a taxa total de emissão radiativa (em s-1) : ');
disp(' ')
disp(' As taxas  $K_{ij}$  devem ser digitadas na ordem: K11, K12, K13, ..., K21, K22, K23, ... ')
disp(' ')
for i = 1:N
    for j = 1:N
        K(i,j) = input(' Digite as Taxas  $K_{ij}$ , na ordem (após cada taxa tecle Enter) : ');
    end
end
disp(' ')
disp(' Valores das taxas : ');
disp(K);
% Aqui deve-se fazer o agrupamento dos  $K_{ij}$ 's que multiplicarão o mesmo  $\eta(i)$ 
% pois  $d\eta(1)/dt = (k_{11} + k_{13}) \cdot \eta(1) + k_{21} \cdot \eta(2) + 0 + \dots + k_{71} \cdot \eta(7)$ 
% os coeficientes  $(k_{11}+k_{13})$ , etc... serão chamados de  $C(i,j)$ 
C=K';
for i=1:N
    for j = 1:N
        if i==j
            C(i,j)=-sum(K(i,:));
        end
    end
end
end

[autovetores,autovalores] = eig(C);
autovalores=diag(autovalores);
determinante = det(autovalores);

% fazer coluna [1 0 0 0 0 0 ...]
colunazero(1) = 1;
for i = 2:N

```

```

    colunazero(i)=0;
end
colunazero=colunazero';

for i=1:N
    matriz = autovetores;
    matriz(:,i)=colunazero;
    a(i)= det(matriz)/determinante;
end

for i=1:N
    T(i,:)=a;
end

coeficientes = T.*autovetores;

%cálculo das populações
disp(' ')
t = input(' Em quanto tempo o estado estacionário é atingido (sugestão = 0.001s) ? ');
for i= 1:N
    colunaexp(i)=exp(autovalores(i)*t);
end
colunaexp=colunaexp';
eta=coeficientes*colunaexp;

etanormal=eta/sum(eta);

disp(' ')
disp('      O valor das Populações normalizadas no estado estacionário é : ');
disp(etanormal);
disp(' ');
disp(' ');
q = etanormal(emissor)*ARAD/(etanormal(1)*K(1,3));
q=q*100;
disp('%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%');
disp(' ');
disp('RENDIMENTO QUÂNTICO (%)    ');
disp(q);
disp('%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%');
disp(' ');

```

Algoritmo *gsm* :

```

-----
clear;
clc;
% Programa para calcular os fatores de carga multidimensionais de complexos
% Estes fatores de carga são os chamados semi-empíricos, gsm
% Este programa está baseado no modelo simples de recobrimento (SOM)
disp(' ')
disp(' Este programa calcula os Fatores de Carga Multidimensionais semi-empíricos (gsm)');
disp(' Baseado no Modelo Simples de Recobrimento (SOM) ');
disp(' ');
disp(' Este programa considera que os átomos ligantes são maiores que o ');
disp(' átomo central (Eu3+), assim como para os demais lantanídeos');
disp(' matriz C = matriz das coordenadas cartesianas dos átomos ligantes (em Angstroms)');
disp(' incluindo o íon central, que aparece na primeira linha');
disp(' O gsm é escolhido de modo a reproduzir o valor experimental de DeltaE(max) do 7F1')
disp(' ')
C=input(' Digite a matriz C, entre conchetes: ');
disp(' ')
stark=input(' Digite os 3 níveis Stark experimentais (7F1), em cm-1, entre colchetes: ');
disp(' ')
NN=input(' Qual o erro (%) máximo aceitável entre os DeltaEs ? ');

% calculo de cnv, onde DeltaEmax = cnv * Nv
stark=sort(stark);
deltaemax=stark(3)- stark(1);
deltaemenor(1)=abs(stark(2)- stark(1));
deltaemenor(2)=abs(stark(3)- stark(2));
deltaemenor=sort(deltaemenor);
deltaemenor=deltaemenor(1);
alfa=2*deltaemenor/deltaemax;
cnv=((0.28767/pi)*(1/(2+alfa^2)))^0.5;

tam=size(C);
K=tam(1,1)-1;
M=C(1,:);
lig=C(2:K+1,:);
C=lig;

%correção das coordenadas ligantes em relação ao centro de coordenadas = metal
for i=1:K
    C(i,1)=lig(i,1)-M(1);
    C(i,2)=lig(i,2)-M(2);
    C(i,3)=lig(i,3)-M(3);
end

```

```

for i = 1:K
    R(i) = (C(i,1)^2+C(i,2)^2+C(i,3)^2)^0.5;
    T(i) = acos(C(i,3)/R(i));
    if C(i,1)~=0
        F(i) = atan(C(i,2)/C(i,1));
    end
end

%correção em Fi
for i=1:K
    if C(i,1)<0 & C(i,2)<0
        F(i)=F(i)+pi;
    elseif C(i,1)>0 & C(i,2)<0
        F(i)=F(i)+2*pi;
    elseif C(i,1)<0 & C(i,2)>0
        F(i)=F(i)+ pi;
    elseif C(i,1)==0 & C(i,2)==0
        F(i)=0;
    elseif C(i,1)<0 & C(i,2)==0
        F(i)=pi;
    elseif C(i,1)==0 & C(i,2)<0
        F(i)=3*pi/2;
    elseif C(i,1)==0 & C(i,2)>0
        F(i)=pi/2;
    end
end

% Cálculo de overlap
RM = min(R);
for i=1:K
    O(i) = 0.05*(RM/R(i))^3.5;
end

%cálculo do beta
    for i=1:K
        B(i) = 1/(1-O(i));
    end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% INICIO DO CÁLCULO DOS FATORES DE CARGA SEMIEMPÍRICOS
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
sigma = 2*NN;
g=0;
deltaeteorico=0;

while sigma > NN

```

```

for i=1:K
    g(i)=2*rand;
    rand;
    while g(i)>0.2
        g(i)=2*rand;
        rand;
    end
end

%cálculo dos Bkq's, sendo k=2,4,6

%B22
m = 2;
%cálculo dos x's ( x1=g*overlap*beta^3*Y22/Raio^3)
for i=1:K
    Y(i) = ((15/(32*pi))^0.5)*((sin(T(i)))^2);
    X(i) = g(i)*O(i)*(B(i)^3)*Y(i)/((R(i)*10^(-8))^3);
end
% W = <r2>(4pi/5)^0.5*2^3*e^2*5.035*10^15
W = 3.7822E-019;
S=0;
L=0;
for i=1:K
    S=S+X(i)*cos(m*F(i));
    L=L-X(i)*sin(m*F(i));
end
A=W*S;
D=W*L;
B22=[A D];

%B21
m=1;
%cálculo dos x's ( x1=overlap*beta^3*Y21/Raio^3)
for i=1:K
    Y(i) = -((15/(8*pi))^0.5)*sin(T(i))*cos(T(i));
    X(i) = g(i)*O(i)*(B(i)^3)*Y(i)/((R(i)*10^(-8))^3);
end
% W = <r2>(4pi/5)^0.5*8*e^2*5.035*10^15
W = 3.7822E-019;
S=0;
L=0;
for i=1:K
    S=S+X(i)*cos(m*F(i));
    L=L-X(i)*sin(m*F(i));
end
A=W*S;
D=W*L;

```

```
B21=[A D];
```

```
%B20
```

```
%cálculo dos x's ( x1=g*overl*beta^3*Y21/Raio^3)
```

```
for i=1:K
```

```
YA(i) = ((5/(4*pi))^0.5)*(1.5*((cos(T(i)))^2)-0.5);
```

```
XA(i) = g(i)*O(i)*(B(i)^3)*YA(i)/((R(i)*10^(-8))^3);
```

```
end
```

```
% W = <r2>(4pi/5)^0.5*8*e^2*5.035*10^15
```

```
W = 3.7822E-019;
```

```
S=0;
```

```
for i=1:K
```

```
S=S+XA(i);
```

```
end
```

```
A=W*S;
```

```
B20=A;
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% Cálculo do DeltaEmáximo teórico (pelo Nv)
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
nv=(4*pi/5)*(B20^2 + 2*(B21(1)^2) + 2*(B21(2)^2) + 2*(B22(1)^2) + 2*(B22(2)^2))^0.5;
```

```
deltaeteorico=cnv*nv;
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% CÁLCULO DOS SIGMAS E ARMAZENAMENTO DOS g's
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% comparação entre DeltaE previsto pelo Nv e o DeltaE experimental
```

```
sigma=100*(deltaemax-deltaeteorico)/deltaemax;
```

```
sigma= abs(sigma);
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% FINALIZAÇÃO DO LOOP DE VARIAÇÃO DE gsm
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
end
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% mostrando os resultados
```

```
disp(' #####')
```

```
disp(' O melhor valor de gsm (segundo comparação com DeltaEmax (exp)) foi :')
```

```
disp(g')
```

```
disp(' O erro médio percentual entre DeltaEmáx teórico (DE = c.Nv) e experimental foi ')
```

```
disp(sigma)
```

```
disp(' O valor de DeltaEmax(7F1) teórico foi: ')
```

```
disp(deltaeteorico)
```

```
disp(' #####')
```

```
-----
```

APÊNDICE III - Coordenadas esféricas R (Å), Θ (graus) e Φ (graus) dos átomos ligantes nos compostos do íon Eu^{3+} . A origem do sistema de coordenadas é o Eu^{3+} .

Átomos	Eu(btfa) ₃ ·2H ₂ O		
Ligantes	R	Θ	Φ
O _{btfa}	2,38	92,81	10,36
O _{btfa}	2,38	83,15	72,31
O _{btfa}	2,38	99,40	223,00
O _{btfa}	2,38	140,62	166,34
O _{btfa}	2,38	32,66	149,15
O _{btfa}	2,38	37,86	276,99
O _{água}	2,44	156,25	27,37
O _{água}	2,40	101,03	288,71

Átomos	Eu(tta) ₃ ·2H ₂ O		
ligantes	R	Θ	Φ
O _{tta}	2,38	84,09	3,91
O _{tta}	2,38	91,25	66,38
O _{tta}	2,38	126,59	257,71
O _{tta}	2,38	168,54	120,75
O _{tta}	2,39	4,95	120,77
O _{tta}	2,38	67,30	153,27
O _{água}	2,44	82,50	216,68
O _{água}	2,39	59,85	302,04

Átomos	Eu(btfa) ₃ ofenNO		
Ligantes	R	Θ	Φ
O _{btfa}	2,39	89,70	3,15
O _{btfa}	2,39	89,62	64,91
O _{btfa}	2,39	99,36	217,15
O _{btfa}	2,39	90,84	154,81
O _{btfa}	2,38	6,05	136,82
O _{btfa}	2,39	57,18	286,61
O _{ofen}	2,39	161,90	98,83
N _{ofen}	2,55	131,38	295,49

Átomos	Eu(tta) ₃ 2DBSO		
ligantes	R	Θ	Φ
O _{tta}	2,40	88,61	344,90
O _{tta}	2,39	86,38	47,29
O _{tta}	2,40	139,06	262,60
O _{tta}	2,39	158,91	85,64
O _{tta}	2,40	6,99	119,69
O _{tta}	2,39	69,63	123,60
O _{DBSO}	2,35	99,12	190,84
O _{DBSO}	2,35	66,62	271,34

Átomos	Eu(tta) ₃ 2DMSO		
Ligantes	R	Θ	Φ
O _{tta}	2,40	86,39	3,21
O _{tta}	2,40	91,63	65,64
O _{tta}	2,40	69,92	202,91
O _{tta}	2,39	107,79	153,21
O _{DMSO}	2,35	56,25	295,11
O _{DMSO}	2,35	29,28	113,34
O _{tta}	2,39	125,18	269,46
O _{tta}	2,39	168,23	34,14

Átomos	Eu(tta) ₃ ofen		
ligantes	R	Θ	Φ
O _{tta}	2,38	89,91	0,00
O _{tta}	2,39	90,14	62,27
O _{tta}	2,39	119,92	279,96
O _{tta}	2,39	176,41	141,52
O _{tta}	2,38	79,45	207,43
O _{tta}	2,39	88,86	145,42
N _{ofen}	2,52	22,92	100,71
N _{ofen}	2,52	43,64	290,53

Átomos	Eu(tta) ₃ 2TPPO		
Ligantes	R	Θ	Φ
O _{tta}	2,40	84,16	216,48
O _{tta}	2,41	72,88	279,66
O _{tta}	2,40	131,29	98,05
O _{tta}	2,41	76,81	64,48
O _{tta}	2,40	68,65	145,06
O _{tta}	2,40	5,93	125,16
O _{TPPO}	2,32	94,13	354,20
O _{TPPO}	2,33	153,62	253,76

Átomos	Eu(dpm) ₃ ofen		
ligantes	R	Θ	Φ
O _{dpm}	2,38	147,31	217,79
O _{dpm}	2,38	113,28	292,69
O _{dpm}	2,39	119,05	93,29
O _{dpm}	2,38	107,53	24,84
O _{dpm}	2,38	32,85	95,38
O _{dpm}	2,38	36,99	325,11
N _{ofen}	2,52	66,93	232,26
N _{ofen}	2,52	83,94	165,57

Átomos	Eu(H ₂ O) ₉ ³⁺		
Ligantes	R	Θ	Φ
O _{água}	2,44	124,10	235,08
O _{água}	2,43	85,17	152,04
O _{água}	2,43	46,37	256,10
O _{água}	2,44	23,75	128,93
O _{água}	2,44	44,33	352,21
O _{água}	2,43	101,12	85,28
O _{água}	2,44	106,32	19,58
O _{água}	2,43	117,21	311,03
O _{água}	2,43	148,37	143,02

Átomos	Eu(picNO) ₃ terpy		
ligantes	R	Θ	Φ
O _{picNO}	2,38	93,62	6,30
O _{picNO}	2,42	80,32	67,56
O _{picNO}	2,38	48,45	270,05
O _{picNO}	2,42	20,86	30,70
O _{picNO}	2,41	122,71	286,63
O _{picNO}	2,37	121,36	212,14
N _{terpy}	2,53	112,15	131,73
N _{terpy}	2,53	155,82	53,78
N _{terpy}	2,53	57,32	168,31

Átomos	Eu(pya) ₃ ·3H ₂ O		
Ligantes	R	Θ	Φ
O _{pya}	2,39	90,00	0,00
O _{pya}	2,39	90,00	137,82
O _{pya}	2,39	94,63	223,88
N _{pya}	2,53	138,38	312,85
N _{pya}	2,52	100,14	74,86
N _{pya}	2,52	67,42	282,63
O _{água}	2,40	40,53	180,76
O _{água}	2,40	143,61	171,90
O _{água}	2,40	29,75	32,78

Átomos	Eu(acac) ₃ ·3H ₂ O		
ligantes	R	Θ	Φ
O _{acac}	2,38	90,00	0,00
O _{acac}	2,39	90,00	63,51
O _{acac}	2,39	76,63	185,73
O _{acac}	2,39	29,79	127,47
O _{acac}	2,39	88,84	273,98
O _{acac}	2,39	150,75	254,00
O _{água}	2,40	100,86	122,72
O _{água}	2,44	31,60	295,34
O _{água}	2,44	150,56	80,39

Átomos	LiYF ₄ : Eu ³⁺		
Ligantes	R	Θ	Φ
F ₁	2,25	67,08	327,00
F ₁	2,25	112,92	57,00
F ₁	2,25	67,08	147,00
F ₁	2,25	112,92	237,00
F ₂	2,29	142,05	323,00
F ₂	2,29	37,95	53,00
F ₂	2,29	142,05	143,00
F ₂	2,29	37,95	233,00

Átomos	YOCl: Eu ³⁺		
ligantes	R	Θ	Φ
O	2,28	121,37	0,00
O	2,28	121,37	90,00
O	2,28	121,37	180,00
O	2,28	121,37	270,00
Cl	3,00	66,68	45,00
Cl	3,00	66,68	135,00
Cl	3,00	66,68	225,00
Cl	3,00	66,68	315,00
Cl _{axial}	3,04	0,00	0,00

ARTIGOS PUBLICADOS / SUBMETIDOS

(Apenas a primeira página de cada artigo está mostrada)

On the charge factors of the simple overlap model for the ligand field in lanthanide coordination compounds

Rodrigo Q. Albuquerque^a, Gerd B. Rocha^a, Oscar L. Malta^{a,*}, Pierre Porcher^b

^a Departamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE, Cidade Universitária, 50670-901 Recife, PE, Brazil

^b Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide, UMR 7574 du CNRS – ENSCP - 11 rue, Pierre et Marie Curie, F-75231 CX 05 Paris, France

Received 17 July 2000; in final form 10 October 2000; accepted 10 October 2000

Abstract

In this Letter, we propose a semi-empirical procedure through which the charge factors, appearing in the simple overlap model (SOM) for the ligand field in lanthanide compounds, can be obtained. The idea is based on the concept of bond valence and bond strength introduced by Pauling in the 1920's. The charge factors thus obtained are used in the calculation of the so-called ligand field parameters, B_q^k 's, and, subsequently, in the prediction of the Stark levels of the 7F_J manifolds ($J = 1, 2, 3$ and 4) of the Eu^{3+} ion in coordination compounds with mixed ligands. Comparison with experiment shows that the results are quite satisfactory. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The description of ligand field effects has been a challenge in the area of spectroscopy of lanthanide compounds. Modeling the influence of a chemical environment on the $4f^N$ configurations is of paramount importance in the investigation of the spectroscopic and magnetic properties of these compounds. In spite of the complexity of the interaction between a chemical environment and the $4f$ orbitals in these systems, the representation of the ligand field hamiltonian by a sum of single particle operators has proven to be successful, as it may be noted from the amount of phenomenological treatments, existing in the literature, on the so-called ligand field parameters, usually with a

root-mean-square deviations of less than 20 cm^{-1} for the calculated ligand field (Stark) energy levels [1].

Ligand field models [1–6] are usually based on a certain number of adjustable parameters which can, in principle, be calculated from ab initio methods. These methods are of worth, not only for elucidative purposes and comparison with experiment, but also because they allow the prediction of ligand field components which cannot be directly obtained from experiment, that is, the odd components of the ligand field hamiltonian. Among these models, the simple overlap model (SOM) [5,6] postulates that the ligand field is produced by effective charges, located around the half-distances lanthanide-ligating atom (ion), which are proportional to the total overlap between lanthanide and ligand wavefunctions and to charge factors g 's. This model has been applied to a variety of lanthanide compounds [7,8] and in most cases, the

*Corresponding author. Fax: +55-81-271-8442.

E-mail address: omlm@npd.ufpe.br (O.L. Malta).

Experimental and theoretical study of ligand field, 4f–4f intensities and emission quantum yield in the compound $\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4(\text{ClO}_4)_3$

O.L. Malta^{a,*}, J. Legendziewicz^b, E. Huskowska^b, I. Turowska-Tyrk^c, R.Q. Albuquerque^a,
C. de Mello Donegá^a, F.R.G. e Silva^a

^aDepartamento de Química Fundamental-CCEN-UFPE-Cidade Universitária, Recife-PE, 50670-901, Brazil

^bFaculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383, Wrocław, Poland

^cInstitute of Physical and Theoretical Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspińskiego 27, 50-370, Wrocław, Poland

Abstract

The high resolution emission spectrum of the Eu^{3+} ion in the compound $\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4(\text{ClO}_4)_3$, where $\text{bpyO}_2=2,2'$ -bipyridine-1,1'-dioxide, has been previously studied in solid state and frozen solution. The compound crystallizes in the monoclinic $P2_1$ space group with the cell parameters $a=14.730(1)$ Å, $b=13.585(1)$ Å, $c=22.967(2)$ Å and $\beta=91.46(1)^\circ$. The coordination polyhedron can be described as a distorted cube into a square antiprism with symmetry close to D_2 . The experimental emission quantum yield (q) was measured according to a method previously described and a q -value of 15% was obtained. By using the structural crystallographic data a theoretical ligand field and intensity analysis was carried out, and the sparkle model was applied to obtain the electronic structure of the organic part of the compound. From these results, intramolecular energy transfer rates were evaluated according to a recently developed model. An appropriate set of rate equations for the normalized populations of the levels involved was solved numerically, by using the 4th order Runge–Kutta method, and a theoretical q -value could be obtained (19.6%), which is in good agreement with experiment. A relevant aspect is that the reason for this rather low q -value could be explained in terms of the relative position of the lowest ligand triplet energy level with respect to the 5D_1 and 5D_0 levels of the Eu^{3+} ion. The theoretical analysis has also shown that, in this compound, a slight decrease in the energy of the ligand triplet level is sufficient to quench almost completely the Eu^{3+} luminescence. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Lanthanide complexes; Spectroscopy; Quantum yield

1. Introduction

Much effort has been devoted to the design of new luminescent lanthanide complexes suitable as agents which have the potential to bind selectively and are strongly luminescent as a result of an efficient energy transfer process from the $\pi\pi^*$ ligand excited states to 4f excited states of the lanthanide ion. The efficiency of this process is controlled by several factors and has been the subject of both experimental and theoretical investigations [1]. Recently, spectroscopy, photophysics and dynamics of excited states of europium complex with bpyO_2 [2] and two classes of lanthanide cryptates bearing bisquinoline dioxide (biqO_2) [3,4] and bpy and biqO_2 units [5] have been reported. It has been found by Prodi et al. [5] and by some of us [4] that both ligand-to-metal charge transfer

(LMCT) states and ligand $^3\pi\pi^*$ states controlled the energy transfer processes in both types of cryptates.

In the present work we report on the results of X-ray diffraction and 4f–4f emission quantum yield (experimental and theoretical) for the compound $\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4(\text{ClO}_4)_3$, where $\text{bpyO}_2=2,2'$ -bipyridine-1,1'-dioxide, focusing on the investigation of the parameters governing the rather low quantum yield (15%) observed in this compound. The theoretical description of the emission quantum yield is based on a theoretical scheme that gathers the results from the sparkle model for the calculation of lanthanide complexes [6], implemented in the program MOPAC93, and a model of intramolecular energy transfer in coordination compounds [7,8]. Both models require the crystallographic data as input. This scheme has proven to be useful in the assignment of intramolecular energy transfer channels and mechanisms, and in the identification of parameters governing the emission quantum yields [1]. The theoretical analysis shows that this rather low emission quantum yield value can be explained in terms of the energetic resonance

*Corresponding author. Tel.: +55-81-271-8441; fax: +55-81-271-8442.

E-mail address: omlm@npd.ufpe.br (O.L. Malta).

Highly luminescent europium(III) complexes with naphtoiltrifluoroacetone and dimethyl sulphoxide

L. D. CARLOS^{1,*}, C. DE MELLO DONEGÁ^{2,3}, R. Q. ALBUQUERQUE²,
S. ALVES JR², J. F. S. MENEZES¹, and O. L. MALTA²

¹Departamento de Física, Universidade de Aveiro, CICECO, 3810-193 Aveiro, Portugal

²Departamento de Química Fundamental, UFPE-CCEN, Recife-PE-50670-901, Brasil

³Debye Institute, Department of Physics and Chemistry of Condensed Matter, Utrecht University, PO Box 80000, 3508TA Utrecht, The Netherlands

The synthesis, luminescence properties, experimental determination and theoretical calculation of the emission quantum yield of $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{L}$ complexes, where NTA is naphtoiltrifluoroacetone and L denotes H_2O or DMSO (dimethyl sulphoxide), were reported. The compounds were characterized by elemental analysis (carbon, hydrogen and europium), thermal analysis, UV–visible absorption and photoluminescence spectroscopies. The experimental quantum yields were determined based on a method previously proposed by Bril and collaborators. The $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{DMSO}$ compound shows a high value for the Ω_2 intensity parameter ($35.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), reflecting the hypersensitive nature of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition and indicating that the lanthanide ion is in a highly polarizable chemical environment. The experimental quantum yield measured for that compound, 0.75, is one of the highest so far reported for solid-state europium complexes. The theoretical calculations of the quantum yield were carried out by solving an appropriate set of rate equations and by using empirical spectroscopic parameters and energy transfer rates. The theoretical results agree well with the experimental data for both complexes. The photostability of $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{DMSO}$ at 358 K was evaluated in order to verify whether this complex can be applied as a phosphor for blue light emitting devices.

1. Introduction

Since Lehn's suggestion [1] to use lanthanide coordination complexes involving organic ligands as light conversion molecular (and supramolecular) devices (LCMDs), the interest in the photophysical features of such materials has grown considerably. The development of molecular and supramolecular materials where luminescent lanthanide centres are incorporated into organic cage-type hosts, e.g. macrocyclic ligands such as, cyclams, crown ethers, cryptands, podands, β -diketones, etc., is probably one of the main challenging active research themes in the field of luminescent materials [1–11]. The primary prospect of this strategy involves the design of stable molecular and supramolecular structures with high luminescence efficiency employing the so-called 'antenna effect', e.g. absorption of ultraviolet light by the ligands, an efficient intermolecular energy transfer to the emitter centre and a

subsequent highly efficient emission, thus overcoming the very small absorption coefficients of the lanthanide ions [1–11]. Efficient LCMDs may find a significant number of technological applications, such as, for instance, luminescent probes in biomedical assays [2–4, 9, 12–14], electroluminescence devices [15, 16], UV dosimeters [9, 17], luminescent sensors for chemical species [18], light emitting diodes (LEDs) [19], and phosphors for LED-based lighting and LED-addressed displays [20].

Among the many different classes of ligands involved in the great number of luminescent lanthanide coordination complexes that have been synthesized and characterized in the last few years [9], mention must be made of the β -diketone ligands that allowed the design of some promising new LCMDs [8, 9, 17, 21] and also the majority of the impressive theoretical models to describe the ligand-to-metal coordination [5, 7, 9, 21].

In previous work some of us have studied some spectroscopic properties of the complexes $\text{Eu(TTA)}_3 \cdot 2\text{L}$, where TTA is tris(thenoyltrifluoroacetate) and L

* Author for correspondence. e-mail: e-mail: lcarlos@fis.ua.pt

OVERLAP POLARIZABILITY AND COVALENCY IN DIATOMIC MOLECULES AND EUROPIUM COMPLEXES

R.Q. ALBUQUERQUE, O.L. MALTA*
Departamento de Química Fundamental
CCEN - UFPE, 50590-470, Recife, PE, Brazil.

Abstract. The concepts of overlap polarizability and ionic specific valence have been initially applied to the series of alkali halides RX, where R = Li, Na and K, and X = F, Cl, Br and I. The values of overlap polarizability for this diatomic series have been calculated and a new covalency scale based on this quantity has been proposed, showing a good correlation with Pauling's covalency scale. The charge factors, g , appearing in the simple overlap model for the ligand field in lanthanide compounds have been associated to the ionic specific valences calculated for a series of trivalent europium compounds. The Stark levels for the complexes $\text{Eu}(\text{TfA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenNO}$ have been calculated using this association, and the root-mean-squares deviations obtained were 1.97%, 2.94% and 5.02%, respectively, in comparison with experimental values. The overlap polarizability values calculated for the Eu^{3+} compounds have also been compared with the energy of the $^3\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition in order to study the nephelauxetic effect and a good linear correlation has been obtained, providing a support to the fact that covalency is of importance in this effect.

Keywords: covalency, overlap polarizability, alkali halides, lanthanides

1. Introduction

The understanding of covalency in chemical systems such as coordination compounds or doped crystals is of great importance in the description of ligand field interactions [1]. Covalency is usually defined as the degree in which the electrons in a chemical bond are shared between atomic species. From this concept, Pauling was the first to propose a scale of covalency for diatomic molecules based on the difference between the electronegativities of the two atomic species A and B [2].

The polarizability of a molecular system, α_{MOL} , can be interpreted as a measure of the tendency of deformation of its electronic cloud when an external electric field is applied. The quantity α_{MOL} , to a good approximation, can be expressed as a sum of chemical bond polarizabilities, α_{CB} . This partitioning scheme is better justified when the interaction between bonds is not very strong. Considering a single directional AB bond, α_{CB} can be further decomposed as a sum of three parts: α_{A} , α_{B} and α_{OP}^* [3]. The major

*Corresponding author. E-mail: oscar@renami.com.br

Eu(III) and Gd(III) complexes with pirazyne-2-carboxylic acid: luminescence and modelling of the structure and energy transfer process

M.E. de Mesquita^{a,*}, F.R.G. e Silva^b, R.Q. Albuquerque^c, R.O. Freire^c, E.C. da Conceição^a, J.E.C. da Silva^b, N.B.C. Júnior^a, G.F. de Sá^c

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Caixa Postal 353, São Cristóvão SE 49100-000, Brazil

^b Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal RN 59078-970, Brazil

^c Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife PE 50590-470, Brazil

Received 18 March 2003; received in revised form 2 July 2003; accepted 2 July 2003

Abstract

The synthesis and spectroscopic study of the complexes of Eu(III) and Gd(III) with pyrazine-2-carboxylic acid (pya) are described. The number of water molecules (n) in the first coordination sphere of the Eu(III) ion has been determined through comparison between the experimental and theoretical Stark levels, giving $n = 3$, where the geometry of Eu(III) complex has been previously optimised using the Sparkle model. Based on this number of water molecules it has been predicted that the excited states for the complex $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and the results have been used to carry out an experimental and theoretical analysis of the intensities of the 4f–4f transitions and intramolecular energy transfer processes. Structural data were used to perform theoretical predictions of the Judd–Ofelt intensity parameters (Ω_λ , $\lambda = 2, 4$). The satisfactory results obtained are an indication that the models used can lead to reliable predictions of the structure and 4f–4f intensities. A complete theoretical model to calculate the luminescent properties of lanthanide compounds has been used to analyze the emission quantum yield of the $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ compound. This approach has provided an optimum emission quantum yield of 9.2%.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Sparkle model; Pyrazine-2-carboxylic acid; Excited states

1. Introduction

In the last 20 years, the search of efficient light-converting devices based on rare earth coordination compounds has been a fascinating area of interest of the inorganic chemistry [1]. This interest consists in the possibility of the potential use of such complexes as luminescent materials, chemical probes and new sensors for biological applications [2–4]. In the literature, high luminescent europium(III) complexes with β -diketones and *o*-phenanthroline-*N*-oxide as ligands, have been synthesised and suggested as promising light-conversion molecular devices [5]. The 4f–4f luminescence intensity in these compounds is the result of a balance between strong absorption by the ligands, ligand-rare earth ion energy transfer rates, non-radiative decays and radiative emission rates involved. The mechanism of light conversion

is thought to be as follows [6]: (a) light in the UV region is absorbed by the ligands (antenna effect [7]); (b) the excited ligands decay rapidly to their lowest triplet state; (c) energy is transferred from the triplet state to the quasi-resonant energy state of the lanthanide ion and (d) the excited metal ion decays to the ground state via photon emission in the visible region.

Complexes of lanthanides with similar systems have been studied by our research group [8]. In the present paper, we will describe the synthesis, characterisation and spectroscopic properties of the new complexes $\text{Ln}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (pya = pyrazine-2-carboxylic acid, $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ and Gd^{3+}). An alternative method based on the calculation of the Stark levels has been used to predict the number of water molecules (n) in the first coordination sphere of the lanthanide complexes. In this prediction it has been optimised that the geometry of the complex $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, n varying from 2 to 4 and the results have been used to make a theoretical investigation on the spectroscopic and photophysical properties of the compounds. The theoretical and

* Corresponding author. Tel.: +55-79-212-6650/212-6652;

fax: +55-79-212-6684.

E-mail address: mesquita@ufs.br (M.E. de Mesquita).

Study of the luminescence of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) cryptates containing $\text{Py}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ as ligands

Suzana P. Vila-Nova^a, Giovannia A.L. Pereira^a, Rodrigo Q. Albuquerque^a,
G. Mathis^b, H. Bazin^b, H. Autiero^b, G.F. de Sá^a, S. Alves Jr.^{a,*}

^aDepartamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE, Cidade Universitária, 50670-901 Recife-PE, Brazil

^bCIS-biointernational / DIVT / Research and New Technologies, BP 175, 30200 Bagnols, Içèze-France

Received 7 August 2003; received in revised form 5 February 2004; accepted 19 February 2004

Abstract

It has been synthesized the $[\text{Ln} \subset \text{bpy.bpy.py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$ cryptates, where Ln = Eu, Tb and Gd. These compounds have been characterized through usual methods and their luminescences have been quantified through spectroscopic measurements such as luminescence lifetime, emission spectrum and emission quantum yield, q . The experimental q value obtained for the $[\text{Tb} \subset \text{bpy.bpy.py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$ cryptate has been compared to one of the $[\text{Eu} \subset \text{bpy.bpy.py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$ cryptate, giving $q = 25\%$ for the former and $q = 14\%$ for the latter, both in aqueous solution at 300 K. The theoretical q value calculated for the Eu(III) cryptate was 19%, being in a very good agreement to the experimental one. The results indicate that the theoretical model which has been used to study the luminescence of complexes can also be satisfactorily applied to cryptates and the design of new ligands with high-energy triplet states should give very efficient light converting molecular devices when the central ion is the Tb(III).

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Emission quantum yield; Cryptates

1. Introduction

In recent years, lanthanide compounds have been used to make new luminescent devices such as luminescent materials [1], UV dosimeters [2] and thin films for optical devices [3]. Among the various lanthanide compounds used as luminescent devices one should emphasize the Eu(III) cryptates, which have been used in fluoroimmunoassays through the TRACE method [4]. The cryptates have the ability to surround the central

ion expelling the water molecules from the first coordination sphere leading to the decrease of the quenching of the luminescence by those molecules. The use of organic molecules as ligands such as β -diketones can improve considerably the luminescence of these compounds [5]. In such cases the ligands act as antennae, absorbing the UV radiation and transferring the energy non-radiatively to the lanthanide ion. Then it occurs the luminescence, where light in the visible region is emitted by the lanthanide ion. In this process the resonance condition between the emitting level of the lanthanide and the triplet state of the ligand is very important to determine the extension in which the luminescence will occur. The luminescence

*Corresponding author. Tel.: +55-81-3274-7475; fax: +55-81-3271-8442.

E-mail address: salvesjr@ufpe.br (S. Alves Jr.).



Efficacy of the semiempirical sparkle model as compared to ECP ab-initio calculations for the prediction of ligand field parameters of europium (III) complexes

Ricardo O. Freire, Gerd B. Rocha, Rodrigo Q. Albuquerque, Alfredo M. Simas*

Departamento de Química Fundamental-CCEN-UFPE, 50590-470, Recife/PE, Brazil

Received 6 January 2004; received in revised form 9 July 2004; accepted 9 July 2004

Abstract

The second version of the sparkle model for the calculation of lanthanide complexes (SMLC II) as well as ab-initio calculations (HF/STO-3G and HF/3-21G) have been used to calculate the geometries of a series of europium (III) complexes with different coordination numbers (CN = 7, 8 and 9), ligating atoms (O and N) and ligands (mono, bi and polydentate). The so-called ligand field parameters, B_q^k 's, have been calculated from both SMLC II and ab-initio optimized structures and compared to the ones calculated from crystallographic data. The results show that the SMLC II model represents a significant improvement over the previous version (SMLC) and has given good results when compared to ab-initio methods, which demand a much higher computational effort. Indeed, ab-initio methods take around a hundred times more computing time than SMLC. As such, our results indicate that our sparkle model can be a very useful and a fast tool when applied to the prediction of both ground state geometries and ligand field parameters of europium (III) complexes.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Sparkle model; Semiempirical methods; Ab-initio methods; Europium (III) complexes

1. Introduction

Lanthanide chemistry has become an important theme in several scientific research groups since lanthanide compounds have been used in technological applications such as efficient phosphors,

fluoroimmunoassays, photosensitive bioinorganic compounds and high technology optical devices [1–4]. In special, considering biological applications, there is an intensive search for the design and synthesis of new efficient and highly protein specific complexes in physiological environments that could act as fluorescent labels in clinical diagnostics of many diseases [5].

The “a priori” theoretical design of new and efficient light conversion molecular devices

*Corresponding author. Tel.: +55-81-2126-8440; fax: +55-81-2126-8442

E-mail address: simas@ufpe.br (A.M. Simas).

Synthesis, characterization and spectroscopic study of Eu(III) complexes with 3-aminopicolinic acid derivatives

C. C. C. Bejan^a, G. B. Rocha^a, R. Q. Albuquerque^a, F. W. J. Demnitz^b,
G. F. de Sá^a and S. Alves Jr.^{a*}

^a *Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50670-901 Recife, PE- Brazil.*

^b *Poseidon Pharmaceuticals A/S, 93 Pederstrupvej 2750 - Ballerup - Denmark.*

Abstract

The synthesis, characterization and spectroscopic properties of lipophilic Eu(III) complexes of 3-aminopicolinic acid derivatives are reported. The stable complexes of Eu(III) with the ligands 3-dodecanoylaminopicolinic acid (3-NHCORpic) and 3-dodecanoylaminopicolinic acid N-oxide (3-NHCORpicNO) exhibit a remarkable high solubility in most common solvents and have enhanced luminescence and spectroscopic properties when compared with their parent 3-amino complexes. A strong absorption in the UV range, intense emission in the visible range, reasonable quantum yield and a long luminescence lifetime are observed. The results obtained show that these complexes can be used as light conversion molecular devices either in solid state or in solution.

Keywords: Lipophilic Complex; Lanthanides; Luminescence, LCMD.

¹ Corresponding author. Tel.: +55-81-2126-7475; fax: +55-81-2126-8442. E-mail address: salvesjr@ufpe.br (S. A. Junior).

Journal of Luminescence, no prelo.

Semiempirical determination of the number of coordinated water molecules in Eu^{3+} complexes

R.Q. Albuquerque, R.O. Freire and O.L. Malta *

Departamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE, Cidade Universitária, 50670-901, Recife-PE, Brazil.

ABSTRACT

A new methodology is proposed by which the number of coordinated water molecules, n , can be estimated in Eu^{3+} complexes. It is based on a comparison between theoretical and experimental Stark levels, the former being calculated by assuming n varying from 0 to 4. The methodology, initially developed in the study of the $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ complex, has been successfully applied to β -diketonate complexes of Eu^{3+} , for which crystallographic and luminescence data are available.

Keywords: coordinated water, Stark levels, lanthanide complexes

* corresponding author: Tel. +55 81 3274-7459; fax +55 81 3271-8442

E-mail address: oscar@renami.com.br

Submetido para publicação na revista *Theoretical Chemistry Accounts*