



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL - CCEN
CIDADE UNIVERSITÁRIA - RECIFE - PE - BRASIL
CEP: 50.670-901 - TEL.: (081) 271.8440 - FAX: (081) 271.8442/271.0359
helcio@ufpe.br

DQF

Tese de Doutorado

Novos Desenvolvimentos e Aplicações de Métodos de Química Quântica para Compostos de Coordenação com Íons Lantanídeos

Hélcio José Batista

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Recife, fevereiro de 2003

Resumo

Os estudos teóricos de compostos contendo íons lantanídeos realizados neste trabalho foram divididos em três partes: (i) generalização das equações de Linderberg-Seamans para um conjunto de base contendo até funções tipo f ; (ii) estudo das transições de transferência de carga ligante-íon lantanídeo (LMCT) com o programa ZINDO98 usando o método semiempírico INDO/S e (iii) investigação das implicações da simulação de um íon lantanídeo Ln(III), por uma carga pontual $+3e$ em cálculos da estrutura eletrônica dos ligantes num complexo. Na parte (i), a partir da equação de movimento de Heisenberg, utilizando o formalismo de segunda quantização com a hipótese de completude da base de um elétron, foi obtido um sistema de 256 equações que relacionam elementos de matriz dos operadores momento linear, posição e hamiltoniano de um elétron de dois centros (integrais de ressonância - β 's). Nestas relações, aparecem novos termos como, por exemplo, elementos de matriz envolvendo funções de simetria φ além de um novo tipo de interação, entre orbitais de simetrias π e φ . Na parte (ii), foi feita uma abordagem das transições LMCT em termos de diferenças entre potenciais de ionização e eletroafinidades, utilizando-se operadores de Fock e expressões do teorema de Koopmans generalizados para camadas abertas. Com o uso da técnica Rumer de construção de autofunções de spin para a obtenção das configurações de estado (CSF's), foram obtidas expressões gerais das energias das transições LMCT para compostos contendo o íon Eu^{3+} , sem interação de configuração. Foi prevista a possibilidade de existência de estados LMCT de outras multiplicidades de spin (septetos e quintetos) diferentes de nove (nonetos), inéditas e que obedecem à regra de Hund. Também foram realizados cálculos com o programa ZINDO98 de transições LMCT em compostos com o íon Eu^{3+} , desta vez, com interação de configuração, e novamente utilizando o método de Rumer. Estes cálculos seguiram duas rotas: SOCI (interação de configuração com acoplamento spin-órbita) e $\Delta E(\text{SOC})$ (dois cálculos SOCI independentes, para o estado fundamental e para estados LMCT, sendo que neste último os orbitais de referência foram otimizados para um estado LMCT específico). Os compostos estudados foram o criptato $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$ ($2.2.1 = 4,7,13,16,21$ -penta-oxo-1,10-diazo-biciclo[8.8.5]tricosano) com moléculas de água, anidro ou com íons fluoreto coordenados, o aqua-complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ e os análogos hidrolisados $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_{9-m}(\text{OH})_m]^{3-m}$; os compostos tri-haletos EuX_3 ($X = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) e os sólidos cristalinos dopados YOCl: Eu^{3+} e LaF: Eu^{3+} . Verificou-se que os resultados obtidos com relaxação orbital no estado excitado LMCT, $\Delta E(\text{SOC})$, reproduzem melhor os valores experimentais do que os obtidos via SOCI. Os efeitos de relaxação orbital variaram de 5000 a

15000 cm^{-1} para os compostos estudados e foram atribuídos à pronunciada localização dos orbitais $4f$. Os complexos $\text{Eu}(\text{tan})_3 \cdot \text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ (tan = 4,4,4-tri-flúor-1-(1-naftil)-2,4-butanodiona; btfa = 4,4,4-tri-flúor-1-fenil-2,4-butanodiona; bipy = 2,2'-bipiridina) foram tratados somente pelo método SOCI, devido à ocorrência de colapso variacional no cálculo $\Delta E(\text{SOC})$. Para a maioria dos compostos analisados, os cálculos dos estados LMCT de mais baixa energia, indicam que tais estados apresentam baixa contaminação de spin devida ao acoplamento spin-órbita e, ao contrário do que prevê a regra de Hund, normalmente não são nonetos, mas sim estados septetos contaminados por quintetos. Na parte (iii), foi proposto um modelo que descreve o íon como uma carga efetiva $q(r)$, dependente da distância radial segundo a expressão $q(r) = 3 + 14e^{-Ar^2}$, a qual foi implementada no programa ZINDO98, além de valores $+3,5e$ e $+4,0e$ como cargas pontuais. Os espectros eletrônicos de absorção para os complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot \text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bzac = 1-fenil-2,4-butanodiona), calculados usando o método INDO/S-CI, foram utilizados para otimizar o parâmetro A . Verificou-se que tanto o modelo $q(r)$ como as cargas pontuais $+3,5e$ e $+4,0e$ apresentaram resultados bem melhores do que a simples utilização de uma carga pontual $+3e$, apesar desta aproximação parecer mais intuitiva.

Abstract

Theoretical studies on lanthanide compounds were performed, and divided into three parts: (i) generalization of the Linderberg-Seamans equations for an s - p - d - f basis set; (ii) study of the ligand-to-lanthanide ion charge transfer transitions (LMCT) with the ZINDO98 program using the INDO/S semiempirical hamiltonian and (iii) a study of point charge and charge density models to simulate a Ln(III) ion in ligand centered electronic structure in complexes. In the part (i), from the Heisenberg equation of motion, using the second quantization formalism and the closure relationship for the one particle basis set, a system with 256 equations was obtained describing relations between matrix elements over the linear momentum, the position and the two center one electron hamiltonian (resonance integrals - β 's) operators. New matrix elements including, for instance, functions of ϕ -type symmetry have been found as well as a new type of interaction, namely, between π and ϕ -type symmetry orbitals. In the part (ii), an approach to the LMCT transitions in terms of differences between ionization potentials and electron affinities, using Fock operators as well as Koopmans expressions generalized for open shells. The Rumer technique for construction of spin adapted configurations eigenfunctions was used to obtain general expressions for the LMCT transitions energies, without configuration interaction. This approach allows the prediction of new types of LMCT states of spin multiplicities (septets and quintets) different from nine (nonets), and it was shown that the Hund's rule is obeyed. Also, calculations of LMCT transitions on Eu^{3+} containing compounds with the ZINDO98 program were performed, now with Rumer configuration interaction (Rumer CI). This was accomplished by two routes: via SOCI (configuration interaction with spin-orbit coupling) and $\Delta E(\text{SOC})$ (one SOCI ground state calculation and another independent one, for LMCT states, whose reference orbitals were optimized for a specific LMCT state). The following compounds were studied: the cryptate $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$ ($2.2.1 = 4,7,13,16,21$ -penta-oxa-1,10-diazabicyclo[8.8.5]tricosane), with and without coordinated water molecules and/or fluoride ions, the aqua-complex $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ and its hydrolyzed complexes $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_{9-m}(\text{OH})_m]^{3-m}$; the tri-halide compounds EuX_3 ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^-) and the doped solids $\text{YOCl}:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{LaF}:\text{Eu}^{3+}$. It was found that the calculations performed with relaxation on the excited LMCT states, $\Delta E(\text{SOC})$, are in better agreement with the experimental results than those obtained directly by the SOCI method. This pronounced relaxation effect (ranging from 5000 to 15000 cm^{-1}) was ascribed to the largely localized character of the $4f$ orbitals. The complexes $\text{Eu}(\text{tan})_3 \cdot \text{bipy}$ and $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ ($\text{tan} = 4,4,4$ -trifluoro-1-(1-naphthyl)-2,4-butanedionate; $\text{btfa} = 4,4,4$ -trifluoro-1-phenyl-2,4-butanedionate;

bipy = 2,2'-dipyridyl) were treated only by the SOCI method due to the variational collapse occurring in the $\Delta E(\text{SOC})$ approach. In general, the calculations of the low lying LMCT states indicate that these states have a low spin contamination through the spin-orbit coupling and, contrary to the Hund's rule predictions, very often they are not nonets, but septets with some mixture with quintets. In the part (iii), it was proposed a distance dependent effective charge model, $q(r) = 3 + 14e^{-Ar^2}$, for describing the Eu^{3+} ion, and implemented into the ZINDO98 program. Alternatively, other point charge values (+3,5e and +4,0e) were tested. INDO/S-CI calculations of the absorption electronic spectra of the complexes $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot \text{bipy}$ and $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bzac = 1-phenyl-2,4-butanedionate) were performed and used for fitting the A parameter. It was found that the $q(r)$ model as well as the +3,5e and +4,0e point charges yielded better results than that obtained by the simple use of a +3e point charge, in spite of the more intuitive appealing of this choice.

Agradecimentos

Às energias transferidas a mim pelas pessoas que me cercam, coordenadas comigo por interações químicas, físicas, metafísicas... de longo ou curto alcance!

À vida, que nos permite aprender, crescer, errar, corrigir, cair, levantar, construir, ensinar, amar ... e ter amigos, ou seja, a tudo o que se costuma denominar Deus!

Ao meu país e seu povo, pela Universidade, pelo CNPq, Pronex, PADCT, Finepe, CAPES e FACEPE, dentre outras entidades as quais sustentaram a mim e a meu trabalho.

Aos meus pais, João Batista e Teresinha, minha esposa Mabelle, meus filhos Juliano e Davi, meus sogros e certamente também pais Cardoso e Mabele, meus irmãos João e Celina e suas famílias, meus cunhados e definitivamente também irmãos, Alexandre, Sara e Aurélio e os seus.

Aos meus professores:

Ricardo Longo, meu orientador, pela eficiência, dedicação, inteligência ímpar e amizade com que me ajudou a realizar esta tese.

Gilberto Sá, meu orientador de Mestrado e sempre incentivador, e Arnóbio da Gama, amigos cordiais que me introduziram na pesquisa científica.

In memoriam, ao saudoso professor e amigo Manuel Braga, pelo legado intelectual e pelos furtivos cafezinhos no Shopping Recife ...

In memoriam, ao professor Michael Zerner, pela sua simplicidade e gentileza com as quais pude ter contato uma única vez numa SBQT da vida, onde ele incentivou o projeto desta tese ainda no início e cedeu a versão do programa ZINDO98, sem o qual este trabalho, como tal, não teria sido realizado.

Ricardo Ferreira, pela honra de eu ser seu contemporâneo, pela sua amizade e simplicidade, maior que seu enorme conhecimento e sabedoria. Em particular, pelas dicas muito úteis para esta tese, a partir de seus trabalhos pioneiros com o professor C. K. Jørgensen, sobre camadas abertas e violações do princípio de *aufbau* e do teorema de Koopmans em compostos com lantanídeos.

Oscar Malta, pelas aulas show e pelos shows de violões e serestas, Alfredo Simas, Benício Neto, Lothar Bieber e Flamarion.

Aos amigos do DQF (desde 1996, mestrado) e agregados:

Ana Cláudia, Ana Paula, Andréa, André Galembeck, André Ricardo, Ângela, Antenor, Beate, Betânia, Bosco, Bruno Monteiro, Cida, Cláudia Braga, Cláudia Cristina, Cláudia Renata,

Eliane, Eliete, Elisa, Elizabete, Elizete, Elvira, Emil, Expedito, Fabiana, Felipe, Fernanda Honorato, Fernando, Fred, Gerd, Gilmara, Giovânia, Gustavo Laureano, Gustavo Seabra, Idália, Israel, Ivani, Ivoneide, Jailson, Jayme, Juca, Juliana de Wagner, Júnior, Kátia, Leda, Letícia, Lucila, Mozart, Marcelo Leão, Marcelo Zaldini, Nivan, Otávio, Paulo gaúcho, Paulo Neilson, Patrícia Farias, Patrícia, aluna de Oscar, Paula Teresa, Regiane, Ricardo Honorato, Ricardo Lima, Roberto Antunes, Roberto Lins, Rodrigo, Roseli, Sidney, Silmar, Suzana, Thereza Amélia, Valéria, Vicente, Viviane, Wagner, Wally e se esqueci alguém, perdoe-me.

Aos amigos de antes do DQF:

Emiliano, Faial, Gutenberg, Ivan Maia, Valberto, Valmar, Volmir, do CMPA e do CMR; Alexandre Norman, da área II até hoje; Alexandre (meu cunhado), Joqa, André, Gláucia, Gu, π, Hiroji, Iara, Imai, Celso e Jaque, Chico Bento, Murilo (*in memoriam*), Clemens, Alberto, Fernando, Xereca (*in memoriam*), Migon, Sidney Jacaré, Zel, Corsino, Martim Coala, Paulo Sérgio, Pardal, João Boy, Negão, Jony, Campos, Domingão, Tadao, Jaeguer, Plínio, Eveline, Prof. Faleiros, Profª. Delma, Profª. Taninha, Prof. Weis, o grande químico, dentre outros (devo ter esquecido alguém ...), todos amigos do ITA ou de SJCampos, com saudade. Aos amigos Jorge Costa, Ana Melo, Amaro, Ginaldo, que muito me ensinaram.

Às bibliotecárias, amigas de sempre e ilustres profissionais, Ana e Joana. Ao chefe do DQF, Prof. Walter e a todos os funcionários do DQF.

Aos amigos Guto, Leda, Oscar Salazar, José Dias e Cecy Monteiro. À Cícera, pela dedicação aos meus filhos e à nossa família. A todos os amigos do Lar Ceci Costa, em especial Lourenço, Lurdete, Elza e Aline. A meus padrinhos Carlos e Zélia e família. A meus tios Jurandir e Lúcia e família. À Eulália Ximenes, pelo “feliz” equívoco que me fez voltar para a química.

À minha amada avó Raimunda Josino, à minha amada avó Cezarina Azambuja (*In memoriam*) e meu amado avô Francisco (*In memoriam*).

Aos cafezinhos, às leituras do Dalai Lama, do Chico Xavier, do Brás Cubas do Machado, do Zaratustra do Nietzsche, das músicas do João Gilberto, da Billie Holiday, do Paulinho da Viola, do Djavan, do Nando Cordel, do Ulisses Rocha, todos fundamentais para eu funcionar...

Em especial, ao amor, paciência (muita paciência) e amizade da minha esposa e dos meus dois filhos!

Espero luminescer em troca!

Notação e abreviaturas

O recurso de *itálico* será utilizado, por vezes ao longo do texto, por ocasião de terminologias menos universais, termos em outras línguas e para enfatizar palavras. Espera-se que o contexto possa distinguir um caso de outro. Para boa parte das siglas técnicas ou jargões da área de Química Quântica foram adotados os conhecidos internacionalmente, ou porque são mais difundidos, facilitando a compreensão do texto, ou por não haver tradução de uso consagrado.

Abaixo estão listadas as abreviaturas e siglas encontradas no texto. Entre parêntesis estão as traduções quando necessário.

2.2.1	4,7,13,16,21-penta-oxo-1,10-diazo-biciclo[8.8.5]tricosano
AOC	Aproximação dos orbitais congelados
bipy	2,2'-bipiridina
btfa	4,4,4-tri-flúor-1-fenil-2,4-butanodiona
bzac	1-fenil-2,4-butanodiona
CAHF	<i>Configuration averaged Hartree-Fock</i>
Cap.	Capítulo
CI	<i>Configuration interaction</i> (Interação de configuração)
CIS	<i>CI with singly electron replacements</i> (Interação de configuração com substituições simples)
CNDO	<i>Complete neglect of differential overlap</i> (Completa desconsideração dos recobrimentos diferenciais)
CT	<i>Charge transfer</i> (transferência de carga)
DFT	<i>Density functional theory</i> (teoria do funcional da densidade)
EA	<i>Eletron affinity</i> (eletroafinidade)
ECP	<i>Effective core potential</i> (potencial efetivo de caroço)
eq.	Equação
FCI	<i>Full CI</i> (CI completo numa base finita)
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HOMO	<i>Hyghest occupied molecular orbital</i> (orbital molecular ocupado mais alto); neste trabalho, particularmente, sua utilização restringe-se a designar um orbital dos ligantes num complexo com um íon lantanídeo.

INDO	<i>Intermediate neglect of differential overlap</i> (Desconsideração parcial dos recobrimentos diferenciais)
INDO/S	INDO com parametrização espectroscópica
IP	<i>Ionization potential</i> \equiv ionization energy (energia de ionização)
LCAO	<i>Linear combination of atomic orbitals</i> (combinação linear de orbitais atômicos)
LCMD	<i>Light conversion molecular devices</i> (dispositivos moleculares conversores de luz)
LMCT	<i>Ligand-to-metal CT</i> (transferência de carga ligante-metal)
MRCIS	Multi-reference CIS (<i>interação de configuração com multi-referência e substituições simples</i>)
NDDO	<i>Neglect of diatomic differential overlap</i>
RECP	<i>Relativistic effective core potential</i> (potencial efetivo de caroço relativístico)
RHF	<i>Restricted HF</i> (HF restrito)
ROHF	<i>Restricted open shell HF</i> (HF restrito para camada aberta)
SAHF	<i>Spin Averaged HF</i>
SCF	<i>Self consistent field</i> (Campo auto-consistente)
SOCI	<i>Spin-orbit configuration interaction</i> (CI com spin-órbita)
SO	<i>Spin-orbit</i> (spin-órbita)
tan	4,4,4-tri-flúor-1-(1-naftil)-2,4-butanodiona
TOM	Teoria de orbitais moleculares
UHF	<i>Unrestricted HF</i> (HF irrestrito)
ZDO	<i>Zero differential overlap</i> (recobrimento diferencial zero)

Sumário

página

Capítulo 1	Introdução, Motivação e Objetivos	
1.1	Lantanídeos, espectro de linhas e espectro de bandas.....	2
1.2	O efeito “antena” em compostos de coordenação e o análogo em sólidos.....	3
1.3	Estados CT em compostos com lantanídeos.....	7
1.4	Tratamentos teóricos de compostos com lantanídeos.....	9
1.5	Objetivos deste trabalho.....	15
1.6	Referências.....	16
Capítulo 2	As Integrais de Ressonância nos Métodos Semiempíricos e o Método de Linderberg-Seamans	
2.1	Introdução.....	22
2.2	Generalização das equações de Linderberg-Seamans para uma base até funções tipo f	24
2.2.1	Conceitos preliminares.....	24
2.2.2	Os elementos de matriz do operador vetor posição (\vec{r}_{uv}).....	25
2.2.3	Os elementos de matriz do operador de um elétron (h_{uv} ou β_{uv}).....	28
2.2.4	Os elementos de matriz do operador gradiente ($\vec{\nabla}_{uv}$).....	31
2.2.5	Algumas equações para $\vec{\nabla}_{uv}$ generalizadas para uma base até funções do tipo f	34
2.3	Determinação dos parâmetros betas “ β ”: uma perspectiva.....	36
2.3.1	Integrais de ressonância em função das integrais de recobrimento – relações de Linderberg-Seamans.....	36
2.4	Referências.....	37
Capítulo 3	Transições de Transferência de Carga em Compostos com Lantanídeos	
3.1	Introdução.....	39
3.2	Alguns fundamentos teóricos sobre transições de transferência de carga.....	40
3.3	Alguns fundamentos teóricos gerais dos métodos utilizados neste trabalho.....	44
3.3.1	Correlação eletrônica e relaxação orbital.....	44

3.3.2	Correlação dinâmica e correlação essencial.....	53
3.4	Cálculo das transições CT com o programa ZINDO98.....	55
3.4.1	O hamiltoniano INDO/S parametrizado para elétrons <i>f</i>	55
3.4.2	Geração da base de orbitais moleculares (SCF).....	60
3.4.2.1	Método generalizado <i>Restricted Open Shell Hartree-Fock</i> (ROHF-ZE) de Zerner e Edwards e os seus casos particulares CAHF e SAHF.....	60
3.4.2.2	Aplicação dos métodos ROHF-ZE, CAHF e SAHF aos íons lantanídeos Pr ³⁺ , Nd ³⁺ e Eu ³⁺ livres.....	64
3.4.2.3	Violação do princípio de <i>aufbau</i> e a diferença de energia entre os orbitais <i>4f</i> e o HOMO dos ligantes.....	66
3.4.2.4	Violações do teorema de Koopmans e os orbitais <i>4f</i>	67
3.4.2.5	Expressões CAHF e SAHF para a diferença de energia entre os orbitais <i>4f</i> e o HOMO dos ligantes ($\Delta\varepsilon_{m-H}$).....	71
3.4.3	CSF's adaptadas a spin pelo método Rumer generalizado (Rumer-CI).....	75
3.4.4	Transições CT na aproximação de orbitais congelados e configurações puras.....	76
3.4.4.1	Aplicação da técnica Rumer na construção de configurações excitadas puras LMCT para compostos com o íon Eu ³⁺	76
3.4.4.2	Teste do programa ZINDO98: o íon livre Eu ³⁺ e o composto modelo [Eu(H ₂ O)] ³⁺	85
3.4.4.3	Uma expressão para a transição LMCT em complexos com Eu ³⁺ em termos de potenciais de ionização e eletroafinidades.....	89
3.4.5	Diferentes truncagens dos Métodos FCI e MRCI e a correlação eletrônica essencial na camada <i>4f</i>	91
3.4.5.1	O procedimento CIS em métodos semiempíricos.....	91
3.4.5.2	Os procedimentos CISD, CISDT, MRCIS e MRCISD sobre CSF's do tipo Rumer para íons lantanídeos.....	94
3.4.6	O método $\Delta E(CI)$ e a correção de relaxação para os estados LMCT.....	96
3.4.7	Acoplamento spin-órbita via CI-Rumer (Rumer-SOCI).....	97
3.4.7.1	Violação da regra de Hund para estados LMCT.....	99
3.4.8	Teste da metodologia ROHF/SOCI no ZINDO98: íons Pr ³⁺ , Nd ³⁺ e Eu ³⁺	100
3.4.9	Transições LMCT com efeitos de relaxação e correlação no ZINDO98:	

	aplicações.....	105
3.4.9.1	Criptato [Eu \subset 2.2.1] ³⁺	107
3.4.9.2	Íon Eu ³⁺ em Solução Aquosa.....	120
3.4.9.3	Compostos com Halogênios: EuF ₃ , EuCl ₃ , EuBr ₃ e EuI ₃	125
3.4.9.4	Complexos com Ligantes Orgânicos Tipo Quelato.....	127
3.4.9.5	Matrizes sólidas cristalinas dopadas com o íon Eu ³⁺	127
3.5	Conclusões.....	130
3.6	Perspectivas futuras.....	135
3.7	Referências.....	137
Apêndice A1	Demonstrações da eq. (9), Cap. 2.....	143
Apêndice A2	(a) Tabela de caracteres do grupo C _{∞v} ; (b) Paridade da derivada de uma função real de variável real f(x).....	146
Apêndice A3	Programa em FORTRAN 77 que gera 256 equações para os elementos de matriz do operador \bar{V} para uma base <i>s-p-d-f</i>	147
Apêndice A4	Algumas equações para os elementos de matriz do operador \bar{V} para uma base <i>s-p-d-f</i> (saída do programa do apêndice A3).....	155
Apêndice B	H. J. Batista e R. L. Longo, “An Improved Point Charge Model Within the INDO/S-CI Method for Describing the Ligand Excited States of Lanthanide Coordination Compounds”, <i>Int. J. Quantum Chem.</i> 90 (2002) 924-932.....	159
Apêndice C	Lista de publicações.....	169

1

Introdução, Motivação e Objetivos

1.1 LANTANÍDEOS, ESPECTRO DE LINHAS E ESPECTRO DE BANDAS

Os lantanídeos (Ln, ao longo deste texto), elementos químicos com número atômico variando de 58 (Cério) a 71 (Lutécio)[†], são os primeiros da tabela periódica a ter elétrons ocupando uma subcamada f , no caso $4f$. Juntamente com o lantânio, o escândio e o ítrio, integram os elementos mais conhecidos como *terras raras*. A sua configuração eletrônica *fundamental* pode ser genericamente representada por $[\text{Xe}] 4f^{n+x} 5d^{1-x} 6s^2$, onde “x” assume normalmente os valores zero ou um [1], com a restrição $n = Z - 57$ (Z é o número atômico). Os íons trivalentes positivos, com configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$, são em geral os mais estáveis e, portanto, mais importantes para o estudo da química das terras raras. Na literatura encontram-se textos clássicos sobre a *química* das terras raras, em particular a coleção *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* [2]. Num nível mais introdutório, pode ser citado o livro de Cotton e Wilkinson [3].

O fato da subcamada $4f$ ser mais interna radialmente do que as subcamadas cheias $5s^2$ e $5p^6$ [4], confere a estes elementos características químicas e físicas bem peculiares e distintas em relação a outros metais. A subcamada incompleta de valência $4f$ é blindada da circunvizinhança pelas subcamadas cheias $5s^2$ e $5p^6$. Uma importante consequência, talvez a principal do ponto de vista químico, é que as interações com átomos vizinhos tendem a ser predominantemente iônicas. Isto não quer dizer que não haja um certo grau de covalência, mas certamente muito menor do que, por exemplo, no caso dos metais de transição. Há, porém, algumas exceções como certos metalocenos [5] e algumas matrizes sólidas inorgânicas, particularmente óxidos e sulfetos [6], que possuem considerável caráter covalente em relação aos demais compostos com lantanídeos. Outra consequência relevante, do ponto de vista físico, é que as transições eletrônicas intraconfiguracionais $f \rightarrow f$ (transições $f-f$) constituem um espectro de *linhas finas*, quase que invariavelmente de composto para composto, aproximando-se muito de um espectro atômico. Ao longo da série dos lantanídeos, o espectro das transições $f-f$ varia desde o infravermelho próximo, passando pelo visível, até o ultravioleta. Tais transições rendem inúmeras aplicações tecnológicas, principalmente (i) nas quais o aspecto sintonia (resolução) seja fundamental, como por exemplo lasers [7], sondas estruturais no estado sólido [8] e em solução [9], marcadores biológicos em *fluoroimunoensaios* [10], sensores para aplicações bioinorgânicas [10] e (ii) geração de *cores luz* em materiais luminescentes, como lâmpadas e *displays* [8]. Há outros tipos de transições eletrônicas envolvendo os íons lantanídeos, com algumas aplicações

[†] O elemento Lantânio ($Z = 57$) é incluído por alguns autores dentre os lantanídeos, porém este não chega a ter elétrons ocupando a subcamada $4f$, nem no estado neutro nem no estado de oxidação +3.

tecnológicas como, por exemplo, as transições do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ ($f-d$) [11] e as de transferência de carga (CT) [12] que, por serem interconfiguracionais, aparecem nos espectros como *bandas largas*. Quaisquer outras transições na região do UV-visível, que não sejam nenhuma das supracitadas, são transições estritamente de origem do composto hospedeiro do íon lantanídeo. O papel das transições eletrônicas em compostos com íons lantanídeos nos processos de luminescência, particularmente daquelas localizadas nos ligantes e das de transferência de carga, será descrito nas duas próximas seções.

1.2 O EFEITO “ANTENA” EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E O ANÁLOGO EM SÓLIDOS

É bem conhecida a natureza proibida das transições internas $f-f$ dos íons lantanídeos pela regra de Laporte [8], de forma que a absorção direta de radiação eletromagnética pelo próprio íon torna-se inviável, na maioria dos casos, para fins luminescentes. Um artifício muito utilizado é coordenar ao íon lantanídeo moléculas orgânicas que absorvam fortemente na região do ultravioleta e tenham a propriedade de, na seqüência, transferir a energia eficientemente para o íon, para que este emita luz. Isto foi observado pela primeira vez por Weismann em 1942 [13], e atualmente é denominado *efeito antena*. A absorção de luz pelos *ligantes* (moléculas coordenadas ao íon, geralmente por meio de átomos de oxigênio ou nitrogênio), que normalmente tem caráter $\pi \rightarrow \pi^*$, deve constituir uma transição bastante permitida e portanto é do tipo singleto-singleto. Os ligantes no estado excitado *singleto* (formalmente o estado eletrônico é do sistema como um todo, mas pode-se caracterizá-lo como uma excitação local) podem transferir energia para estados excitados do íon, mas um outro mecanismo proposto na literatura, considerado mais eficaz, constitui na transferência de energia via estado excitado *tripleto* do ligante, após um cruzamento intersistema entre singleto e tripleto [14]. Os dois mecanismos podem ser visualizados na figura 1, por meio do diagrama de Jablonski de níveis de energia. Há também vários canais não radiativos que usualmente suprimem a luminescência. O solvente pode aumentar bastante esta supressão quando seus modos vibracionais forem de alta frequência, como é o caso das ligações O-H de moléculas de água. Também de crucial importância em diversos casos é o estado de transferência de carga LMCT (estado de transferência de carga ligante-metal) que pode ser *populado* a partir de estados excitados do ligante ou do próprio metal, dependendo da sua energia e de *regras de seleção* ainda não muito conhecidas. Um estado LMCT pode também ser populado diretamente via estado fundamental,

porém a *força de oscilador* desta transição de absorção normalmente é cerca de duas ordens de grandeza menor que as das antenas, sendo portanto desconsiderado. O decaimento não radiativo a partir do estado LMCT, uma vez populado, para o estado fundamental é muitas vezes um eficaz canal de supressão de luminescência [8,15], quando não, auxilia a popular os estados emissores do íon metálico [8,16,17].

Um ramo de aplicações dos lantanídeos que tem tido um enorme avanço nos últimos anos é o uso de alguns de seus compostos de coordenação[†] com propriedades luminescentes via efeito antena como sondas em fluoroimunoensaios [10]. O composto de coordenação, funcionalizado adequadamente, é utilizado como marcador de um *anticorpo* o qual, mediante ligação específica com o seu *antígeno*,

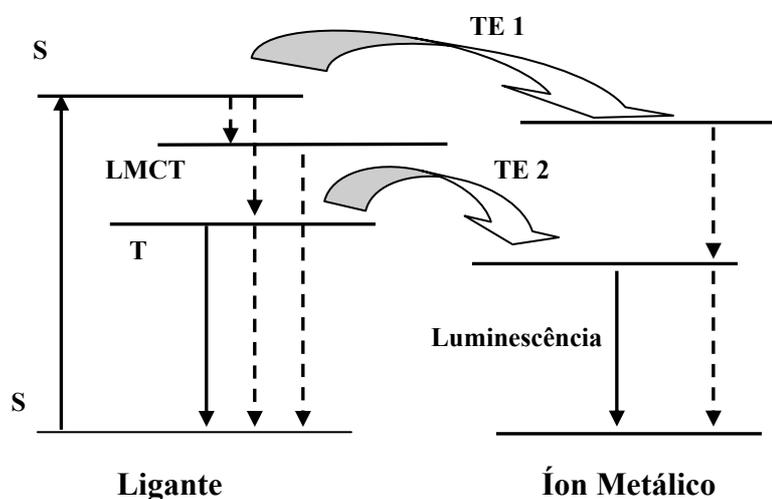


Figura 1 – Diagrama de Jablonski simplificado para o efeito antena. S refere-se a um estado singlete. T refere-se a um estado tripleto. As setas sólidas representam processos radiativos e as pontilhadas processos não radiativos. TE₁ e TE₂ referem-se a dois mecanismos de transferência de energia.

acarretará mudança no sinal da luminescência emitida pelo íon lantanídeo. Assim podem, por exemplo, ser detectadas biomoléculas tais como enzimas, hormônios, drogas, entre outras numa amostra de plasma sanguíneo. Esta aplicação tem seu sucesso dependente, em primeiro lugar, da eficiência quântica do composto de coordenação com lantanídeo (complexo) em questão, bem como da resolução e especificidade na detecção. Uma vez que ensaios biológicos *in vivo*

[†] Por compostos de coordenação refere-se aqui, no sentido mais *estrito*, a compostos *moleculares*, ou seja, que sejam caracterizados por unidades moleculares individuais e que possam por exemplo existir em solução e/ou no estado gasoso, diferentemente de compostos tipicamente de estado sólido, cristalinos ou amorfos, os quais podem ser classificados como compostos de coordenação, mas num sentido mais *geral* do termo.

necessariamente ocorrem em meio aquoso, um fator contrário às altas eficiências destes dispositivos é a supressão da luminescência causada pela interação do estado emissor com modos vibracionais de ligações que envolvam átomos muito leves, como por exemplo ligações O–H em moléculas de água coordenadas ou C–H dos próprios ligantes [17]. Tem ocorrido bastante progresso nesta área com a utilização de compostos de coordenação do tipo *de encapsulamento* ou “gaiolas”, nos quais ligantes *macrocíclicos* tais como *criptandos*, *éteres coroa*, dentre outros que, constituindo ligantes únicos, encapsulam o íon lantanídeo em seu interior. Funcionalizados adequadamente, podem impedir o acesso de moléculas de água ao centro luminescente, além da vantagem de serem ligantes mais rígidos do que os convencionais como ligantes mono-dentados ou agentes *quelantes* bi- e tri-dentados, os quais são *lábeis*.

Nas aplicações em física de *sólidos* [8,18] existem situações bastante análogas, porém o número de possibilidades de outros fenômenos é grande, de forma que a abordagem de vários deles foge ao escopo deste trabalho. Idêntico em essência ao efeito antena nos compostos de coordenação é o papel do chamado *sensibilizador* numa *matriz* sólida, hospedeira de um *centro luminescente* ou *ativador* (normalmente um íon dopante), que pode ou não ser um íon lantanídeo [8]. O sensibilizador, tal como os ligantes orgânicos, é quem absorve a radiação de excitação para então transferir energia para o ativador, muito embora, as absorções de boas antenas orgânicas normalmente sejam bem mais intensas do que as de sensibilizadores inorgânicos. No caso do presente interesse o ativador é um íon lantanídeo. Por outro lado, nos materiais sólidos há lugar para outras formas de excitação, como as absorções *f-d* e CT envolvendo os íons lantanídeos (mesmo estas não tendo altas forças de oscilador como as antenas), uma vez que o processo de absorção é bastante intensificado devido a características próprias da amostra sólida, como por exemplo alta concentração de ativador, longo caminho ótico em sistemas *policristalinos*, etc., bem como a possibilidade de utilização de fontes de excitação de alta potência. Nos materiais sólidos é comum a ocorrência de efeitos não lineares como absorção por *soma de fótons*, efeitos cooperativos outros, que dependem, além da região espectral e do uso de lasers potentes, também dos fônons da rede, com características bem diferentes dos compostos de coordenação [8,19].

Talvez a mais clássica aplicação de íons lantanídeos em luminescência seja a geração de *cores luz* [20] em lâmpadas, conhecidas como fluorescentes embora o termo empregado seja um tanto impróprio, em televisores, em telas coloridas em geral [8]. Usa-se uma composição de materiais sólidos, alguns dopados com lantanídeos, denominados *fósforos*, de forma a se gerar a cor desejada. Nas lâmpadas para ambientes, o que se deseja normalmente é a geração de luz branca e isto pode ser obtido através do uso simultâneo de dois fósforos, um no azul e outro no

laranja, ou um no azul e os outros dois no vermelho e no verde. A partir da década de 70, o íon Eu^{3+} tem desempenhado um papel importante na geração do vermelho (o óxido dopado $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ como um dos fósforos mais importantes até os dias atuais), bem como o íon divalente Eu^{2+} na geração do azul ($\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}:\text{Eu}^{2+}$, por exemplo). Já na geração do verde, o íon Tb^{3+} é normalmente utilizado como elemento ativador ($\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$, por exemplo). Em cada um dos três casos um mecanismo diferente [8] explica a natureza da transição na excitação do sistema bem como na emissão. No primeiro, o sistema é excitado em 254 nm^\dagger via uma transição CT, onde o oxigênio transfere carga para o Eu^{3+} ; deste estado excitado CT há um decaimento não radiativo para estados excitados do multipletto $^5\text{D}_J$, de onde, após decaimentos não radiativos, o íon emite luz no vermelho, segundo uma transição $f-f$ (emissão em linha). Esta absorção CT não é atribuída a um sensibilizador somente, e sim a um processo misto que envolve tanto o sensibilizador como o ativador. Já no segundo caso, $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}:\text{Eu}^{2+}$, o íon Eu^{2+} apresenta absorção via transições $f-d$ na região de 254 nm . Excitando neste comprimento de onda e após conversões internas entre estados $5d$ desdobrados pelo campo cristalino, decorre a emissão $4f^n \rightarrow 4f^n$ no azul (emissão em banda, com máximo em 490 nm). No terceiro caso a situação é mais complexa, porém bastante análoga ao efeito antena na química de coordenação. Embora o íon Tb^{3+} absorva via transição $f-d$ nesta região também, o comprimento de onda é menor do que 254 nm e, portanto, é necessária a adição de um sensibilizador. No caso do $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$, é o íon lantanídeo Ce^{3+} , que também absorve via transição $f-d$. O mecanismo de luminescência normalmente aceito é o seguinte: após a absorção, ocorre a transferência de energia, neste caso entre íons lantanídeos, Ce^{3+} e Tb^{3+} , para depois o Tb^{3+} emitir no verde (emissão em linha). Logo, cada caso apresenta uma natureza diferente, tanto na excitação quanto na emissão. Também quanto ao mecanismo (excitação direta ou através de sensibilizador) e quanto à forma da emissão, se em linha ($f-f$) ou em banda ($f-d$ ou CT).

No caso dos tubos de televisão o cenário é mais complexo. A energia de excitação, proveniente de raios catódicos, é bem mais alta e sempre excita a matriz, produzindo vários pares elétron-buraco, que se recombinaem nos centros ativadores, os quais emitem luz. Além disso, existem ainda inúmeros processos de excitação que geram luz em sólidos, tais como fósforos de raios-X, cintiladores [8], processos de conversão ascendente de energia (*upconversion*) [19], etc.

[†] Este é o principal comprimento de onda proveniente da emissão do gás de mercúrio contido nestas lâmpadas.

1.3 ESTADOS CT EM COMPOSTOS COM LANTANÍDEOS

Estados de transferência de carga (do tipo LMCT) são comuns na região do ultravioleta próximo para os íons lantanídeos que têm a tendência a se reduzir: os íons trivalentes Eu^{3+} , Yb^{3+} e Sm^{3+} ; os tetravalentes Ce^{4+} , Pr^{4+} e Tb^{4+} , todos citados na ordem decrescente [8]. Nestes casos, estes são os receptores de carga e a energia correspondente ao estado LMCT é tanto menor quanto maior o caráter redutor do doador e maior o caráter oxidante do receptor [21]. No presente trabalho, o íon európio trivalente será praticamente o único enfatizado. Transições LMCT também tendem a ocorrer em energias tanto menores quanto mais covalente for o doador. Será discutido no capítulo 3, por exemplo, que o átomo de nitrogênio não parece ser um doador tão eficiente quanto o átomo de oxigênio na forma carbonílica em compostos de coordenação, porém o contrário é observado em relação a átomos de oxigênio de éteres. As primeiras transições LMCT num espectro de absorção (menores energias) costumam ocorrer numa região entre 300-200 nm ($\sim 4,0 - 6,0$ eV), mais próximas de 200 nm em sólidos inorgânicos em geral e mais próximas de 300 nm em compostos de coordenação. Em soluções aquosas bastante diluídas de cloreto ou de perclorato de Eu^{3+} , em torno de 190 nm ocorrem transições de bandas largas caracterizadas como CT, pois não são características de nenhuma das espécies em solução individualmente [22]. Estas transições são atribuídas à transferência de carga de átomos de oxigênio de moléculas de água coordenadas para o íon Eu^{3+} . No capítulo 3 este assunto será discutido. Átomos ligantes pouco covalentes, como íons fluoreto por exemplo, podem também transferir carga a um íon lantanídeo, porém isto ocorrerá em energias de excitação bem mais altas, no ultravioleta de vácuo [23]. Em princípio, qualquer ligação química heteropolar pode apresentar transições CT entre um pólo associado ao doador e outro ao receptor, inclusive ligações bastante iônicas. Contudo, muitas destas transições não são facilmente detectadas por serem de alta energia.

Em espectroscopia eletrônica de absorção em sólidos dopados com lantanídeos (cristais e materiais amorfos transparentes), como foi mencionado na seção anterior, transições LMCT são geralmente aparentes, formam bandas largas e intensas, e situam-se normalmente no ultravioleta próximo e, às vezes, ultravioleta de vácuo. Dificilmente estarão superpostas com transições *f-d*, pois estas são mais prováveis em íons que tendem a se oxidar (tendência oposta ao caso LMCT), porém podem superpor-se a absorções próprias da matriz hospedeira, quando estas ocorrerem no ultravioleta próximo. Cabe comentar um aspecto interessante e de conhecimento um tanto recente: a possibilidade, no estado sólido, de *luminescência* a partir do estado LMCT. Em alguns sólidos dopados com íons Yb^{3+} e Ce^{4+} , tal observação foi reportada na literatura pela primeira

vez em 1978 [24]. Em 1998 [25], foi retomado o interesse por estes efeitos e, mais recentemente, foi material de uma tese de doutorado na Holanda [12].

No caso de compostos de coordenação, se nos ligantes ocorrerem transições de caráter $\pi \rightarrow \pi^*$, estas, como normalmente aparecem na mesma região e também em geral são bem mais intensas, sobrepor-se-ão às bandas LMCT. Este é um caso muito comum, visto que ligantes com tais características são desejados porque contribuem para o aumento da luminescência. Portanto, métodos que permitam a determinação das transições LMCT's são de interesse. Uma destas tentativas está sendo realizada pelo grupo de espectroscopia de lantanídeos do DQF-UFPE. Foram estudadas maneiras indiretas de se estimarem intervalos onde se situariam transições de absorção LMCT em complexos, em particular, no complexo $\text{Eu}(\text{tan})_3 \cdot \text{bipy}$. Este composto foi então um dos escolhidos nesta tese para se fazerem previsões teóricas de suas transições LMCT. Também foi feita uma previsão da estrutura molecular e eletrônica de forma geral, porque se trata de um composto bem caracterizado, inclusive por difração de raios-X.

Se por outro lado, os ligantes *não* contiverem insaturações, as transições LMCT, em geral, estarão evidentes no espectro de absorção. Nestes casos, as próprias transições LMCT podem ser utilizadas como canal de excitação para produzir luminescência do complexo por emissão $f-f$, que é justamente o que acontece com alguns compostos *macrocíclicos* como os *criptatos* $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$ e $[\text{Eu} \subset 2.2.2]^{3+}$ [17], dos quais o primeiro será estudado no capítulo 3 (o mecanismo de excitação e luminescência nestes dois casos é análogo ao do composto do estado sólido citado na seção anterior, $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$).

Logo, os principais papéis exercidos pelos estados LMCT em compostos com lantanídeos podem ser listados de forma resumida:

- Excitação via LMCT \rightarrow decaimento não radiativo para estados excitados $4f \rightarrow$ luminescência $f-f$ (estado sólido).
- Excitação via LMCT \rightarrow decaimento não radiativo do estado LMCT para o estado fundamental. Em relação ao caso anterior, equivale à supressão de luminescência $f-f$ (estado sólido, íon $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$ e alguns compostos de coordenação com ligantes *saturados*).
- Excitação via ligante (efeito antena) ou via sensibilizador \rightarrow decaimento não radiativo para o estado LMCT \rightarrow decaimento não radiativo do estado LMCT para o estado fundamental \rightarrow supressão de luminescência $f-f$ (compostos de coordenação e menos comum no estado sólido).

- Excitação via ligante (efeito antena) → decaimento não radiativo para o estado LMCT → decaimento não radiativo para estados excitados $4f \rightarrow$ luminescência $f-f$ (compostos de coordenação).
- Excitação via LMCT → luminescência do estado LMCT (estado sólido).

1.4 TRATAMENTOS TEÓRICOS DE COMPOSTOS COM LANTANÍDEOS

Ao se tratar por meio da teoria de orbitais moleculares (TOM) compostos com lantanídeos ou actinídeos (e até certo ponto com metais de transição) para estudar sua espectroscopia, depara-se com as seguintes principais dificuldades: (i) descrever a estrutura eletrônica do *átomo* (íon metálico) no composto, uma vez que nestes casos o meio pode ser visto como uma perturbação nas suas funções de onda, dada a pronunciada *localização*[†] das funções de valência do mesmo; (ii) neste sentido, descrever a correlação *essencial* no íon devida à quase degenerescência dos orbitais $4f$; (iii) descrever a correlação eletrônica *dinâmica* local no íon, dado o grande número de elétrons, simultaneamente à correlação necessária no restante do composto; (iv) descrever os efeitos relativísticos, de *spin-órbita* e os *escalares* ou de *massa-velocidade* (contração e expansão dos orbitais atômicos, por efeitos relativísticos diretos e indiretos [26]); (v) descrever as interações iônicas e covalentes ligante-metal e, por fim, (vi) dispor de recursos computacionais (máquinas e programas) para realizar os itens anteriores. Ao longo do século passado e de forma não muito sincronizada, as teorias necessárias para resolver os problemas acima foram delineadas entre as décadas de 20 e 70, e daí em diante elas têm sido progressivamente testadas e refinadas mediante o avanço permanente das técnicas computacionais.

Referente ao item (i), o trabalho clássico de J. C. Slater publicado no *The Physical Review* em 1929 [27], intitulado “*The Theory of Complex Spectra*”, pode ser considerado o marco inicial da aplicação da teoria quântica à estrutura eletrônica de átomos multieletrônicos, onde o acoplamento vetorial entre momentos angulares dos elétrons foi formalmente descrito. Surgiu assim uma teoria geral, ainda atual, para a classificação dos *multipletos* de um espectro atômico (mais geral que a teoria de Hund), bem como, expressões analíticas para as diferenças de energia entre os mesmos. Alguns trabalhos subseqüentes relevantes constituíram avanços

[†] Comparando-se os orbitais $3d$, $4f$ e $5f$ quanto à localização, no $4f$ esta propriedade é muito mais pronunciada e por isso esta afirmação ganha ainda mais importância no caso dos lantanídeos [4, 26].

nesta teoria, entre eles a importante sistematização de Condon e Shortley [28] e na década de 40, a prática abordagem por álgebra tensorial de Racah [29]. Porém tais abordagens dependem da determinação de funções monoelétrônicas *radiais*, enquanto a parte angular está definida pela simetria esférica. Em termos de energia, as funções radiais resultam nas integrais ou parâmetros radiais de Slater F^k e G^k [30]. Apesar de já entre 1928-1930, Hartree, Slater e Fock terem desenvolvido a primeira forma sistemática para a obtenção numérica das funções radiais de átomos, e até 1951, de forma analítica por Roothaan [31] além de outros, só em 1962, por Freeman e Watson [4], foi feito o primeiro cálculo *ab initio* de funções $4f$ no nível Hartree-Fock (HF), para nove íons trivalentes da série lantanídica. Até então, o usual era utilizar funções hidrogenóides com expoentes obtidos empiricamente ajustados a partir de dados experimentais [1], ou ajustar diretamente os parâmetros radiais F^k e G^k (ou os parâmetros de Racah, E^0 , E^1 , E^2 e E^3 , que são combinações lineares destes) para reproduzir vários níveis de energia experimentais [1, 6, 32]. O trabalho de Freeman e Watson causou certa discussão devido às discrepâncias entre os parâmetros radiais F^k obtidos por eles e os valores empíricos em geral, além do que os valores teóricos geravam energias muito altas para os multipletos, especialmente os de menor multiplicidade de spin. Tal resultado foi atribuído duplamente à falta de inclusão de correlação eletrônica nos cálculos teóricos, bem como ao fato do procedimento de parametrização dos F^k 's ser baseado na interpretação dos multipletos experimentais (que contém correlação eletrônica naturalmente) no nível HF, ou seja, configurações *puras*. Os valores dos parâmetros empíricos eram sistematicamente cerca de 66% dos valores HF, reduzindo a repulsão intereletrônica $4f$ uma vez que tinham embutida a estabilização natural por correlação eletrônica. Por outro lado, tais cálculos HF confirmavam definitivamente o fato de os orbitais $4f$ serem mesmo funções de valência radialmente internas (mais internas do que as camadas de caroço $5s$ e $5p$ totalmente preenchidas), extremamente localizadas e quase insensíveis ao ambiente químico. Até este ponto, pode ser considerada suficientemente desenvolvida a teoria necessária para descrever a estrutura eletrônica de um íon lantanídeo, afora correções de correlação eletrônica e relativísticas, porém a dificuldade adicional está, como dito acima (i), em tratar o sistema molecular como um todo usando TOM e ainda assim preservar as características quase-atômicas do íon metálico, o que ainda hoje trata-se de um problema difícil.

No contexto dos problemas (ii) e (iii), convém citar cronologicamente alguns importantes eventos. Cálculos *ab initio* relativísticos, durante muito tempo, só foram possíveis para átomos e obtidos numericamente pela resolução da equação de Dirac-Fock (ou Hartree-Fock relativístico) [33]. Em 1935, Swirls obteve a primeira versão relativística do método de Hartree-Fock [34] e os primeiros resultados numéricos foram obtidos em 1940 por Williams [35] para o íon Cu^+ . Até

a introdução dos computadores na década de 50, muito pouco desenvolvimento ocorreu nesta área. Na década de 60, Grant aliou a álgebra tensorial de Racah a tais cálculos relativísticos [36], permitindo, por exemplo, a inclusão de termos de troca, até então desconsiderados. A partir de 1970, começaram a surgir os primeiros programas computacionais para cálculos relativísticos de átomos, como o de Liberman et al [37] e o de Desclaux et al [38]. O primeiro cálculo *correlacionado* por meio do método de interação de configuração foi realizado por Grant com o programa MCP [39]. Também tratando correlação eletrônica pouco tempo depois (1975) surgiu o programa *Multiconfiguration* DIRAC-FOCK de Desclaux [40], sendo este a versão relativística de um programa de Froese-Fischer, publicado anos antes (1969) [41], que implementara o método de Hartree-Fock Multiconfiguracional numérico. Dez anos após o marcante trabalho de Freeman e Watson (1962) [4], surgiram as primeiras extensões relativísticas por meio de cálculos Dirac-Fock [42] para a série lantanídica. Um fato relevante destes resultados era a constatação da *expansão* radial dos orbitais $4f$ por efeitos relativísticos *indiretos*, o que reduzia os valores previstos para os F^k 's em relação aos valores HF, ao mesmo tempo que diminuía os desvios em relação aos valores empíricos, agora com uma fração de cerca de 0,72 destes (antes 0,66, pelo método HF).

Agora resta somar aos itens (i)-(iii) a questão (iv), ou seja, das interações do íon lantanídeo com a sua vizinhança. Antes porém de concluir a extensão natural dos métodos baseados na TOM, cuja base foi delineada nos parágrafos anteriores, é importante falar de métodos mais antigos e tradicionais, mas não menos importantes ou úteis atualmente. Trata-se da teoria do campo cristalino, desenvolvida por Hans Bethe em 1929 [43] e que, por diversas razões teóricas e experimentais, só começou a ser aplicada na interpretação dos espectros de íons lantanídeos em cristais no final da década de 40 [44] e, de forma mais quantitativa, na década de 50 com os pioneiros trabalhos de Stevens, Elliot, Judd, dentre outros [32]. Na teoria do campo cristalino, o potencial exercido pelas vizinhanças do íon central é considerado puramente *eletrostático* e tratado como uma perturbação nas funções de onda do íon livre, de simetria esférica. Tal potencial é expandido em operadores que se transformam de acordo com harmônicos esféricos, onde os termos da expansão são definidos e limitados em número pela simetria pontual do sítio de coordenação. Os coeficientes da expansão, denominados parâmetros B_q^k , são normalmente obtidos empiricamente a partir de dados de espectroscopia óptica. O sucesso deste tratamento *fenomenológico* do campo cristalino é atribuído em grande parte à correta descrição da simetria do potencial [1]. Na tentativa de obter uma interpretação física para os parâmetros B_q^k e mesmo sua obtenção via teoria *ab initio*, muitas inconsistências foram

encontradas, além do que tal modelo eletrostático contrariava uma série de evidências experimentais da formação de ligação química entre metal e ligantes [1], tais como transições vibrônicas, o *efeito nefelauxético* [6], etc. Este último efeito constitui um *deslocamento para o vermelho* das linhas espectrais $f-f$ (diferença de energia entre os baricentros dos estados multipletos J) ao se passar de um ligante mais iônico a um mais covalente. É atribuído à diminuição da repulsão intereletrônica média devida à *expansão* da densidade de carga $4f$, à medida que se passa do íon livre para o íon coordenado, seja num cristal ou em solução, e tanto maior é a expansão quanto mais favorável for a formação de ligação química (covalência).

Na década de 60, ao mesmo tempo em que se aprimoravam os dados de espectroscopia e com isto uma progressiva melhoria na parametrização da teoria campo cristalino, C. K. Jørgensen e colaboradores, baseados no método de orbitais moleculares de Woltzberg-Helmholtz [45], desenvolveram o modelo de campo cristalino *Angular Overlap Model* [46]. Neste trabalho, eles investigaram em compostos do tipo LnX_n ($X = \text{halogeneto}$) as conseqüências de se assumir um moderado efeito antiligante entre os orbitais $4f$ e os orbitais σ dos ligantes, considerando-o proporcional ao quadrado da integral de recobrimento entre os dois tipos de orbitais. A partir deste ponto, modelos de campo cristalino que introduzissem um grau de covalência passaram a ser chamados de modelos de *campo ligante*. Desde então, outros modelos surgiram como extensões, valendo citar para o caso de lantanídeos o modelo SOM (*Simple Overlap Model*) de 1982, devido a Malta [47]. Neste modelo, expressões são determinadas para os parâmetros B_q^k em função de integrais de recobrimento entre metal e átomos ligantes, envolvendo um fator de carga “ g ”, o qual não pode ter valor maior do que a valência do átomo ligante (ex.: $\text{O} = -2$, $\text{Cl} = -1$). Este fator g recentemente [48] recebeu uma interpretação mais significativa e uma possível maneira de se obtê-lo a priori a partir de um sistema particular. Em suma, pode-se dizer que os parâmetros B_q^k relacionam-se com o grau de covalência da ligação ligante-metal e o modelo SOM sugere uma maneira de obtê-los teoricamente sem tratá-los como parâmetros ajustáveis. Quanto às tentativas de se obtê-los de forma *ab initio*, vários trabalhos [32] indicam a necessidade de se incluir interação de configuração, mesmo num tratamento puramente eletrostático. As principais limitações dos modelos de campo ligante, que por si só já sugerem novas metodologias mais modernas ou mesmo na linha TOM, relacionam-se em primeiro lugar com uma precária *transferibilidade* de parâmetros de um composto para outro e em segundo lugar com a difícil justificação formal de tais parâmetros.

Ainda no contexto do problema (iv), alguns métodos baseados na TOM, como extensões das discussões em (ii) e (iii), devem ser mencionados. Por volta de 1975, foi realizado pela

primeira vez de forma eficiente o cálculo relativístico Hartree-Fock-Roothaan de *moléculas* [49]. No entanto, nesta época não era possível ainda calcular sistemas moleculares com elementos para os quais correções relativísticas são imprescindíveis, como os lantanídeos. De fato, ainda hoje, devido à demanda computacional *ab initio* isto é algo difícil e caro. Era preciso então acompanhar o desenvolvimento de técnicas mais aproximadas e mais baratas computacionalmente, tal como ocorria por esta época com a metodologia semiempírica para moléculas simples. A partir de 1976, começaram a surgir os primeiros trabalhos usando *pseudopotenciais* quase-relativísticos ou potenciais efetivos de caroço relativísticos (RECP) como o de Das e Wahl [50], Schwarz e Hafner [51] e o de Lee-Ermler-Christiansen-Pitzer [52], todos baseados na transformação de Philips-Kleinman para potenciais *ab initio* efetivos de caroço [53]. Não sendo propriamente *semiempíricos*, tais métodos guardam porém uma semelhança com estes: tratamento explícito apenas para os elétrons de valência, o que reduz sobremaneira o número de funções de base. Nesta tese foi utilizado um dos mais recentes métodos RECP (implementado no programa Gaussian98 [54]), do grupo de M. Dolg de Stuttgart [55a], para determinação de estruturas moleculares de alguns compostos, como será descrito no capítulo 3. Dentre as várias implementações deste RECP de M. Dolg, a que foi utilizada inclui os orbitais $4f$ como parte do potencial efetivo de caroço, ou seja, não foram tratados explicitamente. Este tratamento, em particular, tem fornecido boas estimativas [55b] para comprimentos de ligação, frequências vibracionais e energias de dissociação. Na mesma época do surgimento destes métodos de ECP, apareceram na literatura as primeiras extensões relativísticas dos métodos Hartree-Fock-Slater ou $X\alpha$, e também a variante MS- $X\alpha$ por Ellis *et al* [56], os quais foram formalizados na teoria do funcional da densidade (DFT) e aplicados a compostos com íons lantanídeos [57] e a teoria CCSD (*Singles and Doubles Coupled Cluster*), também aplicada recentemente a compostos com lantanídeos [58]. Um recente trabalho, com algumas semelhanças com o método utilizado nesta tese em relação às técnicas de obtenção das funções de onda, é o de Visscher *et al* [59] que implementa no programa MOLFDIR o método CADF (*Configurational Averaged Dirac-Fock*) seguido de um cálculo do tipo COSCI (*Complete Open-shell Configuration Interaction*) [60] e, opcionalmente, de um refinamento do tipo RASCI (*Restricted Active Space Configuration Interaction*) [61]. Tais métodos, contudo, talvez com a exceção dos baseados em DFT, ainda são restritos a compostos com número limitado de átomos e/ou de elétrons. Uma alternativa que se tem mostrado bastante viável para estudos espectroscópicos e que teve suas primeiras aplicações a compostos com lantanídeos no início da década de 90 [62] são os métodos semiempíricos baseados na aproximação INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) [63], com destaque para a metodologia desenvolvida por Zerner

e colaboradores, incorporado no programa ZINDO98 [64]. Os métodos semiempíricos não pretendem ter a priori a mesma exatidão dos métodos *ab initio*, uma vez que são baseados em diversas aproximações, porém o fato de serem parametrizados por dados espectroscópicos e de terem tido um contínuo refinamento ao longo dos últimos anos confere a eles um lugar ímpar na química quântica computacional atual. Sua principal filosofia, portanto, constitui uma *relativa* exatidão com economia computacional e rapidez. O primeiro trabalho do grupo de Zerner publicado nesta linha, em 1987 [65], voltava-se para cálculos de estado fundamental. No começo dos anos 90, surgiram vários trabalhos que incluíam a parametrização espectroscópica e com algumas aplicações envolvendo estados excitados, basicamente de óxidos diatômicos (LnO) [62, 66] e íons em solução aquosa $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ [67]. Esta metodologia é a base de parte deste trabalho de tese, mais precisamente o tema do capítulo 3, relacionado às bandas de transferência de carga, onde ela será descrita em mais detalhes. Finalmente, vale ressaltar uma metodologia desenvolvida no DQF-UFPE, voltada para a determinação de estruturas moleculares de complexos de lantanídeos (SMLC – *Sparkle Model for Lanthanide Complexes*) [68] bem como de estados *locais* singleto e tripleto dos ligantes num complexo (SMLC-INDO/S-CI) [69]. Elas baseiam-se no pronunciado caráter iônico da ligação ligante-metal. De um lado, o método SMLC faz uso da ferramenta *sparkle* do programa MOPAC [70]. Já no método SMLC-INDO/S-CI, o íon Ln(III) é simulado por uma carga pontual $+3e$. Ambos têm fornecido bons resultados [71], porém há refinamentos que ainda podem ser feitos, entre eles, tratar o efeito de solvente e também aprimorar o modelo da carga pontual. No apêndice B está anexado um trabalho [72], como parte desta tese, onde é feita uma análise da aproximação de carga pontual para simular um íon Ln(III) num cálculo INDO/S-CI dos ligantes, onde também são propostas alternativas ao valor $+3e$, em particular, valores *maiores* ou uma carga $q(r)$ com dependência radial com o mesmo efeito líquido, devido à blindagem imperfeita do caroço iônico pelas camadas cheias $5s$ e $5p$, radialmente mais externas que a camada de valência $4f$. Neste trabalho também é feito um estudo das simetrias dos orbitais com maior participação no espectro de baixa energia (UV próximo), otimizando-se o espaço ativo para efeito de convergência do procedimento CIS.

Os capítulos 2 e 3, embora ambos versem sobre assuntos voltados para compostos com elementos f , constituem trabalhos independentes e seguem a ordem cronológica em que foram realizados ao longo do período do doutorado. Contudo, devido ao tema tratado no capítulo 3, transições LMCT, ser de mais amplo interesse, especialmente para químicos, sugere-se a sua leitura em primeiro lugar.

1.5 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

Tratando-se de complexos ou de materiais tipicamente sólidos, sendo estes bons candidatos ou não a eficientes dispositivos luminescentes ou LCMD (*Light conversion molecular devices* [73]), atribui-se grande valia ao desenvolvimento e utilização de metodologias teóricas para a determinação não só de estados excitados de transferência de carga, bem como a estrutura molecular e eletrônica em geral. Visa-se primeiramente uma *racionalização* dos fenômenos químicos e físicos envolvidos nestes sistemas, e depois, munindo-se de ferramentas adequadas partir para *modelagens* moleculares de sistemas de interesse. Neste trabalho, em particular, compostos de coordenação serão mais enfatizados do que materiais sólidos.

Neste contexto, pode-se listar alguns objetivos deste trabalho:

Objetivos gerais:

A – *Desenvolvimento* de novas metodologias teóricas para estudar compostos com lantanídeos, em particular: o tratamento da *covalência* de forma explícita em métodos de orbitais moleculares e a obtenção das integrais de ressonância (betas) pelo método de Linderberg-Seamans (Cap. 2).

B – *Utilização* de metodologias teóricas disponíveis e *estabelecimento de novas estratégias* em previsões de propriedades espectroscópicas de compostos com lantanídeos, em particular:

(i) cálculos de funções de onda eletrônicas e energias de transição de ligantes orgânicos em complexos de Eu^{3+} no estado gasoso e em solução (apêndice B) e

(ii) previsão de bandas de absorção de transferência de carga LMCT em complexos de Eu^{3+} (Cap. 3).

Detalhamento item A:

1 – Dedução e montagem do sistema de equações Linderberg-Seamans entre o operador *gradiente* (momento linear), operador *posição* e operador *hamiltoniano de um elétron*, baseadas nas equações de movimento de Heisenberg e na relação de completeza da base de um elétron, com o uso do formalismo de segunda quantização e conceitos de simetria.

Detalhamento item B (i):

- 1 – Otimização do *espaço ativo* de interação de configuração CIS em relação às *simetrias* dos orbitais moleculares importantes na descrição dos estados excitados de “ligantes em complexos”, ou seja, das funções de onda dos ligantes na presença do íon terra rara.
- 2 – Re-avaliação da aproximação da *carga pontual +3e* para representar o íon lantanídeo Ln(III), quando se deseja calcular os estados dos ligantes em complexos.
- 3 – Previsão dos níveis de energia *singlete* e *triplete* mais baixos de ligantes em complexos, mediante as avaliações do item anterior.
- 4 – Estudo dos efeitos devidos às correções de *relaxação orbital* e *correlação dinâmica* em estados eletrônicos excitados de ligantes em complexos, pelo método INDO/S-CIS.

Detalhamento item B (ii):

- 1 – Previsão das *energias* de estados eletrônicos LMCT em complexos.
- 2 – Descrição da natureza dos estados LMCT em complexos quanto à *multiplicidade de spin*.
- 3 – Descrição da natureza dos estados LMCT em complexos quanto ao *acoplamento spin-órbita*.
- 4 – Avaliação da magnitude de *estabilização em energia* de estados LMCT em complexos devida ao *acoplamento spin-órbita*.
- 5 – Avaliação da magnitude das correções devidas à *relaxação orbital* e *correlação essencial* (não dinâmica) em estados eletrônicos LMCT em complexos.
- 6 – Abordagens das transições LMCT em termos de potenciais de ionização e eletroafinidades.
- 7 – Sugestões de metodologias alternativas para a previsão das energias das primeiras bandas de transferência de carga LMCT, bem como, apontar caminhos para a elaboração de novas e mais refinadas escalas de eletronegatividades óticas.

1.6 REFERÊNCIAS

- 1 B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience Inc., Nova York, 1965.
- 2 *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A. Gschneider e L. Eyring, Amsterdam, especialmente os volumes 3 e 4, 1979.

- 3 F. A. Cotton e G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3^a Ed., John Wiley & Sons, Inc, Nova Iorque, Cap. 20, 1972.
- 4 A. J. Freeman e R. E. Watson, *Phys. Rev.* 127 (1962) 2058.
- 5 A. Streitwieser, Jr., S. A. Kinsley, J. T. Riggsbee, I. L. Fragala, E. Ciliberto e N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7786.
- 6 C. K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland, Amsterdam, 1971.
- 7 M.J. Weber, em: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A. Gschneider e L. Eyring, Amsterdam, Vol.4, Cap. 35, 1979.
- 8 G. Blasse e B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlim, (1994).
- 9 J. D. Simon, W. R. Moomaw e T. M. Ceckler, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5659.
- 10 J.-C.G. Bünzli, em: *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice*, ed. J.-C.G. Bünzli e G.R. Choppin, Elsevier, Amsterdam, 1979, Cap. 35.
- 11 R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam e A. Meijerink, *Science* 283 (1999) 664.
- 12 L. van Pieterson, PhD. Thesis, Universidade de Utrecht, Utrecht, Holanda, 2001; T. Donohue, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 5402.
- 13 S. J. Weissman, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 214.
- 14 M. L. Bhaumik e M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 787; S. Sato e M. Wada, *Bull. Chem. Soc. Japan* 43 (1970) 1955.
- 15 C. de Mello Donegá, S. J. Ribeiro, R. R. Gonçalves e G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 1727; L. S. Villata, E. Wolcan, M. R. Féliz e A. L. Capparelli, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 5661; S. Petoud, J.-C. G. Bünzli, T. Glanzman, C. Piguet, Q. Xiang e R. P. Thummel, *J. Luminescence* 82 (1999) 69.
- 16 C. W. Struck e W. H. Fonger, *J. Luminescence* 1/2 (1970) 456.
- 17 N. Sabbatini, S. Dellonte, M. Ciano, A. Bonazzi e V. Balzani, *Chem. Phys. Lett.* 107 (1984) 212.
- 18 B. Henderson e G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, Nova Iorque, 1989.
- 19 F. Auzel, em: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K. A. Gschneider e L. Eyring, Amsterdam, Vol. 22, Cap. 151, 1996.
- 20 J. E. C. da Silva, Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife, 2001.
- 21 A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1984.

- 22 C. K. Jørgensen, em: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K. A. Gschneider e L. Eyring, Amsterdam, Vol. 3, Cap. 23, 1979.
- 23 J. L. Ryan e C. K. Jørgensen, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 2845.
- 24 E. Nakazawa, *Chem. Phys. Lett.* 56 (1978) 161.
- 25 E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. Mcfarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg e X. D. Wu, *Science* 279 (1998) 837.
- 26 P. Pyykko, *Chem. Rev.* 88 (1988) 563.
- 27 J. C. Slater, *Phys. Rev.* 34 (1929) 1293.
- 28 E. U. Condon e G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, 1935.
- 29 G. Racah, *Phys. Rev.* 62 (1942) 438; 63 (1943) 367; 76 (1949) 1352.
- 30 J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, Vol. 1, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1960.
- 31 C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.
- 32 D. J. Newman, *Adv. Phys.* 20 (1971) 197.
- 33 I. P. Grant, *Adv. Phys.* 19 (1970) 747.
- 34 B. Swirles, *Proc. R. Soc. A* 152 (1935) 625; 157 (1936) 680.
- 35 A. O. Williams, *Phys. Rev.* 58 (1940) 723.
- 36 I. P. Grant, *Proc. R. Soc. A* 262 (1961) 555; *Proc. Phys. Soc.* 86 (1965) 523.
- 37 D. A. Liberman, D. T. Cromer e J. T. Waber, *Computer Phys. Commun* 2 (1971) 107; 2 (1971) 471.
- 38 J. P. Desclaux, D. F. Mayers e F. O'Brien, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* 4 (1971) 631.
- 39 I. P. Grant, *Computer Phys. Commun.* 5 (1973) 263.
- 40 J. P. Desclaux, *Computer Phys. Commun.* 9 (1975) 31.
- 41 C. Froese-Fischer, *Computer Phys. Commun.* 1 (1969) 151.
- 42 A. J. Freeman e J. P. Desclaux, *J. Magn. Magn. Mat.* 12 (1979) 11.
- 43 H. A. Bethe, *Ann. Phys.* 3 (1929) 133.
- 44 K. H. Hellwege, *Ann. Phys.* 4 (1948) 95, 127, 136, 143, 150 e 357.
- 45 M. Wolfsberg e L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 837.
- 46 C. K. Jørgensen, R. Pappalardo e H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1422.
- 47 O. L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 27.
- 48 O. L. Malta, H. J. Batista e L. D. Carlos, *Chem. Phys.* 282 (2002) 21.

- 49 G. Malli e J. Oreg, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 830.
- 50 G. Das e A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 4672.
- 51 P. Hafner e W. H. E. Schwarz, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* 11 (1978) 217.
- 52 Y. S. Lee, W. C. Ermler e K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 5861; P. A. Christiansen, Y. S. Lee e K. S. Pitzer, *Ibid.* 71 (1979) 4445.
- 53 (a) J. C. Philips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287; (b) J. D. Weeks, A. Hazi e S. A. Rice, *Adv Chem. Phys.* 16 (1969) 283.
- 54 M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; Robb, M. A.; J. R. Cheeseman; V. G. Zakrzewski; J. A. Montgomery; R. E. Stratmann; J. C. Burant; S. Dapprich; J. M. Milam; 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; 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. G. Johnson; W. Chen; M. W. Wong; J. L. Andres; M. Head-Gordon; E. S. Replogle; J. A. Pople, *Gaussian98. (Revision A8)*. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- 55 (a) M. Dolg, H. Stoll e H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1730; (b) *Theor. Chim. Acta* 85 (1993) 441.
- 56 A. Rosen e D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 3039; A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi e F. W. Averill, *Ibid.* 65 (1976) 3629.
- 57 S. G. Wang, D. K. Pan e W. H. E Schwarz, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 9296; W. Liu, G. Hong, D. Dai, L. Li e M. Dolg, *Theor. Chem. Acc.* 96 (1997) 75.
- 58 L. Visscher, K. G. Dyall e T. J. Lee, *Int. J. Quantum Chem.* S29 (1995) 411.
- 59 L. Visscher, O. Visser, P. J. C. Aerts, H. Merenga e W. C. Nieuwpoort, *Computer Phys. Commun.* 81 (1994) 120.
- 60 O. Visser, L. Visscher, P. J. C. Aerts, H. Merenga e W. C. Nieuwpoort, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 2910.
- 61 J. Olsen, B. O. Roos, P. Jorgensen e H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 2185.
- 62 M. Kotzian, N. Rösch, e M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* 81 (1992) 201.
- 63 J. A. Pople e D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1970.
- 64 ZINDO Program - QTP, Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, FL

- 32611-8435, 1990.
- 65 J. C. Culberson, P. Knappe, N. Rösch e M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* 71 (1987) 21.
- 66 M. Kotzian e N. Rösch, *J. Mol. Spec.* 147 (1991) 346.
- 67 M. Kotzian e N. Rösch, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7288.
- 68 (a) A.V.M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., A.M. Simas e G.F. de Sá, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 349; (b) *J. Alloys Comp.* 225 (1995) 55.
- 69 A.V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas e G. F. de Sá, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 1835.
- 70 M. B. Coolidge e J. J. P Stewart: Manual do MOPAC, Laboratório de Pesquisas Franck J. Seiler, Academia da Força Aérea - EUA, CO, 1990.
- 71 (a) A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., R. L. Longo, O. L. Malta, A. M. Simas e G. F. de Sá, *Mol. Engineering* 7 (1997) 293; (b) O. L. Malta, H. F. de Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F. S. Farias Jr. e A. V. M. de Andrade, *J. Luminescence* 75 (1997) 255; (c) H. J. Batista , A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas, G. F. de Sá, N. K. Ito e L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3542; G. F. de Sá, O. L. Malta, C. M. Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, Petrus A. Santa-Cruz e E. F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Reviews* 196 (2000) 165.
- 72 H. J. Batista e R. L. Longo, *Int. J. Quantum Chem.* 90 (2002) 924.
- 73 N. Sabbatini, S. Perathoner, V. Balzani, B. Alpha e J.-M. Lehn, em: *Supramolecular Photochemistry*, Reidel, Dordrecht, Holanda, 1987.

2

As Integrais de Ressonância nos Métodos Semiempíricos e o Método de Linderberg-Seamans

2.1 INTRODUÇÃO

A integral de ressonância ($\beta_{\mu\nu}$) é um dos termos da matriz de Fock que permanece nos hamiltonianos semiempíricos após a eliminação das integrais de três e quatro centros e pode ser escrita segundo a equação (6.5) do capítulo 3 (seção 3.4.1),

$$\beta_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} = \langle \mu | -1/2\nabla^2 - Z_A r_{pA}^{-1} - Z_B r_{pB}^{-1} | \nu \rangle, \quad \text{com } \mu \text{ em A e } \nu \text{ em B,} \quad (1)$$

onde A e B são dois centros atômicos num sistema molecular, μ e ν são funções de base localizadas nestes centros, Z_A e Z_B as respectivas cargas efetivas de caroço e ∇^2 o operador laplaciano. Trata-se, portanto, de uma integral de dois centros e de um elétron (proveniente do hamiltoniano de caroço ou de um elétron) que descreve a interação do elétron com dois núcleos quaisquer, integrantes de um composto, ou, em outras palavras, relaciona-se com o grau de covalência de uma ligação química.

A forma de obtenção das integrais de ressonância constitui ainda um dos pontos críticos das metodologias semiempíricas. Normalmente, tais integrais acabam sendo, enquanto primariamente entidades de *dois centros* (natureza molecular), fatoradas em partes monocêntricas (natureza atômica), as quais são obtidas, a menos de uma dependência funcional com a distância, via parâmetros inteiramente empíricos, ditos parâmetros *livres* ou *ajustáveis* (no caso dos modelos otimizados para espectroscopia estes constituem os únicos parâmetros atômicos livres). Uma alternativa para esta dependência com a distância advém da constatação de uma certa proporcionalidade entre as integrais de ressonância e as integrais de recobrimento entre duas funções de base pertencentes a dois centros quaisquer do sistema molecular: se esta relação de proporcionalidade é assumida como linear, tem-se a chamada aproximação de Mulliken [1] com a constante de proporcionalidade englobando os parâmetros livres, no caso, os conhecidos parâmetros *betas* (β_μ e β_ν):

$$\beta_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} = 1/2(\beta_\mu + \beta_\nu) S_{\mu\nu}, \quad (2)$$

$$\text{onde } S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle. \quad (3)$$

Esta aproximação tem sido, ao longo de décadas, a mais utilizada por ser simples e possuir uma relação direta com o conceito de ligação química, ou de covalência e, naturalmente, ter tido relativo sucesso em termos quantitativos. Contudo, particularmente nos modelos semiempíricos para espectroscopia (INDO/S [2], NDDO/G [3], etc.), há situações em que ela merece algum cuidado, quando ocorrem desvios entre a previsão teórica de algumas propriedades e as suas medidas experimentais para determinados compostos. A causa

normalmente atribuída a isto relaciona-se ao fato de que os “métodos espectroscópicos” não têm uma parametrização extensiva (conjunto de parametrização com muitos compostos) e sistemática como no caso dos “métodos de estado fundamental” (MNDO [4], AM1 [5], etc.), o que acarreta prejuízo na propriedade de *transferibilidade* (capítulo 3). Além disso, a escolha da aproximação de Mulliken, ou de outras similares [6], tem sido também o principal divisor de águas entre uma parametrização dos modelos voltados para estado fundamental e outra para estados excitados [7]. Portanto seria interessante a obtenção de um conjunto único de parâmetros para reproduzir propriedades nos dois casos para compostos quimicamente diferentes e que reduzisse o número de parâmetros livres incorporados nos betas, tornando a sua obtenção mais consistente com a física desses sistemas.

Há uma maneira direta, aproximada, porém teoricamente consistente (obtida por meio de argumentos formais), de se calcularem as integrais de ressonância, baseada nas equações de movimento de Heisenberg, proposta por Linderberg e Seamans, em 1974 [8]. Neste método, as integrais de ressonância são calculadas aproximadamente a partir de fórmulas algébricas simples, em função das derivadas das integrais de recobrimento incluindo um único parâmetro ou função ajustável, tornando viável o tratamento simultâneo dos estados fundamental e excitados, bem como resultando na redução substancial do número de parâmetros ajustáveis do modelo. O trabalho original compreende uma base de orbitais atômicos do tipo s até p e foi estendido por Lipinski [7] para uma base com até orbitais d . Parte desta tese de doutorado, a ser descrito neste capítulo, trata da extensão das equações de Linderberg para os β 's a uma base contendo até funções do tipo f , com o objetivo de utilizá-las depois na obtenção de fórmulas para as integrais de ressonância em função das integrais de recobrimento. A determinação destas fórmulas divide-se, portanto, essencialmente em *duas partes*: (i) a primeira consiste em determinar relações entre elementos de matriz do operador momento linear e elementos de matriz dos operadores vetor posição e hamiltoniano de um elétron (chamado também de hamiltoniano de caroço), a partir das equações de movimento de Heisenberg, fazendo-se uso do formalismo de segunda quantização [9]. O sistema de equações obtido é indeterminado e por isso são necessárias relações extras para a sua solução; (ii) a segunda parte consiste então na obtenção destas outras relações. São relações dos elementos de matriz do operador gradiente entre integrais de recobrimento e sua derivadas, obtidas quando se usa a representação de momento linear para a base. Estas, unidas às equações obtidas na primeira parte, fornecem as relações procuradas entre as integrais de ressonância e derivadas das integrais de recobrimento. O presente trabalho trata apenas da primeira parte e propõe a segunda como perspectiva futura.

2.2 GENERALIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE LINDERBERG-SEAMANS PARA UMA BASE CONTENDO ATÉ FUNÇÕES DO TIPO “f”

2.2.1 Conceitos preliminares

A equação de movimento de Heisenberg [8] em unidades atômicas

$$\vec{p} = -i[\vec{r}, H], \quad (4)$$

relaciona o operador de momento linear \vec{p} do elétron com o comutador entre o operador posição \vec{r} do elétron e o operador hamiltoniano eletrônico, definido como,

$$H = h + g \quad (5)$$

onde h é o operador de um elétron e g é o operador de dois elétrons.

As seguintes aproximações serão realizadas:

$$1^a) [\vec{r}, g] = 0 \quad (6)$$

$$2^a) \vec{r}_{uv} = \langle u_A | \vec{r} | v_B \rangle = \delta_{AB} [\delta_{uv} \vec{R}_A + \langle u_A | \vec{r} - \vec{R}_A | v_A \rangle] \quad (7)$$

A primeira aproximação pode ser justificada considerando-se que, numa base completa, o operador de momento linear pode ser aproximadamente representado apenas por operadores de uma partícula [10]. Uma consequência desta aproximação é a seguinte [8]:

$\langle u_A v_B | m_C n_D \rangle = \delta_{AB} \delta_{CD} \delta_{uv} \delta_{mn} J_{AC} + \delta_{AD} \delta_{BC} \delta_{un} \delta_{vm} K_{AC}$, onde J_{AC} e K_{AC} são as integrais de Coulomb e de troca, respectivamente. Esta situação é mais geral do que a aproximação CNDO, é menos geral do que a NDDO, e tem uma natureza intermediária entre as duas, porém diferentemente da aproximação INDO.

Como $[\vec{r}, g]_{uv} = \langle \mu | [\vec{r}, g] | \nu \rangle = \langle \mu | \vec{r}g | \nu \rangle - \langle \mu | g\vec{r} | \nu \rangle = 0$, onde u e v são duas funções quaisquer num espaço definido por uma base ortonormal de caráter atômico, isto é, cada função é centrada num sítio atômico, u em A e v em B, tem-se também que

$$\vec{p}_{uv} = -i[\vec{r}, h]_{uv} \quad (8)$$

Na segunda aproximação, os elementos de matriz de \vec{r} de dois centros são considerados nulos (u_A é centrada no sítio A, v_B em B; δ_{ij} é o delta de Kronecker; \vec{R}_A é o vetor posição do sítio A).

A partir da equação (8), por meio do formalismo de segunda quantização, chega-se à seguinte relação, entre os elementos de matriz do operador gradiente (momento linear a menos

de uma constante) e os elementos de matriz dos operadores do vetor posição e hamiltoniano de um elétron:

$$\bar{\nabla}_{uv} = \sum_q (\bar{\mathbf{r}}_{uq} h_{qv} - h_{uq} \bar{\mathbf{r}}_{qv}) \quad (9)$$

A demonstração desta relação consta no apêndice A1, em duas formas alternativas.

A expressão acima é válida para qualquer base. A partir deste ponto, o tratamento é diferenciado entre as bases (s, p) , (s, p, d) e (s, p, d, f) .

O seguinte procedimento, como parte desta tese, consistiu em determinar os elementos de matriz da equação (9) para uma base contendo até funções f , utilizando a equação (8) e conceitos de teoria de grupos e de simetria de funções. Foram obtidas 256 equações dos operadores gradiente $\bar{\nabla}_{uv}$.

2.2.2 Os elementos de matriz do operador vetor posição ($\bar{\mathbf{r}}_{uq}$)

Para serem determinados os elementos de matriz da equação (9), deve-se partir de um par diatômico AB genérico para representar a interação entre dois sítios quaisquer da molécula. As funções u e v , genéricas anteriormente, agora são orbitais atômicos. Cabe ressaltar que orbitais centrados em dois núcleos diferentes não são ortogonais, isto é, $\langle \mathbf{u}_A | \mathbf{v}_A \rangle = \delta_{uv}$ e $\langle \mathbf{u}_A | \mathbf{v}_B \rangle \neq 0$, em geral. O seguinte sistema de coordenadas será adotado:

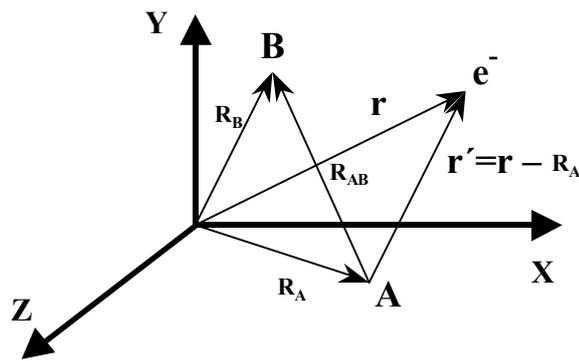


Figura 1. Sistema de coordenadas cartesianas adotado para os elementos de matriz de $\bar{\mathbf{r}}$ e de h (operador de um elétron) e para os sítios atômicos A e B.

Neste sistema de coordenadas a aproximação (8) torna-se:

$$\bar{\mathbf{r}}_{uv} = \langle \mathbf{u}_A | \bar{\mathbf{r}} | \mathbf{v}_B \rangle = \delta_{AB} [\delta_{uv} \bar{\mathbf{R}}_A + \langle \mathbf{u}_A | \bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{R}}_A | \mathbf{v}_B \rangle] = \delta_{AB} [\delta_{uv} \bar{\mathbf{R}}_A + \langle \mathbf{u}_A | \bar{\mathbf{r}}' | \mathbf{v}_A \rangle]$$

Esta expressão pode ser reescrita simplesmente:

$$\bar{r}_{uv} = \langle u_A | \bar{r} | v_B \rangle = \delta_{AB} \langle u_A | \bar{r} | v_A \rangle,$$

onde os elementos de dois centros são desprezados.

A integral $\langle u_A | \bar{r} | v_B \rangle$ apresenta a seguinte característica: as funções u_A e v_A são representações redutíveis do grupo de rotações do centro A, portanto por questões de simetria são melhor descritas com respeito a um sistema cartesiano centrado em A. O elemento de matriz em \bar{r} é, então, desmembrado em duas partes:

$$\bar{r}_{uv} = \langle u_A | \bar{r} | v_B \rangle = \delta_{AB} [\langle u_A | \bar{R}_A | v_A \rangle + \langle u_A | \bar{r} - \bar{R}_A | v_A \rangle] = \delta_{AB} [\langle u_A | \bar{R}_A | v_A \rangle + \langle u_A | \bar{r}' | v_A \rangle]$$

O elemento em \bar{r}' é o operador posição do elétron, agora em relação ao sítio A, facilitando assim a resolução da integral onde as duas funções são centradas no sítio A do par diatômico em questão.

A resolução do elemento em \bar{R}_A é facilitada, pois \bar{R}_A é um operador que não atua nas coordenadas eletrônicas:

$$\langle u_A | \bar{R}_A | v_A \rangle = \langle u_A | v_A \rangle \bar{R}_A = \delta_{uv} \bar{R}_A, \text{ pois } u \text{ e } v \text{ são ortonormais em A.}$$

Portanto, para elementos de um centro em \bar{r} , onde as funções u e v são idênticas há uma dependência com \bar{R}_i (onde i representa um sítio genérico), caso contrário não há tal dependência.

Para determinarem-se os elementos \bar{r}_{uq} , faltam apenas os elementos $\langle u_A | \bar{r}' | v_A \rangle$. Aplicando regras simples de simetria de funções em integração, pode-se detectar de antemão várias integrais que se anulam no caso presente. Primeiramente deve-se separar cada elemento em \bar{r} em três componentes x , y e z . Por exemplo, o elemento entre s_A e p_{xA} :

$$\langle s_A | \bar{r}' | p_{xA} \rangle = \langle s_A | x' | p_{xA} \rangle \bar{e}_x + \langle s_A | y' | p_{xA} \rangle \bar{e}_y + \langle s_A | z' | p_{xA} \rangle \bar{e}_z \quad \text{ou,}$$

$$\langle s_A | \bar{r} - \bar{R}_A | p_{xA} \rangle = \langle s_A | x - R_{xA} | p_{xA} \rangle \bar{e}_x + \langle s_A | y - R_{yA} | p_{xA} \rangle \bar{e}_y + \langle s_A | z - R_{zA} | p_{xA} \rangle \bar{e}_z$$

onde \bar{e}_x , \bar{e}_y e \bar{e}_z são os versores cartesianos de referência.

Cada uma das componentes de uma integral do operador \bar{r} é uma integral tripla, ou seja, integra-se nas coordenadas x , y e z . Pode-se generalizar uma conhecida regra que diz respeito à nulidade da integral segundo a paridade do integrando: a integral unidimensional, com limites de integração inicial e final simétricos em relação à origem, é nula se o integrando for uma função ímpar (antisimétrica). Como uma integral tripla pode ser resolvida seqüencialmente

(separadamente), independentemente da ordem da variável de integração,[†] se a integração em pelo menos uma das direções anular-se pela regra unidimensional citada acima a integral tripla anular-se-á [11].

$$\iiint_{xyz} f(x, y, z)g(x, y, z)h(x, y, z)dx dy dz = \int_x dx \int_y dy \int_z dz f(x, y, z)g(x, y, z)h(x, y, z)$$

Assim, por exemplo, acontece com a segunda componente, em y , do exemplo anterior: o orbital s tem simetria esférica quanto ao sinal da função de onda, portanto é par em relação a x , y ou z ; a componente y do operador posição é ímpar em relação à direção y e par em relação às outras duas; o orbital p_x transforma de acordo com a variável x , ou seja, é ímpar em relação à direção x , e par em relação às outras duas; logo nas direções x e y a integração é nula porque o produto destas funções ou integrando é ímpar. A regra geral da paridade de um produto de funções com paridades definidas é a seguinte: o produto de duas funções com mesma paridade é sempre par e o de duas funções com paridades opostas é sempre ímpar. Para a determinação dos elementos de matriz em \vec{r} entre todos os orbitais até os do tipo f , verificou-se para cada componente da integral total a paridade do integrando em relação às três direções cartesianas. Para se evitarem erros foi elaborado um algoritmo implementado na linguagem FORTRAN 77 que fornece as 256 equações (9) em \vec{V}_{uv} . Para tanto, o programa atribui paridade a todos os integrandos encontrados no caso presente (s , p , d e f) e verifica quais integrais em \vec{r} se anulam (além dos elementos em h que serão discutidos na próxima seção). Nos apêndices A3 e A4 encontram-se o código em FORTRAN 77 e algumas das 256 equações obtidas com o mesmo, respectivamente.

Voltando ao exemplo anterior, tem-se apenas a componente em x não nula:

$$\langle s_A | \vec{r}' | p_{xA} \rangle = \langle s_A | x' | p_{xA} \rangle \vec{e}_x$$

Os elementos escalares do tipo $\langle s_A | x' | p_{xA} \rangle$ serão denotados por: $mx(s,p)$, onde mx = momento de transição na direção x e (s,p) = entre orbitais do tipo s e p .

Os elementos de matriz em \vec{r} de um centro (A) serão considerados iguais para as três direções, denominado **momento de transição** representativo do sítio A, com relação à transição entre s e p .

[†] não se deve confundir aqui o conceito de paridade, paridade da função multivariada em relação a uma das variáveis independentes com a paridade total da função em relação a todas as variáveis independentes simultaneamente, que é o conceito normalmente utilizado em espectroscopia para definir regras de seleção, onde por exemplo as funções tridimensionais do tipo s e d são ditas pares e as funções do tipo p e f são ditas ímpares com relação as três dimensões simultaneamente, isto é, antisimétricas em relação ao seu centro de inversão.

2.2.3 Os elementos de matriz do operador de um elétron (h_{uv} ou β_{uv})

Primeiramente deve-se ressaltar que só serão necessários os elementos de matriz em h de dois centros. Isto porque, separando o somatório da equação (9) da seguinte forma,

$$\bar{V}_{u_A v_B} = \sum_{q \in A} (\bar{r}_{u_A q_A} h_{q_A v_B} - h_{u_A q_A} \bar{r}_{q_A v_B}) + \sum_{q \in B} (\bar{r}_{u_A q_B} h_{q_B v_B} - h_{u_A q_B} \bar{r}_{q_B v_B}) + \sum_{\substack{q \in C \\ C \neq A, B}} (\bar{r}_{u_A q_C} h_{q_C v_B} - h_{u_A q_C} \bar{r}_{q_C v_B})$$

e utilizando-se a equação (8) temos que:

$$\bar{V}_{u_A v_B} = \sum_{q \in A} (\bar{r}_{u_A q_A} h_{q_A v_B}) + \sum_{q \in B} (-h_{u_A q_B} \bar{r}_{q_B v_B})$$

A tarefa, a partir daqui, é análoga ao caso dos elementos em \bar{T} , ou seja, deve-se detectar a priori quais elementos se anulam por simetria. Porém, neste caso há uma dificuldade a mais, isto é, a integral é de dois centros. Não se pode restringir a análise da simetria dos orbitais em torno de um centro apenas e sim levar em conta a simetria linear do par A-B, fazendo uso por vezes das propriedades do grupo $C_{\infty v}$. Serão utilizados, então, dois critérios de simetria independentes para averiguar quais são os elementos nulos. Os dois são descritos a seguir.

Critério da paridade – assume-se o sistema cartesiano de referência com a sua origem na linha que une os dois centros, em qualquer ponto, por exemplo no ponto médio entre os dois centros, e o eixo z confundindo-se com esta mesma linha. Desta forma, as funções atômicas de cada um dos sítios A e B mantêm a paridade bem definida nas direções x e y , porém perdem a definição de paridade na direção z , ou seja, não se trata de uma função par nem ímpar (no caso dos elementos do operador posição \bar{T} isto não ocorria porque só havia elementos de um centro e assim qualquer função atômica neste centro tem paridade bem definida). Como o hamiltoniano de um elétron (independente de spin) é limitado a dois centros, transforma-se de acordo com a representação totalmente simétrica do grupo $C_{\infty v}$, assim, por extensão tem-se que se trata de uma função par em qualquer um dos eixos cartesianos, não contribuindo para a paridade do integrando. Portanto, **se o integrando for ímpar em pelo menos uma das direções, x ou y , pode-se afirmar que a integral total é nula, caso contrário nada se pode afirmar.**

Critério da teoria dos grupos pontuais – Os orbitais do tipo s e p_z , tanto num centro como no outro, transformam-se segundo A_1 (representação totalmente simétrica); p_x e p_y segundo E_1 ; isto

pode ser estendido para os orbitais d e f (ver no apêndice A2-a, a tabela de caracteres do grupo $C_{\infty v}$). Dito isto, pode-se afirmar que **a integral total se anulará se o integrando (produto direto das representações das funções) não contiver nem uma vez a representação A_1 , caso contrário nada se pode afirmar** [11].

Todas as funções de base, de s até f , perfazem dezesseis funções diferentes para cada centro. Todos os elementos h_{uv} (ou β_{uv}) de dois centros somam, portanto, 256 elementos de matriz. Eles formam uma matriz simétrica 16×16 e por isso basta que se obtenham os elementos da diagonal (16 elementos) e o triângulo superior (120 elementos). Após aplicar estes dois critérios a esses elementos são eliminados: 92 elementos fora da diagonal que satisfazem pelo menos o primeiro critério (da paridade) e mais 8 elementos também fora da diagonal que satisfazem apenas o segundo critério (teoria de grupos; ver exemplo abaixo). Assim, restam os 16 elementos da diagonal e mais 20 fora da mesma, sobre os quais nada se pode afirmar por enquanto, segundo os dois critérios. Para esses elementos, cujo integrando é par nas direções x e y e cuja representação redutível do integrando possui pelo menos uma vez A_1 , deve-se investigar se a integral pode ser nula por algum outro critério. A análise da integração, no caso dos elementos de matriz que se anulam por satisfazerem apenas o critério da teoria de grupos, é bastante útil para elucidar o problema. Suponha-se o exemplo:

Seja o elemento h_{uv} , onde μ é p_z e v é o orbital d que se transforma segundo o polinômio $x^2 - y^2$.

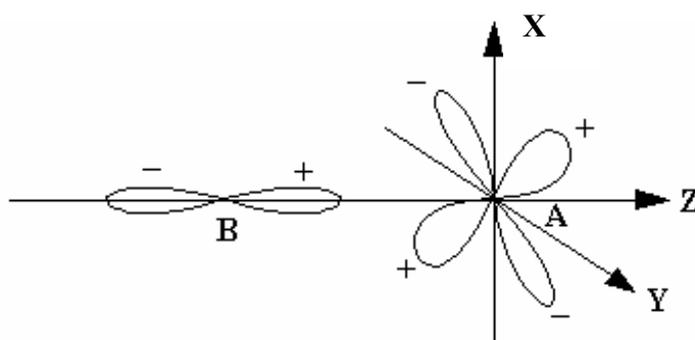


Figura 2. Representação esquemática de um par genérico de centros AB, onde em A está centrado um orbital p_z e em B, um orbital $d(x^2 - y^2)$.

Sabe-se que o integrando não tem paridade bem definida em relação à direção z ; R é a distância de A até B; para a função p_z , o polinômio correspondente transladado, é $f(x, y, z) = z - R$; e para a função $d(x^2 - y^2)$, o polinômio correspondente é $f(x, y, z) = x^2 - y^2$.

As funções verdadeiras podem ser substituídas pelos polinômios de acordo com os quais elas se transformam, segundo operações de simetria, porque não se está interessado no momento em resultados quantitativos das integrais e sim, se elas se anulam ou não, por questões de simetria. Portanto, para está análise considere-se

$$h'_{uv} = \int_v (z - R)h(x^2 - y^2) dx dy dz$$

Como o hamiltoniano de caroço (h) transforma-se de acordo com a representação totalmente simétrica A_1 e é uma função par em relação à direção z, não altera, portanto, a paridade do integrando de h_{uv} ou β_{uv} . Assim, para o que se deseja agora, é suficiente considerar a integral S_{uv} (consistente com a aproximação de Mulliken, eq. (2)), sendo que se esta for nula, β_{uv} ou h_{uv} será também nula (do contrário, nada se afirma):

$$S'_{uv} = \int_v (z - R)(x^2 - y^2) dx dy dz = \int_v (zx^2 - zy^2 - Rx^2 + Ry^2) dx dy dz$$

Existe um teorema [12] segundo o qual toda função que não tem paridade bem definida pode ser expressa como uma soma de uma parte par com uma parte ímpar. Para o elemento de matriz acima, pode-se dividir a integral em duas parcelas, uma com integrando par e outra ímpar, em relação à coordenada z:

$$S'_{uv} = \int_v (zx^2 - zy^2) dx dy dz + \int_v (-Rx^2 + Ry^2) dx dy dz$$

A primeira integral, com integrando ímpar, deve anular-se. A segunda, com integrando par, pode ser desmembrada ainda em duas parcelas, as quais dão integrações de mesmo valor (as direções x e y são equivalentes) mas de sinais opostos, havendo assim um cancelamento:

$$\int_v (-Rx^2 + Ry^2) dx dy dz = \int_v (-Rx^2) dx dy dz + \int_v (Ry^2) dx dy dz$$

Portanto, fazendo-se esta análise individual para cada elemento de matriz restante que não se enquadre em nenhum dos dois critérios anteriores, o da paridade em x e y e o da teoria de grupos, pode-se averiguar a nulidade da integral. Este caso ilustrado acima é de fácil visualização quanto ao cancelamento dos dois termos da parte par da integral, porém há casos menos óbvios. Seja, por exemplo, um caso em que a parte par realmente não se anula por cancelamento (ou seja, há interação finita entre os orbitais, que é o caso dos 36 elementos de matriz restantes após a aplicação dos dois critérios, 16 na diagonal e 20 fora), mas que para se chegar a esta conclusão deve-se usar o seguinte procedimento:

Seja o elemento $h_{\mu\nu}$, onde μ é o orbital $d(xz)$ e ν é o orbital f que transforma de acordo com $x(x^2-3y^2)$. Sabe-se que o integrando não tem paridade bem definida em relação à direção z ; R é a distância AB ; para a função $d(xz)$, o polinômio correspondente transladado é $f(x,y,z) = x(z-R)$; para a função $f(x(x^2-3y^2))$, o polinômio correspondente é $f(x,y,z) = x(x^2-3y^2)$.

O integrando será então:

$$x(z-R) x(x^2-3y^2) = z(x^4-3x^2y^2) - R(x^4-3x^2y^2)$$

Sendo a primeira parcela ímpar em z , esta parte da integral deve anular-se automaticamente. Já a segunda parcela é par e deve ser analisada em detalhes:

$$\int_{\nu} R(x^4 - 3x^2y^2) dx dy dz = \int_{\nu} (Rx^4) dx dy dz - \int_{\nu} R(3x^2y^2) dx dy dz$$

Integrando em um paralelepípedo de lado “ a ” centrado na origem (no caso correspondente da integral indefinida basta tomar o limite $a \rightarrow \infty$), obtém-se:

$$\int_{\nu} (Rx^4) dx dy dz = 8Ra^7/5$$

$$\int_{\nu} R(3x^2y^2) dx dy dz = 8Ra^7/3$$

Mostrando, assim, que os termos acima não se cancelam e que, portanto, há interação entre os orbitais.

Como no caso dos elementos de \vec{r} , dada a sistematicidade dos critérios, elaborou-se também um algoritmo incluído no já mencionado programa do apêndice A3 para, juntamente com os elementos de \vec{r} , verificar-se quais elementos $h_{\mu\nu}$ se anulam.

2.2.4 Os elementos de matriz do operador gradiente ($\vec{\nabla}_{\mu\nu}$)

Ao se observarem as equações fornecidas pelo programa e compará-las com as obtidas por Lipínsky, que trabalhou com uma base até funções d , percebe-se que algumas equações não devem ser consideradas, por terem o elemento $\vec{\nabla}_{\mu\nu}$ nulo. Isto porque na obtenção da equação (9),

$$\vec{\nabla}_{\mu\nu} = \sum_q (\vec{r}_{\mu q} h_{q\nu} - h_{\mu q} \vec{r}_{q\nu}),$$

o conjunto de funções de base, por hipótese, é infinito (completo),

mas, na prática, os somatórios no lado direito da equação, abrangem uma base finita. Logo, pode haver erros relacionados a esta truncagem, ou seja, inconsistências entre o lado esquerdo e direito da eq. (9). A solução para isto é partir para a análise direta dos elementos de matriz em

$\vec{\nabla}_{uv}$ (que ainda permanece exata por ser independente da base), que por métodos semelhantes aos anteriores, dirá quais elementos são nulos e, portanto, quais equações não devem ser consideradas.

O operador gradiente tem a seguinte forma em coordenadas cartesianas:

$$\vec{\nabla} = (\partial/\partial x)\vec{e}_x + (\partial/\partial y)\vec{e}_y + (\partial/\partial z)\vec{e}_z$$

portanto o elemento de matriz também terá três componentes:

$$\langle u | \vec{\nabla} | v \rangle = \left(\int_v (u \partial/\partial x v) dx dy dz \right) \vec{e}_x + \left(\int_v (u \partial/\partial y v) dx dy dz \right) \vec{e}_y + \left(\int_v (u \partial/\partial z v) dx dy dz \right) \vec{e}_z$$

Para determinar-se a paridade do integrando de cada componente recorre-se ao seguinte teorema:

“A derivada de uma função tem sempre a paridade oposta à da função, desde que esta tenha paridade bem definida.” (demonstração no apêndice A2-b)

Portanto a derivada parcial com respeito a uma coordenada em cada uma das componentes do elemento do operador gradiente vai alterar a paridade da função à qual se aplica à sua direita nesta coordenada segundo o teorema acima. Após isto, compara-se com a paridade da primeira função e tem-se a paridade do integrando total. Assim tem-se, por exemplo, o elemento de matriz entre s_A e p_{xB} :

$$\langle s_A | \vec{\nabla} | p_{xB} \rangle = \left(\int_v (s_A \partial/\partial x p_{xB}) dx dy dz \right) \vec{e}_x + \left(\int_v (s_A \partial/\partial y p_{xB}) dx dy dz \right) \vec{e}_y + \left(\int_v (s_A \partial/\partial z p_{xB}) dx dy dz \right) \vec{e}_z$$

⇒ **Componente do elemento na direção de e_x :**

		Paridade de cada termo			paridade do integrando
Coordenada de integração μ	s_A	P_{xB}	$\partial/\partial x p_{xB}$	$s_A \partial/\partial x p_{xB}$	
x	par	ímpar	par	par	
y	par	par	par	Par	
z	Não se define	Não se define	não se define	não se define	

Conclusão: a integração não é nula nem em x e nem em y.

⇒ **Componente do elemento na direção de e_y :**

Coordenada de integração μ	Paridade de cada termo			paridade do integrando
	s_A	P_{xB}	$\partial/\partial y p_{xB}$	$s_A \partial/\partial y p_{xB}$
x	par	Ímpar	ímpar	ímpar
y	par	par	ímpar	ímpar
z	Não se define	não se define	não se define	não se define

Conclusão: a integração é nula em x e em y

⇒ **Componente do elemento na direção de e_z :**

Coordenada de integração μ	paridade de cada termo			paridade do integrando
	s_A	P_{xB}	$\partial/\partial z p_{xB}$	$s_A \partial/\partial z p_{xB}$
x	par	ímpar	ímpar	ímpar
y	par	par	par	par
z	Não se define	não se define	não se define	não se define

Conclusão: a integração não é nula em y mas é nula em x.

Talvez fosse possível concluir que este elemento é não nulo e apresenta componente na direção x, porém ainda não se sabe o que pode acontecer na direção z na integração, como algum cancelamento de parcelas da integral como acontece no caso dos elementos de h. Deve-se então, por analogia aos casos anteriores, recorrer à teoria de grupos. Novamente, o orbital s_A e a componente em z do operador gradiente transformam de acordo com A_1 , as componentes em x e em y do operador gradiente bem como o orbital p_{xB} na direção x transformam de acordo com E_1 .[†] Logo, para o integrando em questão, tem-se:

$$\Gamma_x = \Gamma(s_A) \otimes \Gamma(\partial/\partial x) \otimes \Gamma(p_{xB}) = A_1 \otimes E_1 \otimes E_1 = E_1^2 = A_1 + \dots,$$

[†] O operador momento linear, assim como o operador $\vec{\nabla}$ transformam-se na direção z de acordo com a representação totalmente simétrica do grupo $C_{\infty v}$, enquanto que nas direções x e y, de acordo com a representação π , ou no caso, E_1 .

pois o quadrado de qualquer representação irreduzível sempre contém A_1 , e apenas uma vez [11].

Por este resultado, quando Γ_x contém A_1 , nada se pode afirmar a respeito da nulidade da integral. Portanto, isto em nada se opõe à suposição de que a componente em x não seja nula. Para averiguação, deve-se proceder da mesma maneira que na seção anterior, fazendo-se integrações com os polinômios correspondentes em intervalos de integração finitos simétricos em relação à origem. Da experiência anterior, porém, tem-se o fato de que em todas as vezes que, pelos dois primeiros critérios nada se concluiu quanto à nulidade do elemento de matriz, obteve-se que a integral não se anula. Mais uma evidência disto é que se conseguiu reproduzir os resultados da literatura para a base s e p [8] e para a base s, p e d [7].

A conclusão final, acerca deste exemplo, é que tal elemento de matriz só apresenta componente não nula na direção x . Este resultado está coerente com a equação correspondente, obtida pelo programa (apêndice A4), $N(1,2)$, que desenvolve o somatório do lado direito da equação (9). Na saída fornecida pelo programa, pode-se observar que cada equação, embora originalmente de natureza vetorial, é unidimensional (escalar), ou seja, estão todas as grandezas vetoriais (momentos de transição ou elementos de matriz do vetor posição, representados pela letra “ m ”), ou na direção x , ou na direção y , ou na direção z (m_x, m_y , ou m_z), e esta direção deve estar coerente com a obtida considerando o lado esquerdo da equação (9), ou seja, os elementos do operador gradiente.

Lembrando então que o programa fornece somente informações sobre o lado direito da equação (9), gerando portanto algumas equações as quais na realidade são nulas, como deduz-se da análise direta dos elementos de $\vec{\nabla}_{uv}$, na próxima seção encontram-se algumas relações não nulas de fato.

2.2.5 Algumas equações para $\vec{\nabla}_{uv}$ generalizadas para uma base até funções do tipo f

Estão listadas abaixo somente algumas das relações que *surgem* devido à inclusão dos orbitais f na base. À direita de cada equação encontra-se o elemento de matriz correspondente segundo a notação do apêndice A4. Cabe ressaltar que as outras equações já disponíveis na literatura (mesmos elementos de matriz do operador gradiente), também sofreram alterações devido à presença destes orbitais f na base.

$$\nabla_{ss} = -R\beta_{ss} + \mu_A^{sp}\beta_{pss} - \mu_B^{sp}\beta_{sp\sigma} + \mu_A^{s,10}\beta_{fss} - \mu_B^{10,s}\beta_{sf\sigma} \quad N(1,1)$$

$$\nabla_{s\pi} = \mu_A^{sp}\beta_{p\pi p\pi} - \mu_B^{sp}\beta_{ss} - \mu_B^{5,2}\beta_{sd\sigma} + \mu_A^{s,11}\beta_{f\pi p\pi} + \mu_A^{s,15}\beta_{f\sigma p\pi} \quad N(1,2)$$

$$\nabla_{sp\sigma} = -R\beta_{sp\sigma} + \mu_A^{sp}\beta_{p\sigma p\sigma} - \mu_B^{sp}\beta_{ss} - \mu_B^{5,4}\beta_{sd\sigma} + \mu_A^{s,10}\beta_{f\sigma p\sigma} \quad N(1,4)$$

$$\nabla_{sd\sigma} = -R\beta_{sd\sigma} + \mu_A^{sp}\beta_{p\sigma d\sigma} - \mu_B^{4,5}\beta_{sp\sigma} + \mu_A^{s,10}\beta_{f\sigma d\sigma} - \mu_B^{10,5}\beta_{sf\sigma} \quad N(1,5)$$

$$\nabla_{sd\pi} = \mu_A^{sp}\beta_{p\pi d\pi} - \mu_B^{4,8}\beta_{sp\sigma} + \mu_A^{s,11}\beta_{f\pi d\pi} + \mu_A^{s,15}\beta_{f\sigma d\pi} - \mu_B^{10,8}\beta_{sf\sigma} \quad N(1,8)$$

$$\nabla_{p\pi p\pi} = -R\beta_{p\pi p\pi} + \mu_A^{2,8}\beta_{d\pi p\pi} - \mu_B^{8,2}\beta_{p\pi d\pi} \quad N(2,2)$$

$$\nabla_{p\pi d\delta} = \mu_A^{2,6}\beta_{d\delta d\delta} - \mu_B^{2,6}\beta_{p\pi p\pi} - \mu_B^{11,6}\beta_{p\pi f\pi} - \mu_B^{15,6}\beta_{p\pi f\delta} \quad N(2,6)$$

$$\nabla_{d\delta d\delta} = -R\beta_{d\delta d\delta} + \mu_A^{6,14}\beta_{f\delta d\delta} - \mu_B^{14,6}\beta_{d\delta f\delta} \quad N(6,6)$$

$$\nabla_{f\sigma f\sigma} = -R\beta_{f\sigma f\sigma} + \mu_A^{16,9}\beta_{d\pi f\sigma} - \mu_B^{9,16}\beta_{f\sigma d\pi} \quad N(16,16)$$

A numeração nos sobre-escritos dos momentos μ 's é descrita da seguinte forma, de acordo com as funções polinomiais do apêndice A2-a:

número	orbital	número	orbital
1	s	10	$f(z^3)$
2	$p(x)$	11	$f(xz^2)$
3	$p(y)$	12	$f(yz^2)$
4	$p(z)$	13	$f(z(x^2-y^2))$
5	$d(z^2)$	14	$f(xyz)$
6	$d(x^2-y^2)$	15	$f(x(x^2-3y^2))$
7	$d(xy)$	16	$f(y(3x^2-y^2))$
8	$d(xz)$		
9	$d(yz)$		

2.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS “ β ”: UMA PERSPECTIVA

O termo “parâmetro beta” (β) não ocorre nesta abordagem, uma vez que este é o nome usualmente dado aos fatores multiplicativos (parâmetros ajustáveis) das integrais de recobrimento na aproximação de Mulliken para as integrais de ressonância. Ao se utilizarem as equações de Linderberg-Seamans, as integrais de ressonância são calculadas, embora de forma aproximada, para cada par de funções de base no sistema molecular de interesse, dispensando assim os parâmetros betas. Contudo, é conveniente ainda assim acrescentar a tal modelo um único parâmetro ajustável, visando que este possa acomodar de forma efetiva os efeitos desprezados mediante as aproximações utilizadas [7b]. A seguir, em linhas gerais, será descrito o processo para a obtenção das integrais de ressonância em função das integrais de recobrimento.

2.3.1 Integrais de ressonância em função das integrais de recobrimento – relações de Linderberg-Seamans

O sistema de equações gerado por expressões tais como as exemplificadas na seção anterior, é um sistema indeterminado, ou seja, não há uma escolha única para os parâmetros \vec{V} de maneira independente, de forma a se obterem os parâmetros β 's [8]. Os momentos de transição μ 's podem ser calculados de modo direto na base STO [7a]. Para contornar o problema da escolha dos parâmetros \vec{V} , relações adicionais serão determinadas. Por exemplo, é possível mostrar que as componentes na direção z dos elementos do operador gradiente satisfazem a relação $\vec{V}_{uv}(z) = -\frac{dS_{uv}}{dR}$ [7a], como é o caso das expressões correspondentes aos elementos N(1,1), N(1,4), N(1,5), N(2,2), N(6,6) e N(16,16), citadas na seção anterior. Além disso, os parâmetros \vec{V} podem ser calculados na representação de momento da base [8]. Este procedimento recai em integrais envolvendo funções esféricas de Bessel e polinômios de Legendre, cujas propriedades tornam possível obterem-se várias relações entre os diferentes parâmetros \vec{V} , permitindo assim uma única escolha dos mesmos de forma independente [7, 8], e, portanto, a determinação dos elementos β .

5. REFERÊNCIAS

- 1 R. S. Mulliken, *J. chim. phys.* 46 (1949) 497, 675.
- 2 J. Ridley e M.C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta*, 32 (1973) 111; 42 (1976) 223.
- 3 A. A. Voityuk, M. C. Zerner e N. Rösch, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4553.
- 4 M. J. S. Dewar e W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899.
- 5 M. J. S. Dewar, E. G. Zoebish, E. F. Healy e J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- 6 J. N. Murrell e A. J. Harget, *Semi-empirical SCF MO theory of Molecules*, Wiley-Interscience, Nova Iorque, 1972.
- 7 (a) J. Lipínski e J. Leszczynski, *Int. J. Quantum Chem.* 22 (1982) 253; (b) J. Lipínski, *Int. J. Quantum Chem.* 34 (1988) 423.
- 8 J. Linderberg e L. Seamans, *Int. J. Quantum Chem.* 8 (1974) 925.
- 9 (a) J. Linderberg e Y. Öhrn, *Propagators in Quantum Chemistry*, Academic Press, Londres, 1973, Cap. 4 e 5; (b) P. Jørgensen e J. Simons, *Second Quantization Based Methods in Quantum Chemistry*, Academic Press, Nova Iorque, 1981.
- 10 Cap. 9 da referência 9a.
- 11 F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley-Interscience, Nova Iorque, 1971, pág. 99-101.
- 12 I. N. Levine, *Molecular Spectroscopy*, Wiley, Nova York, 1975.

3

Transições de Transferência de Carga em Compostos com Lantanídeos

3.1 INTRODUÇÃO

Como foi exposto no capítulo 1 (seção 1.3), de forma geral, são escassas as medidas envolvendo transições eletrônicas de transferência de carga em compostos de coordenação com lantanídeos, dificuldade menos encontrada na química do estado sólido. Portanto, é de grande valor a utilização e/ou o desenvolvimento de metodologias teóricas para a descrição qualitativa e quantitativa de tais transições. Dentre as opções existentes para se abordar teoricamente este problema, escolheu-se a metodologia semiempírica devido à menor demanda computacional e razoável exatidão comparada às metodologias *ab initio*. Estes últimos, via de regra, têm sua aplicação limitada a sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons. Por outro lado, para uma adequada parametrização de uma metodologia semiempírica, exige-se um número razoável de dados experimentais, inclusive para se testá-la. Neste sentido, depara-se neste trabalho com um certo desafio, precisamente no caso dos compostos moleculares onde as bandas LMCT ficam encobertas nos espectros de absorção por transições bem mais intensas, próprias das “antenas”. Neste ponto reside uma das principais dificuldades das previsões teóricas das transições de transferência de carga em compostos com lantanídeos. As demais são as inerentes ao cálculo de sistemas contendo elétrons f . Primeiramente, o grande número de microestados muito próximos em energia gerados pelas configurações eletrônicas $4f^n$ (resultado de uma configuração eletrônica de camada aberta com sete orbitais espaciais aproximadamente degenerados e com um potencialmente elevado número de elétrons), responsáveis muitas vezes por espectros eletrônicos bastante complexos na região do UV-visível. Tal situação normalmente demanda métodos sofisticados já na determinação da base de orbitais moleculares (operadores do tipo Fock para camadas abertas), ponto de partida para cálculos posteriores de funções de onda correlacionadas dos estados multieletrônicos de interesse. Há ainda os aspectos relacionados às variadas multiplicidades de spin (métodos para a geração de autofunções de spin), a estados que necessitam na sua descrição de inclusão significativa de correlação *dinâmica* e/ou *essencial* (os estados moleculares envolvendo configurações eletrônicas de íons metálicos de camada aberta têm caráter multiconfiguracional), à interação spin-órbita que nestes compostos normalmente tem magnitude superior à perturbação do campo ligante e, por fim, aspectos relacionados aos efeitos relativísticos propriamente ditos (efeitos *escalares* ou *de massa-velocidade*). Apesar deste quadro, tem havido avanços nesta área. Particularmente, o método semiempírico INDO/S-CI parametrizado para elétrons f e implementado no programa ZINDO98 [1] por Zerner, Rösch e colaboradores [2-4], tem fornecido excelentes resultados qualitativos e, desde que apropriadamente empregado, também quantitativos [2-6]. Trata-se, contudo, de uma metodologia

que pode ainda se beneficiar de muitos aprimoramentos a serem implementados e que foi pouco testada, principalmente para compostos de coordenação. É, portanto, a este último ponto que parte deste trabalho se reporta. Observa-se na literatura que poucos pesquisadores utilizam com frequência os recursos do programa ZINDO98 para tratar elementos d ou f e, particularmente, aplicações como as que serão descritas neste capítulo são, até onde o autor tem conhecimento, inéditas. A seguir, serão ilustrados alguns fundamentos teóricos sobre transições de transferência de carga à luz de abordagens mais antigas, porém não menos atuais na sua validade. Na seqüência será exposto um breve resumo das teorias envolvidas nos métodos utilizados neste trabalho, bem como serão ilustrados certos testes do programa ZINDO98 do presente interesse e algumas aplicações novas a compostos de coordenação contendo íons lantanídeos.

3.2 ALGUNS FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA

Na década de 40, R. S. Mulliken [7] foi pioneiro em estudos teóricos de transições eletrônicas de transferência de carga, basicamente em compostos que não continham metais de transição. Com os aprimoramentos quantitativos dos modelos de campo cristalino nas décadas de 50-60, a partir da introdução de covalência, ou mais genericamente, de conceitos da teoria de orbitais moleculares, houve grande evolução na elucidação dos espectros de transições intraconfiguracionais $d-d$ e $f-f$ em compostos de coordenação e em sólidos. Nesta fase houve destaque, dentre outros, do pesquisador dinamarquês C. K. Jørgensen, por meio do modelo de recobrimento angular (*Angular Overlap Model*) [8]. Assim, a melhor compreensão dos níveis de energia do íon metálico em um composto também abriu caminho para o entendimento das transições de transferência de carga entre íons metálicos nd e nf e seus átomos coordenados que normalmente ocorrem na mesma região espectral das transições internas $d-d$ e $f-f$, constituem-se de bandas largas e, na maioria dos casos, são mais intensas do que estas. C. K. Jørgensen foi também pioneiro no estudo teórico de tais transições em compostos com metais de transição [9a] e lantanídeos [9b], denominadas por ele de *transições de transferência de elétron*. Um ponto que pode ser generalizado entre os contextos de Mulliken e de Jørgensen é que a transição CT ocorrerá mais facilmente entre uma espécie com caráter redutor (o *doador*) e outra com caráter oxidante (o *receptor*). Em outras palavras, o valor da energia da transição será tanto menor quanto mais forte for o caráter redutor do doador e mais forte o caráter oxidante do receptor. Neste sentido, Mulliken propôs [10a] que a energia da transição CT fosse *proporcional* à

diferença entre a energia de ionização *vertical* do doador (D) e a eletroafinidade *vertical* do receptor (A), $\Delta E_{CT} \propto [IE^V(D) - EA^V(A)]$. Esta relação será bastante explorada neste trabalho (seção 3.4.2), com o intuito de indicar formas aproximadas e simples para a obtenção teórica das energias CT em compostos com lantanídeos.

No caso de metais de transição, lantanídeos e actinídeos, o mais comum é o íon metálico (cátion) atuar como oxidante. É quando se fala em transições de transferência de carga *ligante-metal* (LMCT). Do contrário, trata-se de transições *metal-ligante* (MLCT), ou *transição de transferência de elétron invertida*, na terminologia criada por Jørgensen.

Como uma extensão [9b] de um trabalho anterior com metais de transição [9a], Jørgensen determinou para compostos com íons lantanídeos uma expressão aproximada,[†] mas geral, para a energia da transição de transferência de carga ligante-metal do estado inicial $Ln^{3+}(4f^n)L$ para o estado final $Ln^{2+}(4f^{n+1})L^{-1}$, onde L representa os ligantes em conjunto no estado fundamental e L^{-1} os mesmos com um buraco (*hole*), é a seguinte:

$$\Delta E_{CT} = V - n(E - A) - (n - 13a)(8D/13) + bE^3 + c\zeta_{4f} \quad (1)$$

Nesta equação, “V” é o “zero” da escala de energia, no caso, a diferença de energia orbital entre o ligante e o íon metálico de configuração $4f^0$; “n” é o número de elétrons na camada aberta ($4f^n$) no estado inicial; “E” é um fator constante de decréscimo de energia orbital da camada $4f$ à medida em que esta é preenchida (a energia dos orbitais $4f$, “ ϵ_{4f} ”, é aproximadamente linear com o número de elétrons: $\epsilon_{4f} = W - nE$, onde “W” é a energia orbital referente à configuração $4f^0$, e por isso “W” está embutido em “V”); “A” é o termo referente (valor médio) à repulsão intereletrônica (integrais de Coulomb, J_{mn} ’s); “a” é uma constante inteira que assume os seguintes valores: $a = 0$, para $n = 0$ (La^{3+}) até $n = 6$ (Eu^{3+}) e $a = 1$, para $n = 7$ (Gd^{3+}) até $n = 13$ (Yb^{3+}); “D” é um parâmetro da *energia de emparelhamento de spin* (*spin pairing energy*) [11]; o termo em E^3 , um dos parâmetros de Racah [12], refere-se à estabilização extra dos termos H (configurações $4f^n$, $n = 2, 5, 9$ e 12) ou I ($n = 3, 4, 10$ e 11) e “b” é seu coeficiente nesta expressão que depende de “n” e não varia linearmente (em particular, no caso do íon Eu^{3+} , bastante explorado neste trabalho, não há este termo); “ ζ_{4f} ” é a constante de acoplamento spin-órbita [9b] e “c” é seu coeficiente que depende de “n” e também não varia linearmente.

[†] Esta expressão é obtida mediante três (principais) aproximações: i) os parâmetros que envolvem as funções f são considerados como sendo do íon isolado e não provenientes do composto molecular; ii) os termos de energia de um elétron e de repulsão intereletrônica são equivalentes aos elementos de matriz entre configurações puras (funções multieletrônicas determinantis sem interação de configuração); iii) os termos de repulsão intereletrônica são valores empíricos extraídos da espectroscopia atômica.

Jørgensen parametrizou empiricamente esta equação para todos os 14 elementos lantanídeos (incluindo o La^{3+} e excluindo, obviamente, o Lu^{3+} , dado que este apresenta a camada $4f$ completa como configuração fundamental mais estável) e para alguns ligantes diferentes. Um caso clássico, estudado então, constitui os complexos com haletos, em particular os brometos [9b], ilustrados a seguir.

Na eq. (1), as incógnitas a serem parametrizadas a partir do experimento são: V , $(E-A)$ e D . Os valores de E^3 e ζ são conhecidos (estimados) das transições $f-f$. Utilizando valores medidos das transições CT em complexos com brometos de Sm^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} , Jørgensen determinou dois conjuntos de valores para estas incógnitas: i) $V = 85200 \text{ cm}^{-1}$, $(E-A) = 3800 \text{ cm}^{-1}$ e $D = 8500 \text{ cm}^{-1}$ (sem as correções bE^3 e $c\zeta$) e ii) $V = 70000 \text{ cm}^{-1}$, $(E-A) = 3000 \text{ cm}^{-1}$ e $D = 6500 \text{ cm}^{-1}$ (com as correções). Com estes valores dos dois conjuntos fez uma previsão para a energia da transição CT para toda a série $4f^n$, o que está ilustrado na tabela 1, reproduzida do artigo original [9b].

Tabela 1. Previsão segundo o modelo teórico de Jørgensen para as energias do espectro LMCT de n-brometo de lantanídeos [9b]+.

n		Coeficientes de			Valores de ΔE_{CT} (1000 cm^{-1})		Exp.
		D/13	E^3	ζ_{4f}	V, D, (E-A) somente	Resultado final	
0	La^{3+}	0	0	-2	70	69	
1	Ce^{3+}	-8	-9	-1	63	58	
2	Pr^{3+}	-16	-12	-1	56	50	
3	Nd^{3+}	-24	0	0	49	49	~ 49
4	Pm^{3+}	-32	+12	+1	42	49	
5	Sm^{3+}	-40	+9	+1	35	41	40,2
6	Eu^{3+}	-48	0	+2	28	31	31,2
7	Gd^{3+}	+48	0	-3/2	73	71	
8	Tb^{3+}	+40	-9	-1	66	59	
9	Dy^{3+}	+32	-12	-1	59	50	> 49
10	Ho^{3+}	+24	0	0	52	52	> 49
11	Er^{3+}	+16	+12	+1	45	55	> 49
12	Tm^{3+}	+8	+9	+1	38	46	44,5
13	Yb^{3+}	0	0	+3/2	31	35	35,5

Em busca de observações experimentais que dessem suporte a escalas quantitativas de eletronegatividades, Jørgensen achou natural investigar as transições de transferência de carga em complexos de hexaaleto [13], MX_6 ($X = F^-$, Cl^- , Br^- e I^- ; $M =$ cátion de metal de transição ou lantanídeos). Acontecia, como era esperado, que as bandas CT se deslocavam para números de onda menores à medida que se variavam os ligantes de F^- para I^- , mantendo-se o íon central e o seu estado de oxidação. Um fato surpreendente, no entanto, é que, numa variedade de complexos com diferentes átomos centrais (num estado de oxidação definido), os deslocamentos (intervalos) das bandas CT de um halogeneto para outro eram quase invariáveis, tendo aproximadamente os seguintes valores: de F^- para Cl^- 28000 cm^{-1} , Cl^- para Br^- 6000 cm^{-1} , e de Br^- para I^- 10000 cm^{-1} . Isto sugeria fortemente que as energias das transições CT fossem diretamente proporcionais à diferença de eletronegatividade entre ligante e átomo central.

Baseado nestas observações, Jørgensen [14] definiu grandezas que denominou *eletronegatividades óticas* (χ_{opt}), análogas as eletronegatividades de Pauling, porém estimadas a partir de medidas experimentais das energias de transições CT por meio da expressão (2). Diferentemente dos parâmetros V , $(E-A)$ e D que são estimados para transições CT num *sistema particular* doador-receptor, as χ_{opt} são obtidas individualmente por espécie doadora e por espécie receptora, da seguinte forma: subtraindo-se o termo de energia de emparelhamento de spin (termo em D da equação (1)), do valor observado experimentalmente para a energia da transição CT e fixando-se a χ_{opt} do ligante como igual (aproximadamente) à eletronegatividade clássica de Pauling χ , segundo a expressão:

$$\Delta E_{CT} = 30\,000\text{ cm}^{-1} [\chi_{opt} (L) - \chi_{opt} (M^{3+})] \quad (2)$$

Observa-se que as χ_{opt} (grandezas adimensionais) podem ser lidas em escala de energia com uma unidade de 30000 cm^{-1} , escolhida adequadamente para que as χ_{opt} sejam comparáveis em magnitude com a escala de Pauling. Uma vantagem das χ_{opt} é que se pode ter uma forma prática de estimar as energias de bandas CT de diversos compostos. Contudo, a escala de χ_{opt} não é muito bem definida para outros tipos de ligantes, como por exemplo ligantes orgânicos, embora tenham sido feitas várias estimativas nesta direção. Alguns casos são mais críticos como os ligantes tipo óxidos ou que tenham grupos carbonílicos coordenados ao metal, que por outro lado são bastante comuns em aplicações tecnológicas. Este conceito de eletronegatividade ótica está um tanto obsoleto atualmente, mas seu valor qualitativo (exceto no caso dos halogenetos e

alguns outros ligantes) e sua relação com abordagens mais novas pode ser útil e interessante. De fato, sua relação com o presente trabalho fica evidente, na medida em que o conceito de eletronegatividade está atrelado aos conceitos de energia de ionização e eletroafinidade (por exemplo, a definição de eletronegatividade de Mulliken, $\chi = (IP+EA)/2$ [15]).

3.3 ALGUNS FUNDAMENTOS TEÓRICOS GERAIS DOS MÉTODOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO

3.3.1 Correlação eletrônica e relaxação orbital

O conceito de correlação eletrônica não se refere propriamente a um fenômeno físico, mas às conseqüências quantitativas frente ao uso de aproximações associadas à descrição matemática de um estado multieletrônico de átomos ou moléculas, em particular, a aproximação da partícula independente [16]. Os métodos de estrutura eletrônica procuram fornecer aproximações para a função de onda exata [17], onde muitos deles têm como ponto de partida a função de onda na aproximação da partícula independente (na maioria dos casos, uma função do tipo *Hartree-Fock*) e consistem em acrescentar correções a esta. Tais correções são comumente denominadas de *correções de correlação eletrônica* e os métodos que as produzem bem como as funções de onda corrigidas de *correlacionados* [18]. A falta de correlação eletrônica associada à aproximação da partícula independente resulta do fato da repulsão intereletrônica ser tratada de forma média, isto é, a função de onda descreve o comportamento de um elétron do sistema num campo médio efetivo devido ao restante dos elétrons. Este campo foi denominado campo autoconsistente (SCF – *self consistent field*) por Hartree [19], pela forma iterativa como é calculado. Um método correlacionado, portanto, visa descrever as *correções instantâneas* entre os movimentos dos elétrons devidas às repulsões de Coulomb.

O acréscimo de correções de correlação a uma função de onda pode ser feito de forma sistemática e gradual, cada estágio correspondendo a um *nível* diferente de correlação. Os efeitos resultantes destas correções nas propriedades da função de onda podem ser chamados de *efeitos de correlação* [20] e esta terminologia poderá ser utilizada ao longo deste trabalho algumas vezes de forma não muito rigorosa [18]. Um desses efeitos, talvez o mais evidente, é o abaixamento da energia (*estabilização*) obtida de uma função de onda correlacionada num certo nível em relação à energia obtida de outra função correlacionada num nível inferior. Isto se deve, inicialmente, a uma superestimação da repulsão eletrônica na aproximação do campo médio [11,

17, 21], e a conseqüentes *estabilizações* da função de onda aproximada à medida que recebe correções de correlação eletrônica. Conforme as afirmações acima, a energia *exata* de correlação eletrônica, pode ser entendida, em essência, como a diferença entre a energia total exata, “totalmente correlacionada”, e a energia correspondente a uma função de onda com nenhuma correção de correlação. Uma definição prática, muito difundida, de energia de correlação eletrônica é devida a Löwdin, 1955 [22]: energia de correlação é a diferença entre a energia “exata” não relativística do sistema (calculada por um método correlacionado de alta precisão) e a energia “exata” Hartree-Fock (a energia obtida da melhor possível função de onda monodeterminantal HF), assumido um determinado hamiltoniano. Neste trabalho, o hamiltoniano utilizado (\mathcal{H}) é não relativístico, Born-Oppenheimer e independente do tempo. É importante ressaltar que este conceito de Löwdin, embora muito útil e operacional em diversas situações, é insustentável em algumas outras [20], devido à escolha do método Hartree-Fock como aproximação da partícula independente. É bem conhecida a falha deste método no limite dissociativo de sistemas moleculares. Por exemplo, para a molécula de hidrogênio dissociada, fisicamente não há correlação eletrônica entre os elétrons, mas a definição de Löwdin leva a um alto e espúrio valor da energia de correlação [23]. Nestes casos, seria mais adequada uma função de onda do tipo UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*) [17] ou do tipo GVB (*Generalized Valence Bond*) [24].

A função de onda exata (que deve satisfazer ao princípio de Pauli, da antisimetria) do estado fundamental ou de qualquer estado excitado de um sistema de N elétrons pode ser escrita como uma combinação linear de todos os possíveis determinantes de Slater de N elétrons formados a partir de um conjunto completo de spin orbitais [17]. Isto equivale a dizer que estes determinantes de Slater formam um conjunto completo no espaço gerado pelas funções de onda antisimétricas de N elétrons. Expansões em determinantes de Slater, como as descritas acima, são denominadas *expansões de interação de configuração* ou *expansões CI (Configuration Interaction)* [21]. Na prática, normalmente o conjunto de base não é completo, mas se ainda assim o conjunto de determinantes utilizados na expansão for o máximo possível fixada a base, diz-se que a expansão CI é *completa*. Este conceito é importante, pois só uma expansão completa atende às propriedades de uma função de onda exata, em particular, a extensividade, como será descrito mais à frente. Neste ponto é importante fazer uma digressão: a distinção entre alguns usos do termo *configuração* em teorias de estrutura eletrônica. No sentido mais estrito, este termo é usado para especificar uma *configuração eletrônica* atômica (Condon e Shortley, 1935 [25]) conforme a regra de *aufbau* e o princípio da exclusão de Pauli: $1s^2, 2s^2, 2p^6$, etc., ou uma

configuração eletrônica molecular diatômica análoga: $1s\sigma^2, 1s\sigma^{*2}$, etc. Neste caso, definida uma configuração, se alguma subcamada não estiver completa, há uma arbitrariedade na escolha dos estados de momento angular (projeção na direção z) orbital e de spin dos elétrons nesta subcamada, havendo vários “estados” (não se trata ainda dos estados reais do sistema, mas aproximações, de acordo com o modelo da partícula independente) multieletrônicos possíveis degenerados em energia, designando-se isto de *degenerescência orbital e de spin*. À medida que se afasta mais da simetria esférica de um átomo e se quebra a degenerescência interna das subcamadas, uma significação mais genérica para o termo configuração de elétrons é desejada. Num sentido mais geral, portanto, usa-se o termo *configuração* ao se especificar exatamente quais orbitais *espaciais* (orbitais moleculares ou atômicos) são ocupados por todos os elétrons do sistema e qual o número de ocupação por orbital, considerando que cada orbital espacial pode ser no máximo duplamente ocupado com spins antiparalelos (função de onda restrita obedecendo ao princípio da exclusão de Pauli). Neste caso, definida uma *configuração orbital* [20] ou *espacial* [26] como é usualmente chamada, resta ainda uma arbitrariedade na escolha dos estados de spin dos elétrons nos orbitais espaciais com ocupação simples, denominando-se isto de um caso de *degenerescência de spin*. Finalmente, num sentido mais geral ainda, pode-se considerar uma configuração de *spin-orbitais* ocupados pelos elétrons do sistema. Neste caso, uma única função de onda na aproximação orbital é definida para uma determinada configuração de spin-orbitais. A função de onda multieletrônica aproximada pelo simples produto de todos os spin-orbitais ocupados é denominada *produto de Hartree*. Se este produto for antisimetrizado quanto à troca das coordenadas de quaisquer dois elétrons entre si, tem-se um determinante de Slater. Portanto, a uma única configuração de spin-orbitais corresponde um único determinante de Slater. É neste sentido que o termo *interação de configuração* é empregado para nomear a expansão determinantal de uma função de onda exata de N elétrons [17, 20], mencionada no início deste parágrafo. A distinção entre esses três empregos diferentes do termo *configuração*, é muito importante para uma precisa compreensão dos conceitos fundamentais de estrutura eletrônica encontrada nos textos clássicos e modernos de química quântica, bem como das discussões abordadas ao longo deste trabalho.

Com o conceito da expansão CI para uma função de onda exata de qualquer estado do sistema de N elétrons, fica claro como é possível acrescentar correções de correlação eletrônica a uma função não correlacionada HF, otimizada para o estado em questão. Para entrar com correções de correlação eletrônica gradual e sistematicamente bastaria adicionar, um a um, os determinantes da expansão CI para o estado desejado, começando por aqueles com maiores coeficientes lineares (o coeficiente predominante, naturalmente, é o da função não

correlacionada original HF), até satisfazer-se um critério de precisão pré-estabelecido. Dois problemas, de forma geral, têm de ser resolvidos para se obter uma aproximação para a função de onda de determinado estado de um sistema:

- (i) determinação de uma base de spin-orbitais;
- (ii) determinação dos coeficientes da expansão CI[†].

Quanto ao item (i), uma estratégia que parece bastante natural é determinar-se separadamente um conjunto ótimo (finito) de spin-orbitais SCF para cada estado de interesse e, a partir destes, também para cada estado, gerar termos da expansão CI correspondente. Quando, por exemplo, se deseja prever a energia de uma transição eletrônica específica, tal idéia dá origem a métodos do tipo “delta” como (a) $\Delta E(\text{SCF})$ (1ª ordem), onde resolve-se o problema HF separadamente para os dois estados envolvidos na transição e calcula-se a diferença de energia no nível SCF, (b) $\Delta E(\text{CI})$ (2ª ou mais ordens) sendo análogo ao anterior, porém adicionando correções de correlação nas funções de onda dos dois estados em jogo. Em (a), diz-se que a *relaxação orbital* é tratada em ambos os estados; em (b), têm-se relaxação e correlação levadas em conta em ambos os estados. Este último método foi bastante utilizado neste trabalho e forneceu os melhores resultados para estimativas das energias de transições LMCT. Todavia, quando se está interessado no cálculo de vários estados excitados ao mesmo tempo, esta estratégia não parece ser muito conveniente (vantagens e desvantagens serão abordadas posteriormente). Uma maneira prática, nestes casos, é resolver o problema SCF para o *estado fundamental* do sistema e utilizar os orbitais resultantes (orbitais *congelados*) para construir as configurações incluídas na expansão CI de cada um dos estados procurados. Esta é a idéia por trás do *método de interação de configuração* ou simplesmente CI, abordado com mais detalhes nas próximas páginas. Se forem utilizadas todas as configurações possíveis, tal método é denominado CI *completo* e, se não, CI *truncado*. Neste último caso, em princípio, a correlação eletrônica poderia ser devidamente tratada em qualquer estado do sistema de forma sistemática, dependendo dos termos contidos na expansão, procurando-se sempre um *balanceamento* de correlação entre os estados de interesse. Obviamente, mediante uma truncagem na expansão CI completa, a relaxação orbital só é devidamente considerada no estado fundamental, se este for o estado otimizado no SCF (sabe-se que alguns tipos de termos da expansão CI produzem indiretamente efeitos de relaxação orbital [21] e que somente no limite da expansão completa numa base também completa seria obtida a correção total de relaxação).

[†] Nos métodos descritos e utilizados neste trabalho os itens (i) e (ii) são resolvidos separadamente. Não será abordado o método MCSCF (*Multiconfigurational SCF*) [27], no qual os orbitais são otimizados simultaneamente à otimização dos coeficientes da expansão.

Antes de se comentar sobre os métodos mais usuais para se determinarem os coeficientes das expansões CI (item (ii), parágrafo anterior), alguns aspectos sobre a natureza da função de onda HF que dá origem à base de spin-orbitais merecem destaque. Se o estado de N elétrons (normalmente o estado fundamental) para o qual é resolvido o SCF for um caso de camada fechada, as primeiras N autofunções do operador de Fock correspondente, serão os spin-orbitais ocupados formando o *sub-espaço ocupado*. Se o estado for de camada aberta, ainda assim é possível construir um operador efetivo do tipo Fock que tenha representação diagonal em alguma base de spin-orbitais, porém haverá uma partição em dois sub-espaços: um de spin-orbitais com ocupação dupla fixa (*sub-espaço de camada fechada*) e outro de spin-orbitais com ocupação variável (*sub-espaço de camada aberta*), como será esclarecido mais adiante. As autofunções restantes formam o *sub-espaço desocupado* ou *virtual*. Para um estado de camada fechada, vide Roothaan [28], a função de onda não correlacionada do tipo Hartree-Fock constitui um único determinante de Slater. Para um estado de camada aberta [29], pode-se falar em duas categorias [20]: (i) quando o sub-espaço de ocupação variável (ou de camada aberta propriamente dito) é definido dentro de uma mesma configuração orbital; (ii) quando este sub-espaço envolve mais de uma configuração orbital[†]. Nestes dois casos, a função de onda não correlacionada também do tipo Hartree-Fock (convém lembrar que uma função HF pode ser considerada como já contendo a chamada *correlação de troca*, devido à antisimetria inerente aos determinantes de Slater) será melhor representada por uma combinação linear de alguns determinantes, com coeficientes fixos por simetria espacial e de spin; no caso (i), uma combinação de determinantes distintos apenas na parte de spin, isto é, nas autofunções do operador S_z (componente na direção z do operador de spin total \vec{S}); no caso (ii), de determinantes com estruturas (parte espacial) internas distintas, independentemente da parte de spin. Definidos estes espaços de orbitais, pode-se agora partir para a construção dos termos das expansões CI referentes aos estados de interesse. Assim, todos os determinantes de uma expansão CI podem ser construídos por meio de *substituições* de spin-orbitais ocupados na função não correlacionada (chamada, neste caso, de *função de referência* ou simplesmente *referência*) por spin-orbitais virtuais. Suponha-se o espaço gerado por estes determinantes subdividido segundo a classificação: (1) determinantes formados a partir de “excitações”[‡] simples (apenas um spin-orbital ocupado é substituído por um desocupado); (2)

[†] Combinação linear entre determinantes (i) da mesma configuração orbital: a maioria das camadas *semi-cheias* de átomos ou íons atômicos e dos mono-radicaís e íons monovalentes orgânicos; e entre (ii) configurações diferentes: em casos gerais de estados de natureza multiconfiguracional (a maioria dos casos de degenerescência ou quase degenerescência).

[‡] No decorrer deste trabalho serão utilizados indistintamente os termos “excitação” e “substituição”, embora a primeira forma seja por vezes criticada por dar a entender que seja exato o conceito de excitação de *um* elétron num sistema multieletrônico.

determinantes formados a partir de excitações duplas (dois spin-orbitais ocupados são substituídos); (3) ... e assim por diante. Desta forma a expansão CI completa de qualquer função de onda exata do sistema Ψ_i (autofunção de \mathcal{H} com autovalor \mathcal{E}_i) pode ser representado pela seguinte expressão:

$$\Psi_i = C_{0,i} |\Phi_0\rangle + \sum_{r,a} C_{a,i}^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{r<s \\ a<b}} C_{ab,i}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{r<s<t \\ a<b<c}} C_{abc,i}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (3)$$

onde Φ_0 é a referência e os outros termos Φ 's são os determinantes “excitados” (simples, duplos, etc.). Os C 's indexados são os coeficientes da expansão. Os índices a, b, c, \dots representam spin-orbitais ocupados na função de referência, r, s, t, \dots spin-orbitais virtuais. Esta abordagem é a mais geral possível dentro das aproximações já citadas quanto ao hamiltoniano em questão e quanto à restrição de antisimetria. Contudo, do ponto vista prático ou de cálculos, considerações prévias a respeito das possíveis simetrias espacial e de spin das funções exatas (autofunções do hamiltoniano) propiciam restrições na forma da expansão CI, isto é, na natureza das combinações lineares destas expansões, e uma conseqüente redução no problema algébrico. Um bom exemplo neste sentido é o fato de que determinantes de Slater não são necessariamente autofunções de S^2 (\vec{S} é operador total de spin), mas sempre o são da componente S_z . Determinantes de Slater provenientes de uma mesma configuração orbital (configuração de orbitais espaciais como mencionado anteriormente), por outro lado, podem ser combinados entre si para gerar uma autofunção de S^2 (métodos para gerar estas autofunções serão brevemente discutidos na seção 3.4.3). Estas autofunções de S^2 e de S_z assim obtidas são denominadas *funções de configuração de estado* (*configuration state functions-CSF's*) [21, 26]. Como o hamiltoniano \mathcal{H} total não contém termos relativos ao spin, ele comuta com S^2 e S_z , e uma importante conseqüência disto é que os elementos de matriz do hamiltoniano entre autofunções ou de S^2 ou de S_z pertencentes a autovalores diferentes, respectivamente, são nulos [17]. Este fato produz, a priori, um particionamento no espaço gerado pelas CSF's, segundo os autovalores de S^2 e de S_z , não havendo mistura (acoplamento) entre os diferentes subespaços de autofunções indexados pelo par de números quânticos (S, M_S). Portanto, as CSF's formam uma base de configurações orbitais adaptadas à simetria de spin que permitem uma redução no problema da determinação dos coeficientes da expansão CI. Tal redução pode ainda ser efetuada quanto à

simetria espacial se o sistema possuir alguma simetria, mas este aspecto não será explorado neste trabalho. Com a definição de CSF's, a expansão CI da eq. (3) para uma autofunção exata de \mathcal{H} , de S^2 e de S_z pode ser reescrita da seguinte forma:

$$S^2, S_z \Psi_i = C_{0,i} \left| S^2, S_z \Phi_0 \right\rangle + \sum_{r,a} C_{a,i}^r \left| S^2, S_z \Phi_a^r \right\rangle + \sum_{\substack{r < s \\ a < b}} C_{ab,i}^{rs} \left| S^2, S_z \Phi_{ab}^{rs} \right\rangle + \dots \quad (4)$$

Neste caso, é necessário apenas fazer a distinção de que os índices “a,b,c,...” e “r,s,t,...” não representam mais spin-orbitais ocupados e virtuais, respectivamente, como na expressão 3, mas sim orbitais espaciais, bem como os Φ 's agora representam CSF's adaptadas a spin, Φ_0 sendo a CSF para o estado de referência. Logicamente, nos casos de estado de referência de camada aberta haverá alguma ambigüidade na definição das ordens de excitação. Isto pode ser esclarecido, optando-se por uma dentre duas formas distintas, porém equivalentes, da expansão. Se a referência for escolhida como um dos determinantes contidos na função de onda do estado fundamental, os demais determinantes nela contidos estarão necessariamente incluídos cada qual num diferente termo excitado da expansão, dependendo da ordem de excitação envolvida em cada caso. A segunda opção é considerar cada determinante contido (ou um subconjunto) na função de onda fundamental como uma diferente referência e, neste caso, tem-se um CI *multireferência* (MRCI-*multireference* CI). Para cada referência tem-se então uma sub-expansão como a eq. (4), e a expansão total é a soma destas sub-expansões. O espaço configuracional total é gerado então pela união das diferentes referências e dos seus termos excitados correspondentes nas diferentes sub-expansões, podendo haver, é claro, redundâncias entre os diferentes subespaços de CSF's.

Quanto aos métodos correlacionados (usados para a determinação dos coeficientes dos termos na expansão CI – item (ii)) baseados em funções de onda propriamente ditos,[†] há uma importante distinção entre duas abordagens muito utilizadas: os métodos perturbativos e os métodos variacionais. Não cabe aqui entrar em maiores detalhes dos fundamentos de ambos os métodos e comparações entre eles, e apenas alguns comentários serão feitos. Em primeiro lugar, nenhum método pode pretender determinar todos os coeficientes da expansão CI completa, pois podem ser impraticáveis computacionalmente. Na prática, são feitas diferentes truncagens nesta

[†] existem métodos, como o de propagadores, que aproximam a correlação sem o cálculo explícito de funções de onda.

expansão e escolhidas diferentes formas de determinação dos coeficientes dos termos remanescentes. Os métodos variacionais são baseados no *princípio* variacional [17, 26, 30], o qual garante que o valor esperado do hamiltoniano para qualquer truncagem da expansão (4) para uma função exata Ψ_i é sempre um limite superior para o valor esperado da função de onda exata Ψ_1 (estado fundamental), isto é, a energia exata do estado fundamental. Uma extensão deste princípio [31], assegura que o valor esperado do hamiltoniano para qualquer truncagem da expansão (4) para qualquer função exata Ψ_i (estado excitado) é também limite superior para a energia real deste estado. O *método* variacional na sua definição mais geral [26], independente do tipo funcional da expansão da função exata, baseia-se na seguinte idéia: parte-se de uma função *tentativa* Ψ (*trial function*) totalmente flexível e com parâmetros ajustáveis, os quais são variados até que a energia (o funcional $E[\Psi]$) seja estacionária para qualquer variação infinitesimal dos parâmetros. Neste ponto diz-se que a função obtida coincide com a função exata do sistema. Na prática, a função tentativa é mais restrita (*ansatz*), com parâmetros livres mas não totalmente flexível e, deste modo, na condição estacionária a função atingida constitui uma aproximação para a função exata, que obedece ao princípio variacional enunciado acima. Os métodos perturbativos não atendem a este princípio, porém possuem uma propriedade chamada *extensividade*. Extensividade refere-se ao fato de a energia calculada para um sistema composto de partes não interagentes, corresponder à soma das energias calculadas para cada uma das partes. Quanto aos métodos variacionais, é importante ressaltar que somente o método CI completo é extensivo, o mesmo não acontecendo com o CI truncado, que é utilizado na prática.

O método *linear* variacional [17, 26] pressupõe um *ansatz* (do idioma alemão: “palpite”, “tentativa”) equivalente à expansão CI da eq. (4). A sua aplicação a esta expansão para um sistema de N elétrons é simples e direta, gerando um problema de autovalor. As energias exatas do estado fundamental e dos estados excitados são autovalores da matriz hamiltoniana \mathbf{H} [$(\mathbf{H})_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$], a representação matricial do hamiltoniano \mathcal{H} na base completa de determinantes de Slater. Como já foi dito, apesar de ser utilizado um conjunto de spin-orbitais otimizado somente para o estado de referência para se construírem todas as CSF’s excitadas, é importante reforçar que no limite da base completa, todas as correções de correlação e as relaxações orbitais indiretas são totalmente incluídas. Partindo-se, portanto, de determinada truncagem já na base de orbitais moleculares (base incompleta), e posteriormente na expansão CI completa (CI truncado), obtém-se uma equação matricial de autovalor de dimensão finita, $\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}$ (\mathbf{C} é a matriz de autovetores; \mathbf{E} é a matriz diagonal de autovalores, i.e., as raízes da equação; a matriz \mathbf{S} é a matriz de recobrimento das CSF’s; se o espaço configuracional for ortonormal \mathbf{S} é a matriz identidade).

Na prática, para a maioria dos sistemas atômicos ou moleculares, não se utiliza todo o espaço orbital ocupado para gerar as excitações e também um moderado subespaço desocupado, pois o número de configurações aumenta rapidamente com o número de orbitais destes dois espaços. À união destes dois conjuntos de orbitais denomina-se *espaço ativo* (ocupado e virtual). Definido então um espaço ativo, a sua utilização completa para gerar todas as configurações possíveis denomina-se *full CI* (a sigla FCI será utilizada ao longo deste trabalho). Porém, mesmo neste nível de truncagem, em muitos casos o número de termos da expansão é grande o suficiente para, na prática, não ser também realizável. Nestes casos, uma saída é partir para uma cuidadosa escolha dos termos que sejam predominantes na expansão, um esquema de truncagem um tanto arbitrário, que depende muito do problema estudado. Daí surgem os esquemas ou *níveis* de teoria CIS (CI com apenas substituições simples), CID (CI com apenas substituições duplas), etc., bem como os híbridos, CISD, CISDT, CISDTQ, etc. Convém ressaltar que estes métodos estão bem definidos quanto ao nível de substituição (simples, duplas, simples e duplas, etc.) sempre em relação à função de referência, que na maioria dos casos é do estado fundamental. Cada um destes métodos aplicado a problemas diversos levará a níveis de substituição diferentes entre estado de referência e estados excitados. Neste contexto, um aspecto primordial quando se está interessado em propriedades espectroscópicas e, portanto, é importante a correta estimativa de correlação nos estados excitados, é o seguinte: uma configuração excitada (CSF) é uma função não correlacionada tal como a função de referência, porém ela contém orbitais virtuais, não otimizados para estados distintos do estado de referência. Estes orbitais normalmente têm energia elevada e resultam numa energia também elevada da CSF. Desta forma não se tem, a priori, garantia de que as correções de correlação, introduzidas no nível adotado de interação de configuração, tenham reais efeitos de correlação na energia, considerando-se determinado estado excitado em particular; explicando melhor: que correspondam a uma energia menor do que a obtida de um cálculo SCF para este estado excitado (função não correlacionada, mas com orbitais otimizados). Por outro lado, tem-se uma garantia: que a adição de outras configurações excitadas (desde que adaptadas a spin e com simetria adequada) sempre, em princípio, diminui a energia ou no máximo não a altera. Sabe-se, como dito anteriormente, que o efeito de certas configurações adicionadas sobre outras equivale, em primeira aproximação, a um processo de reotimização dos spin-orbitais constituintes das configurações envolvidas [21]. Neste sentido, não se tem propriamente uma correção de correlação, mas uma correção a favor da mesma e o termo *efeito de correlação* deveria, nestes casos, ser empregado com cuidado, uma vez que pode haver superposição de efeitos de correlação e relaxação.

Aspectos muito importantes, que podem ser generalizados entre todos estes níveis de cálculo, são: (i) as regras gerais de Slater [19] para o cálculo dos elementos de matriz do hamiltoniano de N elétrons entre determinantes de Slater; e (ii) o teorema de Brillouin [17]. Conforme (i), todos os elementos de matriz entre dois determinantes que diferem entre si em mais de dois spin-orbitais são nulos. Logo, já se sabe que, por exemplo, as excitações triplas não acoplam diretamente com a função de referência. E, conforme (ii), elementos de matriz entre dois determinantes que diferem entre si por um spin-orbital apenas são nulos, se os spin-orbitais dos dois determinantes são autofunções de um mesmo operador do tipo Fock. Com este resultado, sabe-se por exemplo, que o método CIS não introduz correlação eletrônica numa função de referência monodeterminantal (camada fechada). Contudo, com respeito ao teorema de Brillouin, nos casos de estados de referência de camada aberta com caráter multiconfiguracional, uma generalização deve ser feita quanto à forma do teorema. Neste trabalho, nos casos envolvendo estados fundamentais de sistemas contendo íons lantanídeos, tal generalização é necessária e adequa-se aos moldes apresentados por Levy e Berthier [32].

3.3.2 Correlação dinâmica e correlação essencial

Correlação *dinâmica* está relacionada com o aspecto *quantitativo* dos efeitos de correlação eletrônica [33]. Normalmente, só pode ser calculada com razoável precisão química (± 5 kcal/mol) após a inclusão de muitos termos na expansão CI, onde não necessariamente o coeficiente de cada termo individualmente é relevante (o elemento não diagonal da matriz hamiltoniana que acopla a função de referência com cada um destes termos tem um valor pequeno), mas o efeito cumulativo da soma de todas essas correções em energia pode ser grande [18]. A interpretação que tem sido aceita para a correlação dinâmica relaciona-se com o conceito físico, já mencionado, da correlação eletrônica propriamente dita, ou seja, da interação instantânea entre os movimentos dos elétrons devido à repulsão eletrostática entre eles. Em termos do método CI, mediante as reduções na matriz de energia citadas no parágrafo anterior (regras de Slater e de Brillouin), ela é introduzida diretamente numa função de referência por meio de excitações *duplas* (o papel das excitações de ordem superior a dois é indireto, e as de ordem *par* podem ser colocadas em termos das excitações duplas [17]). Particularmente, um papel importante é desempenhado por configurações constituídas por excitações duplas partindo do mesmo orbital espacial, ou seja, de dois elétrons emparelhados, para um mesmo orbital espacial virtual [21]. Esta correlação descrita pelo acoplamento entre duas configurações

excitadas duplamente uma em relação à outra por um *par* de elétrons é equivalente à correlação contida numa única configuração descrita por um par de elétrons acoplado numa função do tipo GVB. Os dois elétrons deste par pertencem a orbitais espaciais diferentes, polarizados e não ortogonais entre si e correspondem a uma combinação linear (transformação não unitária) dos dois orbitais espaciais ortogonais envolvidos na excitação dupla em questão. O método CISD contém as duplas necessárias para correlacionar o estado de referência, mas não as necessárias para os estados excitados. Já a truncagem CISDT, se contiver todas as triplas disponíveis definido um espaço ativo, certamente parte delas serão duplas importantes para correlacionar configurações excitadas. Cuidado deve ser tomado neste ponto com o sentido da palavra “correlacionar” como foi mencionado na seção anterior, pois a correlação eletrônica em estados excitados é sempre difícil de se avaliar o quanto se está introduzindo. Quando se está interessado em propriedades ligadas a transições entre estado fundamental e excitados, é importante haver um balanceamento nas correções de correlação eletrônica nos estados envolvidos. Normalmente, esta não é uma tarefa fácil, pois varia de sistema para sistema e aumenta em dificuldade quando envolve estados multiconfiguracionais, ou seja, quando há uma ambigüidade entre a correlação dinâmica e um outro tipo, denominado *correlação essencial* (também chamada: *não dinâmica* ou *estática*), como será descrito no próximo parágrafo. Além destas complicações, muito comuns em teorias *ab initio*, em métodos semiempíricos as correções de correlação sistematicamente adicionadas seguem tendências bastante diferentes e são um tanto polêmicas quanto à sua confiabilidade, como será discutido posteriormente.

Correlação *não dinâmica* ou *essencial* está relacionada com o aspecto *qualitativo* dos efeitos de correlação eletrônica. Sempre que a representação de um estado por uma função de onda no modelo da partícula independente não for “qualitativamente” correta, devem ser adicionadas a ela configurações excitadas apropriadas da expansão da eq. (4) para corrigir esta deficiência. O que se entende por “qualitativamente correta” relaciona-se com a *forma* da função de onda. Contrastando com o caso da correlação dinâmica, onde só um termo da expansão CI é predominante e os demais têm efeito apenas coletivo considerável, a correlação essencial deve ser descrita por mais de um termo predominante na expansão CI, isto é, com coeficientes da mesma ordem de grandeza. Isto ocorre normalmente quando os valores esperados do hamiltoniano (elementos de matriz diagonais) para estes termos são próximos (degenerados ou quase degenerados) e, simultaneamente, os elementos de matriz não diagonais do hamiltoniano entre estes termos, dois a dois, não são desprezíveis. Esta situação é encontrada normalmente nas configurações eletrônicas atômicas incompletas (camada aberta), como é o caso de átomos isolados ou íons metálicos em compostos de coordenação [34] (metais de transição, lantanídeos,

actinídeos), em determinados estados excitados moleculares, em ligações químicas pouco covalentes onde haja razoável localização dos estados interagentes [19] e, numa clássica situação que corresponde aos estados eletrônicos dos sistemas moleculares longe das suas geometrias de equilíbrio [19, 21] (degenerescência devido ao cruzamento de superfícies de potencial Born-Oppenheimer entre estados de mesma simetria). Em todos estes casos, diz-se que a natureza do estado a ser descrito é multiconfiguracional. Isto se dá porque certas classes de orbitais, degenerados ou quase degenerados, com ocupação incompleta, geram configurações também degeneradas ou quase degeneradas, interagindo fortemente e que devem ser tratadas num mesmo grau de importância. O método MCSCF (*Multiconfigurational Self Consistent Field*) [27] foi elaborado para gerar orbitais otimizados para uma função de onda multiconfiguracional e prover uma descrição qualitativamente correta para tais estados. O método MCSCF equivale a um pequeno CI onde simultaneamente à variação dos coeficientes da expansão configuracional são variados os orbitais e, neste sentido, dentro de seu espaço configuracional, pode ser introduzida alguma correlação dinâmica, dependendo dos tipos de acoplamento existentes entre as configurações. Ainda assim, o normal quando se deseja entrar com a correlação dinâmica é fazer um cálculo CI após o MCSCF. Naturalmente este CI deve ter como referência não só uma configuração, mas todas as predominantes na função MCSCF, e por isso recebe o nome de CI *com multireferências* (MRCI), já mencionado na seção anterior. Não necessariamente as múltiplas referências são obtidas de um cálculo MCSCF; podem também meramente ser construídas a partir de orbitais resultantes de um cálculo de camada aberta do tipo ROHF (*Restricted Open Shell Hartree-Fock*) [29, 35, 36]. Esta última rota constitui a base de vários cálculos que foram realizados neste trabalho com o programa ZINDO98, para a obtenção das funções de onda de estados envolvendo as configurações $4f^n$, seja nos íons lantanídeos isolados ou em complexos com os mesmos, para os cálculos de estados de transferência de carga.

3.4 CÁLCULO DAS TRANSIÇÕES CT COM O PROGRAMA ZINDO98

3.4.1 O hamiltoniano INDO/S parametrizado para elétrons f

Nesta seção, serão apresentados apenas alguns pontos considerados importantes sobre o método INDO/S para este trabalho. Há algumas revisões detalhadas na literatura [33]. No caso da parametrização para lantanídeos, os artigos mais relevantes constam nas referências [37, 38].

O hamiltoniano INDO (*Intermediate neglect of differential overlap*) [39] é chamado de um *hamiltoniano modelo* porque resulta de aproximações no hamiltoniano de um elétron *ab initio* ou *operador de Fock* na sua representação matricial LCAO, *matriz de Fock*, mediante o descarte de vários tipos de integrais, *elementos de matriz do operador de Fock*. Trata-se de um nível intermediário de aproximação entre o CNDO (*complete neglect of differential overlap*) e o NDDO (*neglect of diatomic differential overlap*) [39]. Como nestes outros dois métodos, no INDO faz-se uso da aproximação ZDO (*zero differential overlap*) [34], que considera nulo o recobrimento diferencial[†] (*differential overlap*) de dois orbitais da base diferentes, em determinadas circunstâncias. No CNDO, como o próprio nome já o diz, aplica-se esta regra *sempre* que os orbitais são diferentes. Uma importante consequência deste fato na aproximação CNDO é que as integrais de dois elétrons *de troca* (definida mais adiante) são desprezadas e, desta forma, este método não permite a distinção entre diferentes termos espectroscópicos provenientes de uma mesma configuração eletrônica. No NDDO, aplica-se a ZDO apenas quando no recobrimento estes orbitais diferentes estão em átomos (centros) distintos. O INDO pode ser idealizado de várias formas diferentes entre estes dois extremos. Um aspecto que é comum a todas elas é que são incluídas todas as integrais de um centro de dois elétrons e assim são também incluídas as integrais de um centro de troca que no CNDO são desprezadas, fazendo com que o INDO seja o nível mínimo de teoria ZDO para fins de estudos espectroscópicos. Por fim, no INDO, como nos métodos semiempíricos em geral, são desprezadas todas as integrais de três e quatro centros.

Os elementos da matriz de Fock *ab initio* são os seguintes:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - 1/2 \langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle], \quad (5.1)$$

onde

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\mathbf{1}) H^{\text{car}} \phi_{\nu}(\mathbf{1}) d\tau_1 \quad (5.2)$$

$$H_p^{\text{car}} = -1/2 \nabla_p^2 - \sum_C Z_C r_{pC}^{-1} \quad (5.3)$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\text{ocup}} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \quad (5.4)$$

[†] Por recobrimento diferencial entenda-se não a integral, mas sim a “densidade” $\phi_{\mu}(\mathbf{p})\phi_{\nu}(\mathbf{p})d\tau$ que aparece no integrando da integral de recobrimento, onde $d\tau$ é o diferencial de volume referente à posição do elétron p .

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \int \phi_\mu(1)\phi_\nu(1)r_{12}^{-1}\phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2)d\tau_1d\tau_2 \quad (5.5)$$

Na expressão (5.1), $H_{\mu\nu}$ é a parte de um elétron do elemento da matriz de Fock, que expressa a integral do operador H^{car} , chamado *hamiltoniano de caroço* ou de um elétron, sobre orbitais atômicos de base $\phi(i)$. Na expressão (5.3) do operador H^{car} , o primeiro termo é referente à energia cinética dos elétrons (∇^2 é o operador laplaciano). O segundo refere-se à atração elétron-núcleo onde r_{pC} é a distância entre o elétron p e o núcleo C e Z_C é a carga nuclear. O segundo termo do elemento da matriz de Fock é a parte de dois elétrons, isto é, da repulsão intereletrônica, onde $P_{\lambda\sigma}$ é a matriz de densidade de 1ª ordem, equação (5.4), onde $C_{\eta i}$ é o coeficiente do orbital atômico η na expansão LCAO do orbital molecular ocupado i . $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ é a integral de dois elétrons na base de orbitais atômicos. Quando as integrais $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ são de um centro, podem ser calculadas a partir de uma expansão nas integrais radiais genéricas do tipo R^k (integrais tipo *mistas* ou *híbridas*) com coeficientes tabelados [37]. Nos casos particulares das integrais $\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle$ e $\langle \mu\nu | \nu\mu \rangle$, também denominadas “integral tipo Coulomb” e “integral tipo troca”, respectivamente, os R^k 's reduzem-se aos fatores de Slater-Condon F^k e G^k [37].

Aplicando as aproximações INDO quanto à exclusão de integrais, as expressões de Fock tomam a seguinte forma:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda\sigma \in A} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle - 1/2 \langle \mu\sigma | \mu\lambda \rangle] + \sum_{B \neq A} \sum_{\sigma \in B} P_{\sigma\sigma} \langle \overline{\mu\sigma} | \overline{\mu\sigma} \rangle - \sum_{B \neq A} Z_B \langle \overline{\mu\mu} | s^B s^B \rangle \quad (6.1)$$

μ em A

$$F_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma \in A} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - 1/2 \langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle] \quad (6.2)$$

μ e ν ambos em A

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - 1/2 \langle \overline{\mu\mu} | \overline{\nu\nu} \rangle \quad (6.3)$$

μ em A, ν em B

onde

$$U_{\mu\mu} = \langle \mu | -1/2\nabla^2 - Z_A r_{pA}^{-1} | \mu \rangle \quad (6.4)$$

μ e ν , ambos em A

e

$$\beta_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} = \langle \mu | -1/2\nabla^2 - Z_A r_{pA}^{-1} - Z_B r_{pB}^{-1} | \nu \rangle \quad (6.5)$$

μ em A, ν em B

Por simplicidade, as expressões acima referem-se ao caso de camada fechada e não há perda de generalidade a discussão a respeito de sua parametrização. As barras acima dos orbitais em algumas integrais significam que os orbitais originais são substituídos por funções de simetria s com equivalente parte radial, para manter a invariância rotacional [37]. Como é tradicional nos métodos semiempíricos não se consideram explicitamente os elétrons de caroço e como o conjunto de base é definido de forma paramétrica (não exigindo o uso de *potenciais efetivos de caroço* [33, 40]), tais elétrons colapsam nos núcleos de forma que as cargas Z_A que aparecem nas expressões acima são *cargas efetivas de caroço*.

Os elementos $U_{\mu\mu}$, integrais de caroço de um centro, são obtidos empiricamente por meio de dados experimentais de energias de ionização atômicos (INDO/1, [41]). Para metais de transição, lantanídeos e actinídeos normalmente mais de um processo de ionização é possível, uma vez que diferentes configurações eletrônicas estão próximas em energia. Logo, é necessário definir coeficientes de mistura entre as configurações [37, 42] para se obter um valor ponderado para as energias de ionização que, por sua vez, serão usados para a obtenção dos $U_{\mu\mu}$.

A integral de um centro $\langle\mu\mu|\mu\mu\rangle$, denominada $\gamma_{\mu\mu}$, reduz-se ao fator $F^0(\mu\mu)$ de Slater-Condon, e pode ser obtido da espectroscopia atômica por meio da aproximação de Pariser [43] $F^0(\mu\mu) = IP_{\mu} - EA_{\mu}$. No INDO/S para lantanídeos, estas integrais são derivadas das tabelas de L. Brewer [44] e de W. C. Martin *et al* [45]. Desde que nem todos os elementos podem ter seus $F^0(\mu\mu)$ determinados desta forma, cálculos relativísticos Dirac-Fock foram feitos para suprir a falta de dados [37]. As integrais $\langle\mu\mu|v\nu\rangle$ de dois centros são calculadas pela fórmula de Mataga-Nishimoto modificada [46]:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{1,2}{R_{AB} + 1,4/(\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu})} \quad (7)$$

Por fim, as integrais de um elétron de dois centros $\beta_{\mu\nu}$ são estimadas pela aproximação de Mulliken [46], onde são consideradas proporcionais à integral de recobrimento $S_{\mu\nu}$,

$$\beta_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} = 1/2(\beta_{\mu} + \beta_{\nu}) S_{\mu\nu} \quad (8.1)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle\mu|v\rangle = \int \phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1)d\tau_1 \quad \mu \text{ em A e } \nu \text{ em B,} \quad (8.2)$$

onde β_μ e β_ν são parâmetros *livres* ou *ajustáveis*. São também chamados de parâmetros *puros* ou totalmente *empíricos*, pois são obtidos mediante ajuste a medidas experimentais de propriedades de alguns compostos escolhidos convenientemente. No caso dos métodos semiempíricos “de estado fundamental” como por exemplo o AM1 e PM3 [33], estes e outros parâmetros livres, que são a maioria nestes métodos, são ajustados a um grande conjunto de compostos, normalmente para reproduzir entalpias de formação, geometrias, momentos de dipolo, etc. Já nos métodos espectroscópicos, como o INDO/S, a maioria dos parâmetros constitui-se de parâmetros ditos *fixos*, pois são extraídos diretamente de dados da espectroscopia atômica ou de cálculos *ab initio* bastante precisos de átomos, por relações com energias de ionização e eletroafinidades, como foi visto acima. Nestes métodos, os únicos parâmetros verdadeiramente livres, via de regra, são os *betas* (β_μ). Restam ainda, para o caso de elementos leves, os fatores de interação, f_σ e f_π , que entram como pesos na integral de recobrimento na expressão (8.2) ponderando as interações devidas aos elétrons σ e π [46] para orbitais de simetria p . Os valores utilizados são os mesmos já tradicionais ($f_\sigma = 0,585$ e $f_\pi = 1,267$) nas parametrizações do INDO/S para elementos leves. Uma vez que tal parametrização (parâmetros livres), bem como os parâmetros fixos, são ambos baseados em resultados experimentais que trazem naturalmente embutidos efeitos de correlação dinâmica, é usualmente argumentado [33, 34] que a simples aplicação de tais métodos SCF semiempíricos seguidos de CIS introduz parte de correlação dinâmica no estado fundamental e nos estados excitados na região UV-Visível (*low lying states* – estados de baixa energia), apesar de formalmente o CIS não introduzir correlação no estado fundamental (teorema de Brillouin [17]). Isto será abordado mais adiante em mais detalhes na seção 3.4.5.1. Neste ponto, cabe ressaltar que os parâmetros livres, normalmente, **são obtidos no nível CIS**. Isto pressupõe, a priori, que as aplicações do método a compostos em geral devam ser também no nível CIS, para evitar que se conte em duplicidade a correlação dinâmica. Tal procedimento tem sido suficiente para a maioria dos compostos orgânicos e moléculas simples com átomos leves. O mesmo não se pode dizer de compostos contendo metais de transição, lantanídeos e actinídeos em geral, que normalmente necessitam maiores correções de correlação dinâmica e essencial. Técnicas como MRCI e *full* CI em espaços ativos restritos para corrigir funções de onda INDO/S têm sido utilizados em dímeros de metais de transição [19, 47] de forma cuidadosa para haver um balanceamento de correlação entre estados fundamental e excitados [33, 34], bem como evitar a contagem em duplicidade de correlação dinâmica. Outro aspecto diferencial no caso de compostos com metais, é que em certos casos os parâmetros para determinado elemento envolvido em uma ligação química com íons metálicos não são *transferíveis* de um composto

para outro, isto é, não apresentam a propriedade de *transferibilidade* [19, 33]. Até hoje não foi feita ainda nenhuma parametrização extensiva e sistemática para abranger compostos inorgânicos em geral em métodos espectroscópicos [33, 34].

Para completar a especificação do modelo INDO/S para elementos f , resta definir um conjunto de base. Em geral nos métodos ZDO são escolhidas funções de base do tipo Slater (STO),

$$R_{nlm} = \left[\frac{(2\xi)^{2n+1}}{2n!} \right]^{1/2} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \phi), \quad (9)$$

onde $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos reais e normalizados. Os orbitais atômicos da base são representados por contrações fixas dos R_{nlm} [19, 39], isto é, $\chi_\mu = \sum a_{nlm} R_{nlm}$, uma expansão “*n-tuplo-zeta*” [37]. Diferentemente de orbitais s e p , os orbitais d e f necessitam de no mínimo bases *duplo-zeta* para representar adequadamente as regiões internas e externas de valência. Para se determinarem os coeficientes da contração e os expoentes foram feitos ajustes [37] a observáveis como $\langle r \rangle$, $\langle r^2 \rangle$ e $\langle r^3 \rangle$ obtidos por cálculos relativísticos Dirac-Fock numérico. Obtendo-se assim uma base efetiva espera-se que ela represente os efeitos relativísticos *escalares* ou de *massa-velocidade* (contração e expansão de orbitais atômicos) [37].

Por fim, um último aspecto referente à base de valência no programa ZINDO98 para elementos f . Dada a menor extensão radial dos orbitais $4f$ em relação aos orbitais de caroço $5s$ e $5p$ totalmente preenchidos, talvez fosse “fisicamente” mais correto incluí-los explicitamente na base de valência para efeitos de interações com a vizinhança. Mas não é assim que está implementado no ZINDO98. São considerados explicitamente apenas os orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$.

3.4.2 Geração da base de orbitais moleculares (SCF)

3.4.2.1 O Método generalizado *Restricted Open Shell Hartree-Fock* (ROHF-ZE) de Zerner e Edwards e os seus casos particulares CAHF e SAHF

O Método ROHF

Basicamente, dois métodos variacionais diferentes baseados no formalismo Hartree-Fock têm sido utilizados para se tratar camadas abertas, a saber, o UHF, cuja primeira formulação data

de 1953 [48] e o ROHF, primeiramente elaborado por Roothaan em 1960 [29]. Devido à não restrição de serem idênticas as partes espaciais dos spin-orbitais de dois elétrons emparelhados, o UHF fornece normalmente energias mais baixas para o estado fundamental. Também é de mais fácil implementação e tem maior facilidade de convergência, pois se baseia em funções de onda monodeterminantis. Contudo, a função de onda UHF não é autofunção de S^2 (exceto nos casos de camada fechada em que se reduz ao caso regular RHF). Em cálculos de estados com spin de máxima multiplicidade a *contaminação de spin* não costuma ser acentuada [35], porém para estados de menor multiplicidade, essenciais para estudos em espectroscopia, a contaminação pode ser elevada. Outra limitação da função UHF é a dificuldade de se fazer correções via CI. Já a função ROHF é autofunção de S^2 e é facilmente corrigida pelo método CI [35]. Uma dificuldade do ROHF em relação ao UHF é que a função de onda agora constitui uma combinação linear de determinantes de Slater, onde na escolha dos coeficientes da expansão fixam-se a simetria de spin e/ou espacial. A minimização variacional do funcional da energia correspondente a esta função de onda fornece um operador do tipo Fock contendo essencialmente três parcelas: (1) uma envolvendo apenas spin-orbitais de camada fechada; (2) outra apenas a camada aberta e (3) outra o acoplamento entre camada fechada e aberta. São definidos: (i) um *número de ocupação* fracionário de camada aberta, correspondendo à razão entre o número de elétrons na camada aberta e o número de spin-orbitais (ou apenas orbitais) e (ii) dois parâmetros “a” e “b” chamados de *coeficientes de acoplamento vetorial* que definem a terceira parcela acima. Em geral, existe arbitrariedade na escolha destes coeficientes e, portanto, é neste ponto que se diferenciam várias metodologias ROHF descritas na literatura [24, 35, 49].

O Método ROHF-ZE

Neste trabalho foi utilizado o operador ROHF generalizado desenvolvido em 1987 por Zerner e Edwards [35], para o qual será adotada neste texto a sigla ROHF-ZE, para evitar confusão com outros métodos ROHF existentes. A proposta deste método pretende cobrir um grande número de casos de camada aberta, principalmente aqueles encontrados nas camadas incompletas *d* e *f* de metais em vários tipos de compostos. A sua implementação oferece inclusive flexibilidade para, ao se escolherem os coeficientes *a* e *b*, tratar casos que envolvam degenerescências ou no mínimo estados muito próximos em energia, que possam criar dificuldades de convergência do SCF, levando também a instabilidades espacial ou de spin, ou mesmo invalidando uma descrição de spin puro do sistema [35]. Dois métodos derivados portanto do ROHF-ZE que se prestam a estes fins e diferenciam-se mediante o critério de escolha dos coeficientes *a* e *b* são o CAHF (*Configuration-averaged Hartree-Fock*) [50] e o

SAHF (*Spin Averaged Hartree-Fock*), também denominado MAHF (*Multiplet Averaged Hartree-Fock*) [51]. No caso mais geral da teoria ROHF, formalmente, cada spin-orbital de camada aberta é associado a um operador de Fock distinto, mas isto traz dificuldades operacionais. No método ROHF-ZE é feita uma restrição criando-se o conceito de *camadas de orbitais* (*shells of orbitals*), cada uma com um operador hermitiano distinto, os quais podem ser obtidos com o uso de operadores de projeção. Estes operadores de projeção também são utilizados para desenvolver métodos iterativos para a obtenção autoconsistente dos orbitais, adequados à implementação computacional e de rápida convergência. Tal procedimento está implementado no programa ZINDO98. Outras vantagens do operador generalizado ROHF-ZE são: (i) é possível obter um operador (efetivo) único que produza simultaneamente todos os três sub-espacos de spin-orbitais, o de camada fechada, o de camada aberta (envolvendo todas as camadas abertas) e o virtual (o preço que se paga nestes casos normalmente é a energia obtida não corresponder a um mínimo variacional); (ii) é compatível com o teorema generalizado de Brillouin nos moldes de Levy e Bertier [32] e (iii) pode expressar a aproximação de Koopmans com alguns termos de correção que envolvem integrais de repulsão coulombiana e de troca, e que em certos casos podem ser nulos [35]. Para se montar o operador ROHF basta que, uma vez fixada uma determinada simetria espacial e de spin através de uma combinação de determinantes, sejam “escolhidos” (porque há quase sempre indeterminação) os *coeficientes de acoplamento vetorial generalizados* $a^{\mu\nu}$ e $b^{\mu\nu}$ (generalização dos análogos de Roothaan “a” e “b” [29]). Isto pode ser feito da seguinte maneira: (1) obtendo-se o valor esperado da energia segundo a prescrição de Zerner e Edwards, ou seja, não deve haver termos diferentes do tipo $(ij|ij)$ e $(ij|ji)$, e (2) comparando-se o valor esperado obtido à expressão matricial do operador de camada aberta que contém como incógnitas os coeficientes $a^{\mu\nu}$ e $b^{\mu\nu}$,

$$E_{\text{ROHF}} = 2 \sum_i h_i + \sum_{i<j} (2J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i,k} n_k (2J_{ik} - K_{ik}) + \sum_k n_k h_k + \frac{1}{4} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{k \in \mu} \sum_{p \in \nu} n_k n_p (2a^{\mu\nu} J_{kp} - b^{\mu\nu} K_{kp}). \quad (10)$$

Nesta expressão, bem como ao longo de todo o texto desta tese, a seguinte convenção de índices e outras grandezas foi adotada:

c – camada fechada

μ, ν – camadas abertas

i, j, l – orbitais duplamente ocupados (camada fechada)

k, p, m – orbitais de camada aberta

(os índices m e m' serão usados mais adiante representando orbitais *médios* da camada 4f)

n_k – número de elétrons no orbital k

h_{kl} , J_{kl} e K_{kl} – integrais de 1-elétron, de Coulomb e de troca, respectivamente.

O Método CAHF

Configuration-averaged Hartree-Fock ou CAHF trata-se de um método do tipo ROHF aplicado a uma *média* dos estados pertencentes a determinada configuração eletrônica, onde o valor esperado do hamiltoniano para o estado multieletrônico de referência obtido auto-consistentemente (SCF) equivale a uma média das energias de todos os microestados da configuração. Ele foi desenvolvido por Zerner em 1989 [50], baseado no operador generalizado ROHF-ZE.

A idéia de média sobre estados por trás do método CAHF está também presente no método Hyper-Hartree-Fock devido a Slater [52] e em outros [53], e mesmo num método muito anterior, o de Hartree [19, 54], no qual faz-se uma média esférica da distribuição de carga eletrônica em um átomo. Tal estratégia é bastante útil nos casos onde há degenerescência (ou quase degenerescência) de estados, o que normalmente dificulta a convergência do SCF.

O método CAHF é um caso particular do operador generalizado ROHF-ZE, reduzindo-se a uma escolha prévia dos coeficientes a e b , adequados para a situação específica de interesse. Pode ser demonstrado que a escolha $a = b$, onde

$$a = b = \frac{2m(N-1)}{N(2m-1)}, \quad (11)$$

equivale à média de todos os microestados da configuração, N sendo o número de elétrons na camada aberta e m o número de orbitais espaciais nesta camada (não confundir com “ m ”, índice para um orbital médio da camada aberta). O número de ocupação fracionário correspondente é $n_m = N/m$. Assim, o método CAHF pode ser um meio para gerar um conjunto inicial de orbitais num procedimento SCF/ROHF quando a convergência deste processo é difícil, por exemplo, em alguns casos de dímeros de metais de transição [47]. Porém, o seu uso neste trabalho não teve necessariamente este fim. Em diversos casos o mesmo conjunto de orbitais CAHF primeiramente obtido, foi diretamente utilizado em cálculos CI. As configurações eletrônicas dos íons lantanídeos são de fato excelentes exemplos de degenerescência entre estados (os efeitos do campo ligante são bem menores do que no caso dos metais de transição), onde o método CAHF já de início evita problemas de convergência e propicia uma boa base de orbitais para cálculos pós-Hartree-Fock correlacionados. Embora, neste caso, o estado de spin da função CAHF não

seja bem definido por tratar-se de uma média, o método CI pode fornecer as projeções de spin de interesse.

O Método SAHF

O método SAHF é análogo ao CAHF, porém ao invés da média ser em toda a configuração eletrônica ela é restrita a estados com um mesmo valor de S. É o método que melhor se adequa aos lantanídeos, onde normalmente os estados de interesse que estão muito próximos ou degenerados têm o mesmo valor de S, particularmente o Eu^{3+} , como será visto mais adiante. Este método, como o CAHF, também favorece uma melhor convergência em relação ao ROHF específico para determinado estado e ainda elimina da média diversas configurações indesejadas, com exceção apenas nos casos de estados de multiplicidade máxima de spin, onde o hamiltoniano SAHF reduz-se ao ROHF-ZE.

Os coeficientes de acoplamento vetoriais têm a seguinte forma:

$$a(S, m, N) = \frac{m}{(m^2 - 1)N^2} \left[mN(N - 1) + \frac{N(N - 4)}{2} + 2S(S + 1) \right], \quad (12.1)$$

e

$$b(S, m, N) = \frac{m^2}{(m^2 - 1)N^2} \left[\frac{2N(N - 1)}{m} + N(N - 4) + 4S(S + 1) \right], \quad (12.2)$$

Na próxima seção, serão ilustradas algumas aplicações dos métodos ROHF-ZE, CAHF e SAHF às configurações $4f^n$ de alguns íons lantanídeos trivalentes isolados. Mais adiante, na seção 3.4.2.5, serão apresentadas algumas relações deduzidas das teorias CAHF e SAHF que serão utilizadas em estimativas semi-quantitativas (aproximação em primeira ordem) das transições de transferência de carga em compostos com lantanídeos, em particular o íon Eu^{3+} .

3.4.2.2 Aplicação dos métodos ROHF-ZE, CAHF e SAHF aos íons lantanídeos Pr^{3+} , Nd^{3+} e Eu^{3+} livres

A tabela 2 mostra os números de ocupação (N_m) e coeficientes de acoplamento (a,b) para as configurações fundamentais dos íons Pr^{3+} , Nd^{3+} e Eu^{3+} . Uma vez calculados os valores de N_m , a e b, estes são usados como dados de entrada para um cálculo SCF do tipo ROHF no programa

ZINDO98. A tabela 3 ilustra as energias dos orbitais obtidos para os três íons no estado fundamental, para o CAHF e o SAHF (=ROHF, multiplicidade de spin máxima). Observa-se que para os orbitais $4f$, a energia SAHF é sempre menor que a CAHF. Para os demais ocorre o oposto. Como os orbitais $4f$ são os únicos ocupados e o operador SAHF não inclui estados com S maior que 3 (septeto), este efeito é esperado. Para os orbitais virtuais a tendência é oposta.

Tabela 2. Números de ocupação (N_m) e coeficientes de acoplamento (a,b) para alguns íons lantanídeos para as duas maiores multiplicidades de spin

Íon	configuração fundamental	N_m	multiplicidade de spin	CAHF	SAHF		ROHF	
				a = b	a	b	a	b
Pr^{3+}	$4f^2$	2/7	3	0,539	0,583	1,167	0,583	1,167
			1	0,539	0,438	-0,875	indeterminado	
Nd^3	$4f^3$	3/7	4	0,718	0,778	1,556	0,778	1,556
			2	0,718	0,681	1,194	indeterminado	
Eu^{3+}	$4f^6$	6/7	7	0,897	0,972	1,264	0,972	1,944
			5	0,897	0,924	0,583	indeterminado	

Tabela 3. Energias dos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ (E_h) no estado fundamental.

Íon	Orbital	CAHF	SAHF
Pr^{3+}	$6p$	-0,721	-0,703
	$6s$	-0,814	-0,796
	$5d$	-0,962	-0,935
	$4f$	-1,187	-1,203
Nd^3	$6p$	-0,500	-0,464
	$6s$	-0,594	-0,557
	$5d$	-0,605	-0,550
	$4f$	-0,686	-0,718
Eu^{3+}	$6p$	-0,695	-0,598
	$6s$	-0,789	-0,693
	$5d$	-0,814	-0,744
	$4f$	-1,289	-1,381

3.4.2.3 Violação do princípio de *aufbau* e a diferença de energia entre os orbitais *4f* e o HOMO dos ligantes

O princípio de *aufbau* [11, 55] afirma que a ordem de preenchimento dos orbitais (funções de onda monoelétrônicas) com os elétrons de um sistema, admitindo que estes sejam obtidos autoconsistentemente (SCF), deve ser correspondente à ordem crescente de energia dos orbitais. Este princípio nem sempre é obedecido e tal acontece, como tem sido exemplificado na literatura, em alguns casos em compostos com metais de transição [34, 56, 57]. Aparentemente, como será sugerido neste trabalho, isto ocorre mais frequentemente em compostos com lantanídeos. Explicando o princípio em outras palavras: a regra de *aufbau* não é obedecida em sistemas com íons lantanídeos onde o mais alto orbital em energia duplamente ocupado pertencendo predominantemente aos ligantes possui energia acima da dos orbitais da camada incompleta *4f* (vários exemplos de energias de orbitais moleculares *de fronteira* são dados na seção 3.4.9). No caso dos lantanídeos, a classificação dos sistemas segundo este aspecto torna-se simples pois, uma vez que os orbitais *4f* são quase degenerados, verificar se o sistema segue ou não o princípio de *aufbau* depende somente de um parâmetro: a diferença de energia $\Delta\varepsilon_{m-H}$ entre os orbitais *4f* e o orbital ocupado de maior energia dos ligantes, designado simplesmente neste trabalho por “HOMO” dos ligantes. Já no caso de compostos com metais de transição a situação pode ser bem mais complexa. Surgem mais parâmetros devido ao desdobramento dos orbitais *d* pelo campo ligante e também devido à maior mistura (covalência) entre ligante e metal, de forma que os sistemas podem ser divididos em várias classes [57], porém isto não será abordado aqui. De qualquer forma, as primeiras alusões a este aspecto na literatura, embora mais qualitativas que quantitativas, referem-se tanto a lantanídeos, actínídeos, como a metais de transição e datam da década de 70, uma época na qual não se dispunha ainda de cálculos químico-quânticos suficientemente precisos em sistemas deste tipo e o que havia constituía meras estimativas. Um importante texto que pode citado é o de Ferreira, de 1976 [58].

Para o presente trabalho, dois pontos neste contexto são relevantes: i) a diferença de energia entre os orbitais *4f* e o “HOMO” dos ligantes ($\Delta\varepsilon_{m-H}$), que em ordem zero poderia ser considerada como a energia da transição LMCT (discussão mais à frente, na seção 3.4.4.1), pode ser, e normalmente o é, *negativa*, o que levaria a uma contradição com as transições LMCT verificadas experimentalmente. Tal previsão teórica, se em ordem zero estivesse correta, corresponderia a uma transição MLCT, a qual é bastante rara em compostos com lantanídeos; ii) esta diferença de energia monoelétrica é normalmente menor em magnitude do que a diferença de energia de repulsão eletrônica que acompanha a transição, a qual é *sempre* positiva, como será

visto em detalhes na seção 3.4.4. Desta forma, já em primeira ordem (não mais ordem zero) prevê-se uma energia de transição LMCT positiva e de acordo com o observado experimentalmente.

Exemplos de níveis de energia de orbitais moleculares calculados neste trabalho pelos métodos ROHF-ZE, CAHF e SAHF para diversos compostos com lantanídeos serão ilustrados na seção 3.4.9, onde serão feitas as análises pertinentes. Antes, porém, destes resultados serem apresentados, expressões para $\Delta\varepsilon_{m-H}$ correspondentes às formulações de camada aberta ROHF, particularmente o CAHF e o SAHF, serão deduzidas na seção 3.4.2.5, as quais serão utilizadas para deduzir expressões aproximadas para energias das transições LMCT, na seção 3.4.4.1. Também, relações destas expressões com energias de ionização e eletroafinidades serão delineadas à luz do teorema de Koopmans generalizado (seções 3.4.2.4, a seguir, e 3.4.4.3).

3.4.2.4 Violações do teorema de Koopmans e os orbitais 4f

O teorema de Koopmans para camadas abertas

O teorema de Koopmans afirma que [17]: dado um determinante HF de N elétrons $|\Psi_0\rangle$ com energias dos spin-orbitais ocupados e virtuais ε_a e ε_r , respectivamente, então a “energia de ionização” para produzir um determinante de N-1 elétrons $|\Psi_a\rangle$ com spin-orbitais idênticos, obtido removendo-se um elétron do spin-orbital ϕ_a e a “eletroafinidade” para produzir um determinante de N+1 elétrons $|\Psi_r\rangle$ com spin-orbitais idênticos, obtido adicionando-se um elétron ao spin-orbital ϕ_r , são justamente $-\varepsilon_a$ e $-\varepsilon_r$, respectivamente.

No parágrafo anterior, o uso das expressões “energia de ionização” e “eletroafinidade” não está totalmente correto uma vez que elas normalmente designam processos reais. Neste texto, para se diferenciar dos processos reais, para os quais o teorema de Koopmans fornece apenas estimativas aproximadas, serão usados os seguintes termos encontrados na literatura [58]: *energia de ionização de Koopmans* (do orbital “a”) ou $IP_a(K)$ e *eletroafinidade de Koopmans* (do orbital “r”) ou $EA_r(K)$. Tal como enunciado acima, o teorema de Koopmans trata de diferenças entre energias de configurações puras (monodeterminantis no caso acima), mas com a condição (aproximação) de que os spin-orbitais sejam idênticos. Esta aproximação é conhecida como *aproximação de orbitais “congelados”* e será abreviada ao longo deste texto pela sigla AOC. Ela é a essência não só deste teorema como também da obtenção dos elementos da matriz de energia

inicial no procedimento CI, isto é, os elementos de matriz entre configurações puras (seção 3.3.1).

Para sistemas de camada fechada, o teorema de Koopmans normalmente fornece estimativas razoáveis para a primeira energia de ionização [17, 34], mas para eletroafinidades os valores não são satisfatórios. Isto se deve ao cancelamento de erros de relaxação e correlação no primeiro caso, porque os mesmos têm sinais opostos e magnitudes relativamente próximas. No caso do cálculo de eletroafinidade os erros se somam. De forma geral, pode-se dizer que as violações do teorema de Koopmans devem-se aos erros de relaxação e correlação. Porém, para sistemas de camada aberta, o próprio teorema tal como enunciado acima perde a validade [35, 59, 60]. Ele deve ser modificado e generalizado de forma a continuar fornecendo estimativas de processos de ionização e de captura de elétron, preservando a AOC. Para isto, os negativos das energias orbitais devem ser corrigidos com termos de repulsão eletrônica, resultando na energia de ionização de Koopmans *corrigido* ou $IP_a^C(K)$ e eletroafinidade de Koopmans *corrigida* ou $EA_r^C(K)$:

$$IP_a^C(K) = IP_a(K) + R = -\epsilon_a + R \quad (13.1)$$

$$EA_r^C(K) = EA_r(K) + R = -\epsilon_r + R \quad (13.2)$$

onde R refere-se ao termo de correção devido à repulsão eletrônica.

Dewar [60], utilizando o *Modelo de Meio-elétron (Half Electron Model)*, estimou um termo de $\frac{1}{2}J_{aa}$ a ser somado ao negativo da energia do orbital “a” para corrigir o $IP_a(K)$, para o caso de monorradicais (dubletos). Zerner e Edwards [35], pelo método ROHF-ZE, obtiveram expressões corrigidas bastante gerais para o teorema de Koopmans, englobando a maioria dos casos de camada aberta, as quais foram utilizadas neste trabalho (ver seção 3.4.2.5) na obtenção de expressões aproximadas para energias de transição LMCT.

De forma geral, a energia de ionização e a eletroafinidade *verticais*[†] de um orbital de um sistema qualquer (camada aberta ou fechada) podem ser escritos da seguinte forma:

$$IP_a = IP_a^C(K) + E_{rel} + E_{corr} = IP_a(K) + R + E_{rel} + E_{corr} \quad (14.1)$$

$$EA_r = EA_r^C(K) + E_{rel} + E_{corr} = EA_r(K) + R + E_{rel} + E_{corr} \quad (14.2)$$

As expressões acima não são inteiramente rigorosas pois, em certos casos (quando o orbital envolvido é degenerado), após terem sido feitas correções de correlação nas funções de

[†] Vertical refere-se a um processo na aproximação de Frank-Condon, isto é, as posições nucleares nos estados inicial e final são consideradas as mesmas, o que equivale a dizer que o movimento eletrônico durante a transição é mais rápido que a relaxação dos núcleos. Processos não verticais são chamados de *adiabáticos*.

onda (mistura de configurações) que envolvem cada um dos processos, o assinalamento de um orbital a estes pode não ser mais uma aproximação adequada (caso da correlação essencial).

Transições CT em termos de energias de ionização e eletroafinidades

A escala de eletronegatividades óticas segue, em geral, a mesma tendência de uma escala de poder redutor, no caso dos doadores, ou de poder oxidante, no caso dos receptores. Analogamente, de forma geral, pode-se fazer uma análise das transições CT utilizando-se os conceitos de energia de ionização do doador e eletroafinidade do receptor. Neste sentido, parece atraente a idéia de se obter uma expressão análoga à de Jørgensen para a energia LMCT segundo a eq. (2) (diferenças entre eletronegatividades óticas), porém em termos de energias de ionização e eletroafinidades sem, no entanto, a intenção de relacionar estes diretamente com alguma escala existente de IP's e EA's para espécies doadoras e receptoras.

Analogamente às expressões (14.1) e (14.2) para energias de ionização e eletroafinidades de um sistema de N elétrons, a energia de uma transição eletrônica (vertical) que é dominada por uma excitação simples (ver CIS, seção 3.4.5.1) pode ser escrita da seguinte forma:

$$E(\Psi_i \rightarrow \Psi_f) = \Delta E_{a \rightarrow r} + E_{rel} + E_{corr} \quad (15)$$

onde Ψ_i e Ψ_f representam, respectivamente, os estados inicial e final da transição e $\Delta E_{a \rightarrow r}$ representa a diferença de energia entre duas configurações puras (AOC), uma referente ao estado inicial e outra ao estado final, na qual o spin-orbital "a" é substituído por "r". Nesta expressão considera-se que os orbitais "a" e "r" não são degenerados.

Em particular, se o sistema no estado inicial é de camada fechada (singlete, $S = 0$), a energia da transição singlete-singlete na AOC atende à seguinte expressão [28]:

$$\Delta E_{a \rightarrow r} = \varepsilon_r - \varepsilon_a - J_{ar} + 2K_{ar} \quad (16)$$

Por outro lado, formalmente, pode-se considerar a energia $\Delta E_{a \rightarrow r}$ do processo AOC total como a diferença de energia entre dois processos consecutivos: (i) a ionização do sistema inicial de camada fechada no orbital "a" (produzindo uma função monodeterminantal dubleto); (ii) captura de um elétron pelo sistema já ionizado pelo processo (i), no orbital virtual "r" (como os dois determinantes possíveis não são autofunções de S^2 , toma-se a combinação linear singlete).

A energia de (i), obtém-se pela aplicação direta do teorema de Koopmans e pode-se demonstrar que a energia de (ii) segue a expressão abaixo:

$$(i) \text{ **ionização** } \Rightarrow IP_a^C(K) = IP_a(K) = -\varepsilon_a \quad (17.1)$$

$$(ii) \text{ **captura** } \Rightarrow EA_r^C(K)^* = -\varepsilon_r + J_{ar} - 2K_{ar} \quad (17.2)$$

Subtraindo-se as energias dos dois processos tem-se a expressão (16), como era de se esperar. Portanto, os termos de repulsão nesta equação, $J_{ar} - 2K_{ar}$, representam correções para camadas abertas da eletroafinidade de Koopmans de um sistema ionizado (monoradical), $EA_r(K)^*$. O asterisco serve para diferenciar da eletroafinidade de Koopmans, $EA_r(K)$, de um sistema ionizado com os orbitais já relaxados, pois na expressão (17.2), a energia ε_r refere-se ao orbital (congelado) do sistema original de camada fechada.

Portanto, formalmente, tem-se:

$$\Delta E_{a \rightarrow r} = IP_a^C(K) - EA_r^C(K)^* \quad (18)$$

e conseqüentemente:

$$E(\Psi_i \rightarrow \Psi_f) = IP_a^C(K) - EA_r^C(K)^* + E_{rel} + E_{corr} \quad (19)$$

Agora, fazendo-se a suposição de que a transição acima é uma transição CT, onde o orbital “a” está localizado na espécie doadora D (base de Lewis) e o orbital “r” está localizado na espécie receptora A (ácido de Lewis), pode-se escrever o seguinte:

$$E_{CT} = IP_a^C(K) - EA_r^C(K)^* + E_{rel} + E_{corr} \quad (20)$$

Se os termos de relaxação e correlação forem decompostos em uma parte para o processo (i) e outra para (ii) tem-se:

$$E_{CT} = IP_a^C(K) + E_{rel(i)} + E_{corr(i)} - EA_r^C(K)^* + E_{rel(ii)} + E_{corr(ii)} \quad (21.1)$$

$$E_{CT} = IP_a - EA_r^* \quad (21.2)$$

As correções para camadas abertas de IP e EA devidas à repulsão eletrônica fazem mais sentido quando a camada aberta envolve somente o orbital ionizado ou o orbital que captura o elétron, pois estão relacionadas com características “individuais” da espécie doadora ou receptora no complexo formado D–A. Na literatura, as definições comuns seguem tal critério na busca de parâmetros que caracterizem individualmente as espécies quanto à sua capacidade de doar ou receber carga o mais independentemente possível do tipo de composto formado. No caso presente, onde a definição de eletroafinidade $EA_r^C(K)^*$ do orbital “r” é atrelada ao processo (ii), envolvendo um estado inicial já ionizado na espécie doadora (camada aberta no orbital “a”), a soma dos termos de correção $J_{ar} - 2K_{ar}$ ao negativo da energia orbital $-\varepsilon_r$ gera uma EA um tanto artificial (no caso, os termos de repulsão envolvem o orbital “a”, atribuído à espécie doadora). Como o intuito desta abordagem não é fornecer estimativas para escalas de IP e EA e sim calcular transições CT, estas definições e expressões acima tão somente estabelecem uma estratégia para cálculos de energias CT, como será ilustrado na seção 3.5, de perspectivas futuras.

Relaxação de orbitais localizados: os orbitais 4f

As considerações sobre o teorema de Koopmans para camadas abertas mencionadas acima são muito importantes para o presente trabalho. Falta ainda, contudo, mencionar um aspecto particular e crucial para os sistemas com lantanídeos. Trata-se do pronunciado efeito de relaxação que acompanha um processo de ionização (perda) ou captura de um elétron por um orbital *localizado* [56, 61, 62], como é o caso de orbitais 3d e mais ainda os 4f. No caso de uma transição de transferência de carga LMCT partindo de um orbital deslocalizado, como a maioria (exceção: se o doador for um orbital de um par isolado) dos orbitais doadores dos ligantes, para os orbitais altamente compactos 4f, tal efeito pode ser significativo em termos de energia. Segundo estimativas no nível SAHF, obtidas neste trabalho e mostradas na seção 3.4.9, a correção de relaxação pode chegar a valores próximos de 2 eV, quando os valores experimentais das transições nestes casos são da ordem de 4 eV (estados mais baixos). Se comparados com valores de correlação eletrônica estimados por meio de cálculos CI pós-SAHF, são normalmente superiores em magnitude, portanto se fosse esperado algum cancelamento entre relaxação e correlação este não seria o caso. Mas ainda há um agravante no caso tratado aqui, pois o cálculo da energia da transição LMCT envolve a eletroafinidade dos orbitais 4f no complexo e, como já foi dito, no cálculo de eletroafinidades relaxação e correlação somam-se ao invés de se cancelarem. Desta forma, torna-se obrigatório tratar devidamente a relaxação no estado excitado LMCT, como de fato foi feito neste trabalho por meio do método $\Delta E(\text{CI})$, na seção 3.4.9.

3.4.2.5 Expressões CAHF e SAHF para a diferença de energia entre os orbitais 4f e o HOMO dos ligantes ($\Delta \epsilon_{\text{m-H}}$)

Como foi mencionado na seção anterior, no trabalho original do método ROHF-ZE [35] também é discutida uma forma de expressar a generalização do teorema de Koopmans com alguns termos de correção que envolvem integrais de repulsão coulombiana e de troca. Isto corresponde às equações (40a) e (40b) daquele trabalho. Baseando-se nestas expressões, bem como na equação (39) do mesmo trabalho, que expressa a energia de um orbital de camada aberta, foram obtidas no presente trabalho expressões genéricas para a diferença de energia entre os orbitais da camada aberta (no caso destes orbitais serem de íons lantanídeos, há somente uma camada aberta) e o último orbital ocupado de camada fechada, no caso deste trabalho o orbital molecular que corresponderia ao HOMO (*highest occupied molecular orbital*) dos ligantes em

conjunto. A denominação HOMO tem aqui um uso não rigoroso, pois normalmente é definido para o sistema como um todo. Estas expressões de diferença de energia entre orbitais são exploradas mais à frente na seção 3.4.4, onde as diferenças de energia, em primeira ordem, entre as configurações “puras” excitadas referentes a transições CT e a configuração “pura” fundamental são colocadas em função das mesmas.

Como se está interessado em transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT) em compostos com lantanídeos, o orbital aqui denominado HOMO corresponde ao orbital doador duplamente ocupado de mais alta energia localizado nos ligantes. Os orbitais da camada aberta correspondem portanto aos orbitais $4f$ (no caso de metais de transição poderia haver mais de uma camada aberta). Em particular, o íon Eu^{3+} será mais explorado neste trabalho. Portanto, como exemplo, será ilustrada a expressão genérica da diferença de energia pelos métodos CAHF e SAHF entre os orbitais $4f$ do Eu^{3+} e o HOMO dos ligantes. Observação: como se trata do estado fundamental, portanto máximo valor de S , o SAHF reduz-se ao ROHF. A figura 1, traz uma ilustração de uma das 7 (sete) possíveis configurações de multiplicidade sete do estado fundamental $4f^6$, com a condição $M_S = S$, que é a base da técnica de Rumer descrita na próxima seção.

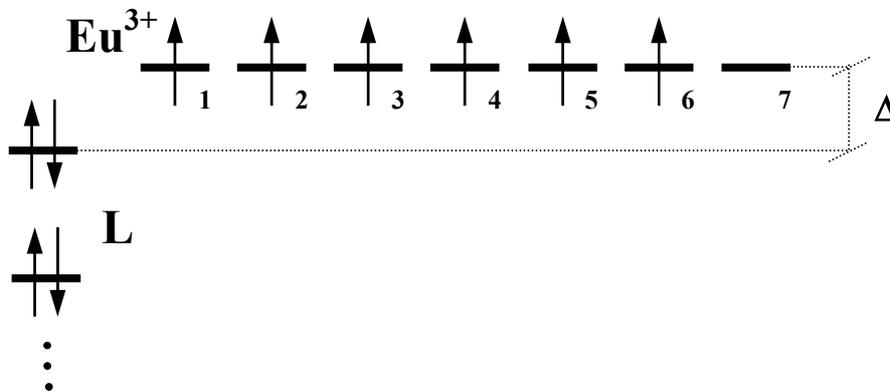


Figura 1. Esquema representativo genérico dos orbitais de fronteira de um composto de coordenação com o íon Eu^{3+} no estado fundamental com a distribuição dos elétrons de valência nos mesmos, com a condição $M_S = S$. “L” representa os orbitais dos ligantes, que são de camada fechada.

Primeiramente, devem ser calculados os coeficientes de acoplamento vetorial e o número de ocupação fracionário (médio) para a única camada aberta $4f^6$. Utilizando as equações (11), (12.1) e (12.2), com $N = 6$ e $m = 7$ tem-se:

para o método CAHF

$$a = b = \frac{2m(N-1)}{N(2m-1)} = \frac{14(6-1)}{6(14-1)} = \frac{35}{39}$$

para o método SAHF (≡ ROHF c/ Máximo S)

$$a = \frac{m(N-1)}{N(m-1)} = \frac{7(6-1)}{6(7-1)} = \frac{35}{36} \quad e \quad b = 2a = \frac{2m(N-1)}{N(m-1)} = \frac{14(6-1)}{6(7-1)} = \frac{70}{36}$$

número de ocupação fracionário (médio) p/ CAHF e SAHF

$$n_m = \frac{N}{m} = \frac{6}{7}$$

A expressão (39) do trabalho de Zerner e Edwards [35], que expressa a energia de um orbital de uma camada aberta genérica μ , pode ser reduzida à seguinte forma quando só há uma camada aberta (μ):

$$\varepsilon_m^\mu = h_m + \sum_{j \in \nu} n^{\nu} \left[J_{mj} - \frac{1}{2} K_{mj} \right] - \sum_{k \in \mu} n^{\mu} \left[(1 - a^{\mu\mu}) J_{mk} - \frac{1}{2} (1 - b^{\mu\mu}) K_{mk} \right] \quad (22)$$

Da mesma forma, a expressão (40a) do mesmo trabalho, que expressa a energia de um orbital de camada fechada (c):

$$\varepsilon_1^c = h_1 + \sum_{j \in c} [2J_{lj} - K_{lj}] + \frac{1}{2} \sum_{k \in \mu} n^{\mu} [2J_{lk} - K_{lk}] \quad (23)$$

 $\Delta\varepsilon_{m-H}$ pelo método CAHF

As equações (22) e (23), com os coeficientes $a = b = 35/39$ e $n_m = 6/7$ assumem a seguinte forma, respectivamente:

$$\varepsilon_m^\mu = h_m + \sum_{j \in c} [2J_{mj} - K_{mj}] + \sum_{k \in \mu} \frac{5}{13} [2J_{mk} - K_{mk}] \quad e \quad (24)$$

$$\varepsilon_1^c = h_1 + \sum_{j \in c} [2J_{lj} - K_{lj}] + \frac{1}{2} \sum_{k \in \mu} \frac{6}{7} [2J_{lk} - K_{lk}] \quad (25)$$

Escolhendo como orbital de camada fechada o HOMO dos ligantes como já foi mencionado, denominando-o ε_H e ao de camada aberta ε_m ($m = \text{metal}$), e tomando a diferença entre as duas equações pode-se obter a diferença de energia entre a camada $4f$ e o HOMO dos ligantes:

$$\Delta\varepsilon_{m-H} = (h_m - h_H) + \sum_{j \in c} \{ [2J_{mj} - K_{mj}] - [2J_{Hj} - K_{Hj}] \} + \sum_{k \in \mu} \frac{5}{13} [2J_{mk} - K_{mk}] - \frac{1}{2} \sum_{k \in \mu} \frac{6}{7} [2J_{Hk} - K_{Hk}] \quad (26.1)$$

A mesma expressão pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Delta\varepsilon_{m-H} = (h_m - h_H) + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] - J_{HH} + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jm} - K_{jm}] - 4J_{Hm} + 2K_{Hm} + \frac{5}{13} J_{mm} + \frac{60}{13} J_{mm'} - \frac{30}{13} K_{mm'} \quad (26.2)$$

onde foram feitas as seguintes aproximações:

$$J_{mk} = J_{mm}, \text{ para } m = k \text{ e } J_{mk} = J_{mm'}, \text{ para } m \neq k, \forall k.$$

$$K_{mk} = K_{mm'}, \text{ para } m \neq k, \forall k.$$

$\Delta\varepsilon_{m-H}$ pelo método SAHF

Analogamente ao procedimento acima para o CAHF, obtêm-se as seguintes expressões para o SAHF:

$$\varepsilon_m^\mu = h_m + \sum_{j \in c} [2J_{mj} - K_{mj}] + \sum_{k \in \mu} \frac{5}{6} [J_{mk} - K_{mk}] \quad (27)$$

e, para o orbital de camada fechada, a mesma expressão obtida para o CAHF:

$$\varepsilon_l^c = h_l + \sum_{j \in c} [2J_{lj} - K_{lj}] + \frac{1}{2} \sum_{k \in \mu} \frac{6}{7} [2J_{lk} - K_{lk}] \quad (28)$$

Novamente, com ε_H a energia do HOMO e ε_m do metal, tem-se:

$$\Delta\varepsilon_{m-H} = (h_m - h_H) + \sum_{j \in c} \{ [2J_{mj} - K_{mj}] - [2J_{Hj} - K_{Hj}] \} + \sum_{k \in \mu} \frac{5}{6} [J_{mk} - K_{mk}] - \frac{1}{2} \sum_{k \in \mu} \frac{6}{7} [2J_{Hk} - K_{Hk}] \quad (29.1)$$

ou:

$$\Delta\varepsilon_{m-H} = (h_m - h_H) + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] - J_{HH} + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jm} - K_{jm}] - 4J_{Hm} + 2K_{Hm} + 5J_{mm'} - 5K_{mm'} \quad (29.2)$$

com $J_{mk} = J_{mm'}$ e $K_{mk} = K_{mm'}$ para $m \neq k, \forall k$.

3.4.3 CSF's adaptadas a spin pelo método de Rumer generalizado (Rumer-CI)

O método de Rumer [20, 26, 63] de projeção de spin, ou seja, de construção de CSF's adaptadas a spin tem suas origens na teoria da ligação de valência clássica [64], porém tais idéias continuam bastante atuais e úteis. Este método (mais precisamente extensões do mesmo) está implementado em vários programas de química quântica, entre eles o programa ZINDO98. Possui diversas vantagens quanto à implementação e à economia de recursos computacionais, além de uma vantagem qualitativa especial em relação à interpretação física dos acoplamentos de elétrons em ligações químicas [65]. Representando a expansão CI, equação (4), de forma compacta,

$$\Psi_i = \sum c_{ik} \Phi_{ik},$$

a CSF Φ_{ik} do tipo Rumer baseia-se em funções da seguinte forma (*bonded functions*):

$$\Phi_{ik} = \mathcal{A} [\phi_1 \phi_2] [\phi_3 \phi_4] \dots [\phi_{2p-1} \phi_{2p}] [\phi_{2p+1} \dots [\phi_N, \quad (30)$$

onde o par “ligado” ou par “spin-acoplado” é

$$\begin{aligned} [\phi_i \phi_j] &= \phi_i(i) \phi_j(j) [\alpha(i) \beta(j) - \beta(i) \alpha(j)], \quad \text{se } \phi_i \neq \phi_j \\ &= \phi_i(i) \phi_j(j) \alpha(i) \beta(j), \quad \text{se } \phi_i = \phi_j \end{aligned}$$

e o orbital não emparelhado é

$$[\phi_i = \phi_i(i) \alpha(i),$$

\mathcal{A} é o operador que produz uma função normalizada e completamente antisimétrica.

N é o número de elétrons.

Convém ressaltar que a forma ilustrada na eq. (30) sempre corresponde, dentro de cada estado S , à máxima projeção em z , ou seja, $M_S = S$, como ficará claro logo mais.

Como o número de todas as possíveis autofunções de spin do tipo acima gera um conjunto linearmente dependente para um dado valor de S (número quântico total de spin), um subconjunto apropriado deve ser selecionado. Em 1932, G. Rumer [64c] desenvolveu um método gráfico para gerar um subconjunto linearmente independente para autofunções com $S = 0$. Em 1968, Simonetta e outros [66], generalizaram este método para os casos $S > 0$ (*método de Rumer generalizado*). Uma grande vantagem do método de Rumer é que o valor dos elementos de matriz de operadores de um e dois elétrons sobre duas quaisquer autofunções de spin pode ser obtido diretamente [67] por uma técnica baseada na superposição dos *diagramas de Rumer* das duas funções (*superposition patern* ou *padrão de superposição*). Além disso, uma vez que as autofunções para um mesmo valor de S e diferentes valores de M_S são degeneradas em energia, basta que se considere apenas uma componente, convenientemente escolhida como sendo $M_S =$

S, como mencionado no parágrafo anterior. O número de estados de spin independentes $f(N,S)$ com a condição $M_S = S$ pode ser obtido pela seguinte expressão [20, 63]:

$$f(N,S) = \binom{N}{\frac{1}{2}N - S} - \binom{N}{\frac{1}{2}N - S - 1} \quad (31)$$

Assim obtém-se a matriz de energia reduzida de dimensão $f(N,S)$ para cada multiplicidade de spin de interesse de forma direta e compacta, não tendo que usar as expansões convencionais (por exemplo, as funções *genealógicas* obtidas pelo chamado *diagrama de ramificação* ou *branching diagram* [63]) em determinantes de Slater de CSF's adaptadas a spin, o que resulta numa grande economia computacional. Uma desvantagem da técnica Rumer é que o conjunto de autofunções obtido não é ortogonal, o que torna a equação matricial de energia um problema de autovalor generalizado $\mathbf{HC}=\mathbf{SCE}$, onde \mathbf{S} é a matriz de recobrimento configuracional. Contudo, já foi demonstrado [66] que se a base de funções Rumer for ortogonalizada pelo método de Schmidt numa determinada seqüência denominada *last-letter sequence*, obtém-se as funções genealógicas resultantes do *branching diagram*, que é um conjunto ortogonal. O programa ZINDO98 tem implementada a ortogonalização de Schmidt para as funções Rumer [18] e isto traz vantagens para a interpretação dos estados obtidos, por exemplo, com o acoplamento spin-órbita (próxima seção).

Não serão ilustrados exemplos de diagramas de Rumer, pois sua compreensão, embora elementar, não é necessária para a leitura deste trabalho. Da mesma forma as expressões dos elementos de matriz obtidos pelo padrão de superposição.

3.4.4 Transições CT na aproximação de orbitais congelados e configurações puras

3.4.4.1 Aplicação da técnica Rumer na construção de configurações excitadas *puras* LMCT para compostos com o íon Eu^{3+}

O propósito desta seção é avaliar-se no nível de configurações *puras*, isto é, antes da interação das configurações, a energia das configurações LMCT relativas ao estado fundamental, genericamente para qualquer composto com o íon Eu^{3+} onde só a camada $4f$ seja aberta. Nesta categoria incluem-se a grande maioria dos complexos com ligantes orgânicos, sólidos cristalinos ou amorfos onde a primeira esfera de coordenação possa ser considerada uma camada fechada. Utilizando os mesmos coeficientes CAHF e SAHF a e b usados na seção 3.4.2 para a obtenção

das energias orbitais, foram obtidas as expressões das energias das configurações Rumer para o estado fundamental e para as configurações LMCT com três multiplicidades de spin diferentes, as três levadas em conta no procedimento SOCI (*Spin-orbit Configuration Interaction*, seção 3.4.7), nove ($S = 4$; estado noneto), sete ($S = 3$; estado septeto) e cinco ($S = 2$; estado quinteto). São estas justamente as três maiores possíveis multiplicidades para os estados LMCT em compostos com Eu^{3+} e são também as que contribuem mais para os estados finais SOCI de mais baixa energia, segundo resultados de cálculos que serão apresentados mais adiante.

Dois aspectos bastante importantes devem ser lembrados por ocasião desta seção, onde são obtidas estimativas (expressões) para as energias LMCT no nível da aproximação de orbitais congelados:

(i) já foi mencionado que, devido à intensa relaxação dos compactos orbitais $4f$ no processo LMCT, tornar-se-ia obrigatório tratá-la adequadamente neste estado excitado. Ora, sabe-se muito bem que o método CI, que é baseado em CSF's todas construídas na AOC, só seria capaz de produzir (indiretamente) nos estados excitados por mistura com *certas* classes de configurações o efeito *total* de relaxação orbital (além naturalmente de correções de correlação) se fosse levado às suas últimas possibilidades em efeito, ou seja, um CI completo, ou no mínimo um FCI num espaço ativo bastante expressivo. De fato, este não é o caso presente devido ao tamanho do problema computacional. Sabe-se que diferentes níveis de truncagens no método CI produzem diferentes níveis de relaxação e correlação. Todavia, o que em muitos casos (como este) é difícil precisar é avaliar *quanto* destes dois efeitos se está realmente levando em conta. O que foi observado nos cálculos de estados LMCT realizados neste trabalho é que otimizar separadamente os orbitais destes estados excitados produz elevadas correções de relaxação, não proporcionadas pelas técnicas convencionais CI, mediante o nível de truncagem ora utilizado. Tais afirmações, porém, não invalidam a análise desta seção, a qual propicia de forma didática uma visualização da abordagem teórica químico-quântica do problema LMCT em *primeira ordem*, bem como uma posterior comparação com efeitos de ordens superiores.

(ii) o segundo aspecto tem a ver com a regra de Hund [30]. Por esta regra, esperar-se-ia que os estados excitados LMCT de maior multiplicidade de spin estivessem a uma energia menor do que os de menor multiplicidade. Isto pode ser exatamente observado nas expressões obtidas nesta seção entre configurações puras. Contudo, pode ser também adiantado que já após a interação das configurações a diferença de energia entre estados LMCT de menor energia de diferentes multiplicidades, em particular os estados nonetos e septetos, diminui sobremaneira, não a ponto porém de violar a regra de Hund. Mas após ser levado em conta o acoplamento spin-órbita há, segundo foi previsto pelos presentes resultados (seção 3.4.9), violação da regra de

Hund, sendo um septeto, de natureza quase pura, o estado LMCT de mais baixa energia e não um noneto, como esperado.

Para as análises nesta seção, os orbitais $4f$ serão considerados degenerados. Como os efeitos de campo ligante são de fato pequenos em compostos com lantanídeos, é razoável tal aproximação, quando se quer construir configurações puras oriundas desta subcamada incompleta e comparar as suas energias entre si. Ou seja, na aproximação orbital ou monoelétrica em que se tem primeira ordem de repulsão intereletrônica, orbitais *quase* degenerados se considerados degenerados, pouco afetará nas energias dos termos (configurações orbitais) resultantes após inclusão de segunda ordem da repulsão intereletrônica (determinante secular). Isto não pode ser generalizado, pois em ordens superiores (por exemplo, após CI), tal aproximação pode em certos casos ter efeitos não desprezíveis.

Observação: para o caso CAHF serão feitas as deduções e para o SAHF serão apresentadas apenas as expressões finais.

Configuração fundamental

No caso do estado fundamental a construção da CSF-Rumer genérica para estes sistemas é simples, pois as configurações $M_S = S$ correspondem necessariamente aos seis elétrons $4f$ desemparelhados todos com $m_s = +1/2$ (spins *paralelos*). Desta forma, resta ainda apenas uma arbitrariedade de como se escolher seis dentre sete orbitais $4f$ (orbitais moleculares com caráter $4f$ predominante), e isto equivale a sete possibilidades. Assim sendo, as sete diferentes possibilidades geram também sete configurações degeneradas em energia (orbitais $4f$ considerados degenerados). Escolhendo-se portanto qualquer uma delas, por exemplo a já ilustrada na figura 1 (seção 3.4.2.5), a expressão da energia, equivalente à energia do único determinante de Slater referente à configuração é:

$$\begin{aligned}
 E_0 = & \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2h_j] + 2h_H + 6h_m + \sum_{\substack{j, k \in c \\ j, k \neq H}} [2J_{jk} - K_{jk}] + 2 \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] + J_{HH} \\
 & + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} 6[2J_{jm} - K_{jm}] + 12J_{Hm} - 6K_{Hm} \\
 & + 15J_{mm'} - 15K_{mm'}
 \end{aligned} \tag{32}$$

onde foi adotada a notação descrita na seção 3.4.2.5.

Configuração LMCT noneto

A configuração LMCT noneto, como a do estado fundamental é simples pois possui todos os elétrons desemparelhados, e desta vez, apenas uma configuração é possível ($M_s = S$), para cada orbital molecular doador considerado. Como o HOMO dos ligantes é o primeiro candidato a doador em termos de energia, por simplicidade, só serão consideradas as configurações tendo como orbital doador o HOMO dos ligantes, tanto para o noneto quanto para septeto e quinteto. A energia da configuração $L^+-Eu^{2+}(4f^7)$ equivale à energia do único determinante formado por sete orbitais $4f$ e o orbital HOMO dos ligantes todos com ocupação simples e com elétrons com spins paralelos, e o restante dos orbitais dos ligantes como camada fechada. Considerando novamente a figura 1, tal esquema equivale a simplesmente substituir o spin-orbital com $m_s = -1/2$ do HOMO por um spin-orbital com $m_s = +1/2$ do único orbital $4f$ desocupado. Assim, tem-se:

$$E_9 = \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2h_j] + h_H + 7h_m + \sum_{\substack{j,k \in c \\ j,k \neq H}} [2J_{jk} - K_{jk}] + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] \quad (33)$$

$$+ \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} 7[2J_{jm} - K_{jm}] + 7J_{Hm} - 7K_{Hm}$$

$$+ 21J_{mm'} - 21K_{mm'}$$

Tomando a diferença entre a equação (33) acima e a equação (32), tem-se a energia da configuração LMCT noneto relativa à configuração fundamental:

$$\Delta E_9 = (h_m - h_H) - \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] - J_{HH} + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jm} - K_{jm}] - 5J_{Hm} - K_{Hm} \quad (34)$$

$$+ 6J_{mm'} - 6K_{mm'}$$

Pode-se expressar a ΔE_9 em função da diferença de energia orbital $4f$ -HOMO para o caso CAHF ($\Delta \varepsilon_{m-H}$), a eq. (26.2) obtida na seção 3.4.2.5:

$$\Delta E_9 = \Delta \varepsilon_{m-H} - J_{Hm} - 3K_{Hm} - \frac{5}{13} J_{mm} + \frac{18}{13} J_{mm'} - \frac{48}{13} K_{mm'} \quad (35)$$

Configuração LMCT septeto

Para se representar pelo método de Rumer ($M_S = S$) a configuração LMCT septeto distinguem-se duas classes de configurações:

$$(i) \quad \Phi_7 = \mathcal{A} [\phi_{11}\phi_{11}][\phi_{12}\phi_{12}] \dots [\phi_{H-1}\phi_{H-1}][\phi_H\phi_{m1}][\phi_{m1+1} \dots \phi_{m1+6}]$$

ou

$$(ii) \quad \Phi_7 = \mathcal{A} [\phi_{11}\phi_{11}][\phi_{12}\phi_{12}] \dots [\phi_{H-1}\phi_{H-1}][\phi_{m1}\phi_{m1+1}][\phi_H[\phi_{m1+2} \dots \phi_{m1+6}]]$$

onde ϕ_{lj} é um orbital molecular localizado nos ligantes e ϕ_{m1+i} é um orbital molecular predominante $4f$.

Lembrando que tanto em (i) quanto em (ii) podem-se permutar as posições entre todos os orbitais ϕ_{m+i} , resultando sempre em configurações energeticamente degeneradas (na presente aproximação do efeito de campo ligante desprezível), pode-se inferir que as configurações (i) e (ii) devem ter energias próximas e que (i) seria mais estável, pois envolve um termo de troca K_{Hm} em contrapartida a um termo K_{mm} , em (ii), onde certamente $K_{Hm} < K_{mm}$. Pode-se confirmar isto por cálculos CI envolvendo tais configurações, como será abordado mais à frente. Pode-se adiantar, por agora, que o procedimento CI mistura os dois tipos de configuração, tendo os estados CI finais uma maior participação de (i).

A energia, portanto, da configuração (i) é o que se deseja obter. Pode-se escrever a função Rumer como uma combinação linear de determinantes de Slater [66]. A função septeto (i) assume a seguinte forma:

$$\Phi_7 = 2^{-1/2} (| \phi_{11}\phi_{11}\phi_{12}\phi_{12} \dots \phi_{H-1}\phi_{H-1} \alpha\beta\alpha\beta \dots \alpha\beta \phi_H\phi_m\phi_{m+1} \dots \phi_{m+5}\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha | \quad (36) \\ - | \phi_{11}\phi_{11}\phi_{12}\phi_{12} \dots \phi_{H-1}\phi_{H-1} \alpha\beta\alpha\beta \dots \alpha\beta \phi_H\phi_m\phi_{m+1} \dots \phi_{m+5}\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha |)$$

Denominando-se a primeira parcela de A e a segunda de B tem-se:

$$E_7 = \langle \Phi_7 | H | \Phi_7 \rangle = 1/2 (\langle A | H | A \rangle + \langle B | H | B \rangle - 2 \langle A | H | B \rangle) \quad \text{onde}$$

$$\begin{aligned}
\langle A | H | A \rangle &= \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2h_j] + h_H + 7h_m + \sum_{\substack{j,k \in c \\ j,k \neq H}} [2J_{jk} - K_{jk}] + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] \\
&+ \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} 7[2J_{jm} - K_{jm}] + 7J_{Hm} - 6K_{Hm} \\
&+ 21J_{mm'} - 15K_{mm'}
\end{aligned} \tag{37.1}$$

$$\begin{aligned}
\langle B | H | B \rangle &= \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2h_j] + h_H + 7h_m + \sum_{\substack{j,k \in c \\ j,k \neq H}} [2J_{jk} - K_{jk}] + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] \\
&+ \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} 7[2J_{jm} - K_{jm}] + 7J_{Hm} \\
&+ 21J_{mm'} - 21K_{mm'}
\end{aligned} \tag{37.2}$$

$$\langle A | H | B \rangle = -K_{Hm} \tag{37.3}$$

logo:

$$\begin{aligned}
E_7 &= \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2h_j] + h_H + 7h_m + \sum_{\substack{j,k \in c \\ j,k \neq H}} [2J_{jk} - K_{jk}] + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] \\
&+ \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} 7[2J_{jm} - K_{jm}] + 7J_{Hm} - 2K_{Hm} \\
&+ 21J_{mm'} - 18K_{mm'}
\end{aligned} \tag{38}$$

Pode-se agora obter a diferença entre a configuração septeto (i) e a configuração fundamental, tomando a diferença entre a expressão acima e a eq. (32):

$$\begin{aligned}
\Delta E_7 &= (h_m - h_H) - \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] - J_{HH} + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jm} - K_{jm}] - 5J_{Hm} + 4K_{Hm} \\
&+ 6J_{mm'} - 3K_{mm'}
\end{aligned} \tag{39}$$

Expressando ΔE_7 em função de $\Delta \epsilon_{m-H}$ para o caso CAHF:

$$\Delta E_7 = \Delta \epsilon_{m-H} - J_{Hm} + 2K_{Hm} - \frac{5}{13} J_{mm} + \frac{18}{13} J_{mm'} - \frac{9}{13} K_{mm'} \tag{40}$$

Configuração LMCT quinteto

Também para se representar a configuração LMCT quinteto distinguem-se duas classes de configurações:

$$(iii) \quad \Phi_5 = \mathcal{A} [\phi_{11}\phi_{11}][\phi_{12}\phi_{12}] \dots [\phi_{H-1}\phi_{H-1}][\phi_H\phi_{m1}][\phi_{m1+1}\phi_{m1+2}][\phi_{m1+3} \dots [\phi_{m1+6}$$

ou

$$(iv) \quad \Phi_5 = \mathcal{A} [\phi_{11}\phi_{11}][\phi_{12}\phi_{12}] \dots [\phi_{H-1}\phi_{H-1}][\phi_{m1}\phi_{m1+1}][\phi_{m1+2}\phi_{m1+3}][\phi_H[\phi_{m1+4} \dots [\phi_{m1+6}$$

onde ϕ_{ij} é um orbital molecular localizado nos ligantes e ϕ_{m1+i} é um orbital molecular predominante $4f$.

Lembrando novamente que tanto em (iii) quanto em (iv) podem-se permutar as posições entre todos os orbitais ϕ_{m+i} , resultando sempre em configurações energeticamente degeneradas, pode-se inferir que as configurações (iii) e (iv) devem ter energias próximas pois diferenciam-se por um termo de troca K_{Hm} em contrapartida a um termo K_{mm} em (iv). Pode-se adiantar, da mesma forma que nos septetos, que o procedimento CI mistura os dois tipos de configuração.

A expressão da energia da configuração (iii) foi obtida. Como uma combinação linear de determinantes de Slater, a função (iii) assume a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Phi_5 = 4^{-1/2} & (| \phi_{11}\phi_{11}\phi_{12}\phi_{12} \dots \phi_{H-1}\phi_{H-1} \alpha\beta\alpha\beta \dots \alpha\beta \phi_H\phi_m\phi_{m+1}\phi_{m+2} \dots \phi_{m+5}\alpha\beta\alpha\beta\alpha\alpha\alpha | & (41) \\ & - | \phi_{11}\phi_{11}\phi_{12}\phi_{12} \dots \phi_{H-1}\phi_{H-1} \alpha\beta\alpha\beta \dots \alpha\beta \phi_H\phi_m\phi_{m+1}\phi_{m+2} \dots \phi_{m+5}\beta\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\alpha | \\ & + | \phi_{11}\phi_{11}\phi_{12}\phi_{12} \dots \phi_{H-1}\phi_{H-1} \alpha\beta\alpha\beta \dots \alpha\beta \phi_H\phi_m\phi_{m+1}\phi_{m+2} \dots \phi_{m+5}\beta\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha | \\ & - | \phi_{11}\phi_{11}\phi_{12}\phi_{12} \dots \phi_{H-1}\phi_{H-1} \alpha\beta\alpha\beta \dots \alpha\beta \phi_H\phi_m\phi_{m+1}\phi_{m+2} \dots \phi_{m+5}\alpha\beta\beta\alpha\alpha\alpha\alpha | \end{aligned}$$

Denominando-se as quatro parcelas na ordem de A, B, C e D, tem-se:

$$\begin{aligned} E_5 = \langle \Phi_5 | \mathcal{H} | \Phi_5 \rangle = 1/4 \{ & \langle A | \mathcal{H} | A \rangle + \langle B | \mathcal{H} | B \rangle + \langle C | \mathcal{H} | C \rangle + \langle D | \mathcal{H} | D \rangle \\ & - 2\langle A | \mathcal{H} | B \rangle + 2\langle A | \mathcal{H} | C \rangle - 2\langle A | \mathcal{H} | D \rangle \\ & - 2\langle B | \mathcal{H} | C \rangle + 2\langle B | \mathcal{H} | D \rangle - 2\langle C | \mathcal{H} | D \rangle \} \end{aligned}$$

Os termos $\langle A | \mathcal{H} | C \rangle$ e $\langle B | \mathcal{H} | D \rangle$ são nulos, pois os determinantes envolvidos em cada elemento de matriz diferenciam-se por substituições quádruplas [17]. Além disso, os termos igualam-se dois a dois:

$$\begin{aligned} \langle A |_{\text{H}} | A \rangle &= \langle D |_{\text{H}} | D \rangle \quad \text{e} \quad \langle B |_{\text{H}} | B \rangle = \langle C |_{\text{H}} | C \rangle \\ \langle A |_{\text{H}} | B \rangle &= \langle C |_{\text{H}} | D \rangle \quad \text{e} \quad \langle B |_{\text{H}} | C \rangle = \langle A |_{\text{H}} | D \rangle \end{aligned}$$

Assim, a expressão é simplificada:

$$E_5 = \langle \Phi_5 |_{\text{H}} | \Phi_5 \rangle = 1/2 \{ \langle A |_{\text{H}} | A \rangle + \langle B |_{\text{H}} | B \rangle \} - \langle A |_{\text{H}} | B \rangle - \langle B |_{\text{H}} | C \rangle$$

Obtendo individualmente os termos:

$$\begin{aligned} \langle A |_{\text{H}} | A \rangle &= \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2h_j] + h_H + 7h_m + \sum_{\substack{j,k \in c \\ j,k \neq H}} [2J_{jk} - K_{jk}] + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] \\ &+ \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [14J_{jm} - 7K_{jm}] + 7J_{Hm} - 5K_{Hm} \\ &+ 21J_{mm'} - 11K_{mm'} \end{aligned} \quad (42.1)$$

$$\begin{aligned} \langle B |_{\text{H}} | B \rangle &= \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2h_j] + h_H + 7h_m + \sum_{\substack{j,k \in c \\ j,k \neq H}} [2J_{jk} - K_{jk}] + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] \\ &+ \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [14J_{jm} - 7K_{jm}] + 7J_{Hm} - K_{Hm} \\ &+ 21J_{mm'} - 15K_{mm'} \end{aligned} \quad (42.2)$$

$$\langle A |_{\text{H}} | B \rangle = -K_{Hm} \quad (42.3)$$

$$\langle B |_{\text{H}} | C \rangle = -K_{mm'} \quad (42.4)$$

logo:

$$\begin{aligned} E_5 &= \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2h_j] + h_H + 7h_m + \sum_{\substack{j,k \in c \\ j,k \neq H}} [2J_{jk} - K_{jk}] + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] \\ &+ \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [14J_{jm} - 7K_{jm}] + 7J_{Hm} - 2K_{Hm} \\ &+ 21J_{mm'} - 12K_{mm'} \end{aligned} \quad (43)$$

Obtendo-se a diferença entre a configuração quinteto (iii) e a configuração fundamental, tomando a diferença entre a expressão acima e a eq. (32):

$$\Delta E_5 = (h_m - h_H) - \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] - J_{HH} + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jm} - K_{jm}] - 5J_{Hm} + 4K_{Hm} + 6J_{mm'} + 3K_{mm'} \quad (44)$$

Finalmente, expressando ΔE_5 em função de $\Delta \epsilon_{m-H}$ para o caso CAHF, tem-se:

$$\Delta E_5 = \Delta \epsilon_{m-H} - J_{Hm} + 2K_{Hm} - \frac{5}{13}J_{mm} + \frac{18}{13}J_{mm'} + \frac{69}{13}K_{mm'} \quad (45)$$

Para facilitar a comparação entre as energias das três configurações puras LMCT, noneto, septeto e quinteto, as eq. (33), (40) e (45) foram reunidas na tabela 4 e, depois, com uma modificação, na tabela 5. As expressões correspondentes para o caso SAHF são mostradas na tabela 6.

Tabela 4. Energias aproximadas (AOC) para as transições LMCT noneto, septeto e quinteto para o caso CAHF.

quinteto	$\Delta E_5 = \Delta \epsilon_{m-H} - J_{Hm} + 2K_{Hm} - \frac{5}{13}J_{mm} + \frac{18}{13}J_{mm'} + \frac{69}{13}K_{mm'}$
septeto	$\Delta E_7 = \Delta \epsilon_{m-H} - J_{Hm} + 2K_{Hm} - \frac{5}{13}J_{mm} + \frac{18}{13}J_{mm'} - \frac{9}{13}K_{mm'}$
noneto	$\Delta E_9 = \Delta \epsilon_{m-H} - J_{Hm} - 3K_{Hm} - \frac{5}{13}J_{mm} + \frac{18}{13}J_{mm'} - \frac{48}{13}K_{mm'}$

Na tabela 4 (caso CAHF), se J_{mm} fosse igual a $J_{mm'}$, as expressões acima teriam todas um termo comum para a repulsão coulombiana interna da camada 4f: $J_{mm} = (18/13)J_{mm} - (5/13)J_{mm}$. Mas isto não ocorre; J_{mm} é um pouco maior que $J_{mm'}$, onde valores típicos resultantes da parametrização do ZINDO98 são $J_{mm} \cong 0,65 E_h$ e $J_{mm'} \cong 0,59 E_h$. Porém, se for definido um J_m que combine J_{mm} e $J_{mm'}$, da seguinte maneira:

$$J_m = (18/13)J_{mm'} - (5/13)J_{mm} \cong 0,57 E_h,$$

as expressões da tabela 4 podem ser reescritas, facilitando a comparação com o caso SAHF.

Tabela 5. Energias aproximadas (AOC) para as transições LMCT noneto, septeto e quinteto para o caso CAHF com $J_m = (18/13)J_{mm'} - (5/13)J_{mm}$

quinteto	$\Delta E_5 = \Delta \varepsilon_{m-H} - J_{Hm} + 2K_{Hm} + J_m + \frac{69}{13}K_{mm'}$
septeto	$\Delta E_7 = \Delta \varepsilon_{m-H} - J_{Hm} + 2K_{Hm} + J_m - \frac{9}{13}K_{mm'}$
noneto	$\Delta E_9 = \Delta \varepsilon_{m-H} - J_{Hm} - 3K_{Hm} + J_m - \frac{48}{13}K_{mm'}$

Tabela 6. Energias aproximadas (AOC) para as transições LMCT noneto, septeto e quinteto para o caso SAHF.

quinteto	$\Delta E_5 = \Delta \varepsilon_{m-H} - J_{Hm} + 2K_{Hm} + J_{mm'} + 8K_{mm'}$
septeto	$\Delta E_7 = \Delta \varepsilon_{m-H} - J_{Hm} + 2K_{Hm} + J_{mm'} + 2K_{mm'}$
noneto	$\Delta E_9 = \Delta \varepsilon_{m-H} - J_{Hm} - 3K_{Hm} + J_{mm'} - K_{mm'}$

Ao se observarem as expressões das tabela 5 e 6, vê-se que a regra de Hund é obedecida, neste caso, no nível de configurações puras, ou em primeira ordem. Isto é, quanto maior a multiplicidade de spin mais estável seria o estado. Sabe-se porém que experimentalmente em alguns casos tal regra não é obedecida, ou seja, em caso de estados finais que para serem melhor previstos teoricamente necessitariam de tratamento por interação de configuração (correlação eletrônica). Tal fato foi também observado neste trabalho ao se examinarem as energias dos estados finais obtidas após o cálculo SOCI (seção 3.4.9). Houve, por exemplo, a inversão em nível de energia entre septetos e nonetos, ou seja, os estados LMCT de mais baixa energia são predominantemente de multiplicidade sete.

3.4.4.2 Teste do programa ZINDO98: o íon livre Eu^{3+} e o composto modelo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$

O programa ZINDO seguiu, desde a sua criação na década de 70 pelo professor Michael Zerner – Universidade da Flórida, basicamente duas trajetórias paralelas que acabaram por

constituir duas versões com características um tanto distintas: uma comercial e uma acadêmica. A primeira é bem mais enxuta, do tipo “caixa-preta”, voltada mais para espectroscopia de moléculas orgânicas de camada fechada e para cálculos de estados excitados singlete e tripleto, via procedimento CIS e é tida como a melhor opção semiempírica para estes fins, até os dias atuais. Está atualmente incorporada em alguns conhecidos programas comerciais de química computacional tais como Gaussian e Hyperchem e tem tido poucos aprimoramentos ao longo dos anos. A segunda versão, a acadêmica, é denominada neste texto de ZINDO98 para se diferenciar da versão comercial, bem como destacar a sua contínua atualização (a versão 1998 foi a utilizada nesta tese, mas há ainda uma posterior com algumas modificações). O ZINDO98 é de domínio do QTP (Quantum Theory Project – Universidade da Flórida – EUA) e foi cedido para o grupo de química teórica e computacional do Departamento de Química Fundamental da UFPE em 1998. Pelo que se sabe, poucos grupos no Brasil ou em outros países dispõem de seu código fonte, ou mesmo o arquivo executável. Ele é bem mais amplo, englobando tudo o que há na versão comercial e muito mais: parametrização para toda a tabela periódica, incluindo as três séries de transição, lantanídeos e actinídeos; estados de camada aberta, para qualquer estado de spin; interação spin-órbita; CI em várias ordens e com multireferências; otimização de geometrias; mecânica molecular; campo de reação para efeitos de solvente; etc.

Este trabalho de tese, até onde se tem conhecimento, é o primeiro trabalho no país a utilizar as metodologias voltadas para compostos de lantanídeos contidas na versão acadêmica ZINDO98. Uma vez que se tratam também de métodos recentemente implementados ou otimizados pelo grupo do QTP, com relativamente poucos trabalhos publicados, optou-se neste trabalho, por segurança, efetuar alguns testes da metodologia em alguns sistemas modelo simples. Um ponto crucial neste trabalho é a necessária confiabilidade na implementação dos operadores de camada aberta ROHF, CAHF e SAHF, bem como a construção das configurações Rumer e a determinação de suas energias. Mais adiante, na seção 3.4.8, será mostrado um teste da técnica Rumer-SOCI em alguns íons livres, onde por exemplo foram detectadas algumas falhas.

a) íon livre Eu³⁺

Para o íon livre Eu³⁺, escolheu-se a rota CAHF para se testar a opção ROHF. O cálculo SCF/CAHF foi realizado para o estado fundamental, de multiplicidade de spin sete. Para se testar o procedimento Rumer-CI, com base nos orbitais CAHF obtidos, foram realizados dois cálculos CI, um na multiplicidade sete e outro na multiplicidade cinco. Para que o programa imprima os valores das integrais de caroço (um elétron) e de repulsão na base de orbitais moleculares, basta

escolher a opção IPRINT = 1 na seção \$CONTRL. Estes dados são suficientes para se calcular manualmente as energias orbitais CAHF e as energias das configurações Rumer.

Energia orbital da camada 4f

Aplicando-se a expressão (22) [35] da energia de um orbital CAHF 4f para o íon Eu^{3+} ($4f^6$) livre, tem-se:

$$\varepsilon_i = h_i + \sum_{k \in \mu} \frac{5}{13} [2J_{ik} - K_{ik}] \quad (46)$$

Utilizando-se os seguintes valores em unidades atômicas impressos na saída do cálculo para as integrais de caroço $h_l = h_m = -4,20050 E_h$, e para as integrais de repulsão tal qual aparecem na saída do programa:

```

«      COULOMB AND EXCHANGE INTEGRALS OVER MOs
      UPPER TRIANGLE IS EXCHANGE, LOWER COULOMB

      M.O.>  1          2          3          4          5          6          7
BASIS
1      0.65147    0.02945    0.02271    0.02494    0.02784    0.02219    0.02397
2      0.59104    0.63295    0.03476    0.02081    0.02784    0.03321    0.02355
3      0.60037    0.58976    0.63157    0.03404    0.02040    0.02611    0.03298
4      0.59481    0.58515    0.59051    0.64630    0.02503    0.01972    0.03173
5      0.59230    0.59859    0.60190    0.57618    0.65398    0.02125    0.02623
6      0.57075    0.58925    0.58408    0.60957    0.57562    0.65614    0.02394
7      0.58567    0.59966    0.58821    0.58389    0.58783    0.60100    0.64016

```

tem-se a seguinte estimativa, obtida manualmente, para a energia orbital 4f:

$$\varepsilon_m = -1,288865 E_h \quad (\text{ZINDO98}) \quad \varepsilon_m = -1,288863 E_h$$

Energia da configuração septeto fundamental

Novamente, tal como se procedeu na seção 3.4.4.1, considerou-se para o septeto fundamental uma das sete possíveis configurações Rumer, como na figura 1, porém neste caso eliminando os orbitais do ligante e considerando apenas os orbitais 4f. Fazendo o mesmo que na expressão (46) da seção anterior, isto é, eliminando todos os termos que envolvam orbitais dos ligantes da eq. (22), porém explicitando as somas em orbitais do metal, obtém-se a seguinte expressão:

$$E_0 = \sum_{k=1}^{k=6} h_k + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{p=6} \sum_{k=1}^{k=6} [J_{kp} - K_{kp}] \quad (47)$$

Utilizando-se os mesmos valores acima para o cálculo de ε_m , para as integrais de caroço e para as integrais de repulsão, tem-se a seguinte estimativa para a energia da configuração septeto fundamental:

$$E_7 = -16,74342 E_h \quad (\text{ZINDO98} \gg E_7 = -16,74340 E_h)$$

Seguindo este mesmo procedimento, foram testados também quatro tipos diferentes de configurações excitadas de multiplicidade cinco, o que não se julga necessário mostrar aqui. Todas estimativas concordaram até a quarta casa decimal com os valores obtidos pelo ZINDO98.

Portanto, mediante esta excelente concordância entre as estimativas feitas manualmente de ε_m , E_7 e E_5 e as fornecidas pelo programa ZINDO98, considera-se testada satisfatoriamente a implementação das expressões ROHF bem como os elementos de matriz de energia para diferentes multiplicidades de spin pela técnica Rumer, no caso de um íon isolado.

b) Composto modelo [Eu(H₂O)]³⁺

Diferença de energia orbital ligante-4f ($\Delta\varepsilon_{m-H}$)

O composto [Eu(H₂O)]³⁺ num modelo semiempírico, que considera explicitamente apenas elétrons de valência, tem 14 elétrons. Oito pertencem à água e distribuem-se em quatro orbitais de camada fechada e os seis restantes na camada aberta 4f. Desta forma, os somatórios da expressão para $\Delta\varepsilon_{m-H}$ (caso CAHF, eq. (26.2)) são reduzidos a poucos termos: j = 1 até 4 e k = 5 até 11. Utilizando-se os valores para as integrais de caroço e de repulsão impressas na saída de um cálculo CAHF no ZINDO98, obtém-se a seguinte estimativa :

$$\Delta\varepsilon_{m-H} = -0,067352 E_h \quad (\text{ZINDO98} \gg \Delta\varepsilon_{m-H} = -0,067357 E_h)$$

Energia da configuração septeto fundamental

Agora reduzindo a eq. (32) segundo a faixa j = 1 até 4 e k = 5 até 10, tem-se a seguinte estimativa (CAHF):

$$E_0 = -33,067186 E_h \quad (\text{ZINDO98} \gg E_0 = -33,067200 E_h)$$

Finalmente, agora também no caso de um composto com o íon Eu³⁺, considera-se satisfatório o teste da implementação das expressões ROHF e elementos de matriz de energia para diferentes multiplicidades de spin pela técnica Rumer.

3.4.4.3 Uma expressão para a transição LMCT em complexos com Eu^{3+} em termos de energias de ionização e eletroafinidades

Nesta seção deseja-se obter expressões aproximadas (AOC) para a transição LMCT em função da energia de ionização e da eletroafinidade de Koopmans corrigidos para camadas abertas. É importante ressaltar, como já foi feito na seção 3.4.2.4, que as definições de energia de ionização e eletroafinidade utilizados aqui não são exatamente as mesmas normalmente encontradas na literatura que descrevem propriedades individuais de espécies doadoras e receptoras. O operador ROHF-ZE considerado será o SAHF.

Cálculo da energia de ionização do sistema L-Eu^{3+}

$$\text{IP}^{\text{C}}(\text{K}) = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = E(\text{L}^+ - \text{Eu}^{3+}) - E(\text{L} - \text{Eu}^{3+})$$

$$\begin{aligned} E_{\text{inicial}} = & \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2h_j] + 2h_H + 6h_m + \sum_{\substack{j, k \in c \\ j, k \neq H}} [2J_{jk} - K_{jk}] + 2 \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] + J_{HH} \\ & + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} 6[2J_{jm} - K_{jm}] + 12J_{Hm} - 6K_{Hm} \\ & + 15J_{mm'} - 15K_{mm'} \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{final}} = & \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2h_j] + h_H + 6h_m + \sum_{\substack{j, k \in c \\ j, k \neq H}} [2J_{jk} - K_{jk}] + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] \\ & + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} 6[2J_{jm} - K_{jm}] + 6J_{Hm} - 6K_{Hm} \\ & + 15J_{mm'} - 15K_{mm'} \end{aligned} \quad (49)$$

$$\text{IP}^{\text{C}}(\text{K}) = -h_H - \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] - J_{HH} - 6J_{Hm} \quad (50)$$

manipulando a eq. (28) que expressa a energia do orbital HOMO no nível SAHF, obtém-se o seguinte:

$$\varepsilon_H = h_H + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{Hj} - K_{Hj}] + J_{HH} + 6J_{Hm} - 3K_{Hm} \quad (51)$$

usando esta expressão, a equação (50) pode ser reescrita de seguinte forma:

$$IP^C(K) = -\varepsilon_H - 3K_{Hm} \quad (52)$$

Cálculo da eletroafinidade do sistema $L^+ - Eu^{3+}$

$$EA^C(K)^* = E_{inicial} - E_{final} = E(L^+ - Eu^{3+}) - E(L^+ - Eu^{2+})$$

nota: eletroafinidade, em termos gerais, é a energia *perdida* pelo sistema ao capturar um elétron, portanto o sistema final tem menor energia. Normalmente é definida como uma quantidade positiva e, por isso, a ordem dos termos na equação acima.

$$\begin{aligned} E_{inicial} = & \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2h_j] + h_H + 6h_m + \sum_{\substack{j,k \in c \\ j,k \neq H}} [2J_{jk} - K_{jk}] + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] \\ & + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} 6[2J_{jm} - K_{jm}] + 6J_{Hm} - 6K_{Hm} \\ & + 15J_{mm'} - 15K_{mm'} \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} E_{final} = & \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2h_j] + h_H + 7h_m + \sum_{\substack{j,k \in c \\ j,k \neq H}} [2J_{jk} - K_{jk}] + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jH} - K_{jH}] \\ & + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} 7[2J_{jm} - K_{jm}] + 7J_{Hm} - 7K_{Hm} \\ & + 21J_{mm'} - 21K_{mm'} \end{aligned} \quad (54)$$

$$EA^C(K)^* = -h_m - \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{jm} - K_{jm}] - J_{Hm} + K_{Hm} - 6J_{mm'} + 6K_{mm'} \quad (55)$$

manipulando a eq. (27) que expressa a energia dos orbitais $4f$ no nível SAHF, obtém-se:

$$\varepsilon_m^\mu = h_m + \sum_{\substack{j \in c \\ j \neq H}} [2J_{mj} - K_{mj}] + 2J_{Hm} - K_{Hm} + 5J_{mm'} - 5K_{mm'} \quad (56)$$

usando esta expressão, a eq. (55) pode ser reescrita de seguinte forma:

$$EA^C(K)^* = -\varepsilon_m^\mu + J_{Hm} - J_{mm'} + K_{mm'} \quad (57)$$

Com as definições acima de IP e EA, a energia LMCT noneto expressa na eq. (21.2) pode ser reescrita agrupando termos da seguinte forma:

$$\Delta E_9 = -\varepsilon_H - 3K_{Hm} - (-\varepsilon_m^\mu + J_{Hm} - J_{mm'} + K_{mm'}),$$

ou seja,

$$\Delta E_9 = IP^C(K) - EA^C(K)^*. \quad (58)$$

Lembrando a eq. (20), a energia LMCT noneto corrigida por relaxação e correlação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta E(\text{CT}) = \text{IP}^{\text{C}}(\text{K}) - \text{EA}^{\text{C}}(\text{K})^* + E_{\text{rel}} + E_{\text{correl}} \quad (59)$$

E se for adicionada a correção devida à interação spin-órbita:

$$\Delta E(\text{CT}) = \text{IP}^{\text{C}}(\text{K}) - \text{EA}^{\text{C}}(\text{K})^* + E_{\text{rel}} + E_{\text{correl}} + E_{\text{so}} \quad (60)$$

Esta equação, a menos do termo de spin-órbita, é idêntica à eq. (20) mais geral apresentada na seção 3.4.2.4. Na seção 3.5, de perspectivas futuras, este tema será abordado novamente, onde será delineada uma metodologia para se calcular as energias LMCT *mais baixas* para compostos com lantanídeos de forma aproximada, porém extremamente simples e razoavelmente precisa se comparada com as técnicas utilizadas aqui.

3.4.5 Diferentes truncagens dos Métodos FCI e MRCI e a correlação eletrônica essencial na camada 4f

3.4.5.1 O procedimento CIS em métodos semiempíricos

Relembrando o que foi dito no primeiro capítulo, a filosofia dos métodos semiempíricos constitui-se principalmente de dois fatores: i) economia computacional e rapidez, e ii) relativa exatidão. Compatível com o primeiro fator, particularmente nos métodos voltados para a espectroscopia eletrônica, o nível de interação de configuração mais comumente utilizado é o CIS, interação de configuração com substituições simples [17]. Os parâmetros ajustáveis (os *betas*, os fatores de escala dos *gammas* e os fatores de interação “ σ ” e “ π ” do *overlap*) do hamiltoniano semiempírico INDO/S, por exemplo, são obtidos, no nível CIS. Felizmente, em diversas situações de amplo interesse químico, tal metodologia também atende ao segundo fator [33], particularmente nas previsões de energias de transição eletrônica entre o estado fundamental e estados excitados mais baixos em energia (*low lying states*), em boa parte das moléculas orgânicas de tamanho médio, ou mais genericamente, em sistemas moleculares de camada fechada que contenham apenas elementos leves (com elétrons até na subcamada 2p).

Existem estudos *ab initio* que dão suporte teórico para este bom desempenho dos métodos semiempíricos para estudos espectroscópicos, segundo dois aspectos distintos que constituem argumentos complementares entre si.

O primeiro aspecto refere-se ao fato da teoria CIS ser *qualitativamente* adequada para estudos espectroscópicos que envolvam estados excitados de baixa energia (excetuando aqueles

casos onde há correlação essencial, ou seja, de caráter multiconfiguracional, normalmente envolvendo sistemas contendo metais com camadas abertas). As funções de onda que representam tais estados são dominadas por configurações com substituições simples a partir de uma referência do estado fundamental Hartree-Fock, como já foi verificado por meio de cálculos *ab initio* [68]. Nestes estudos [68a], verifica-se que: o procedimento CIS reproduz a natureza e o ordenamento correto daqueles estados e, em alguns casos, razoáveis energias de transição; o procedimento CISD (CI com substituições simples e duplas) normalmente superestima em muito as energias de transição, por estabilizar (correlacionar) em maior magnitude o estado fundamental em relação aos estados excitados; em termos de interação de configuração, para aprimorar um resultado CIS, freqüentemente apenas um procedimento CISDT (simples, duplas e triplas), onde ocorram triplas que sejam duplas em relação às excitações simples CIS dominantes nos estados de interesse, pode ser suficiente. Cuidado deve ser tomado aqui, pois as afirmações acima, envolvendo CISD e CISDT, são válidas apenas para cálculos *ab initio*, pois em cálculos semiempíricos tais níveis de teoria podem apresentar tendências bem diferentes [46].

O segundo aspecto refere-se ao fato de a correlação eletrônica *dinâmica* ser levada em conta de forma implícita por meio dos parâmetros semiempíricos [33, 34]. Estes estão incorporados no hamiltoniano em (i) aproximações que se utilizam de dados experimentais espectroscópicos ou cálculos correlacionados *ab initio* de átomos, ou (ii) na forma de parâmetros puramente empíricos, obtidos mediante processo de ajuste a dados espectroscópicos de um grupo de moléculas, normalmente pequeno.[‡] Esta correção de correlação eletrônica de forma implícita (não sistemática) compensaria o uso do esquema limitado CIS que, formalmente, não introduz correlação eletrônica na função de onda de referência[†] (Teorema de Brillouin [17]) nem tampouco nas configurações excitadas, pois, embora haja excitações duplas entre estas, não são as duplas relevantes quanto à correlação dinâmica. Além disso, o fato de não haver correção de correlação no estado fundamental, nem nos excitados, proporciona um certo cancelamento de erros na previsão das energias de transição. Os erros remanescentes, em princípio, seriam “absorvidos” de forma efetiva pelos parâmetros puramente empíricos. Obviamente, para validar tal raciocínio, a propriedade chamada de *transferibilidade* de parâmetros num método semiempírico teria de ser assumida. Porém, a rigor, sabe-se que não é isto o que ocorre na realidade. O que se pode conjecturar, baseado na intuição e numa vasta experiência apresentada na literatura de excelentes resultados com estes métodos, é que a transferibilidade é tanto mais

[‡] no caso dos métodos semiempíricos voltados para propriedades de estado fundamental, tais como MNDO, AM1, PM3 ou o recente PM5, a parametrização é baseada, ao contrário, num grande número de moléculas.

[†] os spin-orbitais que formam a referência de camada aberta obedecem ao teorema generalizado de Brillouin [32].

eficaz quanto mais semelhante for o sistema calculado do conjunto de moléculas usado para parametrizar o modelo. Por último, ainda referente à eficácia da inclusão paramétrica de correlação dinâmica nos métodos semiempíricos voltados para espectroscopia, um argumento adicional relaciona-se à interpretação das energias dos orbitais virtuais; diferentemente do método Hartree-Fock *ab initio*, no qual estas são equivalentes às do sistema com $N+1$ elétrons [17, 28] (e a energia dos ocupados às do sistema com N elétrons), nos métodos semiempíricos, estas energias representam uma situação intermediária entre $N+1$ e N elétrons. O mesmo vale para os ocupados, entre o sistema com N e o sistema com $N-1$ [46]. Este aspecto está ligado ao teorema de Koopmans, e à também embutida relaxação parcial dos orbitais virtuais nestes métodos semiempíricos, via parametrização. A relaxação orbital (otimização), como abordado na seção 3.3.1, implica num melhor ponto de partida para as subseqüentes correções de correlação, isto é, numa convergência mais rápida da expansão CI.

Argumentos teóricos formais que suportam a proposição de correlação dinâmica implícita advêm da teoria *ab initio* do hamiltoniano efetivo de valência devida a Karl Freed [34, 69]: o hamiltoniano efetivo inclui implicitamente contribuições do espaço configuracional de fora da valência, ou seja, de configurações excitadas com promoções para orbitais virtuais e/ou promoções provenientes de orbitais de caroço, as quais, em uma teoria correlacionada *ab initio* convencional, constituem as principais fontes de correções de correlação dinâmica. Esta teoria baseia-se no particionamento da matriz hamiltoniana em um *espaço de valência* e um *espaço de correlação* e, mediante o uso de operadores de projeção, na obtenção de um hamiltoniano efetivo representado explicitamente apenas no espaço de valência, mas que fornece as funções de onda e energias corretas para todos os estados da valência (Löwdin, 1951 [70]). O espaço de valência contém todas as configurações obtidas distribuindo os elétrons de valência nos orbitais de valência; o espaço de correlação inclui todas as configurações geradas a partir da promoção de elétrons do caroço ou da ocupação de orbitais virtuais fora da valência (desocupados), ou ambos [18]. É possível demonstrar-se que os hamiltonianos semiempíricos tradicionais, onde só são considerados explicitamente os elétrons de valência e com base mínima, são aproximações do hamiltoniano efetivo de valência, mediante o procedimento de parametrização [69]. Um argumento intuitivo, comumente utilizado, é que dados experimentais, por representarem a realidade (exceto por erros inerentes às medidas experimentais) são naturalmente correlacionados e, assim, podem incorporar no modelo correlação eletrônica via parametrização.

Nas situações onde há correlação essencial, em cálculos semiempíricos, da mesma forma que os *ab initio*, necessita-se de um nível de teoria acima do CIS, como será exposto na próxima seção.

3.4.5.2 Os procedimentos CISD, CISDT, MRCIS e MRCISD sobre CSF's do tipo Rumer para íons lantanídeos

Diferentemente dos sistemas moleculares de camada fechada, os estados oriundos da configuração $4f^n$ normalmente necessitam mais do que substituições simples numa expansão CI, para serem devidamente representados (qualitativamente) [71]. Tal acontece também, com estados de camada aberta resultantes das configurações $5f^n$ dos actinídeos e nd^n de metais de transição [18]. Nestes casos, uma forma mais direta e também mais econômica computacionalmente em relação ao método FCI de se introduzir correções de correlação eletrônica essencial (às vezes, parcialmente a dinâmica) é através do método de interação de configuração com múltiplas referências, MRCI (*Multireference Configuration Interaction*, seção 3.3.1) [34, 72], o qual está implementado no programa ZINDO98. Equivale a uma truncagem numa expansão FCI, correspondente a um nível intermediário entre o CIS e o FCI, o qual dependerá do número e da escolha das diferentes referências. Existe uma certa arbitrariedade na escolha dos determinantes de referência, onde muitas vezes faz-se uso de intuição sobre quais configurações devem ser predominantes no estado de interesse. Com este procedimento visa-se, portanto, partir de um *espaço de referência* qualitativamente adequado (correlação essencial) e ao aplicar-se sobre ele o nível desejado de substituições para descrever os estados excitados, automaticamente se estará cobrindo parte ou toda correlação essencial nos mesmos. Neste trabalho, particularmente no cálculo de estados LMCT, além da técnica MRCI, outra rota adotada que se mostrou equivalente a esta em certos casos foi a técnica convencional CI com monoreferência em diferentes níveis, CISD, CISDT, etc. Todavia, nestes casos, a referência utilizada não foi aquela correspondente à configuração fundamental, e sim a uma CSF excitada de natureza LMCT (em dois tipos de cálculos: (i) com orbitais otimizados para o estado fundamental e (ii) com orbitais otimizados para o estado LMCT). Esta equivalência é devida ao pequeno tamanho do espaço ativo utilizado (não envolvendo os orbitais de caroço $5s$ e $5p$ nem os virtuais $5d$, $6s$ e $6p$), na maioria dos casos correspondendo o nível empregado a um FCI. Duas situações de cálculo exigiram rotas diferentes: a primeira (A), onde se calcularam simultaneamente estados $f-f$ e LMCT, foi de certa forma indiferente usar-se MRCI ou CI; a segunda (B) onde foram calculados isoladamente apenas estados LMCT, *exigiu-se* a rota CI (CISD, CISDT, etc., ...FCI) com referência LMCT devido primeiramente a limitações computacionais e também a características do algoritmo MRCI presente no ZINDO98, que inclui estados $f-f$ de forma não balanceada no espaço configuracional.

No caso da aplicação do método MRCI aos estados de camada aberta oriundos da configuração $L 4f^n$ (L representa uma configuração genérica de camada fechada dos ligantes), onde o campo cristalino afeta muito pouco a degenerescência dos orbitais f , estes, em princípio, deveriam entrar com praticamente o mesmo peso para a escolha das referências. Um critério de escolha das referências que obedeça a uma simetria, ou melhor, uma equivalência entre todas elas, resultará na geração de um subespaço configuracional também com uma distribuição simétrica entre as configurações geradas, ou subespaço *balanceado*. Esta simetria na matriz CI normalmente favorece a convergência para funções de onda com valores esperados de energia próximos dos níveis de energia experimentais. Este fato será ilustrado no sub-item 3.4.8, quando da comparação de cálculos MRCI, CIS, CISD e CISDT segundo tais critérios com os níveis de energia experimentais para alguns íons isolados da série dos lantanídeos. Nos cálculos envolvendo compostos com o íon Eu^{3+} (caso mais explorado neste trabalho), configuração $L 4f^6$, tem-se na subcamada $4f$ seis elétrons ocupando sete orbitais espaciais. A maior multiplicidade de spin possível para esta configuração é sete (septeto, $S = 3$), característica do estado fundamental (regra de Hund). A maneira obviamente mais simétrica e equivalente para todos os sete orbitais f ao formar determinantes de multiplicidade sete, é a escolha de sete referências, cada uma com seis elétrons desemparelhados ocupando seis diferentes orbitais espaciais e um desocupado. Uma vez obtido o espaço de referência qualitativamente adequado, esperava-se incluir a correlação dinâmica necessária através de apenas excitações simples sobre o mesmo, uma vez que os parâmetros foram obtidos no nível CIS. Porém, nem sempre isto foi possível, pois para se descrever a própria correlação essencial de todo o espaço CT, por exemplo, no caso do Eu^{3+} , somente o nível MRCISD (com parte das duplas) foi satisfatório. Foram então utilizadas todas as substituições simples e uma classe de duplas em relação a cada determinante de referência. As CSF's adaptadas a spin, nas multiplicidades exigidas pelo método utilizado para o cálculo de acoplamento spin-órbita (seção 3.4.7), foram construídas pelo método de Rumer.

No caso específico do íon Eu^{3+} livre (seção 3.4.8), o procedimento MRCIS num espaço ativo restrito apenas à subcamada $4f$ equivale a incluir na expansão CI todas as excitações simples e duplas em relação a uma única referência (CISD = FCI). Já no caso dos íons trivalentes neodímio (Nd^{3+}), promécio (Pm^{3+}) e samário (Sm^{3+}), configurações $4f^3$, $4f^4$ e $4f^5$ respectivamente, o processo MRCIS para o mesmo espaço ativo inclui até excitações triplas (CISDT = FCI).

No caso de compostos com o íon Eu^{3+} , para os quais calcularam-se as transições CT neste trabalho, a natureza dos orbitais envolvendo o espaço LMCT tem as seguintes características: as

“excitações” relativas aos determinantes de referência representando o estado fundamental (caso (A), via MRCISD) foram feitas sempre partindo de apenas *um* orbital molecular de camada fechada localizado predominantemente nos ligantes (o HOMO, seção 3.4.2) para um orbital molecular de camada aberta localizado no íon lantanídeo, de caráter $4f$ quase puro. No caso (B), via CI, onde as referências já são CSF’s excitadas de natureza LMCT, as CSF’s excitadas geradas pelo procedimento CI seguem também o critério acima. Com isto, o espaço ativo é também bastante reduzido, como no caso dos íons livres, mencionados logo acima.

3.4.6 O método $\Delta E(CI)$ e a correção de relaxação para os estados LMCT

O método $\Delta E(CI)$, descrito na seção 3.3.1, foi utilizado como forma alternativa para se estimarem as energias LMCT em alguns compostos com lantanídeos, uma subclasse daqueles para os quais foram aplicados os métodos CI da seção anterior. Usou-se o método $\Delta E(CI)$ com o intuito de se tratar adequadamente a correção de relaxação orbital nos estados LMCT, os quais têm uma natureza muito distinta do estado fundamental. Porém, devido ao *colapso variacional*, somente compostos com ligantes sem estados excitados na mesma região de energia (ou menor) dos estados LMCT foram tratados por este método. Entre estes estão: os criptatos $[Eu \subset 2.2.1]^{3+}$ e $[Eu \subset 2.2.2]^{3+}$, que por não apresentarem insaturações (estados $\pi\pi^*$) não apresentam estados na mesma região dos LMCT; os tri-haletos LnX_3 ; os aqua-complexos $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$ e os análogos hidrolisados $[Ln(H_2O)_n(OH)_m]^{3-m}$; etc. A classe não contemplada inclui a maioria dos complexos do tipo antenas, como por exemplo os com ligantes β -dicetonas, N-aromáticos (piridina, bipyridina, fenantrolina, terpiridina, etc.), ácidos picolínicos e derivados, e muitos outros. Para o método $\Delta E(CI)$ quando aplicado a estes últimos, normalmente, o SCF do tipo ROHF no estado excitado converge para estados excitados localizados nos ligantes que têm a mesma multiplicidade de spin total que o estado LMCT em questão. No caso de um SCF na multiplicidade nove (voltado para o estado LMCT noneto) o cálculo converge para um estado que pode ser caracterizado como um tripleto local nos ligantes, acoplado com o septeto local $4f^6$. Se o estado CT visado for septeto, o cálculo converge para um estado excitado caracterizado por um singleto localizado nos ligantes, acoplado com o septeto $4f^6$. Se, por fim, o estado CT visado for um quinteto, o estado final caracteriza-se por um singleto localizado nos ligantes, acoplado com um quinteto $4f^6$.

Quanto às correções de correlação eletrônica aplicadas aos dois estados ROHF obtidos separadamente, ou seja, o estado fundamental e o estado LMCT, as regras de construção de cada espaço configuracional descritas na seção anterior (caso B) aplicam-se aqui também. Os resultados particulares do método $\Delta E(\text{CI})$ são ilustrados na seção 3.4.9.

3.4.7 Acoplamento spin-órbita via CI-Rumer (Rumer-SOCI)

Manne e Zerner [73] apresentaram expressões de fácil implementação computacional para elementos de matriz de operadores gerais de um elétron dependentes de spin sobre funções Rumer, entre estes o operador de acoplamento spin-órbita, de fundamental importância em estudos da espectroscopia dos íons lantanídeos. Estes recursos também estão implementados no ZINDO98 e foram utilizados neste trabalho, como será ilustrado nas seções seguintes. Este método, como extensão dos métodos tipo CI descritos nas seções anteriores, está sendo designado neste trabalho por SOCI (*spin orbit configuration interaction*) ou interação de configuração com spin-órbita. Já como extensão da linha “delta” $\Delta E(\text{CI})$, em analogia, será designado por $\Delta E(\text{SOCI})$.

Como na seção anterior, as expressões para os elementos de matriz não serão ilustradas. Em vez disto, um esquema representativo de uma matriz de energia hipotética com acoplamento spin-órbita está ilustrado na figura 2, para a visualização da sua estrutura em blocos, resultante dos diferentes acoplamentos existentes. Como as funções Rumer obtidas obedecem à condição $M_S = S$, esta matriz está na forma expandida, ou seja, completando os elementos para os casos $M_S \neq S$, pois são degenerados.

O hamiltoniano spin-órbita $H_{\text{so}} = \zeta(\mathbf{r})\vec{\mathbf{l}} \cdot \vec{\mathbf{s}}$, de acordo com o espírito da aproximação INDO, é limitado aos termos dominantes de um centro [74, 75]. O cálculo da parte angular dos elementos de matriz envolvendo os operadores $\vec{\mathbf{l}}_x$, $\vec{\mathbf{l}}_y$ e $\vec{\mathbf{l}}_z$ é feito na base dos harmônicos esféricos reais [76]. As integrais radiais $\zeta^A(nl)$ são extraídas da espectroscopia atômica [77, 78].

O ZINDO98 também fornece os momentos de transição que envolvem estados finais após o acoplamento spin-órbita e as forças de oscilador correspondentes [75]. As transições $f-f$ são formalmente proibidas por paridade, porém atribui-se a pequenas misturas com funções de paridade oposta, no caso funções $5d$, a relaxação parcial desta regra de seleção. A regra de

	${}^3W_{M=1}$	3W_0	${}^3W_{-1}$	3X_1	3X_0	${}^3X_{-1}$	1Y_0	1Z_0
3W_1	$E_W^0 + \hat{H}_{WW}^{SO}$	0	0	$(\hat{H} + \hat{H}^{SO})_{WX}$	\hat{H}_{WX}^{SO}	0	\hat{H}_{WY}^{SO}	\hat{H}_{WZ}^{SO}
3W_0	0	$E_W^0 + \hat{H}_{WW}^{SO}$	0	\hat{H}_{WX}^{SO}	$(\hat{H} + \hat{H}^{SO})_{WX}$	\hat{H}_{WX}^{SO}	\hat{H}_{WY}^{SO}	\hat{H}_{WZ}^{SO}
${}^3W_{-1}$	0	0	$E_W^0 + \hat{H}_{WW}^{SO}$	0	\hat{H}_{WX}^{SO}	$(\hat{H} + \hat{H}^{SO})_{WX}$	\hat{H}_{WY}^{SO}	\hat{H}_{WZ}^{SO}
3X_1	$(\hat{H} + \hat{H}^{SO})_{XW}$	\hat{H}_{XW}^{SO}	0	$E_X^0 + \hat{H}_{XX}^{SO}$	0	0	\hat{H}_{XY}^{SO}	\hat{H}_{XZ}^{SO}
3X_0	\hat{H}_{XW}^{SO}	$(\hat{H} + \hat{H}^{SO})_{XW}$	\hat{H}_{XW}^{SO}	0	$E_X^0 + \hat{H}_{XX}^{SO}$	0	\hat{H}_{XY}^{SO}	\hat{H}_{XZ}^{SO}
${}^3X_{-1}$	0	\hat{H}_{XW}^{SO}	$(\hat{H} + \hat{H}^{SO})_{XW}$	0	0	$E_X^0 + \hat{H}_{XX}^{SO}$	\hat{H}_{XY}^{SO}	\hat{H}_{XZ}^{SO}
1Y_0	\hat{H}_{YW}^{SO}	\hat{H}_{YW}^{SO}	\hat{H}_{YW}^{SO}	\hat{H}_{YX}^{SO}	\hat{H}_{YX}^{SO}	\hat{H}_{YX}^{SO}	E_Y^0	\hat{H}_{YZ}
1Z_0	\hat{H}_{ZW}^{SO}	\hat{H}_{ZW}^{SO}	\hat{H}_{ZW}^{SO}	\hat{H}_{ZX}^{SO}	\hat{H}_{ZX}^{SO}	\hat{H}_{ZX}^{SO}	\hat{H}_{ZY}	E_Z^0

Figura 2. Esquema de uma matriz SOCI *expandida* (p/ todos os valores de M_S) para duas funções Rumer triplete, 3W e 3X , e duas funções Rumer singleto, 1Y e 1Z . E_X^0 representa o elemento de matriz diagonal para a função X [18].

seleção em S também é parcialmente relaxada devido à interação spin-órbita, o número quântico S não sendo então mais um *bom número quântico*. Dependendo da magnitude do acoplamento spin-órbita, se fraco, intermediário ou *jj*, o grau de mistura de spin dos estados SOCI finais pode variar significativamente, devendo estar coerente com as forças de oscilador obtidas. Isto foi facilitado recentemente no ZINDO98, pela implementação do processo de ortogonalização de Schmidt na base configuracional de Rumer, como já foi dito na seção anterior. No arquivo de saída de um cálculo SOCI, é apresentada a matriz de autovetores complexos da matriz de energia incluindo SO, com as contribuições parciais das diferentes multiplicidades de spin para cada estado final SOCI. Vale lembrar que a quebra parcial das regras de seleção nas transições $f-f$ é responsável pela riqueza de propriedades óticas dos íons lantanídeos e conseqüentes aplicações tecnológicas, como foi mencionado no primeiro capítulo. Os estados SOCI do tipo LMCT podem apresentar as mais variadas misturas de spin, como será visto a seguir.

3.4.7.1 Violação da regra de Hund para estados LMCT

A regra de Hund, que é obedecida de forma bastante evidente pelas configurações LMCT puras na AOC (seção 3.4.4.1), após interação entre configurações (CI) não tem muito clara ou garantida a situação anterior. Nos cálculos LMCT em compostos com Eu^{3+} , por exemplo, no nível CI não chega a haver uma inversão da ordem prevista pela regra de Hund entre diferentes estados de spin, apenas ocorrendo uma aproximação em energia entre os nonetos e septetos. Isto se deve ao fato da densidade de estados ser muito maior no caso dos septetos do que nos nonetos. No caso dos quintetos, apesar do maior grau de interação de configurações em relação aos outros dois, as CSF's são suficientemente elevadas em energia para não ocorrer o mesmo efeito. Já após o cálculo com interação spin-órbita, formalmente não se poderia falar em regra de Hund, pois nem S e nem L são mais bons números quânticos. Contudo, dentre as novas funções LMCT (SOCIs) que surgem, as de mais baixa energia, apresentam pouca mistura de spin e são essencialmente septetos, pelo menos para os casos abordados neste trabalho. De certa forma, pode-se dizer que é violada a regra de Hund. A natureza dos estados LMCT no nível SOCI serão ilustrados na seção de aplicações 3.4.9.

3.4.8 Teste da metodologia ROHF/SOCI no ZINDO98: íons Pr^{3+} , Nd^{3+} e Eu^{3+}

Foram realizados alguns testes da implementação no programa ZINDO98 do método INDO/S(*f*) (teste da parametrização) e da seqüência de procedimentos ROHF/ZE, Rumer-SOCI e MRCI por meio de cálculos em alguns íons Ln^{3+} livres. Foram escolhidos apenas os íons Pr^{3+} , Nd^{3+} e Eu^{3+} , por estes representarem bem a complexidade dos espectros *f-f*. Os níveis de energia eletrônicos calculados (na região do UV-visível) foram comparados[†] com os obtidos por Carnall [79], referentes à matriz LaF: Eu^{3+} .

Íon Pr^{3+}

O íon livre Pr^{3+} tem como configuração fundamental $4f^2$ e, portanto, só possui termos espectroscópicos com multiplicidades de spin um (estado singleto) e três (estado tripleto). Os termos existentes em ordem crescente de energia são: ^3H , ^3F , ^1G , ^1D , $^3\text{P} \sim ^1\text{I}$ e ^1S , num total de 91 microestados. Com a interação spin-órbita tem-se os seguintes desdobramentos, conforme as regras de acoplamento de momento angular [77]:

$$\begin{array}{ll}
 ^3\text{H}_J: & ^3\text{H}_4, ^3\text{H}_5 \text{ e } ^3\text{H}_6 \\
 ^3\text{F}_J: & ^3\text{F}_2, ^3\text{F}_3 \text{ e } ^3\text{F}_4 \\
 ^1\text{G}_J: & ^1\text{G}_4 \\
 ^1\text{D}_J: & ^1\text{D}_2 \\
 ^3\text{P}_J: & ^3\text{P}_0, ^3\text{P}_1 \text{ e } ^3\text{P}_2 \\
 ^1\text{I}_J: & ^1\text{I}_6 \\
 ^1\text{S}_J: & ^1\text{S}_0
 \end{array}$$

Os orbitais atômicos foram obtidos pelo método CAHF (os orbitais SAHF geram praticamente os mesmos resultados dos estados finais). Com base nestes orbitais, foram realizados três cálculos CI em ordem crescente de substituições: CIS, CID e CISD e um cálculo MRCIS sobre 21 referências. As 21 diferentes referências foram consideradas como sendo as possíveis combinações de sete orbitais espaciais tomados dois a dois, uma distribuição simétrica quanto ao momento angular orbital. A matriz de energia foi construída para as configurações singleto e tripleto as quais foram acopladas na matriz spin-órbita final (seção 3.3.4). Os níveis de energia de todos os estados $|JM_J\rangle$ finais oriundos da configuração $4f^2$ estão ilustrados na figura 3, para todos os quatro cálculos acima e comparados com os resultados de Carnall.

Pode-se ser observada claramente a melhoria da concordância com os valores de Carnall, tanto absoluta quanto relativa, passando progressivamente de CIS, CID e finalmente CISD. A

[†] Carnall calculou os níveis de energia dos íons na matriz hospedeira LaF_3 , considerada a situação mais próxima do íon livre e que é bem caracterizada experimentalmente.

semelhança entre os níveis de Carnall e o cálculo CISD pode ser considerada excelente. Este último tem um resultado idêntico ao MRCIS, o que era esperado, pois o espaço gerado pelo MRCIS equivale ao FCI, que no caso é um CISD. Este fato pode ser averiguado examinando-se a saída do cálculo, onde a dimensão total do espaço configuracional para ambos os cálculos é de 91 microestados ou $\binom{14}{2}$. Também pode ser observada uma menor concordância à medida que a energia do estado excitado aumenta. Isto pode estar relacionado com a maior necessidade de correlação dinâmica nos estados de maior energia, o que não é totalmente suprido pela parametrização.

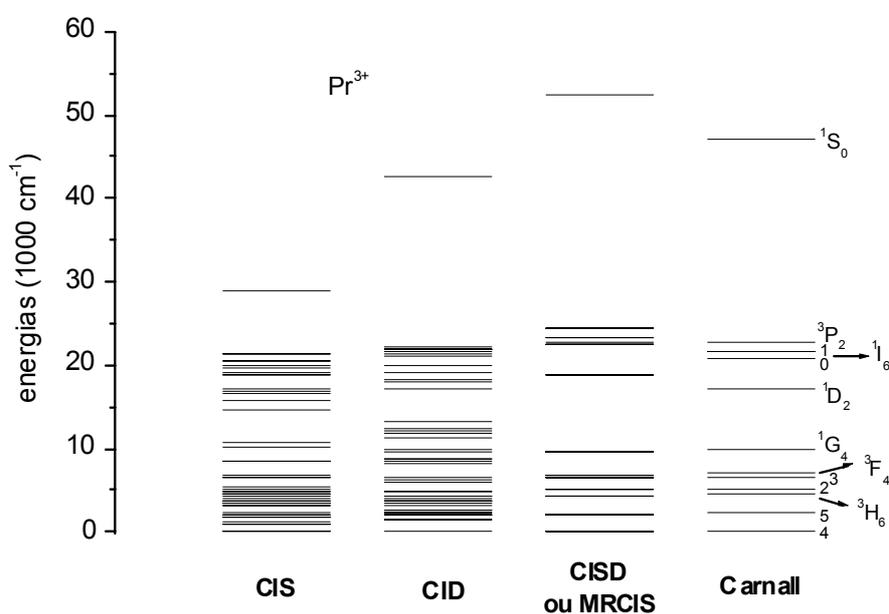


Figura 3. Níveis de energia SOCI do íon Pr^{3+} para diferentes níveis de interação de configuração e os níveis correspondentes obtidos por Carnall [79].

Na figura 4 está ilustrado um diagrama de níveis de energia obtidos sem e com a interação spin-órbita (caso não-relativístico), bem como linhas pontilhadas ilustrando uma correlação aproximada entre os estados iniciais e finais. Pode-se observar que a magnitude da interação spin-órbita para o íon Pr^{3+} é da ordem de 50000 cm^{-1} para os tripletos de energia mais baixa.

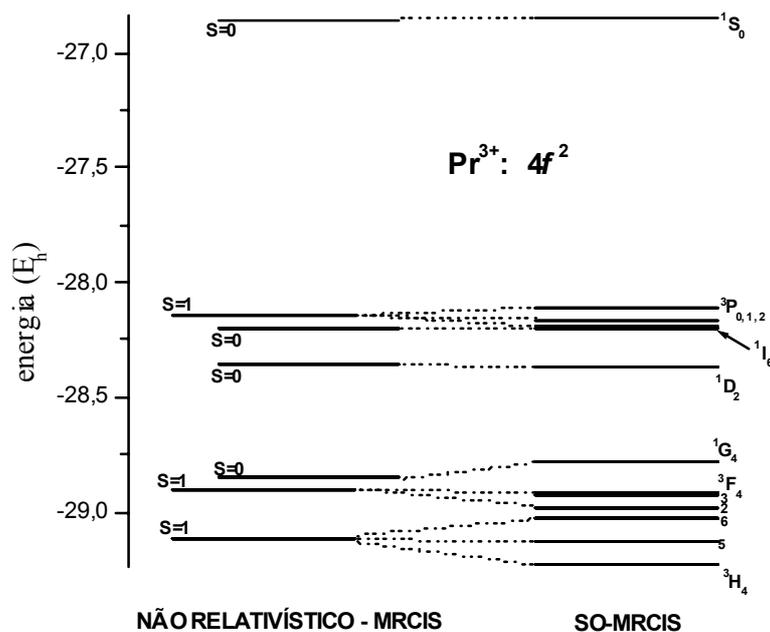


Figura 4. Níveis de energia do Pr^{3+} antes e depois da interação spin-órbita.

Íon Nd^{3+}

O íon Nd^{3+} tem configuração $4f^3$ e possui somente termos espectroscópicos com multiplicidades de spin dois (estado dubleto) e quatro (estado quarteto). Os termos na região de interesse, em ordem crescente de energia, são: ${}^4\text{I}$, ${}^4\text{F} \sim {}^2\text{H} \sim {}^4\text{S}$, ${}^4\text{G} \sim {}^2\text{G}$, ${}^2\text{K} \sim {}^2\text{P} \sim {}^2\text{D}$, num total de 209 microestados (o número total de microestados da configuração fundamental $4f^3$ é 364). Com a interação spin-órbita, tem-se vários desdobramentos, os quais pode ser visualizada na figura 5.

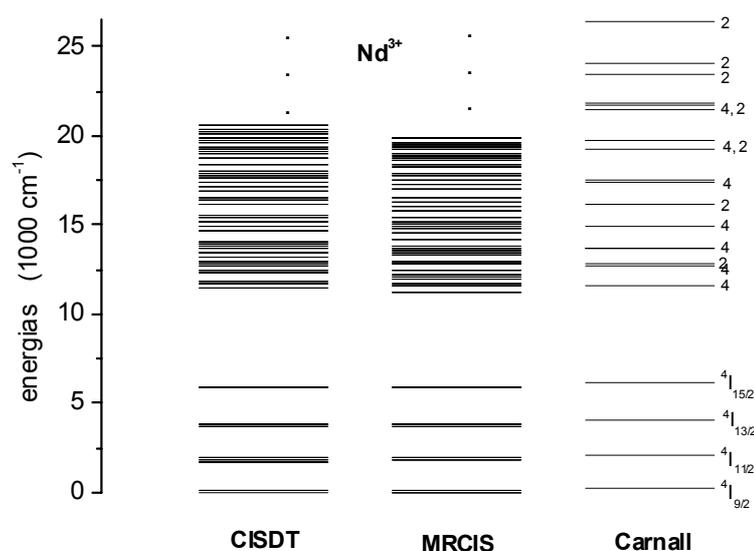


Figura 5. Níveis de energia SOCI do íon Nd^{3+} para diferentes níveis de interação de configuração e os níveis correspondentes obtidos por Carnall [79].

A partir dos orbitais CAHF, foram realizados vários níveis de cálculo. Como para o Pr^{3+} , os níveis inferiores ao FCI = CISDT não forneceram resultados adequados, pois não incluem a correlação essencial necessária. O cálculo MRCIS equivale exatamente ao CISDT, porém devido provavelmente a uma falha no algoritmo de construção das configurações excitadas do ZINDO98, os dois espaços não coincidem, sendo o MRCIS o que realmente se iguala ao FCI, com 364 configurações $\binom{14}{3}$ (notar o aumento expressivo do número de microestados em relação ao Pr^{3+} , por conta de haver um elétron a mais na configuração $4f^N$). O MRCIS, com 12 configurações a mais que o CISDT, portanto, apresenta uma concordância ligeiramente melhor com os valores obtidos por Carnall. Um ponto deve ser mencionado quanto ao pequeno desdobramento espúrio que ocorre entre estados de mesmo J e diferentes M_J , algo que só deveria ocorrer, coerentemente com o hamiltoniano considerado, na presença de um campo ligante, ou seja, num composto com o íon Ln^{3+} , mas não no íon isolado. Não se sabe se é uma falha no código do ZINDO98 ou de algum problema numérico.

Íon Eu^{3+}

O íon Eu^{3+} tem configuração $4f^6$ e possui enorme quantidade de termos espectroscópicos com multiplicidades de spin um (estado singleto), três (estado tripleto), cinco (estado quinteto) e sete (estado septeto). Os termos na região de interesse do espectro, em ordem crescente de energia, são: 7F , 5D , 5G ~ 5L (o número total de microestados da configuração fundamental $4f^6$ é 3003). Com a interação spin-órbita, somente pequena parte dos vários desdobramentos resultantes podem ser visualizados na figura 6.

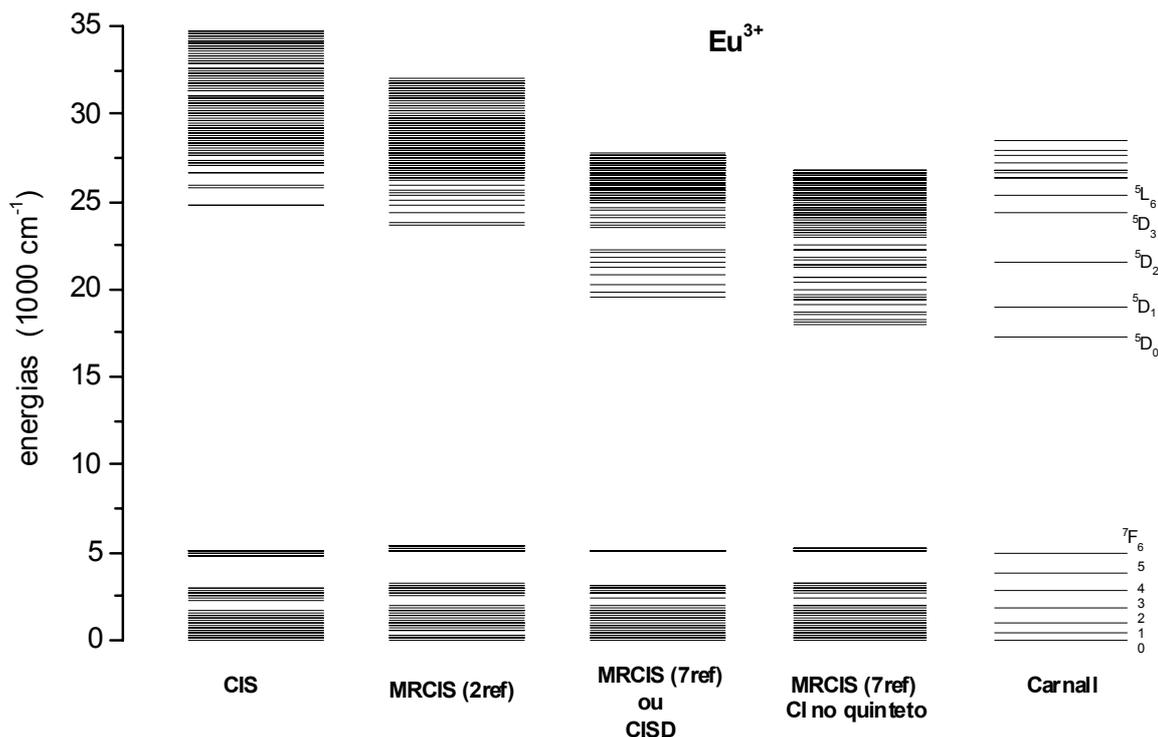


Figura 6. Níveis de energia SOCI do íon Eu^{3+} para diferentes níveis de interação de configuração e os níveis correspondentes obtidos por Carnall [79].

Os cálculos realizados para o íon Eu^{3+} foram os três seguintes, em ordem crescente do espaço de correlação essencial: CIS, MRCIS com 2 referências apenas e MRCIS com 7 referências, equivalente a um CISD = FCI. Pode-se observar uma significativa e gradual melhoria dos resultados entre estes cálculos, porém o valor calculado com MRCIS-7 referências para o nível de energia mais baixo do multipletto 5D , que seria correspondente ao 5D_0 (17293 cm^{-1}) com a interação spin-órbita, não foi considerado satisfatório, 19603 cm^{-1} . Baseado no argumento de que, em *primeira ordem* de aproximação como é considerado no método SOCI do ZINDO98, determinado multipletto, de número quântico de spin S (multiplicidade de spin = $2S+1$), tem uma maior “mistura” (*contaminação de spin*) com os multiplettos de estados de spin mais próximos, para menos, $S-1$ (multiplicidade $2S-1$) e, para mais, $S+1$ (multiplicidade $2S+3$), concluiu-se que para melhorar os quintetos, uma saída seria fazê-los interagir com os tripletos também. Assim, a matriz SOCI (CI com spin-órbita) poderia ser expandida em muito adicionando-se as configurações de multiplicidade tripleto, que não haviam sido levadas em conta. Para se obter isto basta realizar o cálculo CI na multiplicidade cinco (variável $N4 = 5$ no arquivo de entrada), em vez de sete (estado fundamental). Neste caso, haveria na matriz inicial

SOCI as multiplicidades 7, 5 e 3. De fato, aumentando o espaço configuracional desta forma considerável (o número de microestados tripleto é 1134, comparando com 700 do quinteto e 49 do septeto) a concordância com Carnall é mais acentuada, principalmente próximo ao 5D_0 (17293 cm^{-1}) com era esperado, com um valor calculado para a energia mais baixa do 5D de 17966 cm^{-1} . Observou-se ainda que os estados septeto praticamente não sofreram alteração, senão uma pequena desestabilização. Por fim, o mesmo problema do desdobramento espúrio entre diferentes M_J 's e mesmo J que acontece com o Nd^{3+} , também acontece aqui, provavelmente pelas mesmas razões. Apesar destes desdobramentos, não parece haver deslocamento considerável dos baricentros de estruturas $^{2S+1}L_J$ bem como uma modificação da largura máxima (diferença de energia entre o nível mais baixo e o mais alto dentro de um multiplete) de cada multiplete considerado.

3.4.9 Transições LMCT com efeitos de relaxação e correlação no ZINDO98: aplicações

Duas rotas de cálculo foram adotadas neste trabalho para estimar as energias de transição LMCT de diversos compostos com lantanídeos. A primeira, por meio do método SOCI, descrito na seção 3.4.5.2. A segunda, pelo método ΔE (SOCI), descrito na seção 3.4.6, apenas para aqueles compostos que não apresentam risco de colapso variacional em estados indesejáveis.

Logo abaixo serão descritos os resultados obtidos, começando pelos compostos, em particular contendo o íon Eu^{3+} , que puderam ser tratados tanto pela rota SOCI como pela rota ΔE (SOCI). No caso, complexos com ligantes do tipo *macrocíclico*, o criptato $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$; os aqua-íons complexos $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ e os análogos hidrolisados $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m]^{3-m}$; os tri-haletos LnX_3 . Em seguida, serão descritos os resultados referentes aos compostos que só puderam ser tratados pelo método SOCI. No caso, os complexos com ligantes do tipo *quelato* $\text{Eu}(\text{tan})_3\text{-bipy}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{-bipy}$. Serão também ilustrados cálculos, para agregados (*cluster*) imersos em cargas pontuais representando os sólidos dopados YOCl: Eu^{3+} e LaF: Eu^{3+} . Para o composto YOCl: Eu^{3+} serão apresentados apenas os resultados no nível SCF, pois não foi possível calcular as transições LMCT em nível correlacionado. Porém, para o segundo composto, LaF: Eu^{3+} , foi realizado um cálculo a partir de um modelo estrutural aproximado $[\text{Eu}(\text{F})_9]^{6-}$ neutralizado com cargas pontuais, para qual foi possível obter estimativas de transições LMCT no nível SOCI.

As estruturas moleculares dos complexos foram obtidas por meio de otimizações de geometrias utilizando-se: (i) o modelo semiempírico SMLC-I ou II (“Sparkle Model for Lanthanide Complexes”) [80] e (ii) o método RHF/RECP(Eu)/6-31G onde o RECP é o potencial efetivo de caroço relativístico que inclui os elétrons $4f$ no caroço [81]. As geometrias iniciais foram obtidas a partir de dados de raios-X ou a partir de estruturas modelo. Para o composto YOCl: Eu^{3+} foi utilizada a estrutura cristalina experimental [82] até a segunda esfera de coordenação e para o composto LaF: Eu^{3+} , foi utilizada a estrutura modelo $[\text{Eu}(\text{F})_9]^{6-}$ com simetria aproximadamente D_{3h} [83].

Um importante aspecto pertinente às determinações experimentais das bandas LMCT de alguns compostos com lantanídeos em solução é a relativa incerteza a respeito da estrutura da primeira esfera de coordenação. A solução que serve de amostra para a medida espectroscópica é originalmente obtida pela dissolução de um sal (orgânico ou inorgânico) do lantanídeo num solvente, normalmente (a) água, no caso dos sais inorgânicos como $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$, EuX_3 , etc. ou orgânicos como criptatos e sais de éteres coroa em geral ou, (b) etanol, no caso de complexos com ligantes orgânicos quelantes. No primeiro caso, dos sais inorgânicos, os ânions têm pouca capacidade de coordenação, mesmo em relação à da própria água, de forma que para se ter certeza da existência em solução da mesma espécie salina de coordenação original é preciso adicionar-se o ânion em excesso. Quando se quer obter o aqua-íon complexo procede-se, ao contrário, diluindo-se a solução. No caso de criptatos, os quais são melhores ligantes (ligantes fortes) do que a água, esta só se coordena ao íon lantanídeo quando não houver *saturação* na primeira esfera de coordenação pelo próprio criptando. Também, nestes casos, é possível a coordenação de contra-íons existentes na solução, provenientes do sal original como cloretos, percloratos, etc. Nessa diversidade de possibilidades de composição da esfera de coordenação, é muitas vezes difícil *assinalar* (atribuir) uma banda LMCT a determinada espécie ligante. Isto tem conseqüências cruciais ao se compararem previsões teóricas LMCT com medidas experimentais, quando é necessária a certeza de que os modelos estruturais teóricos adotados correspondam à realidade em solução, pelo menos quanto à *composição* da primeira esfera de coordenação. Do ponto de vista físico, alguns aspectos estruturais refletem-se diretamente no espectro CT: (i) pode haver mais de uma espécie ligante distintamente ativa (“transferindo carga”) na região do espectro em questão, ou seja, pode haver superposição de bandas provenientes destas espécies; (ii) a carga líquida da primeira esfera de coordenação altera a carga efetiva do íon central afetando a interação deste com as espécies doadoras, podendo alterar significativamente a energia da transição LMCT. Quando os ligantes mais fortes são ânions de carga $-1e$, como no caso de complexos tris-quelatos [84], não há necessidade de coordenação de

um quarto ligante negativo, sobrando porém espaço para coordenação de ligantes neutros, os quais podem ser também fortemente coordenados, formando o que se chama de *adutos* [84]. Nestes casos, se os ânions coordenados forem doadores em transições LMCT, um modelo estrutural aproximado razoável constitui o complexo *tris*-quelato isolado, com carga total nula e com uma geometria otimizada referente a um hipotético estado gasoso. Mas se, por outro lado, os ligantes mais fortes são neutros e o complexo até a primeira esfera de coordenação permanece positivamente carregado, os modelos teóricos estruturais podem ser os mais diversos, variando de caso para caso, com os tipos das espécies em questão, com a concentração, com o pH da solução, etc. Por fim, um complicador que pode afetar de maneira crucial a energia LMCT é a possibilidade de *hidrólise* na primeira esfera de coordenação, principalmente, na ausência de ligantes fortes negativos (por exemplo, quando os contra-íons são cloretos, percloratos, etc.) como no aqua-íon complexo, como será visto posteriormente.

3.4.9.1 Criptato [Eu ⊂ 2.2.1]³⁺

Ligantes macrocíclicos são macromoléculas com partes lipofílicas (principalmente cadeias alquílicas) e hidrofílicas (hetero-átomos de oxigênio, nitrogênio e outros grupos funcionais) com capacidade de encapsular íons metálicos, normalmente em soluções aquosas, dando origem a compostos de coordenação do tipo “hospedeiro/hóspede” (*host/guest*) [85 Handbook of Rare Earths]. Dentre estes, os *criptandos* da classe [2.2.n] (n = 1, 2, ...), primeiramente sintetizados por Lehn [86a], são considerados compostos modelo [86b] para o estudo de alguns efeitos do encapsulamento nas propriedades luminescentes de íons lantanídeos. Os complexos originados de íons metálicos com ligantes criptandos são denominados *criptatos*. Na seção 1.3, do capítulo 1, foi mencionado que o criptato [Eu ⊂ 2.2.1]³⁺ pode apresentar aumento da luminescência do íon se excitado via transições de transferência de carga do tipo LMCT. As bandas de absorção referentes a estes estados são bem caracterizadas em solução aquosa [87]. Para este composto, à concentração de $5,0 \times 10^{-3}$ M, dois picos destacam-se no espectro: um em 298 nm (coeficiente de extinção $\epsilon = 111$) e outro em 248 nm ($\epsilon = 93$). Partindo de estruturas modelo hipotéticas, suas geometrias (no estado gasoso) foram otimizadas usando o programa MOPAC 6.00 com o modelo SMLC e usando o programa Gaussian 98, pelo método HF/6-31G* com RECP para o íon Eu^{3+} . Na figura 7, tem-se uma estrutura esquemática para o

criptando [2.2.1] e uma projeção plana da estrutura otimizada para o criptato $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$ pelo método RHF/RECP(Eu)/6-31G.

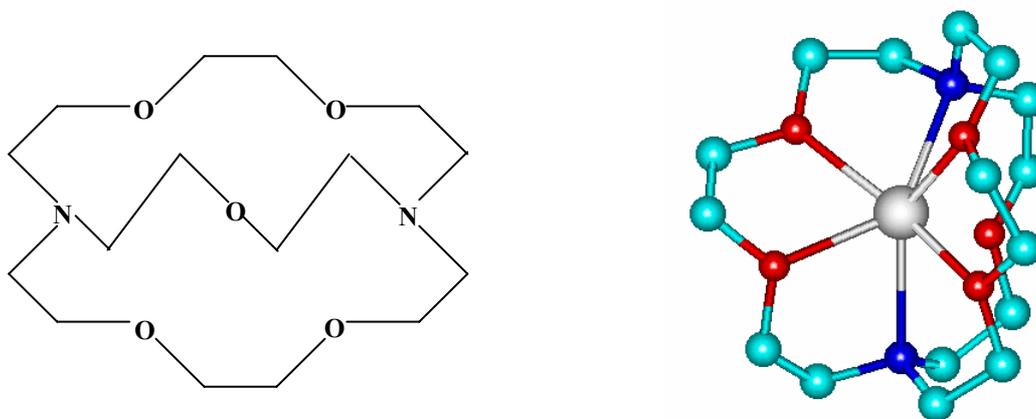


Figura 7. Representação esquemática do criptando 2.2.1 (à esquerda); estrutura otimizada para o criptato $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$ pelo método RHF/RECP(Eu)/6-31G (cinza = Eu^{3+} , vermelho = oxigênio, azul = nitrogênio, verde = carbono; átomos de hidrogênio não explícitos).

Criptato $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$ em solução aquosa

Considerando os comentários acima a respeito das possibilidades estruturais da primeira esfera de coordenação em solução aquosa e o contra-íon fluoreto, serão adotados quatro modelos estruturais: $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$ isolado; $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^{3+}$; $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{F})]^{2+}$; $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{F})]^{2+}$. As medidas experimentais das bandas LMCT em solução aquosa mencionadas acima (40323 e 33557 cm^{-1} [87]) referem-se a soluções contendo cloretos como contra-íons, os quais são ligantes fracos em comparação com a água. Com efeito, existem evidências experimentais [86b, 87] da coordenação de uma a duas moléculas de água ao íon Eu^{3+} já coordenado ao criptando 2.2.1. Porém, se forem adicionados íons fluoreto à solução, estes terão grande habilidade em coordenar-se, dependendo da concentração. Na literatura já foi proposta [88] uma espécie do tipo $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{F})]^{2+}$, quando se adiciona o íon fluoreto em igual concentração à do criptato original. Além disso, verificou-se um deslocamento para o azul em cerca de 2000 cm^{-1} das bandas LMCT originais devidas aos oxigênios e/ou nitrogênios do 2.2.1 coordenados ao íon Eu^{3+} (novas bandas: 43104 e 35461 cm^{-1}). Os autores atribuíram como causa para tal deslocamento a diminuição da carga efetiva positiva do Eu^{3+} que atua sobre os doadores (oxigênios) devido à presença do íon F^- nas proximidades, ou seja, uma espécie de

blindagem da carga do íon central. Também descartou-se a possibilidade do surgimento de novas bandas LMCT devidas ao próprio F^- como doador, pois é sabido que este apresenta tais transições em energias muito elevadas [88]. Como, ao se coordenar um fluoreto, espera-se que cerca de uma molécula de água permaneça coordenada, justificam-se os dois últimos modelos fluorados escolhidos acima para a presente análise.

I - Modelo [Eu c 2.2.1]³⁺ isolado

A figura 8 ilustra um diagrama de níveis de energia referentes aos estados eletrônicos do complexo calculados sem e com a interação spin-órbita e as energias de transição LMCT obtidas por meio de três formas distintas:

Cálculo SOCI

(1) níveis de energia fundamental e excitados LMCT obtidos pelo método CI/SOCI, com orbitais CAHF, otimizados para o estado fundamental (septeto). A energia SCF-CAHF obtida é $-233,50286 E_h$, considerada muito elevada em relação aos estados finais por não corresponder a uma autofunção de spin. Ainda assim, trata-se de um bom conjunto razoável de orbitais para os cálculos correlacionados, uma vez que foi realizado também um cálculo SAHF para o septeto fundamental, $E(SCF) = -233,77663 E_h$, e os estados finais CI/SOCI obtidos diferiram não mais que 200 cm^{-1} dos correspondentes baseados no CAHF (ilustrados na figura 8), embora invariavelmente abaixo dos mesmos. A composição e as energias de alguns dos orbitais CAHF estão apresentados na tabela 8. O composto tem 142 elétrons de valência tratados explicitamente, sendo 136 pertencentes ao criptando e 6 ao Eu^{3+} . O orbital HOMO do ligante (o orbital 68) é deslocalizado entre nitrogênios e oxigênios do 2.2.1. Como se pode observar na tabela 8, a energia dos orbitais moleculares de natureza $4f$ (orbitais de 69 a 75) está em torno de $-0,820 E_h$, mais baixa do que a do HOMO, $-0,735 E_h$. Os cinco primeiros orbitais desocupados (76 a 80) são de natureza $5d$ com alguma mistura com orbitais $6p$ e orbitais dos átomos de oxigênio e nitrogênio. Observa-se ainda que estes não são quase degenerados como os níveis $4f$, destacando-se um grupo, do 76 ao 79, mais ou menos próximo em energia ($-0,47$ a $-0,42 E_h$), do orbital 80 com energia mais alta, em $-0,35 E_h$. Os orbitais seguintes são essencialmente do ligante, sendo que só no orbital 92 é que surge grande participação das funções $6s$.

As composições em spin dos estados SOCI finais CT1, CT2 e CT3, ilustrados na figura 8, estão apresentadas na tabela 9, onde são comparadas com os outros cálculos do tipo ΔE . Os

tipos de misturas podem grosseiramente ser classificados em categorias distintas. O estado LMCT calculado de mais baixa energia, CT1 ($-233,58898 E_h$), tem uma composição de 85% septeto e 15% quinteto, sendo que os sete autovetores seguintes têm composições similares ($\pm 10\%$). O segundo nível (CT2) ilustrado na figura 8, que é o oitavo autovetor SOCI, é o primeiro de uma nova categoria: 93% noneto, 5% septeto e 3% quinteto. O terceiro nível da figura (CT3), o décimo sétimo autovetor, inicia a composição: 55% quinteto, 40% septeto e 5% noneto. Novas classes de misturas aparecem, porém em regiões de alta energia, desconsideradas neste trabalho. Pode-se dizer que a primeira classe constitui-se de septetos “contaminados” por quintetos. A segunda, de nonetos muito pouco contaminados com os demais e a terceira, uma mistura equilibrada de quintetos e septetos, contaminada por nonetos. Este padrão repete-se em outros tipos de cálculos e muitas vezes até em outros compostos. Em termos de regras de seleção na transição de absorção LMCT, pode-se dizer que para os estados apenas contaminados a regra no spin ainda é aproximadamente válida. Ou seja, a transição do estado fundamental, que é um septeto, para o estado CT mais baixo (CT1), pode ser considerada permitida, se assumidas as composições acima como verdadeiras. Assim também, a transição para a segunda classe (CT2) seria proibida, por ser entre um septeto e um noneto. Mas para a terceira classe, pode-se dizer que a regra é em muito relaxada e, no caso, como ela contém septeto em grau considerável seria levemente permitida, mas não tanto quanto para a primeira classe. Estes argumentos estão de acordo com os resultados experimentais mencionados anteriormente, onde o pico de menor energia é mais intenso ($\epsilon \sim 110$) e o segundo menos ($\epsilon \sim 90$). Contudo, não se deve dar muito significado para esta concordância qualitativa, pois os valores das energias obtidas diferem muito dos valores experimentais: 44.285 cm^{-1} (menor energia calculada) *versus* 33.557 cm^{-1} (experimental). Os resultados dos cálculos do tipo ΔE confirmarão tal argumentação como será visto logo a seguir. No caso presente, de cálculos SOCI, o cálculo dos momentos das transições é viável, enquanto que para os métodos ΔE isto não é possível, devido ao conjunto de orbitais serem diferentes entre os estados inicial e final da transição.

Observando as composições dos estados CT acima pode-se afirmar a grosso modo, que a regra de Hund não é obedecida após o cálculo SOCI, pois o estado CT de mais baixa energia não é um noneto, nem possui contaminação noneto e fica bem distante daquele que pode ser considerado um noneto, o da segunda classe. Nota-se que no nível CI, os níveis septeto já se aproximam muito do nível noneto (como só foi utilizado um orbital do ligante no espaço ativo só é gerada uma CSF noneto com $M_S = S$), pois o espaço de interação de configuração dos estados nonetos é sempre muito menor do que o dos estados septetos. Vale ressaltar que as energias

ilustradas no nível SOCI foram obtidas a partir de um cálculo com uma única referência de natureza LMCT explorando apenas o espaço CT com substituições no nível CISD (já foi dito na seção 3.4.5.2 que a subrotina MRCI gera um espaço $f-f$ desbalanceado, dependendo da truncagem imposta). Foi realizado um cálculo SO-MRCI com truncagem adequada envolvendo também o espaço $f-f$, ou seja, os níveis excitados próprios do Eu^{3+} , para se avaliar as possíveis interações entre estados de natureza CT e $f-f$. Porém, este só foi possível adotando-se um pequeno sub-espaço CT, devido a limitações computacionais, isto é, quintetos: 230 CSF's de 440 possíveis CSF's Rumer, $M_s = S$, considerando um orbital ativo do ligante e apenas excitações simples; septetos: 49 CSF's, o máximo nas mesmas condições. Nestas condições, verificou-se que há poucos estados com considerável interação de configurações CT septeto (73 %) com configurações $f-f$ quinteto (27 %).

Cálculos $\Delta E(\text{SOCI})$

(2) nível fundamental (septeto) obtido pelo método CI/SOCI/SAHF e os níveis excitados CT obtidos pelos métodos CI/SOCI/SAHF, com o cálculo SCF referente a uma configuração excitada LMCT de multiplicidade sete. Assim sendo, o método $\Delta E(\text{CI})/\Delta E(\text{SOCI})$ de cálculo das transições LMCT constitui em tomarem-se as diferenças de energias entre os níveis fundamental e os LMCT de interesse. Como ilustra a figura 8, é nítida e substancial a estabilização (cerca de 10.000 cm^{-1}) de todos os estados CT mediante o efeito de relaxação orbital no estado excitado. Isto era esperado, primeiramente, porque o estado fundamental e os estados LMCT têm naturezas distintas. Em segundo lugar, porque tanto os orbitais doadores do ligante como os orbitais $4f$ exigem tratamento adequado quanto à relaxação orbital devido à pronunciada localização.[†] Os orbitais SAHF ($E(\text{SCF}) = -233,37329 E_h$) referentes a uma configuração septeto LMCT não serão mostrados em detalhes como os orbitais do caso (1), sendo suficiente mencionar as energias: (HOMO - 1) = $-0,71487 E_h$, HOMO = $-0,75632 E_h$ e orbitais $4f \cong -0,539 E_h$.

Nota-se, a partir da figura 8 e da tabela 9, que as composições para este caso (2) não diferem muito do caso (1), seguindo a mesma ordem em energia. Desta vez, porém, os estados finais são bastante estabilizados, prevendo-se como menor energia de transição LMCT o valor de

[†]alguns ligantes, como o 2.2.1, possuem orbitais doadores localizados, seja por possuírem simetria σ ou constituírem pares isolados.

34.402 cm^{-1} , valor que se aproxima bem do experimental de 33.557 cm^{-1} , em contraste com o caso (1), o qual não inclui relaxação no estado excitado.

(3) O método descrito acima (caso 2) foi novamente utilizado aqui, mas desta vez, para o cálculo dos estados excitados CT, os orbitais SAHF foram otimizados para uma configuração LMCT de multiplicidade nove. A energia do SCF é de $-233,61761 E_h$, praticamente a mesma do caso (2). A forma e a energia dos orbitais são também muito semelhantes. Há, contudo, uma estabilização adicional dos estados LMCT e bastante expressiva, entre 2.000 e 3.000 cm^{-1} , implicando na previsão da menor energia LMCT em 31.754 cm^{-1} , ou seja, abaixo do valor experimental. Neste ponto, vários comentários devem ser feitos: (i) em primeiro lugar, apesar dos métodos baseados em interação de configurações serem métodos variacionais, o princípio variacional só se aplica às energias totais dos estados, e não para diferenças de energias entre estados. Para verificar se há um desbalanceamento de correlação eletrônica entre estados fundamental e LMCT, foram feitos alguns cálculos com um espaço ativo bem maior nos orbitais duplamente ocupados dos ligantes para o caso dos nonetos, cujo espaço configuracional CT é reduzido. Não foi verificado quase nenhum efeito adicional de abaixamento de energia, o que corrobora o nível de correlação adotado para os estados CT. Quanto ao estado fundamental, não se espera grande influência de um aumento do espaço ativo localizado nos ligantes, por duas razões: primeiro, as configurações adicionais tendem a ser redundantes com as já existentes quanto à região localizada no íon central; segundo, em relação aos próprios ligantes, pela experiência que se tem com moléculas de camada fechada tratadas pelo método INDO/S, tais configurações não introduzem efeitos de correlação dinâmica no estado fundamental, pois a parametrização, como já dito antes, foi feita no nível CIS e níveis superiores a este poderiam superestimar efeitos de correlação; (ii) em segundo lugar, ao valor experimental da transição LMCT poderia ser adicionado, sem receio, um considerável intervalo de erro, pois além das bandas serem largas o deslocamento Stokes entre estado fundamental e excitados LMCT espera-se que seja muito grande, fazendo com que o comprimento de onda correspondente à máxima intensidade espectral seja subestimado, ou que a energia da transição seja superestimada; (iii) por último, a estrutura modelo (complexo isolado) não corresponde à realidade em solução aquosa, onde efeitos de solvente no deslocamento da banda, principalmente de contra-íons, não foram levados em consideração.

Tabela 8. Composição em ordem decrescente e energias de orbitais CAHF para o composto [Eu \subset 2.2.1]³⁺. À direita do símbolo MO # está o número do orbital molecular e a sua energia em hartrees. Os números à direita dos símbolos atômicos referem-se à numeração adotada no cálculo e, à direita destes, estão as funções de base de valência correspondentes com os coeficientes LCAO.

MO # 64	-0.762808	MO # 65	-0.752057	MO # 66	-0.751104
O 3 2p(z)	0.391	O 2 2p(z)	0.328	N 7 2p(y)	-0.264
O 8 2p(x)	0.305	N 7 2p(y)	-0.269	N 6 2p(z)	-0.246
H 53 1s	-0.197	O 8 2p(x)	0.229	O 2 2p(z)	-0.218
H 28 1s	0.192	O 5 2p(y)	0.200	O 5 2p(y)	0.211
O 8 2p(y)	0.188	O 3 2p(z)	-0.183	N 6 2p(y)	0.194
MO # 67	-0.746885	MO # 68	-0.735397	MO # 69	-0.822343
O 4 2p(x)	0.322	N 7 2p(y)	0.446	Eu 1 4z(x ² -y ²)	0.681
O 4 2p(z)	0.309	N 6 2p(y)	0.313	Eu 1 4f(xz ²)	0.434
N 7 2p(y)	-0.266	N 6 2p(z)	-0.274	Eu 1 4f(z ³)	0.389
O 4 2p(y)	0.222	N 6 2p(x)	-0.235	Eu 1 4 3yx ² -y ³	0.266
N 6 2p(y)	0.218	C 24 2p(y)	-0.163	Eu 1 4f(yz ²)	-0.247
MO # 70	-0.822059	MO # 71	-0.821532	MO # 72	-0.821067
Eu 1 4f(xyz)	-0.741	Eu 1 4f(xz ²)	-0.717	Eu 1 4f(z ³)	0.674
Eu 1 4 3yx ² -y ³	-0.550	Eu 1 4 3yx ² -y ³	0.536	Eu 1 4 x ³ -3xy ²	-0.468
Eu 1 4f(z ³)	0.318	Eu 1 4f(xyz)	-0.280	Eu 1 4f(yz ²)	-0.368
Eu 1 4f(xz ²)	-0.167	Eu 1 4z(x ² -y ²)	0.222	Eu 1 4z(x ² -y ²)	-0.350
Eu 1 4 x ³ -3xy ²	0.128	Eu 1 4f(yz ²)	-0.183	Eu 1 4 3yx ² -y ³	0.207
MO # 73	-0.820910	MO # 74	-0.820195	MO # 75	-0.817853
Eu 1 4z(x ² -y ²)	-0.545	Eu 1 4f(yz ²)	0.858	Eu 1 4 x ³ -3xy ²	-0.762
Eu 1 4 3yx ² -y ³	0.503	Eu 1 4f(z ³)	0.419	Eu 1 4f(xyz)	-0.419
Eu 1 4f(xyz)	-0.424	Eu 1 4f(xz ²)	-0.174	Eu 1 4f(z ³)	-0.292
Eu 1 4f(xz ²)	0.384	Eu 1 4 3yx ² -y ³	0.163	Eu 1 4f(xz ²)	0.278
Eu 1 4 x ³ -3xy ²	0.327	Eu 1 4z(x ² -y ²)	0.143	Eu 1 4z(x ² -y ²)	0.213
MO # 76	-0.469607	MO # 77	-0.451324	MO # 78	-0.432537
Eu 1 5d(xz)	0.774	Eu 1 5d(xy)	-0.548	Eu 1 5d(yz)	0.675
Eu 1 5d(xy)	0.421	Eu 1 5d(yz)	0.523	Eu 1 5d(xy)	0.425
Eu 1 5d(x ² -y ²)	0.262	Eu 1 6p(z)	0.325	Eu 1 5d(xz)	-0.261
Eu 1 6p(x)	-0.143	Eu 1 5d(xz)	0.278	Eu 1 5d(z ²)	-0.257
O 8 2p(x)	0.136	Eu 1 5d(z ²)	0.261	N 6 2s	0.208
MO # 79	-0.416068	MO # 80	-0.350909	MO # 81	-0.308841
Eu 1 5d(z ²)	0.648	Eu 1 5d(x ² -y ²)	-0.692	C 24 2s	-0.328
Eu 1 5d(x ² -y ²)	0.410	Eu 1 5d(z ²)	0.387	C 14 2s	-0.306
Eu 1 5d(xy)	0.263	Eu 1 5d(xy)	0.301	C 15 2s	-0.294
Eu 1 5d(xz)	-0.255	Eu 1 5d(yz)	-0.198	N 7 2s	0.282
N 7 2s	0.241	O 2 2p(x)	-0.145	C 23 2s	0.223
//					
MO # 91	-0.246097	MO # 92	-0.245360	MO # 93	-0.244147
Eu 1 6s	0.395	Eu 1 6s	0.339	C 11 2s	-0.298
C 22 2s	-0.276	C 21 2s	0.188	C 12 2s	-0.291
C 10 2s	0.228	C 16 2s	0.181	H 31 1s	0.264
H 51 1s	0.227	H 49 1s	-0.176	H 29 1s	0.262
H 52 1s	0.214	C 20 2s	-0.169	H 30 1s	0.261

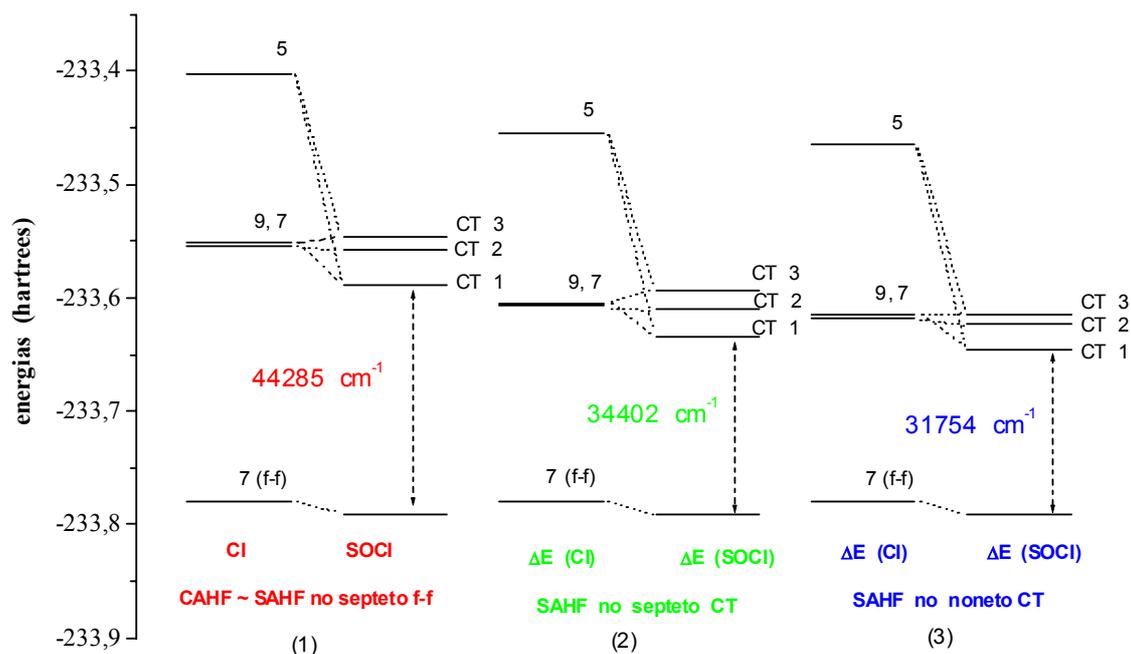


Figura 8. Diagrama de níveis de energia para estados fundamental e LMCT obtidos com três métodos, para o modelo estrutural $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$: (1) SOCI com orbitais CAHF/SAHF para o septeto fundamental; (2) $\Delta E(\text{SOCl})$ com orbitais SAHF para um estado CT septeto; (3) $\Delta E(\text{SOCl})$ com orbitais SAHF para um estado CT noneto.

Tabela 9. Componentes de spin nos estados LMCT finais e forças de oscilador das transições correspondentes (apenas para o método SOCI), referentes ao modelo estrutural $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$.

método	estado	força de oscilador	componentes CT		
			noneto	septeto	quinteto
SOCl (1)	CT 1	3,0 E-3	–	0,85	0,15
	CT 2	1,0 E-8	0,93	0,05	0,03
	CT 3	6,0 E-6	0,05	0,55	0,40
$\Delta E(\text{SOCl})$ (2)	CT 1	–	–	0,87	0,13
	CT 2	–	0,95	0,03	0,01
	CT 3	–	0,02	0,40	0,58
$\Delta E(\text{SOCl})$ (3)	CT 1	–	–	0,87	0,13
	CT 2	–	0,71	0,14	0,15
	CT 3	–	0,26	0,31	0,43

II - Modelo $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^{3+}$

A mesma metodologia aplicada ao modelo I, $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$, é utilizada para este, bem como para os dois modelos seguintes, III, $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{F})]^{2+}$, e IV, $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{F})]^{2+}$. Pela comparação entre os diagramas das figuras 8 e 9, observa-se que a coordenação de uma molécula de H_2O induz um deslocamento generalizado de todas as energias de transição LMCT para o azul (cerca de 2800, 1500 e 1200 cm^{-1} , respectivamente nos três métodos usados). Novamente, observa-se um abaixamento expressivo dos níveis de energia LMCT do cálculo (1) para o (2), como esperado pela relaxação orbital. Também um abaixamento adicional destes do cálculo (2) para o (3), indicando novamente que os orbitais otimizados para um noneto CT parecem ser mais adequados do que para um septeto CT. A menor energia LMCT está em 32857 cm^{-1} , mais próxima do experimental do que no modelo I, sugerindo que a coordenação de moléculas de água ao íon Eu^{3+} nos interstícios do criptando 2.2.1 acontece em solução aquosa. Não foi realizado ainda um cálculo com duas moléculas de água (perspectivas futuras), que seria a situação extrema, uma vez que o número médio de moléculas de água coordenadas obtido experimentalmente está em torno de 1,5 [87].

Os orbitais moleculares, tanto para o estado fundamental como para os estados CT septeto e noneto, seguem o mesmo ordenamento que no caso do modelo I. No estado fundamental a composição predominante do orbital HOMO é dos átomos de nitrogênio do ligante 2.2.1. Vale ressaltar que esta participação dos átomos de nitrogênio permanece mesmo após a relaxação orbital quando do cálculo SAHF no estado excitado LMCT, tanto septeto como noneto. Em trabalhos experimentais, costuma-se atribuir o pico mais intenso, em 298 nm, aos átomos de oxigênio e o segundo pico, em 248 nm, aos átomos de nitrogênio. Como os cálculos presentes mostram que há vários estados LMCT acessíveis nesta região, mesmo utilizando-se apenas um orbital do ligante no espaço ativo, sugere-se que ambos os picos devam ter contribuições de ambos os átomos doadores, com participação bem maior dos átomos de nitrogênio nos dois casos, mas diferenciando-se pela natureza quanto ao momento angular total levando em conta a interação spin-órbita. Ainda, de acordo com cálculos com outros compostos, onde os átomos de oxigênio doadores não sejam de grupos éter como no 2.2.1 mas do tipo carbonílico (na forma enólica, como beta-dicetonas), a capacidade de doar carga destes supera a dos átomos de nitrogênio de espécies, por exemplo, como n-aromáticos coordenados (fenantrolina, bipyridina, etc.).

As diferentes misturas de spin nos estados SOCI finais são apresentados na tabela 10. As composições são de certa maneira semelhantes às do modelo I, porém com uma inversão dos

estados CT2 e CT3 em todos os três cálculos, do modelo I para o II, ou seja, o estado com maior contribuição noneto passa a ser o CT3.

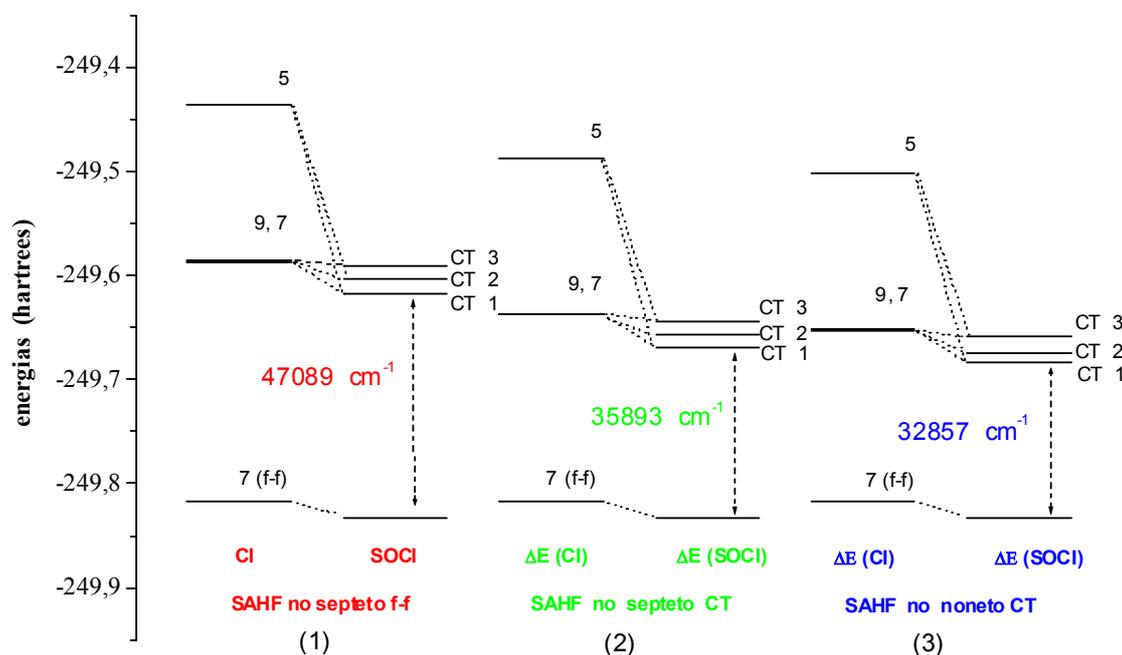


Figura 9. Diagrama de níveis de energia para estados fundamentais e estados LMCT para três métodos diferentes, para o modelo estrutural $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^{3+}$: (1) SOCI com orbitais CAHF/SAHF para o septeto fundamental; (2) $\Delta E(\text{SOCl})$ com orbitais SAHF para um estado CT septeto; (3) $\Delta E(\text{SOCl})$ com orbitais SAHF para um estado CT noneto.

Tabela 10. Componentes de spin nos estados LMCT finais referentes ao modelo estrutural $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^{3+}$.

método	estado	componentes CT		
		noneto	septeto	quinteto
SOCl (1)	CT 1	–	0,86	0,14
	CT 2	0,10	0,44	0,46
	CT 3	0,80	0,11	0,09
$\Delta E(\text{SOCl})$ (2)	CT 1	–	0,85	0,15
	CT 2	0,06	0,49	0,45
	CT 3	0,65	0,19	0,16
$\Delta E(\text{SOCl})$ (3)	CT 1	–	0,84	0,16
	CT 2	0,16	0,45	0,39
	CT 3	0,61	0,21	0,18

III - Modelo $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{F})]^{2+}$

Os cálculos LMCT usando o modelo III, $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{F})]^{2+}$, além de constituírem uma tentativa de reproduzir os valores experimentais da literatura [88] (43104 e 35461 cm^{-1}), simulam o efeito de deslocamento das bandas LMCT devido a um contra-íon que se coordena ao íon lantanídeo. Como se vê pela figura 10, os níveis de energia LMCT são desestabilizados em relação ao nível fundamental quando comparados ao diagrama do modelo I ou II, isto é, as bandas LMCT sofrem um deslocamento para o azul (~ 7500 , 6500 e 8400 cm^{-1} para os cálculos 1, 2 e 3 respectivamente), bem maior do que do modelo II para o modelo I. No caso, bem maior que o previsto experimentalmente (cerca de 2000 cm^{-1}). Até o momento não se tem uma explicação convincente para esta superestimativa do deslocamento. Um argumento possível é que a medida experimental não corresponda propriamente a uma espécie equivalente ao modelo III, com um íon fluoreto coordenado. No trabalho experimental são propostas diferentes espécies de coordenação mediante a análise dos espectros de absorção LMCT com gradativas concentrações de fluoreto. Neste sentido os autores atribuem cada espectro a uma espécie bem definida. Há uma grande possibilidade de tais espécies coexistirem em solução segundo constantes de equilíbrio ainda desconhecidas e, portanto, cada espectro poderia, em princípio, representar uma média entre espectros das espécies individuais ponderada pelas populações das mesmas. No caso presente, o que está sendo calculado são as transições de apenas uma espécie (um dos extremos e não um valor médio) e, neste sentido, poderia haver superestimativa. De fato, trata-se de uma situação bastante complexa, onde vários fatores com tendências opostas podem atuar simultaneamente. Por exemplo: possíveis correções de correlação e relaxação adicionais nos estados LMCT, tornando os valores teóricos altos e, por outro lado, o provável significativo deslocamento Stokes que faria as estimativas experimentais sempre acima dos valores teóricos.

As energias dos orbitais para este modelo, tanto no estado fundamental como nos LMCT, seguem as mesmas tendências dos modelos anteriores, onde o orbital HOMO em cada tipo de cálculo permanece com contribuição predominante dos átomos de nitrogênio do 2.2.1. As composições em spin dos estados LMCT finais são apresentados na tabela 11, onde se nota uma grande semelhança com os valores para o modelo I, exceto no terceiro cálculo, com SCF no estado LMCT noneto. Observa-se que a participação dos nonetos diminui sobremaneira entre os estados CT2 e CT3.

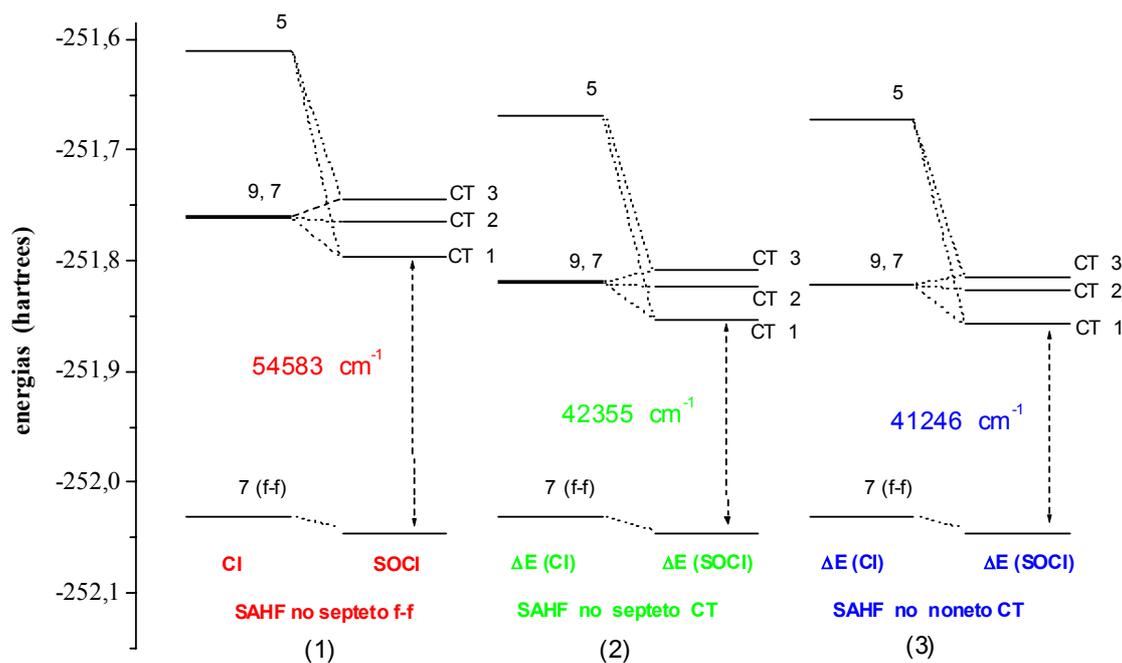


Figura 10. Diagrama de níveis de energia para estados fundamental e estados LMCT para três métodos diferentes, para o modelo estrutural $[\text{Eu} \subset (2.2.1)\cdot(\text{F})]^{2+}$: (1) SOCI com orbitais CAHF/SAHF para o septeto fundamental; (2) $\Delta E(\text{SOCI})$ com orbitais SAHF para um estado CT septeto; (3) $\Delta E(\text{SOCI})$ com orbitais SAHF para um estado CT noneto.

Tabela 11. Componentes de spin nos estados LMCT finais referentes ao modelo estrutural $[\text{Eu} \subset (2.2.1)\cdot(\text{F})]^{2+}$.

método	estado	componentes CT		
		noneto	septeto	quinteto
SOCI (1)	CT 1	–	0,85	0,15
	CT 2	0,94	0,04	0,02
	CT 3	0,03	0,47	0,50
$\Delta E(\text{SOCI})$ (2)	CT 1	–	0,86	0,14
	CT 2	0,95	0,04	0,01
	CT 3	0,02	0,44	0,54
$\Delta E(\text{SOCI})$ (3)	CT 1	–	0,85	0,15
	CT 2	0,90	0,06	0,04
	CT 3	0,08	0,42	0,50

IV - Modelo $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{F})]^{2+}$

O diagrama da figura 11 para o modelo IV, $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{F})]^{2+}$, mostra que as previsões teóricas das transições LMCT nos três cálculos são deslocadas ainda mais para o azul, comparando-se ao caso anterior, modelo III. Isto indica um efeito aditivo da água e do fluoreto, uma vez que tanto o modelo II (somente H_2O coordenada) como o III (somente F^- coordenado) apresentaram individualmente deslocamentos para o azul.

Neste caso, os orbitais novamente apresentaram um padrão de energias similar aos anteriores. Contudo, somente no cálculo (3), com os orbitais otimizados para um LMCT noneto, o orbital HOMO apresenta uma composição distinta daquelas dos modelos anteriores, contando com uma participação predominante, desta vez, dos átomos de oxigênio. Não se encontrou até o momento nenhuma explicação plausível para este efeito. É oportuno argumentar-se que os cálculos SCF em estados excitados apresentam certas peculiaridades de convergência que muitas vezes produzem estados finais dependentes da matriz de Fock inicial e/ou do algoritmo de construção dos operadores de camada aberta a cada ciclo do SCF, o que depende também, por sua vez, do modelo estrutural adotado.

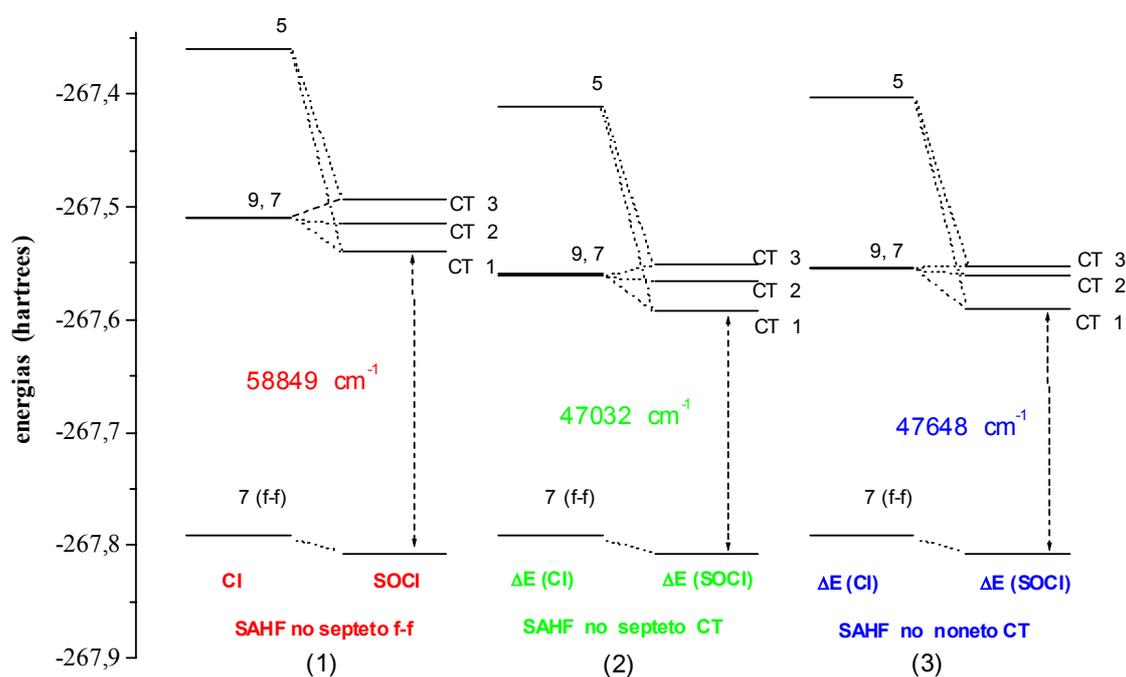


Figura 11. Diagrama de níveis de energia para estados fundamentais e estados LMCT para três métodos diferentes, para o modelo estrutural $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{F})]^{2+}$: (1) SOCI com orbitais CAHF/SAHF para o septeto fundamental; (2) $\Delta E(\text{SOCl})$ com orbitais SAHF para um estado CT septeto; (3) $\Delta E(\text{SOCl})$ com orbitais SAHF para um estado CT noneto.

Quanto aos estados LMCT ilustrados na tabela 12, observou-se um padrão de composição semelhante ao do modelo II. Particularmente, no cálculo 3, houve com uma mistura mais equilibrada entre as três multiplicidades nos estados CT2 e CT3.

Tabela 12. Componentes de spin nos estados LMCT finais referentes ao modelo estrutural $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{F})]^{2+}$.

método	estado	componentes CT		
		noneto	septeto	quinteto
SOCl (1)	CT 1	–	0,88	0,12
	CT 2	0,95	0,04	0,01
	CT 3	0,02	0,39	0,59
$\Delta E(\text{SOCl})$ (2)	CT 1	–	0,86	0,14
	CT 2	0,90	0,06	0,04
	CT 3	0,08	0,40	0,52
$\Delta E(\text{SOCl})$ (3)	CT 1	–	0,85	0,15
	CT 2	0,59	0,21	0,20
	CT 3	0,38	0,29	0,33

3.4.9.2 Íon Eu^{3+} em Solução Aquosa

É bem conhecido que soluções aquosas diluídas de sais de európio III apresentam bandas de transferência de carga características, com o primeiro máximo em torno de 190 nm, atribuídas à própria água como espécie doadora [89]. Existem vários trabalhos na literatura que propõem estruturas para a primeira esfera de coordenação, tanto teóricos [5, 90] como experimentais [91]. O que é comum à maioria deles, é que o número de coordenação para o íon Eu^{3+} em água está entre 9 (valor típico para lantanídeos de maior raio, como os primeiros da série) e 8 (típico para os de menor raio, os últimos da série), ou seja, tanto espécies “octa-” como “nona-aquo” coexistem na solução. Neste trabalho, foram feitos cálculos das bandas LMCT utilizando apenas o modelo nona-aquo. Partindo de estruturas modelo hipotéticas assimétricas, suas geometrias (no estado gasoso) foram otimizadas usando o programa Gaussian 98, pelos métodos HF/3-21G e HF/6-31G*, ambos com RECP para o íon Eu^{3+} . Entre as estruturas 3-21G e 6-31G*, esta última forneceu melhores (energias LMCT menores) resultados e, portanto, somente estes serão apresentados. Contudo, tais valores, mesmo com relaxação orbital adequada nos estados

excitados LMCT, estão muito acima dos valores experimentais (190 nm \Rightarrow 52632 cm⁻¹). Considerando a possibilidade de hidrólise em solução aquosa [92], uma vez que para se medir tais transições LMCT normalmente as soluções não podem ser diluídas, modelos estruturais com *uma* e *duas* moléculas de água hidrolisadas foram também adotados.

Como a rota de cálculo $\Delta E(\text{SOC1})$, com SCF(SAHF) no noneto CT, mostrou-se mais eficaz nas previsões teóricas das bandas LMCT para os casos até aqui, somente esta foi utilizada nesta seção. Mesmo assim, os resultados via rota SOC1 são também apresentados para efeito de comparação com os compostos anteriores.

I - Modelo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

Observa-se na figura 12 que os valores das transições LMCT para o íon Eu^{3+} em água segundo o modelo nona-aquo, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, são altos (mesmo com relaxação orbital, $\Delta E(\text{SOC1}) = 70985 \text{ cm}^{-1}$) comparados ao valor experimental 52632 cm^{-1} . As componentes de spin dos estados SOC1 finais (tabela 13) são semelhantes às aquelas obtidas com o criptato $[\text{Eu} \subset (2.2.1)]^{3+}$, em particular com o modelo III.

Os orbitais moleculares do estado fundamental apresentam um intervalo HOMO – 4f quase nulo, um tanto incomum dentre os compostos explorados neste trabalho, $E(\text{HOMO}) = -0,904 E_h$ e $E(4f) = -0,902$ a $-0,900 E_h$. Isto indica que em primeira ordem, baseando-se nas expressões das energias LMCT entre configurações puras (seção 3.4.4.1), as energias de transição serão altas e é o que ocorre, de fato, no caso particular deste modelo. É importante ressaltar que a geometria obtida pelo método HF/6-31G* possui simetria D_{3h} segundo um biprisma trigonal com três moléculas de H_2O equatoriais (*tricapped trigonal bipyramid*), onde a distância média dos átomos de oxigênio das moléculas de água das bases dos dois prismas ao íon Eu^{3+} é de 2,54 Å e dos átomos de oxigênio das moléculas equatoriais é de 2,57 Å. Verificou-se que a composição majoritária do orbital HOMO é de um átomo de oxigênio equatorial, mais distante, portanto, do que os prismáticos. Esperar-se-ia que a transição LMCT se desse com mais facilidade (menor energia) a partir do átomo coordenado mais próximo, pois o critério de distância é válido. Por outro lado, há também o critério de simetria que, neste caso, está sendo dominante. No estado SAHF noneto LMCT, verificou-se que o orbital que doa o elétron mantém composição similar ao HOMO do estado fundamental.

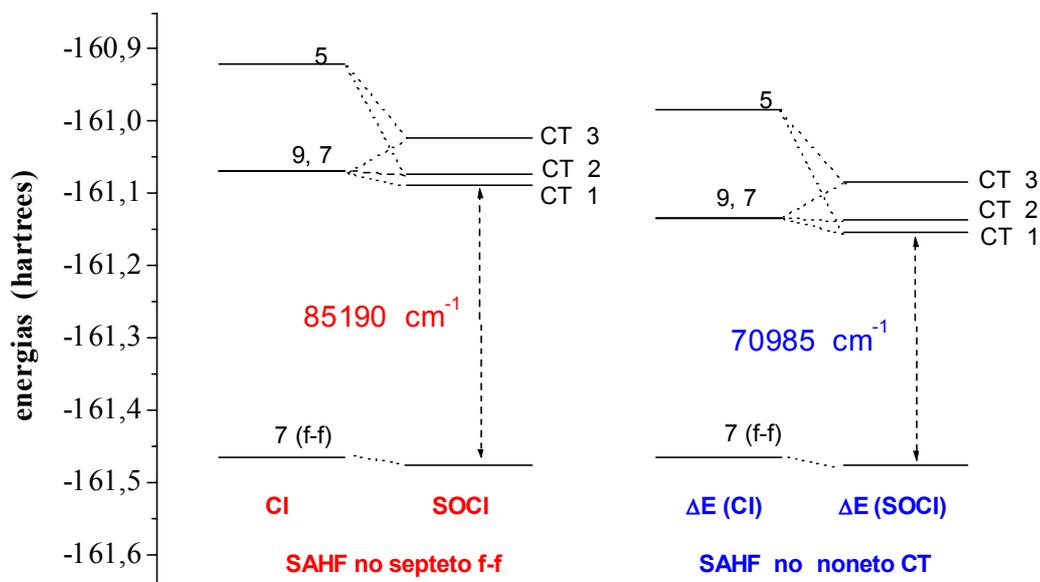


Figura 12. Diagrama de níveis de energia para estados fundamentais e estados LMCT para o modelo estrutural $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, obtidos pelos métodos: SOCI com orbitais SAHF para o septeto fundamental e $\Delta E(\text{SOCI})$ com orbitais SAHF para um estado CT noneto.

Tabela 13. Componentes de spin nos estados LMCT referentes ao modelo estrutural $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

método	estado	componentes CT		
		noneto	septeto	quinteto
SOCI	CT 1	–	0,90	0,10
	CT 2	0,97	0,03	–
	CT 3	0,01	0,41	0,58
$\Delta E(\text{SOCI})$	CT 1	–	0,90	0,10
	CT 2	0,97	0,03	–
	CT 3	–	0,44	0,56

II - Modelo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{2+}$

A estrutura molecular para este modelo foi otimizada pelo método HF/6-31G*/RECP(Eu^{3+}), partindo-se da estrutura do modelo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, retirando-se um próton, no caso, de uma molécula de água de um dos prismas (distância O–Eu menor). A simetria final obtida é C_1 e a distância do oxigênio da hidroxila ao íon Eu^{3+} é de 2,21 Å, ou seja, bem mais

próximo do íon central do que os oxigênios no modelo I. Além disso, as distâncias dos outros oxigênios neste modelo sofrem, em média, um pequeno encurtamento ($\sim 0,02 \text{ \AA}$) em relação ao modelo I. Os orbitais moleculares obtidos com esta estrutura apresentam, ao contrário do modelo I, um intervalo de energia $\Delta\varepsilon_{H-4f}$ bem negativo: $\varepsilon_H = -0,639 E_h$ e $\varepsilon_{4f} = -0,719 E_h$. Isto indica, a priori, que as energias finais LMCT devem diminuir em relação àquelas obtidas para o modelo I, sem hidrólise na primeira esfera de coordenação. O orbital HOMO, neste caso, apresenta uma composição predominante do átomo de oxigênio da hidroxila. Também no estado noneto LMCT otimizado pelo método SAHF o orbital que doa o elétron compõe-se predominantemente do átomo de oxigênio da hidroxila.

De fato, observando o diagrama da figura 13, observa-se que as energias LMCT diminuem sobremaneira em relação ao modelo I, cerca de 22000 cm^{-1} no nível SOCI e 23000 cm^{-1} no nível $\Delta E(\text{SOCl})$. Desta forma, a previsão teórica $\Delta E(\text{SOCl})/\text{SAHF}(\text{noneto CT})$ fica em torno de 47802 cm^{-1} um tanto próxima do valor experimental, 52632 cm^{-1} . Quanto às composições de spin dos estados LMCT (tabela 14), no nível SOCI há uma grande alteração em relação ao modelo I, assemelhando-se ao padrão encontrado nos estados do modelo II do criptato $[\text{Eu} \subset (2.2.1)]^{3+}$. No entanto, no nível $\Delta E(\text{SOCl})$ os estados finais são muito similares ao modelo I, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

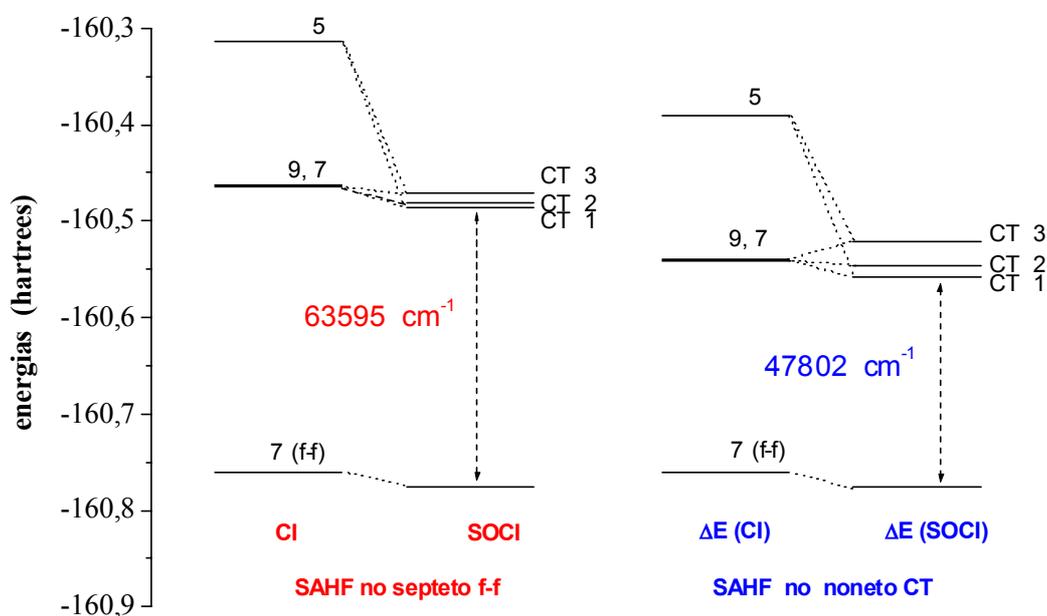


Figura 13. Níveis fundamental e LMCT para o modelo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot (\text{OH})]^{2+}$. Métodos: SOCI com orbitais SAHF para o septeto fundamental e $\Delta E(\text{SOCl})$ com orbitais SAHF para um estado CT noneto.

Tabela 14. Componentes de spin nos estados LMCT finais referentes ao modelo estrutural $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{2+}$.

método	estado	componentes CT		
		noneto	septeto	quinteto
SOCl	CT 1	–	0,87	0,13
	CT 2	0,12	0,46	0,42
	CT 3	0,74	0,14	0,12
$\Delta E(\text{SOCl})$	CT 1	–	0,91	0,09
	CT 2	0,91	0,06	0,03
	CT 3	0,06	0,38	0,56

III - Modelo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})_2]^+$

A geometria do modelo III, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})_2]^+$, foi obtida pelo mesmo método usado para o modelo II, onde a segunda molécula de H_2O hidrolisada pertencia ao prisma oposto ao da primeira. O resultado da otimização apresentou uma aproximação ao íon central, como no modelo I, do átomo de oxigênio da segunda hidroxila ($\sim 2,26 \text{ \AA}$), enquanto que a anterior distanciou-se um pouco ($\sim 2,29 \text{ \AA}$). Das demais moléculas de água, cinco aproximaram-se um pouco do íon central, com distâncias ao íon central variando de $2,45$ a $2,53 \text{ \AA}$, enquanto que duas praticamente saíram da esfera de coordenação, com distâncias em torno de $3,6 \text{ \AA}$. Embora esta espécie seja pouco provável em soluções com pH próximo do neutro, os cálculos das transições LMCT baseados nesta estrutura serão apresentados, de forma resumida ao longo deste texto. Quanto às composições do orbital HOMO no estado fundamental e do orbital doador no estado LMCT (SAHF) noneto, ambos estão predominantemente localizados nas duas hidroxilas. Embora haja uma segunda hidroxila que supostamente, por efeito de blindagem da carga do íon central, deslocaria a banda LMCT para o azul, o que ocorre é o contrário. As novas bandas são: nível SOCl, 60583 cm^{-1} e nível $\Delta E(\text{SOCl})$, 46328 cm^{-1} . Tal efeito poderia, em princípio, ser atribuído à saída de duas moléculas da esfera de coordenação do complexo, pois já foi visto que moléculas de água próximas também deslocam a banda LMCT para o azul, como no caso do modelo II do criptato $[\text{Eu} \subset (2.2.1)]^{3+}$.

3.4.9.3 Complexos com Halogênios: EuF_3 , EuCl_3 , EuBr_3 e EuI_3

Embora se tenha conhecimento da caracterização estrutural no estado gasoso dos complexos tri-haletos EuX_3 [93], não se conhecem dados experimentais referentes às bandas LMCT destes compostos. Ainda assim, julgou-se importante fazer a sua previsão teórica, procurando-se analisar a tendência do caráter doador na série dos halogênios, bem como fazer uma comparação com outros compostos com os mesmos ligantes, porém com o número de coordenação maior, como por exemplo os hexa-haletos em solução [94] e sólidos [95].

As estruturas dos tri-haletos LnX_3 são previstas, segundo cálculos [2] e experimentos [93], na maioria como piramidais, com ângulos X-Ln-X variando entre 110° e 119° aproximadamente, o qual aumenta com o tamanho de X e com o tamanho do íon lantanídeo. Os cálculos das transições LMCT realizados para os tri-haletos EuX_3 ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- e I^-), descritos a seguir, não apresentaram alterações significativas ao se optar por geometrias piramidais ou planas dentro da faixa mencionada acima, portanto a geometria plana foi adotada como estrutura modelo para todos os complexos. Para as distâncias Eu-X , foram estimados valores intermediários baseando-se em dados experimentais e teóricos para os extremos da série lantanídica CeX_3 e LuX_3 [2, 93]: $\text{Eu-F} = 2,16 \text{ \AA}$; $\text{Eu-Cl} = 2,53 \text{ \AA}$; $\text{Eu-Br} = 2,65 \text{ \AA}$ e $\text{Eu-I} = 2,82 \text{ \AA}$.

Os resultados estão ilustrados de forma resumida na tabela 15, onde apenas as energias das transições LMCT dos estados mais baixos são apresentadas para dois tipos de cálculo: SOCI e $\Delta\text{E}(\text{SOCl})$. No método $\Delta\text{E}(\text{SOCl})$, a multiplicidade do cálculo SCF para o estado excitado LMCT é nove.

Tabela 15. Energias de transições LMCT e composições dos estados correspondentes para os tri-haletos EuX_3

complexo	método SOCI			método $\Delta\text{E}(\text{SOCl})$				
	energia (cm^{-1})	composição ^a			energia (cm^{-1})	composição ^a		
		9CT	7CT	5CT		9CT	7CT	5CT
EuF_3	58654	0,050	0,489	0,460	46186	0,047	0,487	0,466
EuCl_3	22954	0,008	0,474	0,518	7777	0,009	0,481	0,510
EuBr_3	13557	0,008	0,474	0,518	8822	0,136	0,491	0,373
EuI_3	8416	0,008	0,474	0,518	5597	0,914	0,059	0,026

^a9CT = componente CT noneto; 7CT = componente CT septeto; 5CT = componente CT quinteto.

Observa-se na tabela 15, que as energias das transições LMCT obtidas pelo método SOCI diminuem à medida que aumenta o tamanho do haleto, ou seja, do F^- ao I^- . O mesmo acontece no nível $\Delta E(\text{SOCI})$, com exceção de uma inversão entre os compostos EuCl_3 e EuBr_3 . De qualquer geral, a tendência esperada de acordo com a variação de eletronegatividade na série dos halogênios é verificada. Como nos compostos anteriores, a estabilização dos estados LMCT devida à relaxação orbital é também significativa. Para o complexo EuF_3 , cerca de 12500 cm^{-1} , para o EuCl_3 , 15000 cm^{-1} , para o EuBr_3 , 5000 cm^{-1} e para o EuI_3 , 3000 cm^{-1} . Nota-se também que o composto EuF_3 se diferencia dos demais, onde já no nível SOCI, a transição LMCT aparece numa região mais elevada em energia. Os valores de energias LMCT apresentados na tabela 15 estão abaixo dos valores encontrados na literatura para os mesmos ligantes [94, 95], contudo, com maiores números de coordenação. Este comportamento é esperado por duas razões: (i) as distâncias $\text{Ln}-\text{X}$ nestes complexos são significativamente menores do que as distâncias em complexos com os mesmos ligantes em solução ou em sólidos; (ii) nestes últimos, devido aos maiores números de coordenação, o efeito da diminuição da carga efetiva do íon central ou a diminuição do poder oxidante deste favorece o aumento das energias LMCT. Até o momento não foram calculadas as energias LMCT para complexos ou sólidos com ligantes haletos para verificar este fenômeno, com a exceção do agregado $[\text{EuF}_9]^{6-}$, modelo estrutural aproximado para representar o sítio de coordenação de um íon dopante Eu^{3+} na matriz sólida LaF_3 . Como será visto mais adiante, estes cálculos indicam que as energias LMCT seriam deslocadas para o azul conforme o aumento do número de coordenação.

Por último, vale ressaltar que os cálculos SCF/SAHF nos estados LMCT de multiplicidade nove apresentaram em tendência crescente do composto EuCl_3 ao EuI_3 uma pronunciada mistura entre o orbital HOMO, localizado nos ligantes, e um dos orbitais moleculares predominantemente $4f$. Esta é uma situação diferente das anteriores tratadas neste trabalho, onde normalmente se usa um modelo aproximado para o estado de transferência de carga [95] como constituindo numa transferência de um “buraco” (*hole*) do íon central Ln^{3+} para os ligantes, o qual move-se ao redor de um caroço Ln^{2+} num potencial devido à carga efetiva negativa relativa ao restante da matriz sólida. Baseando-se em conceitos clássicos como eletronegatividade, dureza e moleza de átomos, espera-se que a covalência nos complexos tri-haletos LnX_3 aumente do ligante F^- (considerado um ligante tipicamente iônico) para o Cl^- e mais ainda para os seguintes elementos da série dos halogênios. Este aumento de covalência favoreceria, em princípio, a maior deslocalização do estado de transferência de carga, o que está de acordo com os cálculos SCS/SAHF nos estados LMCT noneto. O aumento de covalência

também é normalmente considerado um fator que diminui a energia da transição LMCT, o que também está de acordo com os resultados obtidos.

3.4.9.4 Complexos com Ligantes Orgânicos Tipo Quelato

Complexos $\text{Eu}(\text{tan})_3\cdot\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot\text{bipy}$

Para os complexos $\text{Eu}(\text{tan})_3\cdot\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot\text{bipy}$ foram realizados cálculos SOCI envolvendo o estado fundamental e os estados LMCT, a partir de uma geometria otimizada usando o método SMLC II com o programa MOPAC 93. As geometrias iniciais para ambos os complexos são experimentais, uma vez que se dispõe das suas estruturas cristalográficas [96, 97]. Os valores obtidos para as transições LMCT de menor energia são 76315 e 67867 cm^{-1} , para os complexos $\text{Eu}(\text{tan})_3\cdot\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot\text{bipy}$, respectivamente. As composições de spin destes estados são similares nos dois compostos, com cerca de 91% de participação de septetos e 9% de quintetos. Em energias maiores, também para ambos os complexos, aparecem estados com uma participação predominante de nonetos (cerca de 76%) e o restante de septetos e quintetos, 79518 cm^{-1} para o $\text{Eu}(\text{tan})_3\cdot\text{bipy}$ e 70167 cm^{-1} para o $\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot\text{bipy}$. É importante ressaltar que se fossem realizados cálculos do tipo $\Delta E(\text{SOC})$, a relaxação orbital provavelmente reduziria tais estimativas, consideradas elevadas em comparação com os compostos examinados. Tais cálculos não foram possíveis de serem realizados devido ao colapso variacional para estados excitados localizados nos ligantes, como mencionado anteriormente. Ao mesmo tempo em que se espera pela realização de experimentos indiretos para a caracterização de tais bandas [96], há expectativas em relação a novas estratégias teóricas para a previsão das energias de transições LMCT, como por exemplo, a que será descrita na seção 3.6 de perspectivas futuras, baseada nas expressões das energias LMCT em termos de energias de ionização e eletroafinidades, descritas na seção 3.4.4.3.

3.4.9.5 Matrizes sólidas cristalinas dopadas com o íon Eu^{3+}

YOCl: Eu^{3+}

Na matriz cristalina YOCl, o íon Eu^{3+} é coordenado a quatro íons de oxigênio e a cinco cloretos, como pode ser observado na figura 14. Ele ocupa um sítio de simetria pontual C_{4v} [82].

As distâncias de ligação são: $\text{Eu-O} = 2,2837 \text{ \AA}$; $\text{Eu-Cl} = 3,0378 \text{ \AA}$ (íons cloreto de números 1 a 4) e $3,0030 \text{ \AA}$ (íon cloreto 5, posicionado no eixo z).

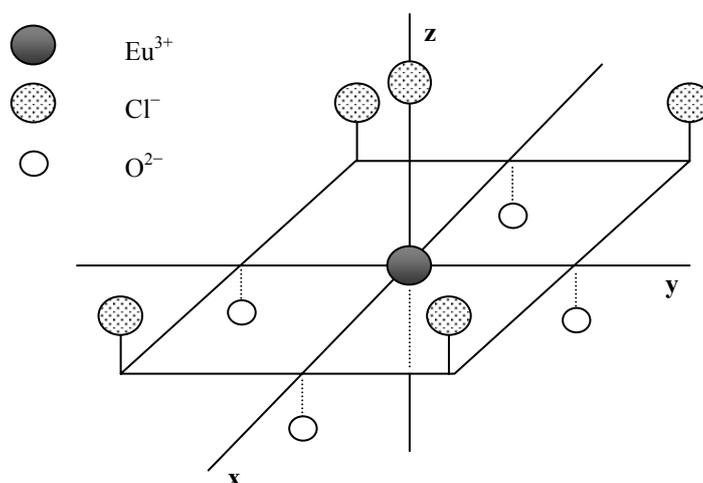


Figura 14. Geometria de coordenação dos ligantes ao redor do íon Eu^{3+} ocupando um sítio de simetria C_{4v} na matriz cristalina YOCl. As distâncias encontram-se no texto.

Foram realizados dois cálculos SCF/SAHF, um para o estado fundamental (septeto) e outro para um estado de natureza LMCT de multiplicidade nove (estado noneto). O modelo estrutural utilizado constitui um aglomerado composto de dois sítios de coordenação C_{4v} , um simulando o íon dopante Eu^{3+} e o outro o íon da própria matriz Y^{3+} , com os íons coordenados completando a primeira esfera de coordenação para os dois sítios. Este aglomerado foi envolvido por cargas pontuais ocupando coordenadas correspondentes a outros íons no cristal de forma a neutralizar o sistema sem causar diminuição da simetria. Este sistema totalizou 134 elétrons. No primeiro cálculo, para o estado fundamental septeto, há 64 orbitais de camada fechada e 7 de camada aberta ($4f$). Para o orbital HOMO, orbital de número 64 localizado nos átomos de oxigênio coordenados ao Eu^{3+} , a energia obtida foi de $-0,83424 E_h$; os orbitais de 65 a 70, predominantemente $4f$, variaram de $-0,95382$ a $-0,91000 E_h$, respectivamente, e o orbital 71, predominantemente $6s$, $6p$ e $5d$ com participação de orbitais de íons cloreto, com a energia em $-0,76815 E_h$. A energia total do sistema, $E(\text{SAHF}) = -265,98618 E_h$. No segundo cálculo, para um estado LMCT noneto, a energia do SCF obtida foi, $E(\text{SAHF}) = -265,86612 E_h$. A diferença entre as energia totais nos dois cálculos, portanto a energia LMCT no nível $\Delta E(\text{SCF})$, é de 26355 cm^{-1} , um valor na faixa de energia esperada para transições LMCT em óxidos [95] e, em particular, no cristal YOCl: Eu^{3+} , um exemplo de ambiente covalente para o íon dopante [98]. Contudo, o resultado do cálculo SAHF no estado excitado LMCT noneto não se assemelha aos

anteriormente obtidos para outros compostos. De fato, dos oito orbitais com ocupação simples na configuração noneto ($M_S = S$), um deles localiza-se, como esperado, predominantemente nos ligantes, no caso, nos átomos de oxigênio. Dos sete restantes, apenas cinco são de natureza $4f$, enquanto que os dois últimos, com energias mais elevadas, constituem predominantemente de misturas entre as funções $6s$, $6p$ e $5d$. Isto equivale, na aproximação de configurações puras, a uma transferência de um elétron dos ligantes, não para a camada $4f$, e sim para orbitais desocupados do Eu^{3+} , mais externos radialmente $6s$, $6p$ e $5d$, simultaneamente a uma excitação de um elétron da camada $4f$ para estes orbitais externos. Esta situação não parece corresponder a uma boa aproximação para o estado LMCT de mais baixa energia, embora um maior grau de covalência já esperado neste sistema possa contribuir para esta mistura com orbitais de valência desocupados do íon Eu^{3+} . De qualquer forma, cálculos mais precisos estão em andamento para complementar o estudo deste problema.

LaF₃: Eu³⁺

Na matriz cristalina LaF, o íon Eu^{3+} é coordenado a nove íons fluoreto, numa simetria C_2 [83]. As distâncias Ln-F são diferenciadas entre si, variando de 2,42 a 2,64 Å. O modelo estrutural adotado para os cálculos de estrutura eletrônica constitui um complexo $[\text{EuF}_9]^{6-}$, com uma simetria próxima de D_{2h} , com cargas pontuais ao seu redor de forma a neutralizar o sistema. Os cálculos das transições LMCT foram realizados no nível SOCI e $\Delta E(\text{SOC})$ e estão apresentados na tabela 16. Observa-se que as energias LMCT obtidas, 98738 cm^{-1} no nível SOCI e 85184 cm^{-1} no nível $\Delta E(\text{SOC})$, são significativamente maiores que as obtidas para o composto EuF_3 (tabela 15), com as energias LMCT em 58654 cm^{-1} para o nível SOCI e 46186 cm^{-1} . Este comportamento era esperado devido ao aumento do número de coordenação, no caso bastante expressivo, de 3 para 9, causando uma diminuição considerável da carga efetiva positiva do íon Eu^{3+} atuando nos ligantes coletivamente. Contudo, os valores obtidos podem ser considerados ainda um tanto elevados quando comparados com dados experimentais para a banda LMCT de menor energia na matriz cristalina $\text{LiYF}_4: \text{Yb}^{3+}$, com o valor de 62500 cm^{-1} [95]. As energias das transições LMCT para o íon Yb^{3+} , considerando-se os mesmas matrizes hospedeiras, são em média 3000 cm^{-1} maiores (numa estimativa um tanto grosseira [95]) do que as transições para o íon Eu^{3+} . Portanto, o valor da menor energia LMCT na matriz $\text{LiYF}_4: \text{Eu}^{3+}$ é esperado em torno de 60000 cm^{-1} . Apesar deste sítio apresentar número de coordenação oito, menor do que o da matriz $\text{YOCl}: \text{Eu}^{3+}$, ainda assim pode-se julgar que estes valores estão provavelmente superestimados. Uma justificativa plausível para este resultado refere-se ao fato de que no

aglomerado utilizado como modelo estrutural só foi considerada uma esfera de coordenação explícita no cálculo, onde todos os ligantes são ânions. Embora tenham sido colocadas algumas cargas pontuais ao redor, estas certamente não reproduzem um efeito similar ao do potencial de Madelung real, bem como a compensação de cargas do restante da matriz cristalina. Estão em andamento cálculos com uma estrutura maior do aglomerado e de cargas pontuais, de forma a se ajustar ao potencial de Madelung, com o uso, por exemplo, da opção “cargas pontuais como pseudo átomos”, presente no programa ZINDO98.

Tabela 16. Energias de transições LMCT e composições dos estados correspondentes para o complexo modelo $[\text{EuF}_9]^{6-}$

método SOCI			método $\Delta E(\text{SOCI})$				
energia (cm^{-1})	composição ^a			energia (cm^{-1})	composição ^a		
	9CT	7CT	5CT		9CT	7CT	5CT
98738	—	0,885	0,115	85184	—	0,882	0,118

^a9CT = componente CT noneto; 7CT = componente CT septeto; 5CT = componente CT quinteto.

3.5 CONCLUSÕES

3.5.1 Quanto ao tratamento teórico das transições de transferência de carga em compostos com lantanídeos, podem ser enunciadas as seguintes conclusões deste trabalho:

3.5.1.1 Os estados fundamentais dos compostos de coordenação com Eu^{3+} bem como dos íons lantanídeos isolados, Pr^{3+} , Nd^{3+} e Eu^{3+} , foram adequadamente descritos pelo operador de camada aberta ROHF-ZE implementado no programa ZINDO98, em particular, pelos operadores CAHF e SAHF.

3.5.1.2 O método SAHF, que faz uma média sobre estados com um mesmo número quântico de spin S, mostrou-se o mais apropriado para tratar as camadas abertas dos íons lantanídeos isolados ou em compostos.

3.5.1.3 Foi possível obter uma expressão geral para compostos com o íon Eu^{3+} para a diferença de energia entre os orbitais $4f$ (valor médio) e o orbital duplamente ocupado localizado nos ligantes (HOMO) de mais alta energia, em particular, pelos métodos CAHF e SAHF.

3.5.1.4 Para a maioria dos compostos estudados, o valor obtido mediante cálculos com o programa ZINDO98 para a diferença de energia entre os orbitais $4f$ e o HOMO é negativo, indicando que a regra de *aufbau* é violada em tais compostos e que tal diferença de energia é uma aproximação (ordem zero) muito grosseira para se estimar energias de transições LMCT, chamando a atenção para os cuidados que se deve ter em análises de diagramas de orbitais moleculares de sistemas com metais em geral para se deduzirem propriedades de natureza multieletrônica destes sistemas.

3.5.1.5 O teorema de Koopmans deve ser generalizado para descrever processos de ionização e captura de elétrons em sistemas de camada aberta, em particular, sistemas com lantanídeos. Para tanto, aos negativos das energias orbitais são adicionados termos de repulsão eletrônica apropriados para cada caso.

3.5.1.6 O teorema de Koopmans generalizado para camadas abertas ou, mais genericamente, a aproximação de orbitais congelados (AOC) apresenta ainda limitações (violações) na sua aplicação a sistemas com lantanídeos devido às seguintes razões: (i) os efeitos de correlação eletrônica são pronunciados nestes sistemas, em particular, a correlação essencial, a qual precisa ser tratada explicitamente, diferentemente da correlação dinâmica que está parcialmente embutida na parametrização semiempírica do hamiltoniano INDO/S(f); (ii) os efeitos de relaxação nos orbitais $4f$ são também pronunciados devido à localização dos mesmos; (iii) o acoplamento spin-órbita, o qual promove misturas de diferentes estados de spin, é significativo em sistemas com lantanídeos.

3.5.1.7 O método de Rumer mostrou-se adequado para a descrição qualitativa das configurações puras referentes a estados multieletrônicos de natureza $f-f$ ou LMCT adaptadas a spin, propiciando ainda economia computacional e facilidade de interpretação dos estados finais após interação de configuração.

3.5.1.8 Foi possível obter expressões gerais para as energias de transição LMCT de compostos com o íon Eu^{3+} para diferentes estados de spin no nível de configurações puras adaptadas a spin

pelo método de Rumer, ou seja, na aproximação de orbitais congelados. Tais expressões, obtidas pela redução dos elementos de matriz de energia sobre funções Rumer a elementos de matriz de energia sobre determinantes de Slater, puderam ser escritas em função da expressão da diferença de energia entre os orbitais $4f$ e o orbital HOMO dos ligantes, o que evidenciou o fato desta diferença de energia ser de pequena magnitude em comparação com os termos de repulsão eletrônica nestes sistemas, podendo até mesmo ser negativa (violação do princípio de *aufbau*).

3.5.1.9 As expressões citadas no item 3.5.1.8 indicam que a regra de Hund ainda é obedecida no nível de configurações puras.

3.5.1.10 As energias das transições LMCT puderam ser colocadas em termos de diferenças entre energias de ionização e eletroafinidades apropriadamente redefinidos, utilizando-se expressões de energias de configurações Rumer juntamente com expressões de energia de orbitais de camada aberta pelo método SAHF.

3.5.1.11 Baseando-se nas expressões citadas no item 3.5.1.10, pôde-se racionalizar acerca da violação do teorema de Koopmans quando aplicado especificamente à previsão de energias LMCT, quanto aos efeitos de correlação eletrônica e relaxação orbital e ao acoplamento spin-órbita. Em particular, o fato de a transição LMCT envolver a captura de um elétron pelos orbitais $4f$, ou seja, a eletroafinidade, faz com que o efeito de relaxação se some ao de correlação, tornando ainda mais significativa a violação da aproximação de orbitais congelados.

3.5.1.12 Baseando-se ainda nas mesmas expressões citadas nos itens 3.5.1.10 e 3.5.1.11, foi possível estabelecer uma estratégia simples para a obtenção das energias LMCT utilizando o programa ZINDO98, assunto que está descrito na seção 3.6 de perspectivas futuras, a seguir.

3.5.1.13 Para a descrição adequada da correlação essencial nos sistemas envolvendo orbitais $4f$ é necessário um nível de interação de configuração superior ao CIS.

3.5.1.14 O método SOCI baseado em funções de spin do tipo Rumer mostrou-se apropriado para tratar a interação spin-órbita nos sistemas com lantanídeos. Em particular, o método de ortogonalização de Schmidt implementado no programa ZINDO98 [18] facilitou a avaliação das composições em spin de estados finais SOCI.

3.5.1.15 Levando-se em conta os itens 3.5.1.13 e 3.5.1.14, as seguintes conclusões podem ser enunciadas: (i) para os íons isolados Pr^{3+} , Nd^{3+} e Eu^{3+} , diferentes níveis entre CIS, CISD e CISDT bem como diferentes níveis entre os métodos MRCIS e MRCID, juntamente com o método SOCI, foram satisfatórios para obter valores dos níveis de energia $f-f$ próximos aos valores obtidos por Carnall [79]. Neste ponto, perceberam-se também desdobramentos espúrios entre diferentes sub-níveis para o mesmo número quântico J, o que foi atribuído a falhas na implementação do algoritmo Rumer-SOCI ou a problemas numéricos na diagonalização da matriz SOCI; (ii) para as transições LMCT envolvendo o íon Eu^{3+} , diferentes truncagens do método FCI, dependendo da multiplicidade de spin no cálculo CI (método SOCI), mostraram-se mais adequadas do que os métodos MRCI, devido a um melhor controle na escolha das configurações (CSF) que compõem o espaço SOCI, resultando num melhor balanceamento destes espaços.

3.5.1.16 Os valores das energias LMCT em compostos com o íon Eu^{3+} obtidos pelo método SOCI, de maneira geral, são elevados em relação aos valores experimentais.

3.5.1.17 A regra de Hund, embora ela rigorosamente só faça sentido quando o número quântico S é ainda um bom número quântico, pode ser violada para estados LMCT em compostos com o íon Eu^{3+} , após a interação spin-órbita prevista pelo cálculo SOCI. Esta afirmação, não rigorosa, é baseada em cálculos de alguns estados LMCT obtidos com composições em spin quase puras. E, em particular, os estados finais LMCT obtidos para a maioria dos sistemas estudados não são estados nonetos, como tem sido considerado na literatura, até onde se tem conhecimento, mas sim estados septetos com alguma participação de quintetos. Este fato pode ser importante na interpretação dos diferentes picos de absorção LMCT experimentais quanto às suas intensidades, pois o que é comum na literatura é associar diferentes picos *sempre* a diferentes espécies doadoras ou diferentes simetrias de orbitais doadores.

3.5.1.18 Para a previsão das transições LMCT de compostos com Eu^{3+} , o método que se mostrou mais apropriado e que forneceu melhores resultados comparando-se com valores experimentais, foi o método $\Delta E(\text{SOCI})$, com o qual se pode tratar adequadamente a relaxação orbital nos estados excitados LMCT. Contudo, fica praticamente inviabilizado o cálculo de momentos de transição LMCT.

3.5.1.19 Nos cálculos $\Delta E(\text{SOC})$ das transições LMCT para compostos com o íon Eu^{3+} , o cálculo SCF/SAHF para um estado excitado de natureza LMCT que forneceu melhores resultados de energias LMCT em relação aos resultados experimentais foi obtido para a multiplicidade de spin nove (estado noneto), em comparação à multiplicidade sete (estado septeto).

3.5.1.20 Apenas para o composto $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$, foram calculados os estados LMCT de forma a que estes interagissem com estados $f-f$, numa mesma matriz SOC e verificou-se que houve interação para alguns estados finais após a diagonalização da matriz. Um exemplo foi o estado LMCT calculado com menor energia, com 73% de componentes CT de multiplicidade sete (septetos CT) e 27% de componentes $f-f$ de multiplicidade cinco (quintetos $f-f$).

3.5.2 Quanto aos compostos estudados para os quais foram feitos cálculos de estrutura eletrônica utilizando o programa ZINDO98, onde foram obtidos orbitais moleculares para o estado fundamental e para estados LMCT, bem como foram calculadas energias de transições LMCT, podem ser enunciadas as seguintes conclusões deste trabalho:

3.5.2.1 Os compostos de coordenação cujos ligantes não apresentam estados excitados na mesma região dos estados LMCT puderam ser tratados pelo método $\Delta E(\text{SOC})$. Nesta categoria estão os diferentes modelos estruturais adotados para o criptato $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$ em solução, o aqua-complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ e os análogos hidrolisados, os tri-haletos EuX_3 e os aglomerados representativos dos sólidos dopados YOCl: Eu^{3+} e LaF: Eu^{3+} . Já, compostos como os complexos com ligantes quelantes $\text{Eu}(\text{tan})_3 \cdot \text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ apresentam estados excitados localizados nos ligantes (provavelmente de natureza $\pi-\pi^*$) abaixo dos estados LMCT de menor energia, favorecendo o colapso variacional para estes estados.

3.5.2.2 Todos os modelos estruturais adotados para simular o criptato $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$ em solução forneceram bons resultados para as energias LMCT em comparação com os dados experimentais, lembrando que o objetivo deste trabalho, frente às diversas dificuldades teóricas em questão, não é aproximar-se da precisão química e sim procurar prever tendências quantitativas.

3.5.2.3 Foi verificado mediante os resultados obtidos para os modelos $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{F})]^{2+}$ e $[\text{Eu} \subset (2.2.1) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{F})]^{2+}$ um deslocamento para o azul das transições LMCT devido à coordenação de espécies aniônicas ou mesmo doadores de carga na ligação química (moléculas de água). Este efeito atribuído à diminuição da carga efetiva do íon central atuando nos átomos doadores, de acordo com a interpretação comumente encontrada na literatura experimental.

3.5.2.4 Para o aqua-íon Eu^{3+} , segundo o modelo estrutural $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, não foi possível obter um valor próximo do experimental (190 nm) para a transição LMCT de menor energia. Contudo, o modelo mono-hidrolisado $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot (\text{OH})]^{2+}$ forneceu, por outro lado, bons resultados neste sentido. O modelo duplamente hidrolisado forneceu também bons resultados quanto à previsão da energia LMCT, mas por ser pouco provável nas condições experimentais é praticamente desconsiderado. Os cálculos sugerem, baseando-se na lei de Debye-Huckel [55], que o gradiente de concentração dos ânions OH^- na esfera iônica dos cátions Eu^{3+} seria suficiente para justificar a existência destas espécies.

3.5.2.5 Para os compostos tri-haletos gasosos EuX_3 , foi obtida a tendência esperada para as energias LMCT variando-se os ligantes ao longo da série dos halogênios, de acordo com o aumento da covalência, embora não se disponha de valores experimentais para comparação. Novamente, a análise da carga efetiva do íon central mediante o grau de saturação na esfera de coordenação foi um argumento utilizado para explicar os valores de energia LMCT bem menores do que os valores para compostos com os mesmos ligantes com números de coordenação maiores e distâncias médias ligante-íon central também maiores.

3.6 PERSPECTIVAS FUTURAS

3.6.1 Perspectivas gerais para o cálculo de transições LMCT em compostos com lantanídeos

3.6.1.1 Cálculos SOCI ou $\Delta E(\text{SOCI})$ de transições LMCT com espaços ativos maiores para se poder analisar o efeito da simetria de diferentes orbitais doadores levados em conta simultaneamente num cálculo CI.

3.6.1.2 Cálculos sistemáticos em vários compostos com espaços configuracionais balanceados entre estados $f-f$ e estados LMCT, para se investigarem os possíveis acoplamentos.

3.6.1.3 Cálculos SOCI em multiplicidades de spin menores para investigação de outros possíveis acoplamentos spin-órbita, como por exemplo, no caso de compostos com o íon Eu^{3+} , realizar o cálculo SOCI na multiplicidade cinco (estados quinteto), o que significa que configurações septeto, quinteto e tripleto comporão a matriz SOCI inicial, de acordo com o algoritmo implementado no programa ZINDO98.

3.6.1.4 Investigação mais aprofundada dos efeitos estruturais dos complexos em solução, quanto às possibilidades de diferentes espécies coordenadas, principalmente os diferentes tipos de contra-íons.

3.6.1.5 Investigação dos efeitos de fase condensada ou efeitos de solvente a partir da segunda esfera de coordenação nas energias LMCT.

3.6.1.6 Cálculos sistemáticos das transições LMCT em sólidos dopados com íons lantanídeos, cristalinos e amorfos, para estudo dos efeitos da simetria.

3.6.2 Estratégia para o cálculo das transições LMCT em qualquer composto de coordenação com íon lantanídeos, independente da região espectral dos estados excitados dos ligantes

Baseando-se nas expressões (59) e (60) obtidas na seção 3.4.4.3, e nas expressões que definem $\text{IP}^{\text{C}}(\text{K})$ e $\text{EA}^{\text{C}}(\text{K})^*$:

$$\text{IP}^{\text{C}}(\text{K}) = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = E(\text{L}^+ - \text{Eu}^{3+}) - E(\text{L} - \text{Eu}^{3+}) \quad \text{e}$$

$$\text{EA}^{\text{C}}(\text{K})^* = E_{\text{inicial}} - E_{\text{final}} = E(\text{L}^+ - \text{Eu}^{3+}) - E(\text{L}^+ - \text{Eu}^{2+}),$$

foi delineada uma seqüência de cálculos com o programa ZINDO98 para a obtenção de transições LMCT em compostos com lantanídeos que, em princípio, aplicar-se-ia a uma vasta gama de compostos, sem distinção, por exemplo, entre compostos com ou sem ligantes que possuem estados excitados na mesma região das transições LMCT, evitando dificuldades como o colapso variacional que pode ocorrer na rota $\Delta E(\text{SOCI})$. A idéia básica constitui em se calcular os valores de $\text{IP}^{\text{C}}(\text{K})$ e $\text{EA}^{\text{C}}(\text{K})^*$, separadamente, segundo as expressões acima, com as seguintes aproximações:

(a) calcular $IP^C(K)$ pelo método $\Delta E(CI) = E_{CI}(L^+-Eu^{3+}) - E_{CI}(L-Eu^{3+})$, onde os elétrons dos *ligantes* em conjunto são descritos explicitamente e o íon metálico é simulado por uma carga pontual mais um potencial efetivo de caroço, por exemplo a opção de pseudo-átomo existente no programa ZINDO98. Uma das perspectivas consiste na implementação desta opção para os lantanídeos. Tratam-se, portanto, de cálculos simples, de camada fechada para o sistema $L-Eu^{3+}$ e de um estado dubleto para o sistema L^+-Eu^{3+} .

(b) calcular $EA^C(K)^*$ pelo método $\Delta E(CI) = E_{CI}(L^+-Eu^{3+}) - E_{CI}(L^+-Eu^{2+})$, onde os elétrons do *íon metálico* são tratados explicitamente e os ligantes como cargas pontuais parciais, opção também existente no ZINDO98[†]. Estas cargas parciais podem ser, no caso do sistema (L^+-Eu^{3+}) , as cargas de Mulliken obtidas no item (a) para o mesmo sistema e, no caso do sistema (L^+-Eu^{2+}) , podem ser obtidas num cálculo adicional, análogo ao de (a), só que para o sistema dubleto L^+-Eu^{2+} . Estes cálculos são relativamente simples e rápidos e são análogos àqueles realizados na seção 3.4.4.2 para íons lantanídeos isolados.

3.7 REFERÊNCIAS

- 1 M.C. Zerner et al, Manual do ZINDO, Departamento de Química, Universidade da Flórida, Gainesville, FL 32611-8435, 1990.
- 2 J. C. Culberson, P. Knappe, N. Rösch e M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* 71 (1987) 21.
- 3 M. Kotzian, N. Rösch e M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* 81 (1992) 201; M. Kotzian e N. Rösch, *J. Mol. Spec.* 147 (1991) 346.
- 4 M. G. Cory, S. Kostlmeier, M. Kotzian, N. Rösch e M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 1353.
- 5 (a) M. Kotzian e N. Rösch, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7288; (b) M. Kotzian, T. Fox e N. Rösch, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 600.
- 6 G. L. Estiú, N. Rösch e M. C. Zerner, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 13819; T. A. O'Brien, M. C. Zerner, P. D. Rack e P. H. Holloway, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 792.
- 7 R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 600; 19 (1951) 514.
- 8 C. K. Jørgensen, R. Pappalardo e H. H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1422.
- 9 (a) C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 2 (1959) 309; (b) C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 5 (1962)

[†] as cargas pontuais podem também ser utilizadas com a opção de pseudo átomos, existente neste programa, mas esta opção limita em número as cargas pontuais e assim há necessidade de uma modificação no código.

- 271.
- 10 (a) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 811; (b) H. E. Toma, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 471; (c) S. I. Gorelsky, V. Yu Kotov e A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4584.
 - 11 C. K. Jørgensen: *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland, Amsterdam, 1971.
 - 12 G. Racah, *Phys. Rev.* 76 (1949) 1352.
 - 13 C. K. Jørgensen, *Solid State Phys.* 13 (1962) 375.
 - 14 C. K. Jørgensen: *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, Berlim, 1969.
 - 15 P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 6^a edição, Oxford, 1998; Cap. 28 da referência 11.
 - 16 R. Mcweeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London, 1992.
 - 17 A. Szabo e N. S. Ostlund: *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1989.
 - 18 T. A. O'Brien, Tese de Doutorado, QTP, Universidade da Flórida, Gainesville, FL, 2000.
 - 19 J.C. Slater: *Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1*, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1989.
 - 20 R. McWeeny: *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London, 1992.
 - 21 J. Simons e J. Nichols, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Oxford University Press, Nova Iorque, 1997.
 - 22 P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* 97 (1955) 1474.
 - 23 R. McWeeny, *Int. J. Quantum Chem.* 15 (1967) 351.
 - 24 F. W. Bobrowicz e W. A. Goddard III em: *Methods of Electronic Structure Theory*, editado por H. F. Schaeffer III, Cap. 4, Plenum Press, Nova Iorque, 1977.
 - 25 U. Condon e G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, 1935; U. Condon e H. Odabasi, *Atomic Structure*, Cambridge University Press, Cambridge, 1980.
 - 26 I. Shavitt em: *Methods of Electronic Structure Theory*, editado por H. F. Schaeffer III, Cap. 7, Plenum Press, Nova Iorque, 1977.
 - 27 (a) A. C. Wahl e G. Das em: *Methods of Electronic Structure Theory*, editado por H. F. Schaeffer III, Cap. 3, Plenum Press, Nova Iorque, 1977;
(b) P. Jørgensen e J. Simons, *Second Quantization Based Methods in Quantum Chemistry*, Academic Press, Nova Iorque, (1981).
 - 28 C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.

- 29 C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 32 (1960) 169.
- 30 I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Nova Jersey, 1991.
- 31 J. K. L. MacDonald, *Phys. Rev.* 43 (1933) 830.
- 32 B. Levy e G. Berthier, *Int. J. Quantum Chem.* 2 (1968) 307.
- 33 M. C. Zerner em: *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 2, VCH, Nova Iorque, 1991.
- 34 C. H. Martin e M. C. Zerner em: *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, Vol. 1, editado por E. I. Solomon e A. B. P. Lever, John Wiley and Sons, Nova Iorque, 1999.
- 35 W. D. Edwards e M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, 72 (1987) 347.
- 36 A. C. Hurley, *Introduction to the Electron Theory of Small Molecules*, Academic Press, Nova Iorque, 1976.
- 37 J. C. Culberson, P. Knappe, N. Rösch e M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* 71 (1987) 21.
- 38 M. Kotzian, N. Rösch, e M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* 81 (1992) 201.
- 39 J. A. Pople e D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1970.
- 40 M. C. Zerner, *Mol. Phys.* 23 (1972) 963.
- 41 G. Karlson e M. C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* 7 (1973) 35.
- 42 M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner e U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 589.
- 43 R. Pariser e R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 466.
- 44 L. Brewer, *J. Opt. Soc. Am.* 61 (1971) 1101; 61 (1971) 1666.
- 45 W. C. Martin *et al*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 3 (1974) 771.
- 46 J. Ridley e M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* 32 (1973) 111; 42 (1976) 223.
- 47 T. A. O'Brien, K. Albert e M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 3192.
- 48 J. A. Pople e R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 571.
- 49 M. F. Guest e V. R. Saunders, *Mol. Phys.* 28 (1974) 819; K. Faegri e R. Manne, *Mol. Phys.* 31 (1976) 1037; H. Hsu, E. R. Davidson e R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 609.
- 50 M. C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* 35 (1989) 567.
- 51 K. K. Stavrev e M. C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* 65 (1997) 877.
- 52 J. C. Slater, J. B. Mann, T. M. Wilson e J. H. Wood, *Phys. Rev.* 184 (1969) 672.
- 53 S. F. Abdunur, J. Linderberg, Y. Öhrn e P. W. Thulstrup, *Phys. Rev.* A6 (1972) 889.
- 54 D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928) 89.
- 55 P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- 56 P. C. de Mello, M. Hehenberger, S. Larson e M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980)

- 1278; G. Bruno, G. Centineo, E. Ciliberto, S. Di Bella e Ignazio Fragalà, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1832.
- 57 J. Li, L. Noodleman e D. A. Case em: *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, Vol. 1, editado por E. I. Solomon e A. B. P. Lever, John Wiley and Sons, Nova Iorque, 1999.
- 58 R. Ferreira, *Struct. Bonding* 31 (1976) 1.
- 59 M. J. S. Dewar, J. A. Hashmall e C. G. Venier, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1953; H. Kollmar, *Chem. Phys. Lett.* 8 (1971) 533.
- 60 M. J. S. Dewar, H. Kollmar e S. H. Suck, *Theor. Chim. Acta* 36 (1975) 125.
- 61 M. C. Böhm, *Theor. Chim. Acta* 61 (1982) 539.
- 62 S. Di Bella, G. Lanza, A. Gulino e Ignazio Fragalà, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3885.
- 63 R. Pauncz, *Spin Eigenfunctions: Construction and Use*, Plenum Press, Nova Iorque, 1979.
- 64 (a) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 1367; (b) J. C. Slater, *Phys. Rev.* 38 (1931) 1109; (c) G. Rumer, *Göttinger Nachr.* 3 (1932) 337; (d) H. Eyring, A. A. Frost e J. Turkevich, *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 777.
- 65 H. Eyring, J. Walter e G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1944.
- 66 M. Simonetta, E. Gianinetti e I. Vandoni, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 1579.
- 67 (a) I. L. Cooper e R. McWeeny, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 226; (b) B. T. Sutcliffe, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 235.
- 68 (a) P. J. Hay e I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 2865; (b) J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople e M. J. Frish, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 135.
- 69 K. F. Freed, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1765; C. H. Martin e K. F. Freed, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 4011.
- 70 P.-O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 1396.
- 71 (a) M. Kotzian, T. Fox e N. Rösch, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 600; (b) T. A. O'Brien, P. D. Rack, P. H. Holloway e M. C. Zerner, *J. Luminescence* 78 (1998) 245.
- 72 R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff e W. Butscher, *Mol. Phys.* 35 (1978) 771.
- 73 R. Manne e M. C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* S19 (1986) 165.
- 74 M. Kotzian, N. Rösch, R. M. Pitzer e M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* 81 (1992) 201.
- 75 M. Kotzian, N. Rösch, e M. C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* S25 (1991) 545.
- 76 M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, John Wiley, Nova Iorque, 1957.
- 77 B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, John Wiley, Nova Iorque, 1965.
- 78 H. Lefebvre-Brion e R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*,

- Academic Press, Nova Iorque, 1986.
- 79 W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory Report, 1977.
- 80 A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., A. M. Simas e G. F. de Sá, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 349; *J. Alloys Comp.* 225 (1995) 55; A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., R. L. Longo, O. L. Malta, A. M. Simas e G. F. de Sá, *Mol. Engr.* 7 (1997) 293.
- 81 M. Dolg, H. Stoll e H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1730; *Theor. Chim. Acta* 85 (1993) 441.
- 82 W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* 2 (1948) 388; D. H. Templeton e C. H. Dauben, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 6069; D. Brown, *Halides of Lanthanides and Actinides*, Wiley, Nova Iorque, 1968, pág. 159.
- 83 A. Zalkin, D. H. Templeton e J. E. Hopkins, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1466.
- 84 L. C. Thompson, em: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A. Gschneider e L. Eyring, Amsterdam, Vol. 3, Cap. 25, 1979.
- 85 F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Nova Iorque, 1991; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Nova Iorque, 1995.
- 86 (a) J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 49; (b) N. Sabbatini, M. Guardigli e J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 201.
- 87 N. Sabattini, S. Dellonte, M. Ciano, A. Bonazzi e V. Balzani, *Chem. Phys. Lett.* 107 (1984) 212.
- 88 N. Sabattini, S. Perathoner, G. Lattanzi, S. Dellonte e V. Balzani, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6136.
- 89 C. K. Jørgensen, em: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A. Gschneider e L. Eyring, Amsterdam, Vol. 3, Cap. 23, 1979.
- 90 S. Chaussement e A. Monteil, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 6532.
- 91 As referências de: 18 a 33 citadas na Ref. 5a; 40 a 43 citadas na Ref. 5b; 8 a 12 citadas na Ref. 90.
- 92 (a) Ref. 84, pág. 214; (b) F. A. Cotton e G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3^a Ed., John Wiley & Sons, Inc, Nova Iorque, Cap. 20, 1972.
- 93 B. Ruscic, G. L. Goodman e J. Bercowitz, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 5443; N. I. Popenko, E. Z. Zasorin, V. P. Spiridonov e A. A. Ivanov, *Inorg. Chim. Acta* 31 (1978) L371; M. Hargittai, *Coord. Chem. Rev.* 91 (1988) 35.

- 94 J. L. Ryan e C. K. Jørgensen, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 2845.
- 95 L. van Pieterson, Tese de Doutorado, Universidade de Utrecht, Utrecht, Holanda, 2001.
- 96 S. P. Vila Nova, H. J. Batista, S. Alves Jr., C. de Mello Donegá, R. L. Longo, G. F. de Sá e L. C. Thompson, em preparação.
- 97 H. J. Batista, A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas, G. F. de Sá, N. K. Ito e L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3542.
- 98 J. Hölsä e P. Porcher, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 2108; O. L. Malta, H. J. Batista e L. D. Carlos, *Chem. Phys.* 282 (2002) 21.

Apêndice A1

Primeira demonstração (unidades atômicas):

Na relação de comutação (8), $\bar{p}_{uv} = -i[\bar{r}, h]_{uv}$, tem-se:

$$\bar{p} = -i\vec{\nabla} \quad \text{ou} \quad \bar{p}_{uv} = -i\vec{\nabla}_{uv} \quad (10)$$

Logo,

$$\vec{\nabla}_{uv} = [\bar{r}, h]_{uv} = (\bar{r}h)_{uv} - (h\bar{r})_{uv} \quad (11)$$

Usando a mesma base ortonormal para definir os operadores de criação (a_s^+) e aniquilação (a_s) em segunda quantização, os operadores \bar{r} e h tomam a seguinte forma:

$$\bar{r} = \sum_{p,q} \langle p|\bar{r}|q \rangle a_p^+ a_q \quad (12)$$

e

$$h = \sum_{m,n} \langle m|h|n \rangle a_m^+ a_n \quad (13)$$

As funções u e v podem ser expandidas nesta base:

$$\langle u| = \sum_r c_r^* \langle r| \quad \text{e} \quad |v\rangle = \sum_s c_s |s\rangle$$

que são utilizados na primeira parcela do 2º membro da equação (11) fornecendo,

$$\begin{aligned} (\bar{r}h)_{uv} &= \langle u|\bar{r}h|v\rangle = \left(\sum_r c_r^* \langle r| \right) \left(\sum_{p,q} \langle p|\bar{r}|q \rangle a_p^+ a_q \right) \left(\sum_{m,n} \langle m|h|n \rangle a_m^+ a_n \right) \left(\sum_s c_s |s\rangle \right) \\ &= \left(\sum_r c_r^* \langle r| \right) \left(\sum_{\substack{p,q, \\ m,n}} \langle p|\bar{r}|q \rangle a_p^+ a_q \langle m|h|n \rangle a_m^+ a_n \right) \left(\sum_s c_s |s\rangle \right) \end{aligned}$$

como $\langle p|\bar{r}|q \rangle$ é um escalar,

$$(\bar{r}h)_{uv} = \langle u|\bar{r}h|v\rangle = \left(\sum_r c_r^* \langle r| \right) \left(\sum_{\substack{p,q, \\ m,n}} a_p^+ a_q \langle p|\bar{r}|q \rangle \langle m|h|n \rangle a_m^+ a_n \right) \left(\sum_s c_s |s\rangle \right)$$

$$= \sum_{\substack{p,q, \\ m,n}} \left\{ \left(\sum_r c_r^* \langle r | \right) \left(a_p^+ a_q \langle p | \bar{r} | q \rangle \langle m | h | n \rangle a_m^+ a_n \right) \left(\sum_s c_s | s \rangle \right) \right\}$$

Dadas as propriedades dos operadores de criação e aniquilação temos,

$$(\bar{r}h)_{uv} = \langle u | \bar{r}h | v \rangle = \sum_{\substack{p,q, \\ m,n}} \left\{ \left(c_p^* \langle \text{vac} | \right) \left(a_q \langle p | \bar{r} | q \rangle \langle m | h | n \rangle a_m^+ \right) \left(c_n | \text{vac} \rangle \right) \right\}$$

onde $\langle \text{vac} |$ é o “bra” correspondente ao estado de referência

$$(\bar{r}h)_{uv} = \langle u | \bar{r}h | v \rangle = \sum_{\substack{p,q, \\ m,n}} \left\{ c_p^* \langle q | \left(\langle p | \bar{r} | q \rangle \langle m | h | n \rangle \right) c_n | m \rangle \right\}$$

como $\langle p | \bar{r} | q \rangle$ e $\langle m | h | n \rangle$ são escalares,

$$(\bar{r}h)_{uv} = \langle u | \bar{r}h | v \rangle = \sum_{\substack{p,q, \\ m,n}} \left\{ c_p^* \langle q | m \rangle \langle p | \bar{r} | q \rangle \langle m | h | n \rangle c_n \right\}$$

como a base é ortonormal,

$$\langle q | m \rangle = \delta_{qm} \quad \text{ou seja,} \quad = 1, \quad \text{se } q = m \quad \text{ou} \\ = 0, \quad \text{se } q \neq m \quad \text{portanto,}$$

$$(\bar{r}h)_{uv} = \langle u | \bar{r}h | v \rangle = \sum_{\substack{p,q, \\ m,n}} \left\{ c_p^* \delta_{qm} \langle p | \bar{r} | q \rangle \langle m | h | n \rangle c_n \right\}$$

$$(\bar{r}h)_{uv} = \langle u | \bar{r}h | v \rangle = \sum_{p,q,n} \left\{ c_p^* \langle p | \bar{r} | q \rangle \langle q | h | n \rangle c_n \right\}$$

$$(\bar{r}h)_{uv} = \langle u | \bar{r}h | v \rangle = \sum_q \left\{ \left(\sum_p c_p^* \langle p | \right) \bar{r} | q \rangle \langle q | h \left(\sum_n c_n | n \rangle \right) \right\}$$

As duas expansões com coeficientes c_p^* e c_n são exatamente as funções u e v ,

$$(\bar{r}h)_{uv} = \langle u | \bar{r}h | v \rangle = \sum_q \left\{ \langle u | \bar{r} | q \rangle \langle q | h | v \rangle \right\}$$

analogamente, para a segunda parcela do 2º membro da equação (11) obtemos,

$$(\bar{h}r)_{uv} = \langle u | \bar{h}r | v \rangle = \sum_q \left\{ \langle u | h | q \rangle \langle q | \bar{r} | v \rangle \right\} \quad \text{e assim obtemos,}$$

$$\vec{V}_{uv} = (\bar{r}h)_{uv} - (\bar{h}r)_{uv} = \sum_q \left\{ \langle u | \bar{r} | q \rangle \langle q | h | v \rangle \right\} - \sum_q \left\{ \langle u | h | q \rangle \langle q | \bar{r} | v \rangle \right\}$$

$$\vec{\nabla}_{uv} = \sum_q \{ \langle u | \vec{r} | q \rangle \langle q | h | v \rangle - \langle u | h | q \rangle \langle q | \vec{r} | v \rangle \} \quad \text{ou}$$

$$\vec{\nabla}_{uv} = \sum_q (\vec{r}_{uq} h_{qv} - h_{uq} \vec{r}_{qv}) \quad \text{c. q. d.}$$

Segunda demonstração

Inserindo entre cada elemento de matriz da equação (11), a resolução da identidade:

$$\mathbf{I} = \sum_q |q\rangle \langle q| \quad (4.12)$$

onde q rotula uma base ortonormal, tem-se:

$$\vec{\nabla}_{uv} = \langle u | \vec{r} \mathbf{I} h | v \rangle - \langle u | h \mathbf{I} \vec{r} | v \rangle$$

$$\vec{\nabla}_{uv} = \langle u | \vec{r} \left(\sum_q |q\rangle \langle q| \right) h | v \rangle - \langle u | h \left(\sum_q |q\rangle \langle q| \right) \vec{r} | v \rangle$$

$$\vec{\nabla}_{uv} = \sum_q \langle u | \vec{r} | q \rangle \langle q | h | v \rangle - \sum_q \langle u | h | q \rangle \langle q | \vec{r} | v \rangle \quad \text{ou}$$

$$\vec{\nabla}_{uv} = \sum_q (\vec{r}_{uq} h_{qv} - h_{uq} \vec{r}_{qv}) \quad \text{c. q. d.}$$


```

    orbj='p2'
endif
if (j.eq.4) then
    simj='p$'
    orbj='p3'
endif
if (j.eq.5) then
    simj='d$'
    orbj='d1'
endif
if (j.eq.6) then
    simj='d&'
    orbj='d2'
endif
if (j.eq.7) then
    simj='d&'
    orbj='d3'
endif
if (j.eq.8) then
    simj='d#'
    orbj='d4'
endif
if (j.eq.9) then
    simj='d#'
    orbj='d5'
endif
if (j.eq.10) then
    simj='f$'
    orbj='f1'
endif
if (j.eq.11) then
    simj='f#'
    orbj='f2'
endif
if (j.eq.12) then
    simj='f#'
    orbj='f3'
endif
if (j.eq.13) then
    simj='f&'
    orbj='f4'
endif
if (j.eq.14) then
    simj='f&'
    orbj='f5'
endif
if (j.eq.15) then
    simj='f%'
    orbj='f6'
endif
if (j.eq.16) then
    simj='f%'
    orbj='f7'
endif

```

C FUNCOES k

```
if (k.eq.1) then
  simk='s$'
  orbk='s1'
endif
if (k.eq.2) then
  simk='p#'
  orbk='p1'
endif
if (k.eq.3) then
  simk='p#'
  orbk='p2'
endif
if (k.eq.4) then
  simk='p$'
  orbk='p3'
endif
if (k.eq.5) then
  simk='d$'
  orbk='d1'
endif
if (k.eq.6) then
  simk='d&'
  orbk='d2'
endif
if (k.eq.7) then
  simk='d&'
  orbk='d3'
endif
if (k.eq.8) then
  simk='d#'
  orbk='d4'
endif
if (k.eq.9) then
  simk='d#'
  orbk='d5'
endif
if (k.eq.10) then
  simk='f$'
  orbk='f1'
endif
if (k.eq.11) then
  simk='f#'
  orbk='f2'
endif
if (k.eq.12) then
  simk='f#'
  orbk='f3'
endif
if (k.eq.13) then
  simk='f&'
  orbk='f4'
endif
if (k.eq.14) then
  simk='f&'
  orbk='f5'
```

```

endif
if (k.eq.15) then
  simk='f%'
  orbk='f6'
endif
if (k.eq.16) then
  simk='f%'
  orbk='f7'
endif

```

CCCCCCC PARTE 1.1 (ELEMENTOS DE H(J,K))

CC
 CCCCCC integrando em x
 CCC

```

if (j.eq.1.or.j.eq.3.or.j.eq.4.or.j.eq.5.or.j.eq.6.or.j.eq.9.or.
* j.eq.10.or.j.eq.12.or.j.eq.14.or.j.eq.16) then
  parxj=.true.
else
  parxj=.false.
endif

```

```

if (k.eq.1.or.k.eq.3.or.k.eq.4.or.k.eq.5.or.k.eq.6.or.k.eq.9.or.
* k.eq.10.or.k.eq.12.or.k.eq.14.or.k.eq.16) then
  parxk=.true.
else
  parxk=.false.
endif

```

CC
 CCCCCC integrando em y
 CCC

```

if (j.eq.1.or.j.eq.2.or.j.eq.4.or.j.eq.5.or.j.eq.6.or.j.eq.8.or.
* j.eq.10.or.j.eq.11.or.j.eq.14.or.j.eq.15) then
  paryj=.true.
else
  paryj=.false.
endif

```

```

if (k.eq.1.or.k.eq.2.or.k.eq.4.or.k.eq.5.or.k.eq.6.or.k.eq.8.or.
* k.eq.10.or.k.eq.11.or.k.eq.14.or.k.eq.15) then
  paryk=.true.
else
  paryk=.false.
endif

```

CC
 CCCC integrando em z y
 CCC

```

if (j.eq.1.or.j.eq.2.or.j.eq.3.or.j.eq.5.or.j.eq.6.or.j.eq.7.or.
* j.eq.11.or.j.eq.12.or.j.eq.15.or.j.eq.16) then
  parzj=.true.

```



```

*      if ((parxj.neqv.parxk).or.
*          (paryj.neqv.paryk).or.
*          (parzj.eqv.parzk)) then

CCCCCC o operador r do elemento de matriz de um centro (A ou B) esta na
CCCCCC realidade centrado numa origem generica fora do centro em questao
CCCCCC portanto ha um dependencia em Ra ou Rb quando j = k

      if (j.eq.k) then
        r(j,k)='R'
      else
        r(j,k)='zero'
      endif
    else
      r(j,k)='mz('//orbj(1:2)//orbk(1:2)//')'
    endif
  else
    r(j,k)='my('//orbj(1:2)//orbk(1:2)//')'
  endif
endif
enddo
enddo

CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
CCCCCC      PARTE 3: MONTAGEM E IMPRESSAO DAS EQUACOES N(J,K)
CCCCCC
CCCCCC      P = -i*[H,R] e P = -i*NABLA = -i*N
CCCCCC      portanto, N = [H,R] ou N(J,K) = [H,R](J,K) ou
CCCCCC      N(J,K) = SOMA EM Q DE {R(J,Q)*H(Q,K)-H(J,Q)*R(Q,k)}
CCCCCC
CCCCCC      ONDE R(J,Q)*h(Q,K) E' A PRIMEIRA PARCELA
CCCCCC      -H(J,Q)*R(Q,k) E' A SEGUNDA PARCELA
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC

do j=1,16
do k=1,16
write(6,*)
write(2,*)
C   N(J,K) E' UM ELEMENTO DE MATRIZ DE P (NABLA) = UMA EQUACAO
write(6,90)j,k
write(2,90)j,k
C   PARC1 REPRESENTA A PRIMEIRA PARCELA
C   PARC2 REPRESENTA A SEGUNDA PARCELA
nn=0
mm=0
C   ESTE DO REPRESENTA A SOMA EM Q
do q=1,16
if (r(j,q).ne.'zero'.and.h(q,k).ne.'zero') then
nn=nn+1
if (j.eq.q) then
memb1='Ra '//h(q,k)(1:7)
if (nn.eq.1) then

```

```

    parc1=' + '//memb1(1:10)
else
    n1=0
    do ij=1,200
        if (parc1(ij:ij+1).ne.' ') n1=n1+1
    enddo
    parc1=parc1(1:n1)//' + '//memb1(1:10)
endif
else
memb1=r(j,q)(1:8)//'a '//h(q,k)(1:7)
if (nn.eq.1) then
    parc1=' + '//memb1(1:17)
else
    n1=0
    do ij=1,200
        if (parc1(ij:ij+1).ne.' ') n1=n1+1
    enddo
    parc1=parc1(1:n1)//' + '//memb1(1:17)
endif
endif
if (h(j,q).ne.'zero'.and.r(q,k).ne.'zero') then
    mm=mm+1
    if (q.eq.k) then
        memb2='Rb '//h(j,q)(1:7)
        if (mm.eq.1) then
            parc2=' - '//memb2(1:10)
        else
            n2=0
            do ij=1,200
                if (parc2(ij:ij+1).ne.' ') n2=n2+1
            enddo
            parc2=parc2(1:n2)//' - '//memb2(1:10)
        endif
    else
        memb2=r(q,k)(1:8)//'b '//h(j,q)(1:7)
        if (mm.eq.1) then
            parc2=' - '//memb2(1:17)
        else
            n2=0
            do ij=1,200
                if (parc2(ij:ij+1).ne.' ') n2=n2+1
            enddo
            parc2=parc2(1:n2)//' - '//memb2(1:17)
        endif
    endif
endif
enddo
if (nn.ne.0.and.mm.ne.0) then
    n1=0
    do ij=1,200
        if (parc1(ij:ij+1).ne.' ') n1=n1+1
    enddo
    n2=0
    do ij=1,200
        if (parc2(ij:ij+1).ne.' ') n2=n2+1
    enddo
endif

```

```
    enddo
    n(j,k)=parc1(1:n1)//parc2(1:n2)
else
    if (nn.eq.0.and.mm.eq.0) then
        n(j,k)='NULA'
    else
        if (nn.ne.0) then
            n1=0
            do ij=1,200
                if (parc1(ij:ij+1).ne.' ') n1=n1+1
            enddo
            n(j,k)=parc1(1:n1)
        else
            n2=0
            do ij=1,200
                if (parc2(ij:ij+1).ne.' ') n2=n2+1
            enddo
            n(j,k)=parc2(1:n2)
        endif
    endif
    write(6,*)
    write(6,*) n(j,k)
    write(2,*)
    write(2,*) n(j,k)
enddo
enddo
90 format('N(',I2,',',I2,') =')

100 stop
end
```

Apêndice A4

Algumas equações do operador gradiente generalizadas até funções do tipo f

(saída do programa)

Notação:

Os u's ou v's são:

1 - função s
2 a 4 - função p
5 a 9 - função d
10 a 16 - função f

- simetria pi
\$ - simetria sigma
& - simetria delta
% - simetria fi

$N(i,j)$ é o elemento de matriz do operador gradiente entre as funções i e j ;
 Ra é a distância do centro A até a origem do sistema de coordenadas;
 Rb é a distância do centro B até a origem do sistema de coordenadas;
 mz é o momento de transição na direção z (anal. m_x e m_y);
 $B(i,j)$ é o elemento de matriz do operador h entre as funções i e j .

$$N(1,1) = +Ra B(s\$s\$) + mz(s1p3)a B(p\$s\$) + mz(s1f1)a B(f\$s\$) - Rb B(s\$s\$) - mz(p3s1)b B(s\$p\$) - mz(f1s1)b B(s\$f\$)$$

$$N(1,2) = +mx(s1p1)a B(p\#p\#) + mx(s1f2)a B(f\#p\#) + mx(s1f6)a B(f\%p\#) - mx(s1p1)b B(s\$s\$) - mx(d1p1)b B(s\$d\$)$$

$$N(1,3) = +my(s1p2)a B(p\#p\#) + my(s1f3)a B(f\#p\#) + my(s1f7)a B(f\%p\#) - my(s1p2)b B(s\$s\$) - my(d1p2)b B(s\$d\$)$$

$$N(1,4) = +Ra B(s\$p\$) + mz(s1p3)a B(p\$p\$) + mz(s1f1)a B(f\$p\$) - mz(s1p3)b B(s\$s\$) - Rb B(s\$p\$) - mz(d1p3)b B(s\$d\$)$$

$$N(1,5) = +Ra B(s\$d\$) + mz(s1p3)a B(p\$d\$) + mz(s1f1)a B(f\$d\$) - mz(p3d1)b B(s\$p\$) - Rb B(s\$d\$) - mz(f1d1)b B(s\$f\$)$$

$$N(1,6) = +mz(s1f5)a B(f\&d\&) - mz(p3d2)b B(s\$p\$) - mz(f1d2)b B(s\$f\$)$$

$$N(1,7) = NULA$$

$$N(1,8) = +mx(s1p1)a B(p\#d\#) + mx(s1f2)a B(f\#d\#) + mx(s1f6)a B(f\%d\#) - mx(p3d4)b B(s\$p\$) - mx(f1d4)b B(s\$f\$)$$

$$N(1,9) = +my(s1p2)a B(p\#d\#) + my(s1f3)a B(f\#d\#) + my(s1f7)a B(f\%d\#) - my(p3d5)b B(s\$p\$) - my(f1d5)b B(s\$f\$)$$

$$N(1,10) = +Ra B(s\$f\$) + mz(s1p3)a B(p\$f\$) + mz(s1f1)a B(f\$f\$) - mz(s1f1)b B(s\$s\$) - mz(d1f1)b B(s\$d\$) - Rb B(s\$f\$)$$

$N(1,11) = +mx(s1p1)a B(p\#f\#)+mx(s1f2)a B(f\#f\#)+mx(s1f6)a B(f\%f\#)-mx(s1f2)b B(s\$s\$)-mx(d1f2)b B(s\$d\$)$

$N(1,12) = +my(s1p2)a B(p\#f\#)+my(s1f3)a B(f\#f\#)+my(s1f7)a B(f\%f\#)-my(s1f3)b B(s\$s\$)-my(d1f3)b B(s\$d\$)$

$N(1,13) = NULA$

$N(1,14) = +mz(s1f5)a B(f\&f\&)-mz(s1f5)b B(s\$s\$)-mz(d1f5)b B(s\$d\$)$

$N(1,15) = +mx(s1p1)a B(p\#f\%)+mx(s1f2)a B(f\#f\%)+mx(s1f6)a B(f\%f\%)-mx(s1f6)b B(s\$s\$)-mx(d1f6)b B(s\$d\$)$

$N(1,16) = +my(s1p2)a B(p\#f\%)+my(s1f3)a B(f\#f\%)+my(s1f7)a B(f\%f\%)-my(s1f7)b B(s\$s\$)-y(d1f7)b B(s\$d\$)$

$N(2,1) = +mx(p1s1)a B(s\$s\$)+mx(p1d1)a B(d\$s\$)-mx(p1s1)b B(p\#p\#)-mx(f2s1)b B(p\#f\#)-mx(f6s1)b B(p\#f\%)$

$N(2,2) = +Ra B(p\#p\#)+mz(p1d4)a B(d\#p\#)-Rb B(p\#p\#)-mz(d4p1)b B(p\#d\#)$

$N(2,3) = NULA$

$N(2,4) = +mx(p1s1)a B(s\$p\$)+mx(p1d1)a B(d\$p\$)-mx(d4p3)b B(p\#d\#)$

$N(2,5) = +mx(p1s1)a B(s\$d\$)+mx(p1d1)a B(d\$d\$)-mx(p1d1)b B(p\#p\#)-mx(f2d1)b B(p\#f\#)-mx(f6d1)b B(p\#f\%)$

$N(2,6) = +mx(p1d2)a B(d\&d\&)-mx(p1d2)b B(p\#p\#)-mx(f2d2)b B(p\#f\#)-mx(f6d2)b B(p\#f\%)$

$N(2,7) = +my(p1d3)a B(d\&d\&) - my(p1d3)b B(p\#p\#) - my(f2d3)b B(p\#f\#) - my(f6d3)b B(p\#f\%)$

$N(2,8) = +Ra B(p\#d\#)+mz(p1d4)a B(d\#d\#)-mz(p1d4)b B(p\#p\#)-Rb B(p\#d\#)-mz(f2d4)b B(p\#f\#)-mz(f6d4)b B(p\#f\%)$

$N(2,9) = NULA$

$N(2,10) = +mx(p1s1)a B(s\$f\$)+mx(p1d1)a B(d\$f\$)-mx(d4f1)b B(p\#d\#)$

$N(2,11) = +Ra B(p\#f\#)+mz(p1d4)a B(d\#f\#)-mz(d4f2)b B(p\#d\#)-Rb B(p\#f\#)$

$N(2,12) = NULA$

$N(2,13) = +my(p1d3)a B(d\&f\&)-my(d4f4)b B(p\#d\#)$

$N(2,14) = +mx(p1d2)a B(d\&f\&)-mx(d4f5)b B(p\#d\#)$

$N(2,15) = +Ra B(p\#f\%)+mz(p1d4)a B(d\#f\%)-mz(d4f6)b B(p\#d\#)-Rb B(p\#f\%)$

$N(2,16) = NULA$

$N(3,1) = +my(p2s1)a B(s\$s\$)+my(p2d1)a B(d\$s\$)-my(p2s1)b B(p\#p\#)-my(f3s1)b B(p\#f\#)-my(f7s1)b B(p\#f\%)$

$N(3,2) = NULA$

$N(3,3) = +Ra B(p\#p\#)+mz(p2d5)a B(d\#p\#)-Rb B(p\#p\#)-mz(d5p2)b B(p\#d\#)$

$N(3,4) = +my(p2s1)a B(s\$p\$)+my(p2d1)a B(d\$p\$)-my(d5p3)b B(p\#d\#)$

$N(3,5) = +my(p2s1)a B(s\$d\$)+my(p2d1)a B(d\$d\$)-my(p2d1)b B(p\#p\#)-my(f3d1)b B(p\#f\#)-my(f7d1)b B(p\#f\%)$

$N(3,6) = +my(p2d2)a B(d\&d\&)-my(p2d2)b B(p\#p\#)-my(f3d2)b B(p\#f\#)-my(f7d2)b B(p\#f\%)$

$N(3,7) = +mx(p2d3)a B(d\&d\&)-mx(p2d3)b B(p\#p\#)-mx(f3d3)b B(p\#f\#)-mx(f7d3)b B(p\#f\%)$

$N(3,8) = NULA$

$N(3,9) = +Ra B(p\#d\#)+mz(p2d5)a B(d\#d\#)-mz(p2d5)b B(p\#p\#)-Rb B(p\#d\#)-mz(f3d5)b B(p\#f\#)-mz(f7d5)b B(p\#f\%)$

$N(3,10) = +my(p2s1)a B(s\$f\$)+my(p2d1)a B(d\$f\$)-my(d5f1)b B(p\#d\#)$

$N(3,11) = NULA$

$N(3,12) = +Ra B(p\#f\#)+mz(p2d5)a B(d\#f\#)-mz(d5f3)b B(p\#d\#)-Rb B(p\#f\#)$

$N(3,13) = +mx(p2d3)a B(d\&f\&)-mx(d5f4)b B(p\#d\#)$

$N(3,14) = +my(p2d2)a B(d\&f\&)-my(d5f5)b B(p\#d\#)$

$N(3,15) = NULA$

$N(3,16) = +Ra B(p\#f\%)+mz(p2d5)a B(d\#f\%)-mz(d5f7)b B(p\#d\#)-Rb B(p\#f\%)$

$N(4,1) = +mz(p3s1)a B(s\$s\$)+Ra B(p\$s\$)+mz(p3d1)a B(d\$s\$)-Rb B(p\$s\$)-mz(p3s1)b B(p\$p\$)-mz(f1s1)b B(p\$f\$)$

$N(4,2) = +mx(p3d4)a B(d\#p\#)-mx(s1p1)b B(p\$s\$)-mx(d1p1)b B(p\$d\$)$

$N(4,3) = +my(p3d5)a B(d\#p\#)-my(s1p2)b B(p\$s\$)-my(d1p2)b B(p\$d\$)$

$N(4,4) = +mz(p3s1)a B(s\$p\$)+Ra B(p\$p\$)+mz(p3d1)a B(d\$p\$)-mz(s1p3)b B(p\$s\$)-Rb B(p\$p\$)-mz(d1p3)b B(p\$d\$)$

$N(4,5) = +mz(p3s1)a B(s\$d\$)+Ra B(p\$d\$)+mz(p3d1)a B(d\$d\$)-mz(p3d1)b B(p\$p\$)-Rb B(p\$d\$)-mz(f1d1)b B(p\$f\$)$

$N(4,6) = +mz(p3d2)a B(d\&d\&)-mz(p3d2)b B(p\$p\$)-mz(f1d2)b B(p\$f\$)$

$N(4,7) = NULA$

$N(4,8) = +mx(p3d4)a B(d\#d\#)-mx(p3d4)b B(p\$p\$)-mx(f1d4)b B(p\$f\$)$

$N(4,9) = +my(p3d5)a B(d\#d\#)-my(p3d5)b B(p\$p\$)-my(f1d5)b B(p\$f\$)$

$N(4,10) = +mz(p3s1)a B(s\$f\$)+Ra B(p\$f\$)+mz(p3d1)a B(d\$f\$)-mz(s1f1)b B(p\$s\$)-mz(d1f1)b B(p\$d\$)-Rb B(p\$f\$)$

$N(4,11) = +mx(p3d4)a B(d\#f\#)-mx(s1f2)b B(p\$s\$)-mx(d1f2)b B(p\$d\$)$

$$N(4,12) = +my(p3d5)a B(d\#f\#)-my(s1f3)b B(p\$s\$)-my(d1f3)b B(p\$d\$)$$

$$N(4,13) = NULA$$

$$N(4,14) = +mz(p3d2)a B(d\&f\&)-mz(s1f5)b B(p\$s\$)-mz(d1f5)b B(p\$d\$)$$

$$N(4,15) = +mx(p3d4)a B(d\#f\%)-mx(s1f6)b B(p\$s\$)-mx(d1f6)b B(p\$d\$)$$

$$N(4,16) = +my(p3d5)a B(d\#f\%)-my(s1f7)b B(p\$s\$)-my(d1f7)b B(p\$d\$)$$

$$N(5,1) = +mz(d1p3)a B(p\$s\$)+Ra B(d\$s\$)+mz(d1f1)a B(f\$s\$)-Rb B(d\$s\$)-mz(p3s1)b B(d\$p\$)-mz(f1s1)b B(d\$f\$)$$

$$N(5,2) = +mx(d1p1)a B(p\#p\#)+mx(d1f2)a B(f\#p\#)+mx(d1f6)a B(f\%p\#)-mx(s1p1)b B(d\$s\$)-mx(d1p1)b B(d\$d\$)$$

$$N(5,3) = +my(d1p2)a B(p\#p\#)+my(d1f3)a B(f\#p\#)+my(d1f7)a B(f\%p\#)- my(s1p2)b B(d\$s\$) - my(d1p2)b B(d\$d\$)$$

• • •

$$N(16,13) = + mx(f7d3)a B(d\&f\&) - mx(d5f4)b B(f\%d\#)$$

$$N(16,14) = + my(f7d2)a B(d\&f\&) - my(d5f5)b B(f\%d\#)$$

$$N(16,15) = NULA$$

$$N(16,16) = + mz(f7d5)a B(d\#f\%) + Ra B(f\%f\%) - mz(d5f7)b B(f\%d\#) - Rb B(f\%f\%)$$

Apêndice B

H. J. Batista e R. L. Longo, “An Improved Point Charge Model Within the INDO/S-CI Method for Describing the Ligand Excited States of Lanthanide Coordination Compounds”, *Int. J. Quantum Chem.* 90 (2002) 924-932.

Improved Point-Charge Model Within the INDO/S-CI Method for Describing the Ligand Excited States of Lanthanide Coordination Compounds

HÉLCIO J. BATISTA, RICARDO L. LONGO

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife, PE—Brazil

Received 31 May 2001; revised 6 August 2001; accepted 23 August 2001

ABSTRACT: Due to the spatial extent of the 5s and 5p filled orbitals of lanthanide ions, the shielding of the nuclear charge is not perfect at close distances to the ion. Thus, ligand atoms should experience different effective charge depending upon their distance to the central ion. Using electrostatic arguments and ab initio calculations for Eu^{3+} , we have proposed an improved model that describes the ion as an effective charge, $q(r)$, whose value has the following radial dependence, $q(r) = 3 + 14e^{-Ar^2}$. This functional form of the point charge has been implemented into the ZINDO program and INDO/S-CI calculations have been performed for the $\text{Eu}(\text{btf}_3)_3\text{bipy}$, $\text{Eu}(\text{btf}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$, and $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compounds. The comparison with the experimental absorption spectrum was used to optimize the exponent A parameter. Application of this model to several other Eu^{3+} coordination compounds yielded better results for the calculated absorption spectra than the fixed 3+ point-charge model. © 2001 John Wiley & Sons, Inc. *Int J Quantum Chem* 00: 1–9, 2001

Key words: INDO/S-CI; radial dependent point charge; lanthanide; excited states; coordination compounds

Correspondence to: R. L. Longo; e-mail: longo@npd.ufpe.br.
Contract grant sponsors: CAPES, CNPq, FINEP, PADCT, PRONEX.

Introduction

Given their spectroscopic and magnetic properties, lanthanide coordination compounds have been employed in a wide range of applications, from luminescent probes in biomedical assays [1–7] to fluorescent lights [8], from electro-luminescent devices [9] to antireflection coatings [10], among others. One of these luminescent properties is quite unique since it involves the energy transfer absorbed by the ligands to the lanthanide ion, thus constituting a light conversion molecular device (LCMD) via the *antenna effect* [11, 12]. To design more efficient LCMDs it is necessary to either develop new theoretical procedures and modeling tools or improve the ones available to treat lanthanide coordination compounds. The whole designing process would involve at least the following steps: (i) determination of the molecular structure of the proposed coordination compound, (ii) calculation of the excited states of the ligands in the coordination compound, (iii) determination of the energy transfer, radiative, and nonradiative transition rates, and (iv) solution of the rate equations to yield the temporal dependence of the populations and the luminescence quantum yield. All these steps have been at least partially solved by different theoretical approaches [13, 14], namely, the SMLC/AM1 [15–17] for step (i) the INDO/S-CI + point charge [18–21] for step (ii), the direct and exchange interactions [22, 23] for step (iii), and the 4th-order Runge–Kutta numerical method [24, 25] for step (iv). The combination of these methodologies has yielded a practical computational tool to model and design these compounds. However, some of these methodologies should be improved in order to provide more accurate results or to include other effects that are not yet taken into account. For instance, the energy transfer rates are strongly dependent upon the singlet and triplet excited states of the ligand as well as their transition dipole moments. Currently, these quantities are calculated with the INDO/S-CI method [26–28] by treating the ligands explicitly at their positions in the coordination compound, and the lanthanide ion is simulated by a 3+ point charge [18]. This model is quite practical, however approximated, since a point charge can excessively distort the electronic density of the atoms and ligands close to the lanthanide ion leading to unrealistic charge densities and energy levels. Surely, one could use the INDO/S-CI method parametrized for compounds containing lanthanide and

actinide elements developed by Zerner et al. [29, 30]. However, this approach would involve an open-shell, a spin-orbit, and a multireference combined treatment of the reference and the excited states, which places an enormous burden onto its applicability. The point-charge model allows for a closed-shell, a single-reference, and a CIS (configuration interaction—singly replacements) approach, which is feasible for molecules containing up to several hundred atoms. However, in addition to the problem mentioned before for this point-charge model, it also does not take into account the imperfect shielding for the outer electrons (5s and 5p) of the lanthanide ion. As a result, the main concern of the present contribution is to improve upon this point-charge model in order to include these partial shielding effects. This procedure has been developed and successfully tested for Eu^{3+} coordination compounds, such as, $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$, and $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Model and Methodology

All molecular structures have been calculated with the SMLC/AM1 (Sparkle Model for Lanthanide Compound—parametrization II—Austin Model 1) method [15–17] implemented within the MOPAC93 [31] program, and the geometry optimization was performed without any constraint.

Given the available spectroscopic data [32], the following Eu^{3+} coordination compounds have been selected to parametrize and test this improved point-charge model, namely $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$, and $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, where, $\text{btfa} = 4,4,4$ -trifluoro-1-phenyl-2,4-butanedione, $\text{bzac} = 1$ -phenyl-1,3-butanedione, and $\text{bipy} = 2,2'$ -dipyridyl = $2,2'$ -bipyridine.

The ab initio calculations of the Eu^{3+} isolated ion have been performed at the ROHF (restricted open-shell Hartree–Fock) level for the ^7F ground state with the quasi-relativistic ECP-SBK basis set [33] implemented within the GAMESS program [34].

The excited-state calculations have been performed with the INDO/S-CIS (intermediate neglect of differential overlap/spectroscopic parametrization—configuration interaction singly replacements) method [26–28] implemented within the ZINDO program [35]. The ligands were held in the positions determined by the SMLC-II/AM1 method, and the lanthanide ion was replaced by a 3+ or 4+ (extreme case) point charge or by an effective charge that is dependent upon the radial dis-

tance. This effective charge has been implemented into the ZINDO program by modifying the appropriate routines, in particular, *ptchg.f*.

The success of the SMLC approach, which is a modified point-charge model, corroborates the assumption that the lanthanide ion–ligand bond is essentially ionic [36], although there are compounds where the covalence is not negligible and might have important effects [36, 37]. This predominant ionic character is due to the shielding of the valence $4f$ orbitals by the $5s$ and $5p$ filled orbitals [38, 39]. Nevertheless, this shielding is not perfect due to the spatial extent of these $5s$ and $5p$ filled orbitals, which could cause some atoms in the ligands to experience an effective charge larger than the remaining atoms, and larger than the oxidation number. As a result, we propose to replace the fixed point-charge model by a radial dependent effective charge $q(r)$. This effective charge has then been constructed as:

$$q(r) = Z_{\text{eff}}^{\text{ECP}} - \int_0^r 4\pi s^2 \rho(s) ds, \quad (1)$$

where $Z_{\text{eff}}^{\text{ECP}}$ is the effective core for the ECP basis set, which is equal to 17 for Eu^{3+} with ECP-SBK, and $\rho(s)$ is the radial dependent electronic density. This expression can be rewritten as:

$$q(r) = 3 + \int_r^\infty 4\pi s^2 \rho(s) ds \quad (2)$$

if we take into consideration that integral of the radial electronic density in the whole space is equal to 14 for Eu^{3+} ($5s^2$, $5p^6$, and $4f^6$) described by an ECP-SBK basis set. This equation has then been used to adjust a one parameter Gaussian-type function:

$$q(r) = 3 + 14e^{-Ar^2}, \quad (3)$$

which has been implemented into the ZINDO program and used in the spectroscopic calculations. It should be notice that this function is calculated at the positions of the atoms in the ligands and the charge there is used, thus leading to an effective point-charge model and not an effective density model.

Results and Discussions

The SMLC/AM1 calculated molecular structure of $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ is illustrated in Figure 1. The other β -diketone coordination compounds, namely, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$, and $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, have similar structures and shall not be illus-

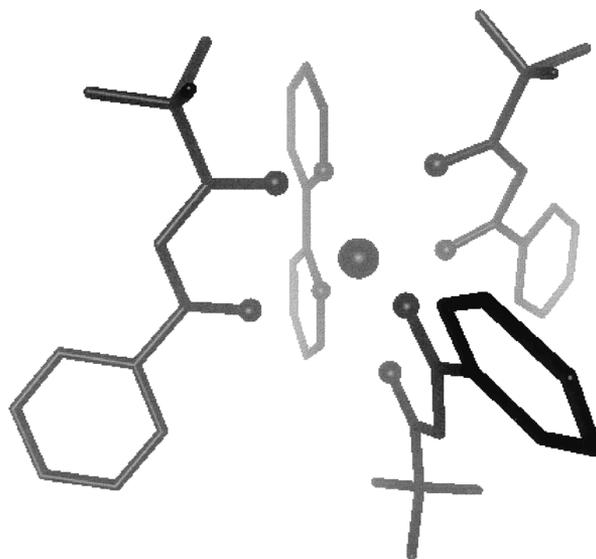


FIGURE 1. Calculated molecular structure of the $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ compound.

trated. A visual inspection of these structures suggests an approximate symmetry plane with two almost equivalent β -diketone ligands. This is reflected in the composition and localization of the molecular orbitals (MOs), allowing us to group the occupied and unoccupied MOs as presented in Table I. Each β -diketone ligand has a set of 4 occupied orbitals with similar characteristics (π -type symmetry), which can be localized at the phenyl (B/P1) or the dicarbonyl (B/D) groups or delocalized at these groups (B/DP1 and B/DP2) and a set of 3 unoccupied MOs localized at the phenyl (B/P2) group or delocalized at the phenyl-dicarbonyl groups (B/DP3 and B/DP4). Whereas there is a set of 4 occupied and 4 unoccupied MOs with similar characteristics (π -type symmetry) localized at the bipy ligand. As a result, we have used these orbitals (16 occupied and 13 unoccupied) to generate all the singly excited configurations for the CIS matrix, since orbitals outside this set yield transition energies outside the ultraviolet–visible (UV–Vis) range probed in the experiments. This grouping also simplifies the analysis of the calculated and observed electronic transitions and allows the comparison between the different coordination compounds containing β -diketone ligands.

In order to show the imperfect shielding of the $5s^2$ and $5p^6$ orbitals in lanthanide ions, we compare Eqs. (2) and (3):

$$\int_r^\infty 4\pi s^2 \rho(s) ds = Qe^{-Ar^2}, \quad (4)$$

TABLE I
Classification of the molecular orbital for the
Eu(btfa)₃bipy and Eu(bzac)₃bipy
coordination compounds.

Label	Localization ^a
Occupied orbitals	
B/DP1	btfa—carbons (+) and oxygens (–)
B/DP2	btfa—dicarbonyl (+) and phenyl group (–)
B/P1	btfa—phenyl group
B/D	btfa—dicarbonyl
BP1	bipy—carbons (+) and nitrogen (–)
BP2	bipy—carbons (+) and nitrogen (–)
BP3	bipy—(delocalized)
BP4	bipy—(delocalized)
Occupied orbitals	
B/DP3	btfa—dicarbonyl (+) and phenyl group (–)
B/DP4	btfa—carbons (+) and oxygens (–)
B/P2	btfa—phenyl group
BP5	bipy—(delocalized)
BP6	bipy—carbons (+) and nitrogen (–)
BP7	bipy—carbons (+) and nitrogen (–)
BP8	bipy—carbons (+) and nitrogen (–)

^a The plus or minus signs indicate a larger or smaller contribution to the MO composition.

considering a general net electronic charge, Q , obtained from the integration of the electron density over the whole space. Then, the complement of left-hand side of Eq. (4) is the charge (imperfect shielding) enclosed in a sphere of radius r , that is, $Q - Qe^{-Ar^2}$. The electrostatic field, $E(r)$, of this imperfect shielding can be evaluated considering Gauss' law [40]:

$$E(r) = \frac{Q}{r}(1 - e^{-Ar^2}), \quad (5)$$

which generates the following electrostatic potential:

$$\varphi(r) = \frac{Q}{r} \left(1 - e^{-Ar^2} + 2Ar \int_r^\infty ds e^{-As^2} \right), \quad (6)$$

assuming that $\varphi(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Table II presents the results for the numerical integration of the last term of Eq. (6) for $A = 0.60 \text{ a.u.}^{-2}$, which is always smaller than the second term, leading to an electrostatic potential that is always smaller than the potential given by Q/r , thus the imperfect shielding.

In addition to the physical aspects of this imperfect shielding of the $5s^2$ and $5p^6$ orbitals in lanthanide ions, some numerical aspects of the calculated transition energies for the Eu(btfa)₃bipy

TABLE II
Comparison between the terms in Eq. (6) for
 $A = 0.6 \text{ a.u.}^{-2}$.

Radial distance (bohr), r	2nd term, e^{-Ar^2}	3rd term, $2Ar \int_r^\infty e^{-As^2}$
0.0	1.00000	0.00000
0.5	0.86070	0.40870
1.0	0.54880	0.36870
1.5	0.25920	0.20910
2.0	0.09070	0.07390
2.5	0.02350	0.02080
3.0	0.00450	0.00430
3.5	0.00064	0.00051
4.0	0.00007	0.00005

compound have motivated the search for an improved point-charge model. For this compound, the most intense band, a $\pi \rightarrow \pi^*$ transition, is observed at 325 nm [2] in ethanol solution. Using a fixed 3+ point charge the INDO/S-CIS calculation yields 280 nm, and when we increase the value of this point charge to 3.5+, 4.0+, and 4.2+, the following absorption maxima are predicted: 295, 312, and 320, respectively, leading to a better agreement with the observed value. It should be notice that the solvent effects have been taken into account via Monte Carlo simulations [18], where uncorrelated solute–solvent configurations are used to calculate the absorption spectrum. Preliminary results for the Eu(btfa)₃bipy compound suggest that ethanol does not induce significant spectral shifts of these $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions. Thus, this experimental absorption spectrum in ethanol might be an approximate set of measurements to parametrize the effective radial point-charge model, Eq. (3). This equation can also be parametrized to reproduce the ab initio radial electron density, which is represented in Figure 2 for the combined $5s^2$, $5p^6$, and $4f^6$ orbitals of Eu^{3+} . This electron density can then be integrated numerically to yield effective charge according to classical electrostatics, and this effective charge as a function of the radial distance is plotted in Figure 3. Also, a Gaussian-type function, Eq. (3), has been fitted to this effective charge yielding a value of 0.50 a.u.^{-2} for the A parameter, and is plotted in Figure 3 for comparison. It should be notice that an exponential fitting function has also been obtained in Eq. (3), which can be easier to implement into the Slater-type orbital (STO) basis used in the INDO model, thus leading to a more sophisticated effec-

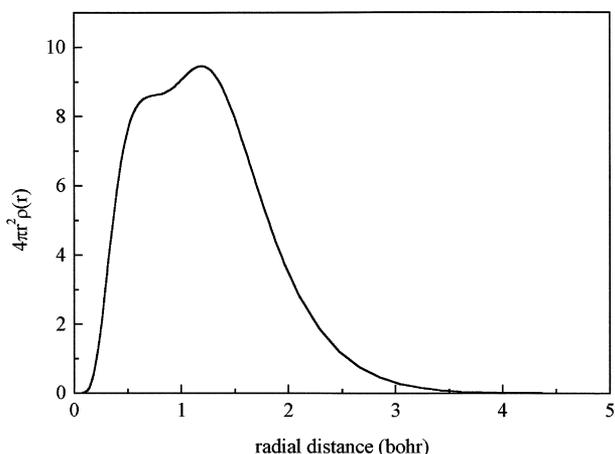


FIGURE 2. Radial distribution function of the Eu^{3+} $5s^2-5p^6-4f^6$ valence obtained by ab initio ROHF/ECP-SBK calculations.

tive electron density model instead of the present effective point-charge model. It should then be expected that the value of the A parameter obtained with the experimental absorption results would be different from that obtained from the ab initio radial distribution function (Fig. 2). In fact, since the ab initio calculation uses a Gaussian basis set, which decays faster in the asymptotic region than the correct exponential behavior, it should be expected that the value of 0.50 a.u.^{-2} for the A parameter, obtained by this ab initio density would be larger than the one obtained from the parametrization to reproduce the experimental spectroscopic data. Indeed, the behavior of spectral shifts of the absorption bands is

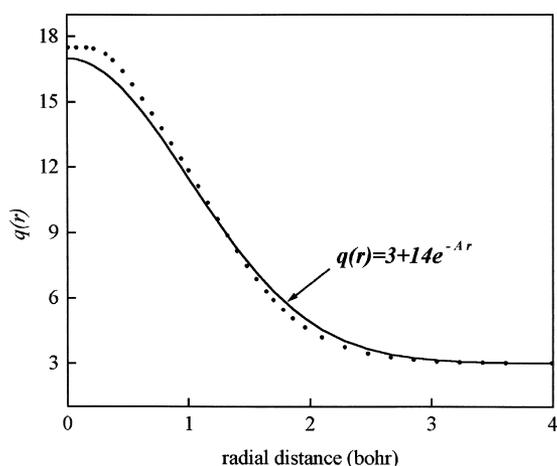


FIGURE 3. Integrated effective charge, Eq. (2), and its Gaussian-type function fitting, Eq. (3), for $A = 0.50 \text{ a.u.}^{-2}$.

quite linear with respect to the A parameter, so it was straightforward to obtain an average value of 0.12 a.u.^{-2} for the $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$, and $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compounds. This result has been obtained using INDO/S-CI calculations for a set of configuration state functions generated by all singly excited replacements from the 16 highest occupied molecular orbitals to the 13 lowest unoccupied ones, which were found to be the most suitable ones to represent the absorption spectra in the 200- to 400-nm region. Some of the most important transitions are characterized in Tables III and IV for the $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ and $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ compounds, as well as in the energy correlation diagram depicted in Figure 4 for the $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ compound, which shows that, due to the localization of the molecular orbitals, the transition energies associated to them are affected differently by the effective point-charge model $q(r)$. Two types of transitions have been explicitly drawn, namely, a btfa-centered transition (solid lines) and a bipy-centered one (dashed line). In Figure 4, a red shift is clearly noticed in this transition when the point charge is increased from $3+$ to $4+$, and an even more pronounced shift when the $q(r)$ point charge model is employed. This should be expected since a larger stabilization would occur for the orbitals localized nearer to the point charge. From Table I, it can be seen that the btfa-centered transitions involve excitations from an B/DP1-type orbital, which is strongly localized on the carbon atoms and weakly localized on the oxygen atoms, to an B/DP3-type orbital, which is localized in the dicarbonyl group. Thus, the excited state would be expected to be stabilized more than the initial state as the point charge increases, leading to a red shift. In other words, this transition causes the electronic density to be transferred from a region away from the Eu^{3+} ion to a region closer to it, thus leading to a decrease of the transition energy as the effective point charge increases. Analogous behavior occurs with the bipy-centered excitation. The initial BP1 orbital is more localized on the carbon atoms than on the nitrogen atoms, and the final BP5 orbital is homogeneously delocalized, thus having a larger contribution of nitrogen atoms to this orbital. Accordingly, a one-electron transition associated with this excitation leads to an intraring charge-transfer process from the carbon to the nitrogen atoms, which are closer to the lanthanide ion.

Tables III and IV show the main contributions of the excited determinants to the final CIS states. Concerning the $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ compound, the

TABLE III
Assignments of the electronic transitions in Eu(btfa)₃bipy.

Transition	Energy (cm ⁻¹)	Oscillator strength	Percent contribution of the excited determinants			
			BP1 → BP5	DP2 → DP3	P1 → DP3	DP1 → DP3
3+ fixed point charge						
1 → 2	30,978	0.194	81	—	—	5
1 → 3	33,558	0.326	—	—	—	73
1 → 4	33,657	0.522	—	—	—	74
1 → 7	35,531	1.743	6	—	—	67
<i>q(r)</i> fitting function with <i>A</i> = 0.12						
1 → 2	27,202	0.295	90	—	—	4
1 → 4	31,258	0.436	—	2	—	91
1 → 5	31,502	0.609	—	2	19	75
1 → 6	32,257	0.080	—	—	84	—
1 → 7	32,308	0.295	—	—	71	12
1 → 8	32,668	1.653	4	—	19	72
Most intense experimental band in this region (ethanol solution)						
Shoulder	28,570					
Maximum	30,769					

B/DP1 → B/DP3 dominant transitions are generally red shifted when the fixed point charge 3+ is replaced by the effective point *q(r)* model, in particular, for the 1 → (3, 4, 7) orbital transitions, in the 3+ case, which correspond to the 1 → (4, 5, 7, 8) transitions for the *q(r)* model. In addition to

this systematic red shift, an increase is observed of the number of this type of transitions, with changes in composition as well as appearance of mixings with the B/P1-type orbital. From Table III, it is also clear that the use of the *q(r)* model leads to a mixing of the CFSs associated with the P1 → DP3 and

TABLE IV
Assignments of the electronic transitions in Eu(bzac)₃bipy.

Transition	Energy (cm ⁻¹)	Oscillator strength	Percent contribution of the excited determinants			
			BP1 → BP5	DP2 → DP3	P1 → DP3	DP1 → DP3
3+ fixed point charge						
1 → 2	31,752	0.187	76	—	—	10
1 → 4	33,441	0.142	—	—	—	70
1 → 5	33,686	0.338	2	—	—	64
1 → 7	35,912	2.204	11	—	—	73
<i>q(r)</i> fitting function with <i>A</i> = 0.12						
1 → 2	27,556	0.278	90	—	—	5
1 → 3	31,385	0.342	—	2	—	93
1 → 4	31,890	0.490	—	3	—	95
1 → 5	32,957	0.080	—	—	87	11
1 → 6	32,668	2.094	5	—	—	90
Most intense experimental band in this region (ethanol solution)						
Shoulder	28,900					
Maximum	30,864					

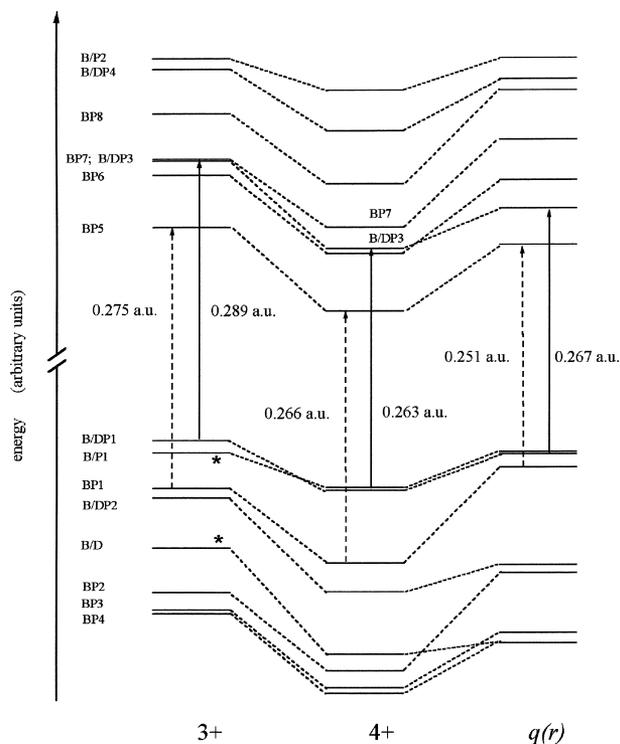


FIGURE 4. Molecular orbital energy level correlation diagrams for the $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ compound using a $3+$ and $4+$ fixed point charge and the $q(r)$ model. The vertical arrows represent transitions and their energy values between the btfa ligands (solid line) and within the bipy ligand (dashed line). The asterisks indicate the change of the localization of the MOs, namely, they change from P1- to a DP1-type orbital and from D- to DP1-type orbital.

DP1 \rightarrow DP3 type of localization in the $1 \rightarrow 5$ and $1 \rightarrow 7$ transitions, which is not observed in the case of a fixed $3+$ point charge. It is also worthwhile to note the appearance of a new band at $32,257 \text{ cm}^{-1}$ associated with the $1 \rightarrow 6$ transition, which has a dominant B/P1 \rightarrow B/DP3 character. The appearance of this transition might be explained by the fact that atoms at different radial distances to the Eu^{3+} ion have distinct effective point-charge values, associated to the r^{-1} dependence of the interaction potential, resulting in a differential interaction for the delocalized molecular orbitals, even though the $q(r)$ model has spherical symmetry. This differential stabilization does not occur when only the magnitude of the point charge is increased from $3+$ to $4+$, because this increase is homogeneous for all atoms, remaining only effects the r^{-1} dependence. As a result of this differential stabilization, the electronic density associated with the many-electron

wave function would be modified with respect to the fixed point charge, thus allowing for an increase or even a relaxation of the transition dipole moment selection rules. The lowest transition $1 \rightarrow 2$ has the same bipy-centered BP1 \rightarrow BP5 character for both $3+$ and $q(r)$ cases, however, it is strongly red shifted from $30,978$ to $27,202 \text{ cm}^{-1}$ when the point charge is replaced by $q(r)$. This is basically a result of the differential stabilization of the $q(r)$ model, since this band is not calculated in this region when a $4+$ fixed point charge is used. This behavior of the $q(r)$ model might be rationalized by the energy correlation diagram presented in Figure 4, namely, the dominant orbitals of the initial and the final states are BP1- and BP5-type MOs, respectively. When the $3+$ fixed point charge is replaced by the $q(r)$ model, the differential interaction destabilizes the BP1 orbital and stabilizes the BP5 one, which doubles the effects of this differential interaction leading to a large red shift. The destabilization of the BP1 energy level might be rationalized by the analysis of the atomic orbital populations, which shows that the contribution of the nitrogen atoms to this MO decreases almost by a factor of 2, when the $3+$ fixed point charge is replaced by the $q(r)$ model.

A similar behavior has been observed for the $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ compound. However, a few remarks can be made comparing these two compounds that differ by the substituent of the β -diketone ligand. For instance, the $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ compound presents transition energies systematically larger than those in the $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, in agreement with the experimental trend. The $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ compound presents fewer transitions in this region; however, these transitions are much purer than those of the $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ compound. It can be observed that the transitions having contribution from the P1 in the $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ compound are systematically absent in the $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$.

For the compounds where the bipy ligand has been replaced by two water molecules, namely, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the spectral behavior continues to improve when the $q(r)$ model is used. For instance, the $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compound has an observed absorption maximum at $30,769 \text{ cm}^{-1}$ and a shoulder at $28,571 \text{ cm}^{-1}$, which is properly described by the $q(r)$ model that calculates them at $31,568$ and $30,749 \text{ cm}^{-1}$, respectively. For the $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compound, the observed absorption maximum lies at $31,646 \text{ cm}^{-1}$, and approximately two shoulders are observed at $29,851$ and $28,736 \text{ cm}^{-1}$; as for as the $q(r)$ model, it predicts the absorption maximum at $31,225 \text{ cm}^{-1}$ and

two shoulders at 30,202 and 29,888 cm^{-1} . These results are in good agreement with the experimental data and corroborate the improvements upon the fixed 3+ point model by the radial effective point charge $q(r)$ model.

The energy transfer rates between ligands and lanthanide compounds are highly dependent upon the donor and acceptor energy levels [22–24]. Usually, the donor states are the ligand triplet states for the direct energy transfer mechanism, thus the proper calculation of the triplet energy levels is of great concern for describing the luminescence of these lanthanide coordination compounds. Table V presents the results obtained by the INDO/S-CIS method with a fixed 3+ point charge and the $q(r)$ model for simulating the lanthanide ion. The calculated energies of the two lowest triplet states are listed, and they are localized on the bipy ligand and on the β -diketone ligand opposite the bipy one, respectively, for the $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ and $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ compounds. When the bipy ligand is replaced by two water molecules, as expected, the lowest triplet state localized on the bipy ligand disappears, leaving the triplet states localized only on the β -diketone ligands. Since the nonradiative transition that populates the triplet states starts from a singlet state, which are localized on the β -diketone ligands, then the second lowest triplet state should be expected to be the donor state for the energy transfer. This is due to the fact that both singlet and triplet states are localized on the same β -diketone ligand yielding a large Franck–Condon overlap factor, thus populating preferentially the second lowest triplet state. In addition, the values of the second triplet state energy levels obtained with the $q(r)$ model are in better resonance with the 5D_0 state

(17,293 cm^{-1}) of the Eu^{3+} ion [41] than those calculated with the fixed 3+ point-charge model.

Conclusions

An effective point-charge model with radial dependence Gaussian-type function, $q(r)$, has been proposed for Eu^{3+} coordination compounds. It has been implemented into the ZINDO program and tested for several coordination compounds, $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$, and $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The calculated and experimental electronic absorption spectra have been compared and the $q(r)$ model presented more consistent results and in better agreement with the experimental ones when compared to the usual fixed point-charge model. Despite this $q(r)$ model having radial symmetry, it induces a differential interaction between the ligand atoms and the lanthanide ion, which is responsible for red shifts and the appearance of new transitions, also presented in the experimental spectra. These results are very appealing, since only this $q(r)$ model has been able to predict the important spectral features in the 320-nm region of these coordination compounds. It should also be noted that this improved $q(r)$ model does not introduce any additional computational time when compared to the usual fixed point-charge model, and also is very simple to use since both models yield a closed-shell system for trivalent lanthanide ion coordination compounds. To farther improve this $q(r)$ model, the solvent effects shall be taken into account so that its parametrization can be even more realistic.

TABLE V
Two lowest triplet state energy levels (cm^{-1}) of the ligands in the Eu^{3+} coordination compounds.

Compound	3+ point charge	$q(r)$ model	Experimental ^a
$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$	21,313	18,960	22,222
	19,372	15,101	
$\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$	22,186	19,740	21,739
	20,399	15,912	
$\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21,172	18,157	21,595
	20,433	18,112	
$\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21,607	18,926	21,797
	21,356	18,625	

^a Determined with the Gd^{3+} coordination compound [32].

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Marcelo Zaldini Fernandes, DQF-UFPE, for fruitful discussions as well as for the preliminary solvent effect results. The financial support of the Brazilian agencies, CAPES, CNPq, FINEP, PADCT, and PRONEX are greatly appreciated, and one of the authors (H.J.B.) wishes to thank CNPq for the graduate fellowship.

References

- Bünzli, J.-C. G. In Bünzli, J.-C. G.; Choppin, G. R., Eds.; *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice*; Elsevier: Amsterdam, 1979.
- Hemmilä, A. In *Applications of Fluorescence in Immunoassays*; Wiley: New York, 1991.
- Mathis, G. *Clin Chem* 1995, 41, 1391.
- Mikola, H.; Takkalo, H.; Hemmilä, I. *Bioconj Chem* 1995, 6, 235.
- Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Manet, I.; Ungaro, R.; Casnati, A.; Ziessel, Ulrich, R. G.; Asfari, Z.; Lehn, J.-M. *Pure & Appl Chem* 1995, 67, 135.
- Alpha, B.; Lehn, J.-M.; Mathis, G. *Angew Chem Int Ed Engl* 1987, 26, 266.
- Bünzli, J.-C. G.; Ihringer, F. *Inorg Chim Acta* 1996, 246, 195.
- Ronda, C. R. *J Alloys Comp* 1995, 225, 534.
- Gameiro, C. G.; da Silva, Jr., E. F.; Alves, Jr., S.; de Sá, G. F.; Santa-Cruz, P. A. *Mat Sci Forum* 1999, 315–317, 249.
- de Sá, G. F.; Alves, Jr., S.; da Silva, B. J. P.; da Silva, Jr., E. F. *Opt Mater* 1998, 11, 23.
- Lehn, J.-M. *Angew Chem Int Ed Engl* 1990, 29, 1304.
- Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J.-M. *Coord Chem Rev* 1993, 123, 201.
- de Sá, G. F.; Malta, O. L.; de Mello Donegá, C.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva, Jr., E. F. *Coord Chem Ver* 2000, 196, 165.
- de Andrade, V. M.; da Costa, Jr., N. B.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Malta, O. L.; de Sá, G. F. *Química Nova* 1998, 21, 51.
- Andrade, A. V. M.; da Costa, Jr., N. B.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. *Chem Phys Lett* 1994, 227, 349.
- de Andrade, A. V. M.; da Costa, Jr., N. B.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. *J Alloys Comp* 1995, 225, 55.
- de Andrade, A. V. M.; da Costa, Jr., N. B.; Longo, R. L.; Malta, O. L.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. *Mol Engr* 1997, 7, 293.
- de Andrade, A. V. M.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. *J Chem Soc Faraday Trans* 1996, 92, 1835.
- Batista, H. J.; de Andrade, A. V. M.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; de Sá, G. F.; Ito, N. K.; Thompson, L. C. *Inorg Chem* 1998, 37, 3542.
- Batista, H. J.; de Andrade, A. V. M.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; de Sá, G. F.; Thompson, L. C. *J Lumin* 1997, 72–74, 159.
- de Andrade, A. V. M.; da Costa, Jr., N. V.; Malta, O. L.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. *J Alloys Comp* 1997, 250, 412.
- Malta, O. L. *J Lumin* 1997, 71, 229.
- e Silva, F. R. G.; Malta, O. L. *J Alloys Comp* 1997, 250, 427.
- Malta, O. L.; e Silva, F. R. G.; Longo, R. L. *Chem Phys Lett* 1999, 307, 518.
- e Silva, F. R. G.; Longo, R. L.; Malta, O. L.; Pigué, C.; Bünzli, J.-C. G. *Phys Chem Chem Phys* 2000, 2, 5400.
- Ridley, J.; Zerner, M. C. *Theoret Chim Acta* 1973, 32, 111.
- Ridley, J.; Zerner, M. C. *Theoret Chim Acta* 1976, 42, 223.
- Zerner, M. C.; Loew, G. H.; Kirchner, R. F.; Mueller-Westerhoff, U. T. *J Am Chem Soc* 1980, 102, 589.
- Kotzian, M.; Rösch, N.; Zerner, M. C. *Int J Quantum Chem* 1991, S25, 545.
- Kotzian, M.; Cory, M.; Rösch, N.; Zerner, M. C. *J Chem Phys* 1994, 100, 1353.
- Coolidge, M. B.; Stewart, J. J. P. In *MOPAC Manual*; Franck J. Seiler Research Laboratory, US Air Force Academy, CO, 1990.
- Alves, Jr., S. PhD Thesis, Departamento de Química Fundamental—Universidade Federal de Pernambuco, 1999.
- Cundari, T. R.; Stevens, W. J. *J Chem Phys* 1993, 98, 5555.
- Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J Comput Chem* 1993, 14, 1347.
- Zerner, M. C. In *ZINDO Manual*; Dept. of Chemistry, University of Florida, Gainesville, FL, 1990.
- Culberson, J. C.; Knappe, P.; Rösch, N.; Zerner, M. C. *Theor Chim Acta* 1987, 71, 21.
- Rösch, N. *Inorg Chim Acta* 1984, 94, 297.
- Freeman, A. J.; Watson, R. E. *Phys Rev* 1962, 127, 2058.
- Pyykkö, P. *Chem Rev* 1988, 88, 563.
- Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*; Wiley: New York, 1975.
- Carnall, W. T.; Crosswhite, H.; Crosswhite, H. M. *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*; Argonne National Laboratory Report, unnumbered, 1977.

Apêndice C

Lista de Publicações

1. Suzana P. Vila Nova, Hécio J. Batista, S. Alves Jr., Celso de Mello Donegá, Ricardo L. Longo, Gilberto F. de Sá, Larry C. Thompson, “*Theoretical and Experimental Ligand-to-Metal Charge Transfer State of the tris(4,4,4-trifluoro-1-(1-naphthyl)-1,3-butanedionate) (2,2'-bipyridyl)-Europium(III)*”, **J. Phys. Chem. A**, submetido, em correções.
2. Hécio J. Batista, Ricardo L. Longo, “*An Improved Point Charge Model Within the INDO/S-CI Method for Describing the Ligand Excited States of Lanthanide Coordination Compounds*”, **Int. J. Quantum Chem.** **90**: 924–932 (2002).
3. Oscar L. Malta, Hécio J. Batista, Luis D. Carlos, “*Overlap Polarizability of a Chemical Bond: A Scale of Covalency and Application to Lanthanide Compounds*”, **Chem. Phys.** **282**: 21–30 (2002).
4. Hécio J. Batista, Antônio V. M. de Andrade, Ricardo L. Longo, Alfredo M. Simas, Gilberto F. de Sá, N. K. Ito, Larry C. Thompson, “*Synthesis, X-ray Structure, Spectroscopic Characterization and Theoretical Prediction of the Structure and Electronic Spectrum of $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ and an Assesment of the Effect of Fluorine in a β -diketone Substituent on the Ligand-Metal Energy Transfer*”, **Inorg. Chem.** **37**(14): 3542-3547 (1998).
5. Hécio J. Batista, Antônio V. M. de Andrade, Ricardo L. Longo, Alfredo M. Simas, Gilberto F. de Sá, L. C. Thompson, “*Synthesis, Crystal Structure and Theoretical Prediction of Structure and Eletronic Spectra of Compound $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$* ”, **J. Lumin.** **72-74**, 159-161 (1997).