



LAQTEO
LABORATÓRIO DE QUÍMICA TEÓRICA
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

NELSON CARDOSO DA SILVA NETO

**ESTUDO DA ABSORÇÃO ELETRÔNICA DO COMPLEXO DE
EURÓPIO $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ PELO MÉTODO TDDFT COM USO DA
APROXIMAÇÃO DA CARGA PONTUAL PARA O ÍON $\text{Eu}(\text{III})$**

Recife
2022

NELSON CARDOSO DA SILVA NETO

**ESTUDO DA ABSORÇÃO ELETRÔNICA DO COMPLEXO DE
EURÓPIO $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ PELO MÉTODO TDDFT COM USO DA
APROXIMAÇÃO DA CARGA PONTUAL PARA O ÍON $\text{Eu}(\text{III})$**

Monografia apresentada à coordenação do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado (a) em Química.

Orientador: Prof. Dr. Hélcio José Batista

Recife

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- N469e Cardoso, Nelson Cardoso da Silva Neto
Estudo da absorção eletrônica do complexo de európio $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pelo método TDDFT com uso da aproximação da carga pontual para o íon $\text{Eu}(\text{III})$: estudo da absorção eletrônica do complexo de európio $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pelo método TDDFT com uso da aproximação da carga pontual para o íon $\text{Eu}(\text{III})$ / Nelson Cardoso da Silva Neto Cardoso. - 2022.
42 f.
- Orientador: Helcio Jose Batista.
Inclui referências.
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura em Química, Recife, 2023.
1. lantanídeos. 2. absorção eletrônica. 3. TDDFT. 4. compostos de coordenação. I. Batista, Helcio Jose, orient. II. Título

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

NELSON CARDOSO DA SILVA NETO

**ESTUDO DA ABSORÇÃO ELETRÔNICA DO COMPLEXO DE
EURÓPIO $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ PELO MÉTODO TDDFT COM USO DA
APROXIMAÇÃO DA CARGA PONTUAL PARA O ÍON $\text{Eu}(\text{III})$**

Aprovado em: 08 de junho de 2022.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Hélcio José Batista

UFRPE

Prof. Dr. Cristiano Costa Bastos – 1º avaliador (a)

UFRPE

Prof.^a Juliana Angeiras Batista da Silva – 2º avaliador (a)

UFPE

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho a Deus por ter me concedido saúde, conhecimento, permissão a conseguir contribuir com resultados ao grupo de pesquisa.

Aos meus pais; eles que sempre investiram em meu desenvolvimento e que me mostram o caminho a seguir até o ponto que eu pudesse seguir sozinho. Aos meus irmãos pelo respaldo e incentivo nas horas em que eu sempre necessitei.

À minha Adriana pela paciência, companheirismo e cuidados comigo nas longas horas de estudos. E às minhas filhas Camylly, Nicolly, Isabelly e Helloíza; elas que são a fonte de força para que eu prossiga.

Ao professor Prof. Dr. Hélcio José Batista por me ter aceitado como aluno no Laboratório de Química Teórica da UFRPE (LAQTEO), pelas longas horas de dedicação ao meu desenvolvimento acadêmico e por ter confiado a mim esta pesquisa.

Ao avaliador e a avaliadora deste trabalho, Prof. Dr. Cristiano Costa Bastos e a Prof.^a Juliana Angeiras Batista da Silva por terem aceitos o convite em participar desta banca e por terem contribuídos com as certas retificações e oportunidades de melhorias desta pesquisa.

A todos listados tenham certeza, que de vocês, sempre retirei o melhor; e espero que eu, de alguma forma, também tenha contribuído positivamente nessa troca de experiência.

A todos vocês, muito obrigado!

RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas propriedades espectroscópicas como absorção eletrônica na região do ultravioleta de compostos de coordenação com íons lantanídeos Ln(III), utilizando métodos de química quântica baseados na teoria do funcional da densidade (DFT); em particular, compostos tris-betadiconatos com o íon Eu(III) com duas moléculas de água completando a esfera de coordenação com a fórmula geral $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bzac=benzoilacetona), resultando em um número de coordenação igual a oito. As estruturas moleculares foram otimizadas pelo programa MOPAC 2016 com o método Sparkle/AM1. A aproximação utilizada no modelo Sparkle simula o íon lantanídeo por uma carga pontual, considerada adequada devido ao comportamento essencialmente iônico da ligação íon-ligante, resultante da blindagem dos orbitais de valência $4f$ pelas camadas cheias $5s$ e $5p$. As estruturas foram submetidas ao método TDDFT (*Time Dependent* DFT) implementado no programa Orca 4.2.1, com o protocolo B3LYP/6-31G(d), para a obtenção dos estados excitados, localizados nos ligantes, de multiplicidade de spin singleto e tripleto. Nestes cálculos, o íon Eu(III) foi substituído por uma carga pontual a qual, baseando-se no modelo de Batista e Longo (2002), foi variada entre $+3,0$ e $3,5e$. A partir das funções de onda dos estados excitados e forças de oscilador das transições, foram simulados espectros de absorção ajustados por perfil lorentziano, para a comparação com os dados experimentais disponíveis. Para a obtenção dos perfis espectrais foi utilizado o programa Avogadro. O cálculo TDDFT foi feito em dois níveis: *full* TDDFT e TDDFT-TDA (aproximação de Tamm-Dancoff), com 100 raízes, valor adequado à região espectral estudada e com um custo computacional moderado. As bandas de interesse na luminescência dos complexos são as de menor energia (*low lying states*) e para as mesmas o método *full* TDDFT forneceu melhor resultado em relação ao método TDA, quando comparadas aos dados experimentais. Quanto à aproximação da carga pontual, o valor de $+3,0e$, forneceu a melhor previsão do que valores maiores, ao contrário do que prevê o modelo de Batista e Longo com uso de métodos semiempíricos no lugar do DFT, indicando que esta metodologia não apresenta o mesmo comportamento que a aproximação INDO/S frente o aumento do valor da carga pontual, sugerindo estudos futuros mais aprofundados da natureza dos estados excitados descritos pelos métodos DFT para tais compostos. Todas as conclusões acerca dos resultados obtidos pelos métodos TDDFT *full* e TDA e a tendência dos deslocamentos das bandas conforme a variação da carga pontual, referentes ao composto modelo $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estão em linha com cálculos realizados para compostos análogos a este, com ligante betadiconato bta (benzoilacetona) no lugar do bzac e com o ligante bipy (bipiridina) em substituição às duas moléculas de água na esfera de coordenação.

Palavras-chave: lantanídeos; absorção eletrônica; TDDFT; compostos de coordenação.

ABSTRACT

In this work, using quantum chemistry methods based on density functional theory (DFT), spectroscopic properties such as electronic absorption in the ultraviolet region of coordination compounds with Ln(III) lanthanide ions were studied; in particular, tris-betadiketonates compounds with Eu(III) ion with two water molecules completing the coordination sphere with the general formula $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bzac=bezoylacetone), resulting in a coordination number equal to eight. Molecular structures were optimized using the MOPAC 2016 program with the Sparkle/AM1 method. The approximation used in the Sparkle model simulates the lanthanide ion by a point charge, considered adequate due to the essentially ionic behavior of the ion-ligand bond, resulting from the shielding of the $4f$ valence orbitals by the filled $5s$ and $5p$ shells. The optimized structures were submitted to the TDDFT (Time Dependent DFT) method implemented in Orca 4.2.1, with the B3LYP/6-31G(d) protocol, to obtain the excited states, located in the ligands, of singlet and triplet spin multiplicities. In these calculations, the Eu(III) ion was replaced by a point charge which, based on Batista and Longo's (2002) model, was varied between $+3.0$ and $3.5e$. Using the excited states wave functions and the transition oscillator strengths, the absorption spectra were simulated by means of a Lorentzian shape, for comparison with available experimental data. To obtain the spectral curves, the Avogadro program was used. The TDDFT calculation was carried out at two levels: complete TDDFT and TDDFT-TDA (Tamm-Dancoff approximation), with 100 roots, a suitable value for the studied spectral region and with a moderate computational cost. The bands of interest in the luminescence of the complexes are those of lower energy (low lying states), and for those the full TDDFT method provided better results than the TDA method, when compared to the experimental data. Regarding the use of the point charge approximation, the value of $+3.0e$ provided the best prediction than larger values, contrary to what was proposed by Batista and Longo with the use of semi-empirical methods instead of DFT, indicating that this the latter method does not show the same behavior as the INDO/S approximation upon increasing the point charge value, suggesting additional studies on the nature of the excited states described by DFT methods for such compounds. All the conclusions about the results obtained by the *full* and TDA-TDDFT methods and the trend of band displacements according to the variation of the point charge, referring to the model compound $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are in line with calculations carried out for compounds similar to this one, with betadiketone ligand btfa (benzoylacetone) in place of bzac and with the ligand bipy (bipyridine) replacing the two water molecules in the coordination sphere.

Keywords: lanthanides; electronic absorption; TDDFT; coordination compounds.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 MOTIVAÇÕES PARA O ESTUDO DAS TERRAS RARAS	10
1.2 ESCOLHA DO TEMA LANTANÍDEOS	11
2 OBJETIVO	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 QUÍMICA TEÓRICA E O GRUPO DE PESQUISA EM LANTANÍDEOS	15
3.2 TEORIA QUÂNTICA	16
3.3 SISTEMAS CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS	17
3.4 MÉTODO DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	21
3.4.1 Teoria do Funcional da Densidade	21
3.4.2 Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo	22
3.4.3 Método <i>full</i> TDDFT e a aproximação de Tamm-Dancoff (TDA)	23
4 METODOLOGIA	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5.1 AVANÇO NA PARTE PROCEDIMENTAL	27
5.2 APROXIMAÇÃO DA CARGA PONTUAL PARA ÍONS L_n NA SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA NO UV-VISÍVEL DOS LIGANTES PELO MÉTODO TDDFT	30
5.2.1 Espectros UV-visível pelo método TDDFT (TDA) com carga L_n^{3+} fixa em $3,0e$	30
5.2.2 Otimização da janela de excitação para simulação de Espectros UV-visível pelo método TDDFT	32
5.2.3 Espectros UV-visível pelo método TDDFT (TDA) com carga L_n^{3+} variável, maior que $3,0e$	32

5.2.4 Propostas para investigação da comparação entre os métodos TDDFT (TDA ou <i>full</i>) e o INDO/S-CI.....	37
6 CONCLUSÕES	39
7 PERSPECTIVAS.....	39
REFERÊNCIAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÕES PARA O ESTUDO DAS TERRAS RARAS

Num recente artigo sobre os elementos químicos Terras Raras (TR) publicado na Revista Química Nova, os seus autores afirmam que

“a importância das TR transcende os domínios científico e tecnológico e atinge patamares idênticos aos de outros materiais estratégicos aos campos de energia e defesa, sendo, portanto, um assunto intimamente relacionado à soberania de uma nação.” (PAULO C., AYLA R. e OSVALDO A., 2019)

Segundo escreveu o pesquisador Oswaldo Serra, em 2011, no editorial do nº 5, vol. 22, do Journal of Brazilian Chemical Society, o total das reservas reconhecidas do Brasil atinge apenas cerca de 50 mil toneladas, mas se considerarmos jazidas com menores teores esse número pode chegar ao valor de quase cinco milhões de toneladas (SERRA, 2011).

Por outro lado há um consenso entre os diversos setores da academia e da indústria que o papel efetivo ocupado pelo país na atualidade está bastante aquém do potencial brasileiro (PAULO C. e OSVALDO A., 2014). Neste sentido, a química é, em particular, um dos pilares para a capacitação de uma massa crítica de químicos voltados para a pesquisa e inovação em TR é limitante para que esses elementos se tornem uma verdadeira riqueza nacional brasileira (PAULO C. e OSVALDO A., 2014).

As Terras Raras, segundo a IUPAC, compreendem um grupo de 17 elementos químicos, incluindo o escândio (Sc), o ítrio (Y) e os 15 elementos lantanídeos (La-Lu), dentre os quais estão o Európio e o Gadolínio, elementos que no seu estado de oxidação +3, são objeto de estudo deste trabalho. Os lantanídeos (Ln) estão presentes em muitas tecnologias modernas, como por exemplo *smartphones*, discos rígidos, captação de energia solar, catálise, televisores e monitores, dispositivos de iluminação, como displays emissores e lâmpadas fluorescentes, sendo extensamente processados na forma de luminóforos de estado sólido, materiais híbridos e compostos de coordenação. Suas propriedades magnéticas, catalíticas e ópticas geram várias aplicações. Em particular, suas propriedades luminescentes, conferidas pelas intensas e estreitas bandas de emissão, resultantes de transições do tipo f-f, geram cores específicas em dispositivos luminescentes (de SOUSA FILHO, 2019).

Uma aplicação bastante importante na tecnologia que emprega a emissão de íons lantanídeos é o sistema RGB (vermelho, verde e azul) que é muito utilizado em painéis de

TV's. O primeiro sistema de RGB foi introduzido pela Philips que continha compostos de terras raras como mostrado na Tabela 1 (PAULO C., AYLAR. e OSVALDO A., 2019).

Tabela 1. Composição do primeiro sistema RGB contendo apenas terras raras (PAULO C., AYLAR. e OSVALDO A., 2019).

Cor	Matriz	Ativador	Emissão (nm)
Azul	BaMgAl ₁₀ O ₁₇	Eu ²⁺	450
Verde	CeMgAl ₁₁ O ₁₉	Tb ³⁺	541
Vermelho	Y ₂ O ₃	Eu ³⁺	611

A utilização de ferramentas teóricas para a descrição da luminescência de lantanídeos é extremamente útil para o aprimoramento e adaptação das propriedades observadas. O número crescente de aplicações industriais com elementos de terras raras despertou o interesse em novas tecnologias de extração via fontes alternativas (PAULO C., AYLAR. e OSVALDO A., 2019).

1.2 ESCOLHA DO TEMA LANTANÍDEOS

A temática do presente trabalho se insere entre as linhas de pesquisa de grupo de química teórica com larga tradição no Estado de Pernambuco, especificamente na área de lantanídeos, que teve sua origem em pesquisas pioneiras na Universidade Federal de Pernambuco pelo Laboratório de Terras Raras (BSTR-DqF-UFPE), onde o orientador desta monografia teve sua formação de pós-graduação, e atualmente incorpora o campus de Caruaru da UFPE, o Departamento de Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, nos laboratórios LAQTEO (Laboratório de Química Teórica da UFRPE), o LnP (Laboratório Nachbin-Pauling de Química Matemática), LaMTESA (Laboratório de Medicamentos, Tecnologias, Energias e Soluções Ambientais) e o Instituto Federal de Belo Jardim, além de colaborações no Estado da Paraíba.

Dentre os trabalhos da literatura em que o autor da monografia se baseia, destacam-se os dos professores Hécio J. Batista (coordenador do LAQTEO) e o Prof. Ricardo L. Longo. Eles, juntamente com outros pesquisadores como os Professores Gilberto Fernandes de Sá e Alfredo Simas, contribuíram para o desenvolvimento de uma metodologia para o cálculo dos estados excitados de complexos de lantanídeos que geram os espectros de absorção eletrônica destes compostos. Esta metodologia trata explicitamente a estrutura eletrônica da parte

orgânica dos complexos e faz uso de uma carga pontual para simular o íon lantanídeo, processo que tem como ponto de partida as estruturas moleculares dos compostos obtidas pelo modelo Sparkle que segue a mesma filosofia da carga pontual em substituição ao íon Ln(III) (BATISTA, 1998), no programa MOPAC 2016 (MOPAC, 2016). Esta aproximação para simular o íon Ln(III) encontra justificativa de que devido ao elevado tamanho do núcleo e a fraca interação dos orbitais $4f$ com os ligantes do complexo, propiciam uma interação íon-ligante essencialmente iônica. Isto é de grande utilidade devido ao não tratamento explícito dos orbitais $4f$, o que é bastante complicado matematicamente e computacionalmente. Portanto, é justificável o não tratamento do íon explícito, que torna, primeiro, o custo computacional elevado e segundo, remete à desprezível divergência dos resultados entre a utilização do elemento central na forma íntegra (cátion real) e o seu equivalente substituto, a carga central (de SOUZA, 2016).

Posteriormente, Batista e Longo investigaram algumas limitações da aproximação da carga pontual usada em vários trabalhos de grupo do BSTR para representar o íon Ln(III), analisando criticamente o valor da carga tradicionalmente considerado equivalente ao estado de oxidação do íon (BATISTA, 2002), propondo no caso que tal valor seja fracionário e maior que 3 (três), baseado em argumentos da Lei de Gauss da eletrostática e numa demonstração numérica. Posteriormente, este resultado foi provado matematicamente, de forma analítica, pelo Prof. Cristiano Bastos (LnP) do DQ-UFRPE. Mais recentemente, em 2019, um aluno que concluiu mestrado (SILVA, 2019) no LAQTEO-UFRPE, Rodrigo Barroncas, dissertou sobre a possibilidade de usar o método da Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo para calcular os estados excitados dos compostos abordados no trabalho de Batista e Longo, de 2002, mas usando também a aproximação da carga pontual para o Ln(III), recurso implementando no Programa ORCA (NEESE, 2012), com valores sugeridos naquele trabalho. Os resultados dos cálculos TDDFT foram impossibilitados devido a restrições de recursos computacionais; mesmo assim foi possível Barroncas verificar que, mesmo no nível DFT isto é sem correlação eletrônica para estados excitados, o comportamento (deslocamento) das bandas espectrais correspondentes aos estados excitados de menor energia (*low lying states*) mediante o aumento do valor da carga pontual era o contrário daquele obtido no Programa ZINDO (ZERNER, 1990), pelo uso da aproximação INDO/S-CIS também com carga pontual para o íon Ln(III). No caso do INDO/S-CIS, com o aumento do valor da carga tais bandas deslocam-se sistematicamente para o vermelho, enquanto no caso do TDDFT as mesmas deslocam-se para o azul.

A intenção inicial do presente trabalho foi dar continuidade aos resultados da dissertação de Barroncas, e realizar os cálculos dos estados excitados da forma apropriada, dentro da mesma teoria DFT, ou seja, pelo método TDDFT. Nesta abordagem foram utilizados dois níveis, o *full* TDDFT e TDDFT TDA (com aproximação TDA) e, desta forma, foi feita uma comparação com os resultados prévios de Batista e Longo no nível TDDFT, referente ao deslocamento espectral das bandas referidas acima mediante o aumento da carga pontual.

O tema geral neste trabalho é o estudo e a previsão de propriedades estruturais e espectroscópicas de compostos de coordenação com íons lantanídeos na fase gasosa e em solução. Em particular, o foco é a descrição quântica por meio da teoria do funcional da densidade da estrutura eletrônica destes compostos para previsão de estados eletrônicos excitados e espectros de absorção eletrônica no contexto do efeito antena, usando a aproximação da carga pontual para o íon Ln(III). Nesta direção, foram realizados cálculos no Programa Orca de estados excitados singletos e tripletos localizados nos ligantes coordenados ao íon Ln(III), pela teoria do funcional da densidade dependente do tempo TDDFT, *full* e TDA, usando a aproximação da carga pontual, com valores fracionários variados, para simulação do íon lantanídeo no estado $+3,0e$ (BATISTA e LONGO, 2002), e os mesmo foram comparados com resultados prévios obtidos via métodos semiempíricos baseados na aproximação INDO/S-CI (BATISTA e LONGO, 2002).

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

- Estudo e previsão de propriedades espectroscópicas de compostos de coordenação com íons lantanídeos na fase gasosa, com o uso da metodologia TDDFT e uso da aproximação da carga pontual para a simulação do íon lantanídeo no estado $3+ Ln(III)$.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Partindo de estruturas otimizadas usando o modelo de Sparkle-AM1 (etapa realizada previamente a esta monografia com dados cedidos no âmbito grupo de pesquisa), para os compostos de coordenação com o íon európio Eu(III), primeiramente do tipo tris-betadiconatos, com os ligantes bzac (bezoilacetona) e btfa (bezoiltrifluoracetona)

com duas moléculas de água na esfera de coordenação, $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e os adutos análogos obtidos substituindo as moléculas de água pelo ligante bipyridina (bipy):

- Calcular os estados eletrônicos excitados de multiplicidade singleto e tripleto na região do ultravioleta próximo (low lying states), localizados nos ligantes, por meio de métodos da teoria do funcional da densidade dependente do tempo TDDFT (*Time Dependent DFT*) disponível no Orca 4.2.1, em dois níveis, *full* TDDFT e TDDFT TDA (aproximação de Tamm-Dancoff), com o funcional B3LYP; a partir das funções de onda dos estados excitados, usando a teoria TDDFT calcular as forças de oscilador das transições singleto-singleto (S-S).
- A partir dos estados excitados e forças de oscilador das transições S-S, simular os espectros de absorção ajustados por perfil lorentziano, para a comparação com os dados experimentais em solução disponíveis.
- Usando o modelo da carga pontual (BATISTA e LONGO, 2002) simular o íon lantanídeo no estado $+3,0e$, para diferentes valores de carga, usando a metodologia TDDFT no programa ORCA 4.2.1.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 QUÍMICA TEÓRICA E O GRUPO DE PESQUISA EM LANTANÍDEOS

A química teórica é o ramo da ciência química que trata de explicar, reproduzir e até mesmo prever fenômenos associados às substâncias da natureza. Para tal, ela reúne o vasto conhecimento adquirido ao longo da química experimental associado ao ferramental da teoria quântica e o aplica a sistemas complexos – desenvolvendo modelos robustos baseados em modelos matemáticos – para explicar os fenômenos moleculares (LEVINE, 2009).

A busca por explicações do comportamento da matéria é a força motriz que seduz grandes mentes brilhantes a formular teorias que sirvam de explicações aos questionamentos levantados pelos fatos experimentais; cada um seguindo a linha cronológica de desenvolvimento, tais questionamentos são exaustivamente replicados e sinergicamente remetida às mais novas incertezas que impelem os estudiosos em um ciclo que não finda. Sendo assim, química computacional é indispensável para que o atual pesquisador da área possa se lançar no amplo espectro da química teórica, munido de ferramentas que o auxiliem em sua contribuição para a ciência. Os recursos computacionais evoluem e apoiados sobre estes, os químicos teóricos se motivam a alcançar resultados que antes eram impraticáveis por limitação tecnológica. Parece uma via de mão única a ideia de que o desenvolvimento tecnológico geral e, em específico, o computacional arraste o conhecimento teórico no sentido de permitir o acesso ao incremento do conhecimento teórico. Isso é uma meia verdade que não presta o devido mérito aos esforços do avanço teórico que permitiram a evolução na velocidade de processamento de informações conferindo melhoras às tecnologias antigas. Nesse equilíbrio dinâmico, entre avanço na velocidade de processamento e do melhoramento dos protocolos de métodos de cálculos, nos é permitido realizar investigações sobre propriedades físico-químicas inerentes às moléculas investigadas, seja no estado gasoso ou em fase condensada (sólida ou líquida). Na fase condensada, especialmente, há um interesse mais acentuado devido ao fato de uma fatia consideravelmente maior das reações químicas serem realizadas em fase líquida e mais ainda somada às motivações das indústrias farmacêuticas.

Diante disso, pesquisadores da química teórica debruçam-se na busca dos mais vastos conhecimentos sobre a natureza e mecanismos de interação entre energia e matéria, visando também atrelar, os frutos de tais pesquisas, às aplicações práticas e tecnológicas ao portfólio

progressivo da comunidade acadêmica e, oportunamente, as inserir na sociedade como forma de valores. Tais conhecimentos encontramos amplamente divulgados na literatura, sendo eles em livros didáticos ou em artigos que são alimentados e retroalimentam a biblioteca didática dedicada. No caso da presente monografia, em atenciosa leitura nessa biblioteca, nos deparamos com o vasto e nada modesto conteúdo de pesquisa científica dedicado aos lantanídeos, o qual será abordado neste texto como fundamento teórico.

Um exemplo deste tipo de pesquisa é sobre o processo de transferência de energia em compostos com lantanídeos com propriedades luminescentes, tema desenvolvido também pelo grupo de pesquisadores em terras raras do BSTR-DqF-UFPE, especialmente na pessoa do Prof. Oscar Loureiro Malta. Com isso, os catorze elementos da série dos lantanídeos se tornam muito atrativos aos pesquisadores seja pelas vastas e já conhecidas aplicações, que atraí investimentos em aperfeiçoamento técnico e tecnológico, ou pelo seu potencial de inovação científico e tecnológica. Por certo, os lantanídeos despertam grande interesse em pesquisa devido ao potencial prático de aplicações para suas propriedades. Sendo essas propriedades já bem discutidas e dotadas de robustez frente à falseabilidade das teorias que explicam fenômenos experimentais, são alguns fatores que as tornam no mundo científico em atributos bem aceitos e mantenedoras de alicerces rígidos aos trabalhos que as utilizam como conhecimentos fundamentais.

3.2 TEORIA QUÂNTICA

A ideia de dualidade onda-partícula segundo de Broglie aplicada a elétrons sugeriu a outros dois físicos eminentes, W. Heisenberg e E. Schrödinger, caminhos de como descrever esta dualidade de forma matemática, um em 1925 e outro 1926, respectivamente. Embora um ano depois de Heisenberg, a teoria de Schrödinger foi apresentada de forma mais definitiva e completa, com aplicações quantitativas para a estrutura eletrônica do átomo de hidrogênio e outros sistemas quânticos básicos, como o rotor rígido e o oscilador harmônico quântico, só mais tarde aplicado a moléculas.

$$\mathcal{H}\Psi = \Psi E \quad (1)$$

A famosa Equação de Schrödinger (equação (1)) descreve o comportamento dos elétrons de um sistema atômico-molecular a partir de um operador chamado Hamiltoniano (\mathcal{H}), que representa a energia total do sistema (E), aplicado a entidades denominadas funções de onda

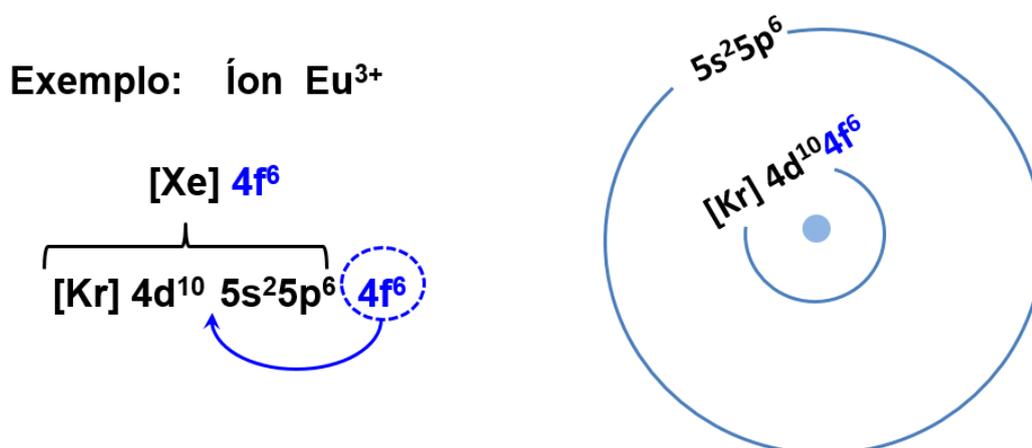
(Ψ), que representam o estado destes elétrons e contêm as informações dinâmicas do seu movimento, mas que adequadamente transformadas em funções densidade pode prover interpretações químicas e físicas úteis por meio de probabilidades (mapas de densidade eletrônica).

3.3 SISTEMAS CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS

Neste trabalho, abordamos compostos de coordenação com íons metálicos da série lanthanídica, visando estudar as propriedades luminescentes.

Os elementos metálicos da série dos lanthanídeos são os que estão compreendidos a partir de número atômico 57 ao 71 e que se destaca na tabela periódica por ser a série em que começam a ser preenchidos os orbitais do subnível f , no caso particular, os orbitais $4f$. Tais orbitais apresentam propriedades únicas na tabela periódica, muito diferente inclusive de seus elementos na série dos $5f$, os actinídeos. Os orbitais $4f$ são muito mais compactos espacialmente do que se esperaria para uma subcamada de valência, sendo radialmente mais internos do que as subcamadas cheias $5s$ e $5p$. Essas, por sua vez, produzem um efeito de blindagem dos $4f$, mesmo incompletos, quanto a qualquer interação covalente com a vizinhança química do átomo (Figura 1).

Figura 1. Esquema representando o subnível f mais interno em íon Eu^{3+} e seu efeito de blindagem.

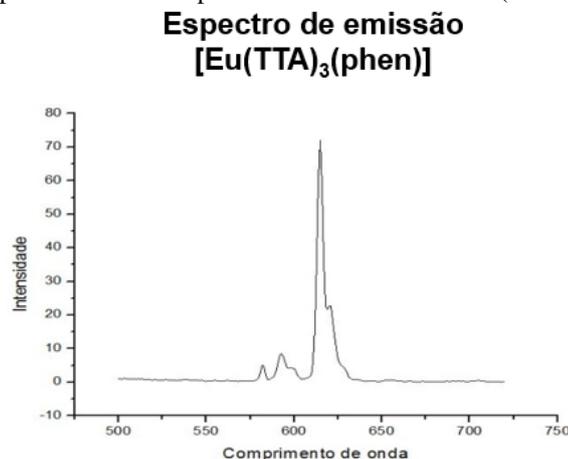


Fonte: o autor

No caso de compostos de coordenação, os orbitais $4f$, por possuírem pouca interação com os ligantes, pouco interferem na geometria do complexo e que, por sua natureza interna, encontrando-se “enterrados” na camada fechada de configuração $[\text{Xe}]$ (PAULO C. e OSVALDO A., 2014). Esta blindagem e a fraca interação com o meio conferem propriedades

únicas a esses elementos, de interesse neste trabalho, que são as linhas estreitas de absorção e de emissão produzidas pelas transições internas do tipo $f - f$ (Figura 2).

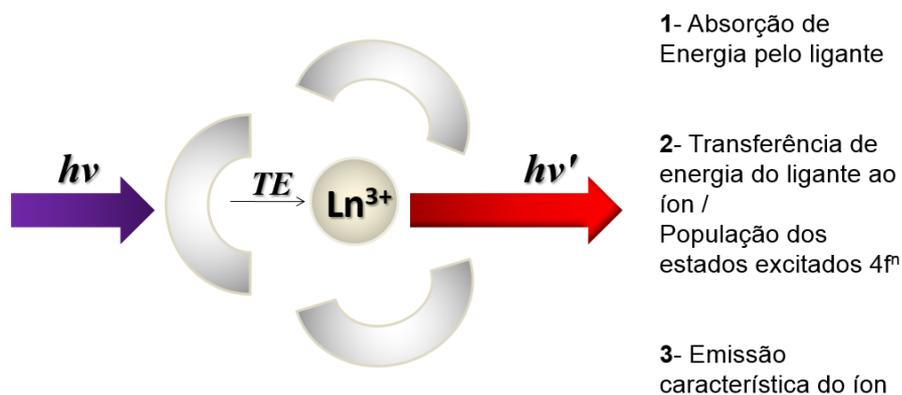
Figura 2. Espectro de emissão para o íon coordenado Eu^{3+} (vermelho, 611 nm).



Fonte: (PAULO C. e OSVALDO A., 2014)

Esse pico estreito na Figura 2 é semelhante ao de um átomo isolado em seu estado gasoso e que só é observado no Eu^{3+} quando coordenado à ligantes orgânicos que lhe permitem absorver a radiação UV, num fenômeno conhecido como “efeito antena” e, desta forma, excitando o íon metálico o faz emitir radiação visível, no caso do európio no vermelho (Figura 3).

Figura 3. Ilustração do fenômeno de absorção e emissão dos compostos de coordenação com Ln^{3+}



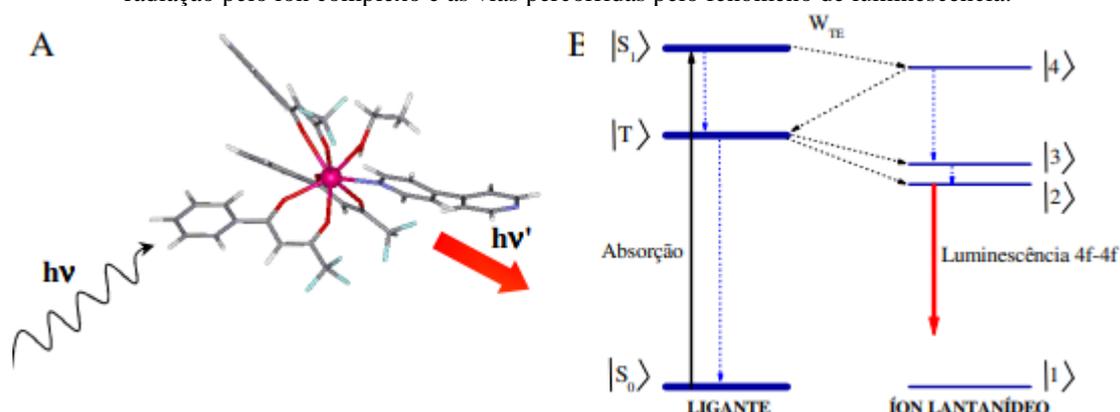
Fonte: o autor.

O fundamento teórico sobre a luminescência dos complexos que tem o íon lantanídeo como elemento central data de 1942 (WEISSMAN, 1942). Tais complexos são formados por ligantes orgânicos volumosos que têm a capacidade de promover transferência de energia intra-sistema, de forma radiativa no infravermelho, do ligante para o íon central. Uma vez recebida a energia transmitida pelos ligantes, o íon passa por uma série de estados excitados

em decaimentos espectral fora do visível, até atingir o estado emissor com a emissão de radiação eletromagnética característica, para boa parte dos elementos Ln, no visível.

O processo mais comum de transferência de energia intramolecular em complexos de íons de lantanídeos ocorre em três etapas, que ocorrem de forma sequencial: (i) absorção de energia pelo ligante, (ii) transferência de energia não radiativa do estado excitado do ligante aos níveis excitados $4f$ do íon metálico, e em seguida, (iii) a emissão de radiação característica do íon, especialmente no visível para os sistemas de interesse nesse trabalho.

Figura 4. Em A é ilustrada o efeito antena em que ocorre o processo de absorção de radiação UV e a emissão de radiação visível. Em B é mostrado os níveis energéticos envolvidos no processo de absorção e emissão de radiação pelo íon complexo e as vias percorridas pelo fenômeno de luminescência.



Fonte: (LIMA, 2007)

Na Figura 4 B é ilustrado o processo de absorção de radiação UV pelo ligante e a subsequente decaimento energético no campo do não visível efetivado pelo próprio ligante ou pelo íon lantanídeo; e em seguida, o decaimento radiativo no visível realizada pelo íon metálico. Neste processo, o ligante em seu estado singlete $|S_0\rangle$ é promovido ao estado de maior energia $|S_1\rangle$ ou um pouco abaixo o estado $|T\rangle$, tudo promovido pela absorção de radiação UV, que logo transfere o conteúdo energético ao íon metálico de modo a levar à possibilidade de ocorrência por três processos de decaimento energético do complexo. A depender dos níveis de energia do estado excitado do ligante (LIMA, 2007):

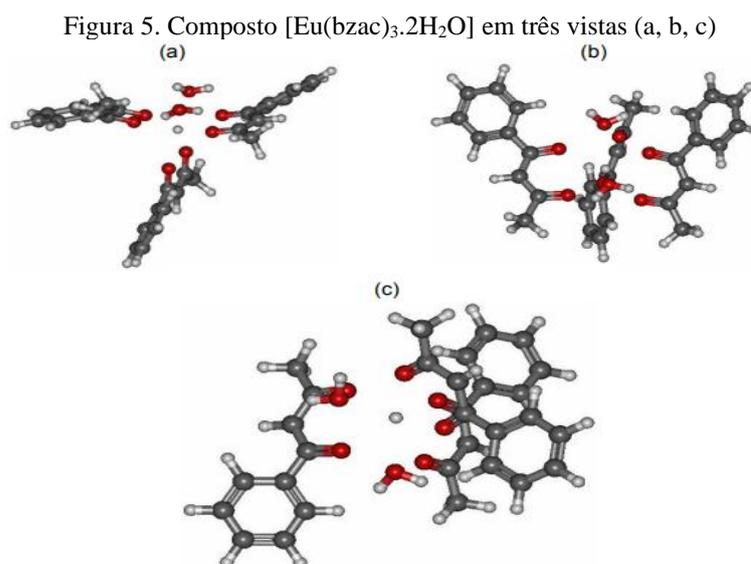
- Primeiro, o estado $|S_1\rangle$ do ligante transfere energia ao estado mais alto do subnível $4f$, o $|4\rangle$ do íon. A partir deste ocorre dois decaimentos radiativos no campo do não visível até atingir o estado $|2\rangle$ no mesmo íon;
- Segundo, o estado $|S_1\rangle$ do ligante ainda transfere energia ao estado $|4\rangle$ e este devolve a energia ao ligante, agora em seu estado de tripleto $|T\rangle$; a partir deste,

ocorre novamente o repasse energético ao íon em seus estados $|3\rangle$ acompanhado de um decaimento energético ao nível $|2\rangle$, ou um decaimento direto a este mesmo nível energético do íon;

- Terceiro, o estado $|4\rangle$ do íon não é populado porque estado é reduzido diretamente ao tripleto do ligante $|T\rangle$ por um decaimento energético fora do visível. Seguidamente, o ligante transfere a energia ao íon em seus níveis $|3\rangle$ ou $|2\rangle$, ainda podendo haver outro decaimento fora do visível conforme explicado anteriormente (do $|3\rangle$ para o $|2\rangle$);

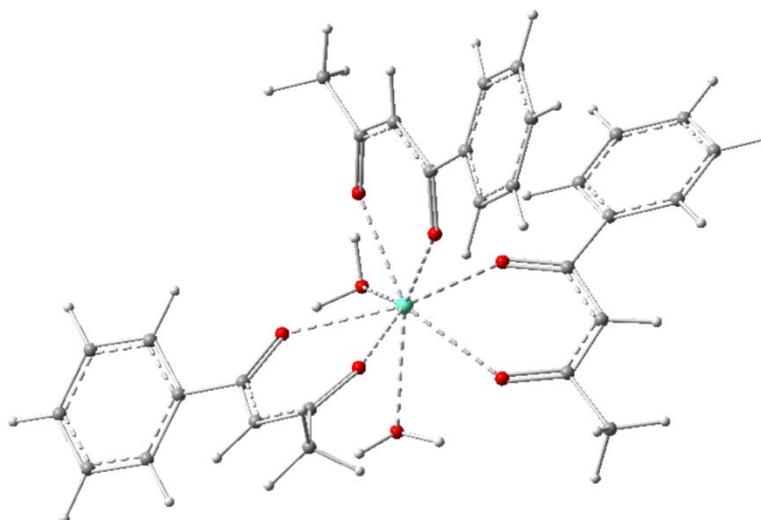
Os três processos de decaimentos energéticos visam a população do nível $|2\rangle$ do íon metálico, pois a partir deste é onde ocorre o processo de luminescência ao atingir o nível $|1\rangle$. Esta passagem de decaimento energético é ilustrada pela seta em vermelho na Figura 4. Ainda na mesma figura, são mostradas as setas não contínuas em azul que representam os decaimentos radiativos que ocorrem fora do espectro visível. As setas descontínuas em preto, são as representações das transferências energéticas entre o ligante e íon metálico. A seta contínua em preto mostra a absorção da radiação UV pelo ligante.

Na Figura 5 é mostrada a estrutura do composto $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em três perspectivas de visualização, obtidos no trabalho de (SILVA, 2019).



Fonte (SILVA, 2019)

Na Figura 6 é mostrada a representação em *stick-3D* do complexo $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, para visualização da geometria em mais detalhes.

Figura 6. Representação em *ball-stick*-3D do complexo $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fonte: o autor.

3.4 MÉTODO DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

O presente trabalho inclui-se numa das aplicações da Equação de Schrödinger onde usam-se aproximações para sua resolução em sistemas moleculares, por meio de uma teoria chamada Teoria do Funcional da Densidade (DFT), na qual se busca a menor energia do sistema a partir da densidade eletrônica total do sistema, com apenas três coordenadas, ao invés de uma função de onda multieletrônica dependente de $3N$ coordenadas, para um sistema de N elétrons, diminuindo assim a dimensionalidade do problema.

3.4.1 Teoria do Funcional da Densidade

O método Hartree-Fock surgiu como alternativa na resolução de função de onda de sistemas que possuem mais de um elétron, porém esse método não leva em consideração a correlação eletrônica, o que torna a aplicação limitada a sistemas simples e provedora de desvios consideráveis dos resultados experimentais ao passo que a complexidade do sistema é aumentada. Contudo, esse método é considerado a base teórica de outros métodos mais sofisticados, dentre eles o DFT.

Em comparação entre os dois métodos, podemos citar a primordial divergência: no DFT a energia eletrônica é calculada a partir da densidade eletrônica enquanto no HF a informação sobre a energia é obtida a partir da função de onda de cada elétron. Com isso,

podemos citar, além do menor custo computacional para o DFT, também a vantagem de não necessitar de constantes aproximações durante a rotina de execução do algoritmo.

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT, *Density Functional Theory*) é uma abordagem que é aplicada na resolução das funções de onda de sistemas com mais de um elétron, representada pela função $\rho(\vec{r})$: trata a energia como dependente da densidade eletrônica do sistema (HOHENBERG e KOHN, 1964). Sendo assim, podemos escrever o estado fundamental energético eletrônico em função de $E_0 = E_0[\rho_0]$, em que também permite calcular outras propriedades moleculares de estados fundamentais a partir da densidade eletrônica fundamental ρ_0 (LEVINE, 2009). A densidade eletrônica é dada pela equação (2).

$$\rho(\vec{r}) = N \int \Psi^*(r, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad (2)$$

Essa integral nos retorna à probabilidade de se encontrar um elétron no sentido radial, ou seja: sobre r , de forma independente da posição dos outros elétrons (SILVA, 2019).

O funcional de densidade é um método de correlação eletrônica em que é definida como a diferença entre energia molecular relativística e a restrita Hartree-Fock (HF), esta última como sendo não relativística e calculada por uma base completa (LEVINE, 2009). Resumidamente pode ser interpretada pela equivalência $E_{corr} \equiv E_{\tilde{n} relativístico} - E_{HF}$.

3.4.2 Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo

Amplamente utilizado para tratamento de compostos em seu estado fundamental, ou seja, em casos que são independentes do tempo; não obstante, o método DFT pode também ser aplicado aos estados excitados nos sistemas avaliados, contudo para isso, incremento no método dever ser realizado para tornar acessível o tratamento nesse elevado estado energético das moléculas, como no nosso caso, o estudo sobre a espectroscopia de compostos de lantanídeos promovido pelo efeito antena.

Pensando nisso, os desenvolvedores ampliaram o método aplicando uma perturbação dependente do tempo para o estado eletrônico fundamental de uma molécula perturbada por um campo elétrico: uniforme, fraco, oscilante e espacialmente dependente do tempo (LEVINE, 2009).

Denominado pela sigla TDDFT (*Time Dependent Density Functional Theory*), a teoria do funcional de densidade dependente do tempo surge como método a ser aplicado aos estados eletrônicos excitados; e que devida à sua boa relação entre o custo computacional e a acuracidade nos resultados, é amplamente utilizado para obter dados espectroscópicos de moléculas orgânicas espacialmente grandes; assim como em nosso composto de interesse, que possui ligantes volumosos.

3.4.3 Método *full* TDDFT e a aproximação de Tamm-Dancoff (TDA)

No programa ORCA, ao se usar a palavra-chave TDDFT sem especificar a opção “*full*” é direcionada para a aproximação TDA (opção *default*). Esta aproximação (TDA) é a opção padrão do ORCA por ser de baixo custo computacional e descrever diversos fenômenos com boa acurácia. Não discutiremos a aproximação TDA pois a compreensão dos fundamentos da mesma foge ao escopo do trabalho.

Doravante, ao se referir ao método TDDFT sem a aproximação TDA será utilizado o signo *full* TDDFT ou simplesmente *full*; caso contrário, ao se referir ao mesmo método com a aproximação de Tamm-Dancoff, será utilizado o simplesmente o sinal TDA.

Para usar o método *full* TDDFT, é necessário usar o comando “*tda false*”; na Figura 7 é mostrado um recorte do *input* em que o método *full* TDDFT é solicitado por meio da palavra-chave destacada em vermelho. Lembramos que o uso dessa opção gera um custo computacional muito maior e que, a depender da acuracidade exigida, a aproximação TDA pode se tornar uma alternativa atraente quando aplicada a sistemas grandes e com interesse em número maior de estados excitados (CHENG, RYLEY, *et al.*, 2015).

Figura 7. Recorte de *input* em que o método *full* TDDFT é requerido.

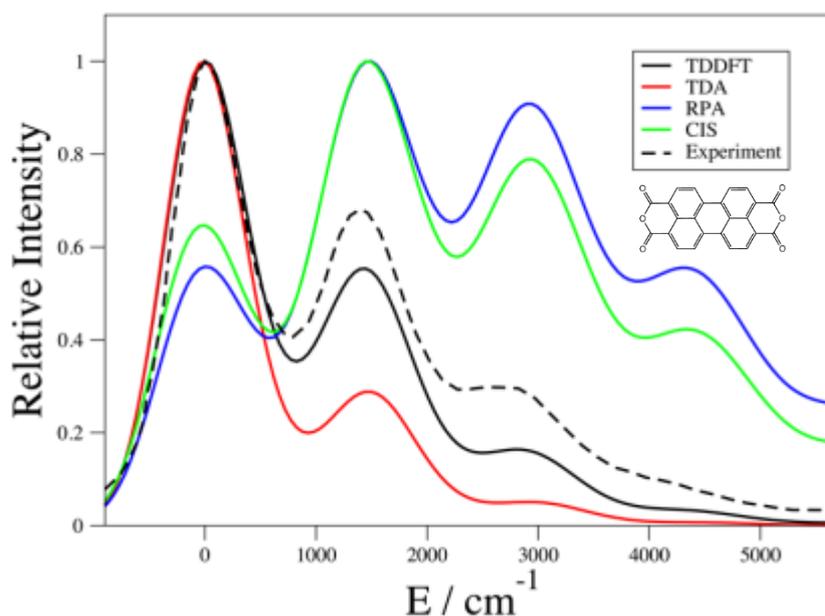
```
! B3LYP 6-31G(d)
$pal nproc 24 end
%tddft
      roots 100 # the number of excited states to be calculated.
      maxdim 30 # the maximum dimension of the expansion space in the Davidson procedure.
      triplets true tda false end
%output
PrintLevel=Normal
Print[ P_Basis      ] 2
Print[ P_GuessOrb   ] 1
Print[ P_MOs        ] 1
Print[ P_Density     ] 1
Print[ P_Overlap    ] 1
end
```

Fonte: o autor

Aproveitamos a discussão sobre os métodos TDDFT, na aproximação TDA e no modo *full*, para ilustrar uma análise comparativa entre os dois métodos e também com outros

métodos publicados em 2013 (CHANTZIS, LAURENT, *et al.*, 2013). Os autores ao invés de utilizarem o programa ORCA como ferramenta de cálculo, empregaram o Programa Gaussian 09 em seu trabalho. Em uma análise nos resultados dos autores consolidados em forma de gráfico, embora mais oneroso, o método *full* TDDFT foi o que obteve melhor resultado. Na Figura 8, pode ser vista a comparação entre os espectros obtidos para a molécula em destaque nesta mesma figura¹, em diferentes métodos, além do Full TDDFT e TDA, também o CIS (Interação de Configuração apenas com excitações simples) e RPA (Método de *Random Phase Approximation*), todos comparados com o espectro experimental. Para os métodos TDDFT, com e sem a aproximação de Tamm-Dancoff em que foram utilizados o funcional B3LYP.

Figura 8. Comparativo entre os métodos TDDFT, TDA, RPA, CIS com a curva experimental.



Fonte: (CHANTZIS, LAURENT, *et al.*, 2013)

Os dois métodos (CIS e RPA), apresentados na Figura 8, se afastaram significativamente do resultado experimental, com respeito às intensidades relativas dos picos; e em especial o com a aproximação TDA, que é foco de comparação neste estudo, apresentou um ligeiro desvio em relação ao dado experimental, ficando o método *full* TDDFT com a melhor aproximação da curva experimental.

¹ Embora a molécula estudada por (CHANTZIS, LAURENT, *et al.*, 2013) seja diferente da molécula de nosso interesse $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se faz coerente a análise por ambas as moléculas serem consideravelmente complexas e grandiosas em extensão, sendo assim torna adequada a aplicação dos métodos *full* TDDFT e o TDDFT TDA.

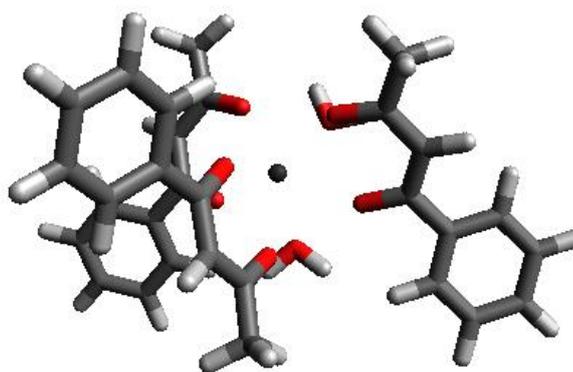
4 METODOLOGIA

As estruturas moleculares foram obtidas previamente, por meio dos programas MOPAC, usando o Modelo Sparkle, na parametrização AM1.

Para os cálculos de estados excitados, de posse das estruturas mencionadas acima, foi utilizado o Programa ORCA 4.2.1.

O íon lantanídeo, devido à sua fraca interação com o meio, foi simulado por uma carga pontual, quanto à previsão das propriedades tanto estruturais quanto espectroscópicas centradas na esfera ligante, conforme justificativa teórica encontrada em (BATISTA e LONGO, 2002). Nesta abordagem, a parte dos ligantes em conjunto foi tratada por métodos quânticos, sendo o resultado nas funções de onda e na energia do sistema ligante proveniente da interação destes com uma carga pontual, coerente com uma interação predominantemente eletrostática íon-ligantes. Neste caso, os ligantes foram tratados pela teoria do Funcional da Densidade contido no programa Orca 4.2.1: DFT para estado fundamental e TDDFT para estados excitados.

Figura 9. Ilustração dos ligantes betadiceonados e mais a água interagindo com a carga pontual posicionada ao centro. Esta carga simula o íon Ln^{3+} .



Fonte: o autor.

Para a simulação da forma dos espectros de absorção eletrônica dos ligantes na presença da carga, foi utilizada uma metodologia baseada em ajuste numérico por funções lorentzianas para buscar mimetizar o solvente, pois os dados experimentais para comparação foram obtidos em solução etanólica, embora os dados extraídos da literatura apresentem o etanol como solvente, nos cálculos realizados nesta pesquisa não levaram em consideração o solvente, pois devido à baixa interação entre solvente e o íon metálico conferido pelo grande volume dos ligantes e o elevado custo computacional – se levado em consideração o solvente

– não confere desvios consideráveis nos resultados aqui obtidos. Para a obtenção dos perfis espectrais foi utilizado o programa Avogadro. Na Figura 9 ilustra os ligantes ao redor da carga pontual positiva.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, são citados alguns aspectos da parte procedimental que envolvem o uso dos programas de química quântica escolhidos na metodologia e a modelagem dos sistemas. Em seguida, são ilustrados alguns exemplos de resultados obtidos até o momento com sistemas modelo. Em particular, nesta última fase houve progresso na obtenção de resultados na simulação teórica de espectros de absorção eletrônica na região UV-visível pelo método TDDFT em dois níveis distintos da teoria, primeiro na aproximação TDA e segundo com o método *full* TDDFT (sem TDA), todos com o uso de uma carga pontual *variável* em substituição ao íon Ln(III). Com isso, nesta abordagem TDDFT pela primeira vez foram obtidos tais espectros simulados segundo metodologia já publicada e bem estabelecida (BATISTA e LONGO, 2002) quanto ao uso da aproximação da carga pontual para íons lantanídeos, conforme descrito na seção de metodologia, foi possível a comparação de tais resultados segundo a metodologia DFT com resultados prévios obtidos com o uso de metodologia semiempírica INDO/S-CIS (BATISTA e LONGO, 2002).

5.1 PARTE PROCEDIMENTAL

Foi usado como ferramenta de cálculo o programa aberto Orca em sua versão 4.2.1, de dezembro de 2019, utilizando também o programa Avogadro em sua versão Beta, desenvolvida em compatibilidade com a referida versão do Orca, como interface gráfica com a finalidade de auxiliar na elaboração dos *inputs* e interpretação dos *outputs* dos cálculos.

Como composto modelo, foi escolhido o composto de coordenação do íon európio Eu(III) com o ligante bzac, com a fórmula $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 11), onde duas moléculas de água completam a esfera de coordenação. Ressalta-se que todos os cálculos desta monografia, simulam o sistema em fase gasosa, assim como mencionado na metodologia. A abordagem inicial foi a partir do uso de uma carga pontual para simular o íon lantanídeo de magnitude de $+3e$ e usando métodos quânticos para os ligantes em conjunto. Além de ser coerente com a fraca interação do íon com o meio, tal abordagem visa a diminuição do tempo de processamento. Desta forma, em fase gasosa, os ligantes do composto foram tratados pelos métodos DFT e TDDFT com o funcional B3LYP para ambos os métodos, coordenados a uma carga pontual, conforme ferramenta específica disponível no Orca. Na Figura 10 é mostrado recorte do *input* em que o íon metálico é simulado por uma carga pontual $Q = 3,0e$ evidenciado no destaque em quadro vermelho.

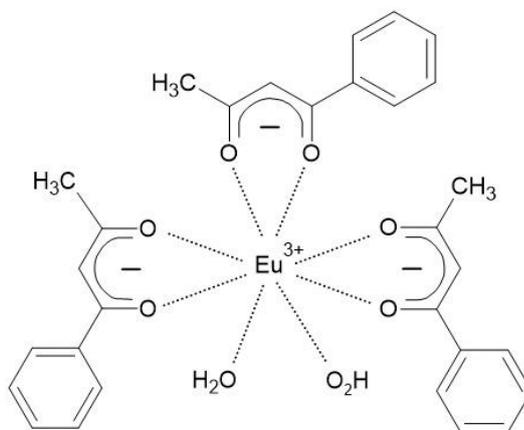
Figura 10. Recorte do *input* em que o íon metálico é simulado por uma carga pontual, neste exemplo $Q = 3,0 e$ mostrado no destaque em quadro vermelho.

```
%output
PrintLevel=Normal
Print[ P_Basis      ] 2
Print[ P_GuessOrb  ] 1
Print[ P_MOs       ] 1
Print[ P_Density    ] 1
Print[ P_Overlap   ] 1
end
* xvz -3 1
Q 3.0 0.000000 0.000000 0.000000
O 2.3418000000 0.0000000000 0.0000000000
O 0.8710000000 2.1504000000 0.0000000000
O -1.3348000000 -1.7995000000 -0.5921000000
```

Fonte: o autor

O complexo estudado possui ligantes volumosos (ver Figura 11) em que impedem em boa medida a interação entre o íon metálico e moléculas de solvente na primeira esfera de solvatação. No entanto, baseando-se na interação do solvente com os ligantes, esperam-se efeitos indiretos da solvatação, embora mais atenuados, nas propriedades fotofísicas centradas na esfera de coordenação, em especial, nas ligações coordenativas entre o íon e os átomos diretamente coordenados, onde o efeito antena se expressa.

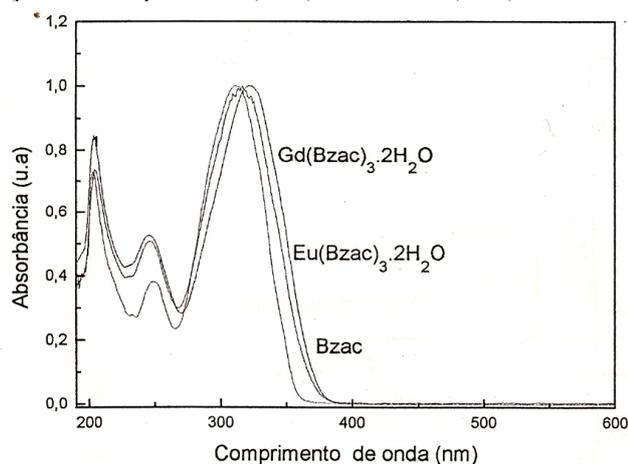
Figura 11. Representação plana do composto de coordenação $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Fonte: o autor.

A estrutura molecular obtida otimizada no programa MOPAC convergiu adequadamente usando o método DFT (B3LYP/ 6-31G(d)) com uso de ECP com os orbitais $4f$ implícitos para o íon. Os resultados, embora não haja dados experimentais de cristalografia, estão de acordo com compostos semelhantes quanto à configuração do poliedro de coordenação para compostos com número de coordenação 8, no caso, um antiprisma quadrado distorcido.

Figura 12. Espectros de absorção dos compostos $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Gd}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do ligante bzac , em etanol.

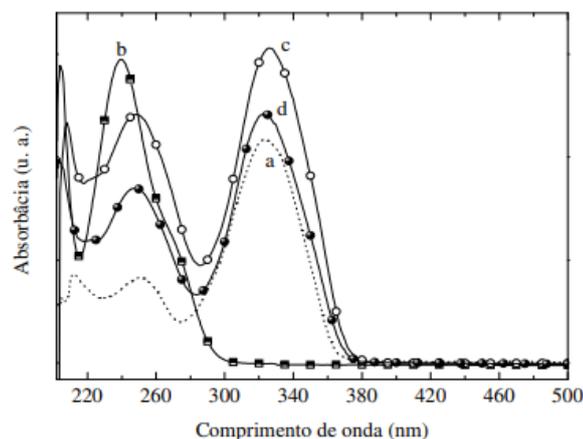


Fonte: (ALVES JR, 1998)

Para o composto $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é ilustrado na Figura 12 o espectro experimental de absorção eletrônica, conforme dados da referência (ALVES JR, 1998).

Observam-se também que os dados experimentais de ALVES estão de acordo com os dados experimentais de LIMA para compostos semelhantes. Na Figura 13 são mostrados os espectros de absorção obtidos por (LIMA, 2007).

Figura 13. Dados experimentais obtidos por LIMA. A curva (a) se refere ao ligante btfa na sua forma livre a curva (b) se refere ao $4,4'$ -bpy, a curva (c) se refere ao complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{bpy})(\text{EtOH})$ e a curva (d) ao complexo $\text{Gd}(\text{btfa})_3(4,4'\text{bpy})(\text{EtOH})$.

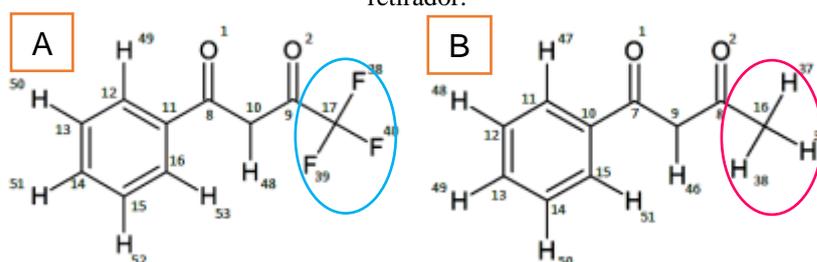


Fonte: (LIMA, 2007)

A curvas (c) e (d) são referentes aos compostos $\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{bpy})(\text{EtOH})$ e $\text{Gd}(\text{btfa})_3(4,4'\text{bpy})(\text{EtOH})$ respectivamente; estes complexos são semelhantes ao composto modelo de nosso interesse $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e também apresentam valores de absorção máxima de modo que estão em consonância com os valores de (ALVES JR, 1998). Estes valores em média de 310 nm para este e 326 nm para os valores daquela autora (LIMA, 2007).

amO deslocamento em direção ao vermelho da banda espectral de LIMA em relação à banda de ALAVES JR pode ser resolvido de acordo com o exposto por SILVA em sua tese de mestrado. Ele afirmou que uma possível justificativa é a presença de grupo retirador de elétrons igual ao presente no ligante btfa ($-CF_3$), no anel dicetona do complexo² $Eu(btfa)_3 \cdot 2H_2O$. Na Figura 14 (A) é ilustrado no destaque o grupo retirador e na parte (B) da mesma figura, é ilustrado de forma destacada o grupo metila.

Figura 14.comparativo entre os ligantes (A) com a presença de grupo retirador e em (B) sem a presença de grupo retirador.



Fonte (SILVA, 2019)

Esse grupo retirador desloca a densidade eletrônica em sua direção, ou seja, diminuindo a densidade eletrônica no anel dicetona; e assim conferindo então, à carga pontual, menor interação com os seus ligantes que conduz à menor estabilização do ligante com a mencionada carga. Então, diante disso, é esperado que o espectro teórico do composto que contenha o referido grupo retirador seja de tal forma que sofra um deslocamento *red shift* em direção à banda espectral experimental (SILVA, 2019).

5.2 APROXIMAÇÃO DA CARGA PONTUAL PARA ÍONS Ln NA SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA NO UV-VISÍVEL DOS LIGANTES PELO MÉTODO TDDFT

5.2.1 Espectros UV-visível pelo método TDDFT (TDA) com carga Ln^{3+} fixa em $3,0e$

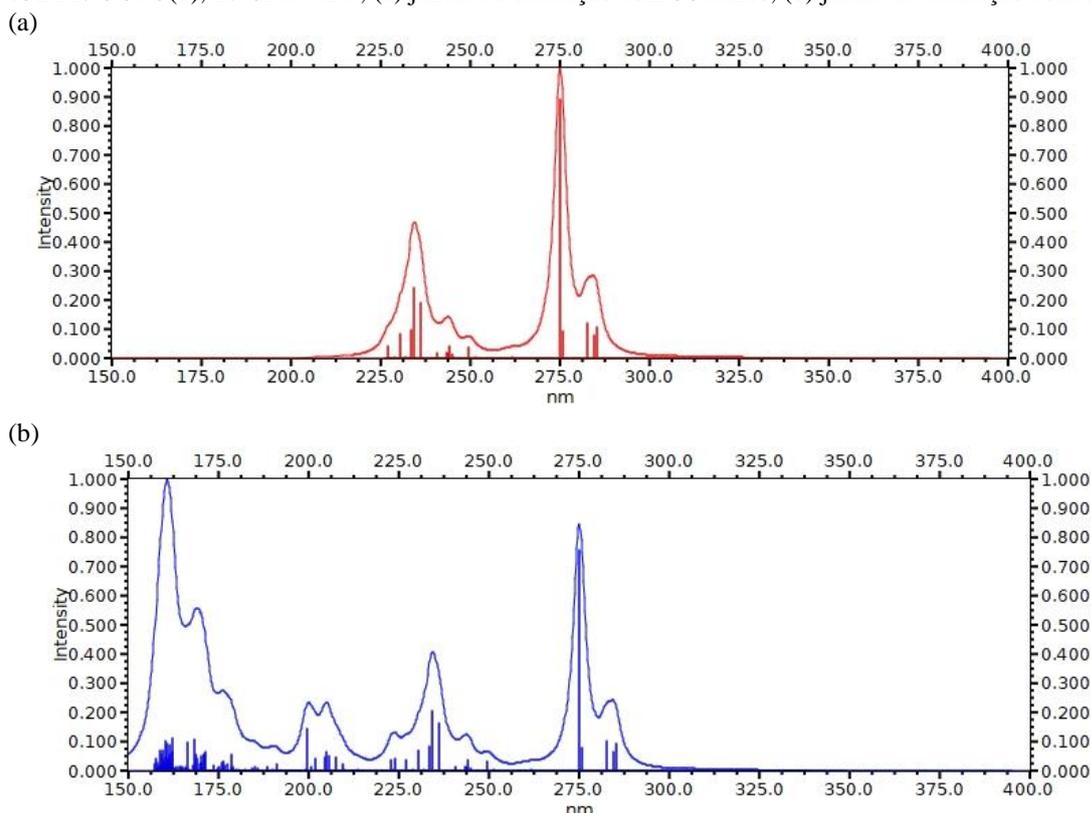
Para comparação inicial com o espectro experimental ilustrado na Figura 12, é mostrado a seguir, na Figura 15, o espectro calculado pelo método TDDFT, na aproximação TDA (*Tamm-Dancoff*), com o funcional b3LYP com a base 6-31G(d), usando a simulação do íon Eu^{3+} como uma carga pontual no valor de $+3.0e$.

² Embora o complexo $Eu(btfa)_3 \cdot 2H_2O$ não tenha sido objeto de estudo desta pesquisa, vale registrar, conforme SILVA, o efeito que o grupo retirador deste composto imprime sobre o deslocamento da banda em direção ao vermelho quando comparado ao composto semelhante que não possua tal grupo $Eu(bzac)_3 \cdot 2H_2O$; então, o efeito do grupo retirador será objeto de estudo em trabalho futuro e assim está registrado em PERSPECTIVAS.

O cálculo, de alta demanda computacional, foi realizado primeiramente numa janela de excitação do TDDFT (50 *roots*, ou raízes) bem menor para ser possível rodá-lo de forma serial, mesmo assim demorando mais de um dia.

O cálculo com a janela adequada para explorar a mesma região apresentada no espectro experimental Figura 12, demandou uma janela de excitação com parâmetro de 200 raízes, o que significa uma demanda muito maior, que se fosse calculado com processamento serial, custaria cerca de uma semana. Mas foi possível rodá-lo remotamente após o conserto do acesso remoto ao laboratório, em 24 núcleos em processamento paralelo numa máquina AMD de arquitetura Ryzen9, custando apenas cerca de 9 horas de cálculo. Na Figura 15, (a) e (b), são mostrados os espectros teóricos na fase gasosa, do composto modelo, para as duas janelas de excitação (50 e 200).

Figura 15. Espectros teóricos de absorção do composto $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pelo método TDDFT TDA com b3LYP/ 6-31G(d), no Orca 4.2.1; (a) janela de excitação com 50 raízes; (b) janela de excitação com 200 raízes.



Fonte: própria

Observa-se, inicialmente que a curva (b), devido à maior abrangência da janela de excitação, abarca toda a região da curva (a), se superpondo à mesma no formato, sendo a diferença muito pouca na região superposta, devido a questões do ajuste lorentziano.

Observa-se também que o formato dos espectros coincide com os espectros experimentais em etanol a menos de um deslocamento sistemático para o azul, ou seja, para comprimentos de onda menores. A banda mais à direita, com um máximo em 285 nm, corresponde à banda com máximo em 310 nm no espectro experimental em etanol, havendo, portanto, um deslocamento de cerca de 25 nm para o azul. As bandas mais à esquerda coincidem na forma e nos máximos adequadamente ao experimental, sendo mais estruturado (resolvido) o espectro teórico devido ao uso de uma largura de banda simulada no ajuste lorentziano na ordem de 2 nm, o que é muito pequeno. De qualquer modo, a banda em 310 nm no experimental é a banda mais relevante do ponto de vista do processo de luminescência, conforme o mecanismo do efeito antena Figura 4.

5.2.2 Otimização da janela de excitação para simulação de Espectros UV-visível pelo método TDDFT

Como se pôde ver, na Figura 15, são mostrados os resultados dos espectros para dois casos extremos de tamanho de janela de excitação, 50 e 200 raízes (*roots*), aumentando bastante, como foi dito o custo computacional conforme aumenta esse tamanho. Para tornar mais viável a obtenção de resultados de qualidade semelhante a com uma janela de 200, mas com uma demanda de tempo de cálculo bem menor foi otimizada uma nova janela com tamanho 100, suficiente para a presente análise. Portanto, os cálculos ilustrados nas próximas seções, de relativa demanda computacional (cerca de 4 horas para os *jobs* com a aproximação TDA e 14 horas sem a mesma, ou seja, via o método *full* TDFDT), foram realizados no programa Orca 4.2 com a janela de tamanho 100, variando a carga pontual que simula o íon e usando o método TDDFT para a parte orgânica do complexo. Para tanto foi necessário, mesmo para atingir estes tempos computacionais um computador de alta performance com 24 núcleos (Ryzen9), onde tais cálculos foram realizados com todos os núcleos disponíveis em paralelo, na versão paralelizada do Orca. Caso não dispuséssemos de pelo menos um computador de alto desempenho, tais cálculos poderiam demorar semanas, cada um deles (por composto/estrutura e protocolo de método).

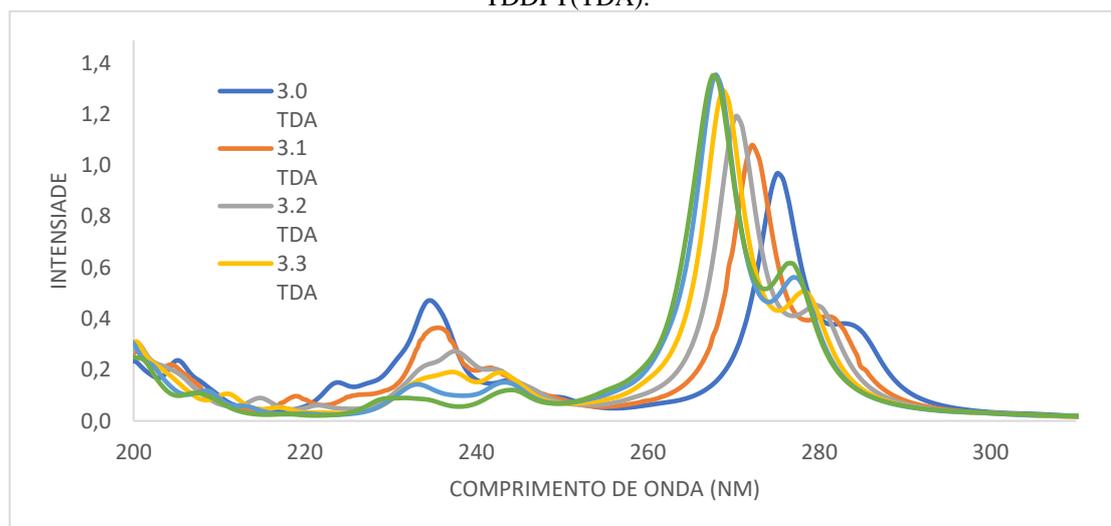
5.2.3 Espectros UV-visível pelo método TDDFT (TDA) com carga Ln^{3+} variável, maior que $3.0e$

➤ **Composto Modelo: $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Em concordância com (BATISTA e LONGO, 2002), a variação no valor da carga pontual simulando o íon metálico foi levada em consideração nos cálculos no método TDDFT. A variação da carga se deu segundo critério eletrostático demonstrado por (BATISTA e LONGO, 2002), onde o valor correto de uma carga pontual que simule corretamente o efeito da presença do íon para estados excitados dos ligantes localizados muito próximos do íon, ou seja, na primeira esfera de coordenação (grupos funcionais coordenados), é maior que o número de oxidação do íon, portanto maior que $+3,0 e$. Os valores adotados foram entre $+3.0$ até $+3.5 e$, com intervalos fixos de variação de $0.1 e$.

Os resultados são ilustrados na Figura 16, todos obtidos no Orca 4.2, e podemos observar vários aspectos, quanto à posição relativa das bandas em nm e as intensidades, mediante a variação da carga.

Figura 16. Espectro UV do $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido variando as cargas de $+3.0$ até $+3.5e$ no método TDDFT(TDA).



Fonte: o autor

Primeiramente, é importante observar que todos os cálculos sendo realizados com a janela otimizada em 100 raízes foram suficientes para cobrir toda a região em análise conforme os dados experimentais disponíveis (200 a 600 nm), com razoável custo computacional (cerca de 4 horas cada *job*) e não alterando a qualidade dos resultados obtidos anteriormente com janela bem maior em 200, com altíssimo custo computacional.

Em segundo lugar, quanto à banda de maior interesse na luminescência do composto, ou seja, a situada na região de menor energia, entre 260 a 300nm, podemos observar um deslocamento sistemático da posição da banda em direção ao azul (deslocamento para menores comprimentos de onda), tanto para o pico principal, deslocando de 275 nm para o

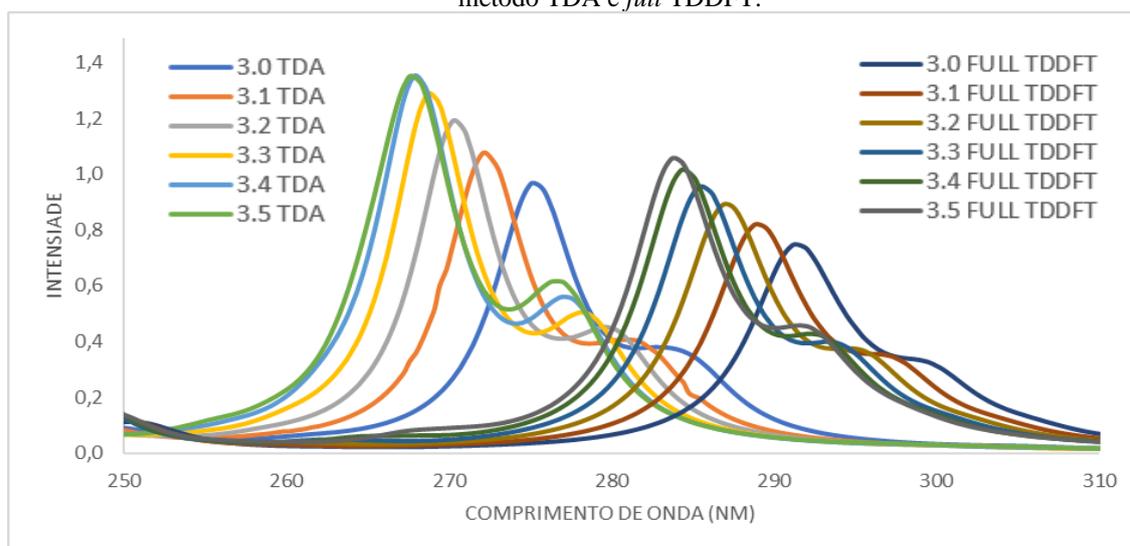
valor de carga $3,0e$ até 268 nm para o valor de $3,5e$, como para o ombro à direita, de 285 até 276 nm. Também em relação a esta banda, pode-se observar que há um aumento das intensidades de forma também sistemática ao se aumentar o valor da carga.

Comparando as bandas de maior interesse entre a teórico (Figura 12) e o experimental (Figura 16) observamos um deslocamento de 45 nm em direção ao azul para o íon simulado com a carga de $+3,0e$ e um deslocamento ao azul de 52 nm quando a carga é aumentada progressivamente até o valor parametrizado de $+3,5e$.

Quanto às bandas em região de maior energia (menor comprimento de onda), vemos que o aumento da carga gerou uma diminuição expressiva nas intensidades das bandas, sem grandes deslocamentos quanto à posição.

Em mais uma tentativa de simular os dados experimentais, aumentamos o nível de teoria alterando o *input* para o uso do método *full* TDDFT, ou seja, sem o uso da aproximação *Tamm-Dancoff* (TDA) e, portanto, aumentando em muito o custo computacional (de 4 para 14 horas cada *job*, para a janela otimizada em 100 raízes). Para tal, o procedimento TDA foi descartado via o uso da palavra-chave “TDA FALSE” e assim alcançamos resultados bem mais satisfatórios na comparação com os dados experimentais, como mostrado na Figura 17, havendo um deslocamento significativo das bandas de interesse sobre o estudo do fenômeno de luminescência em direção ao vermelho, chegando o pico principal para a carga $+3,0 e$ a se aproximar de 300 nm.

Figura 17. Espectro UV do $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido variando as cargas em $+3,0$, $+3,1$, $+3,2$, $3,4$, $+3,3$, e $+3,5e$ no método TDA e *full* TDDFT.



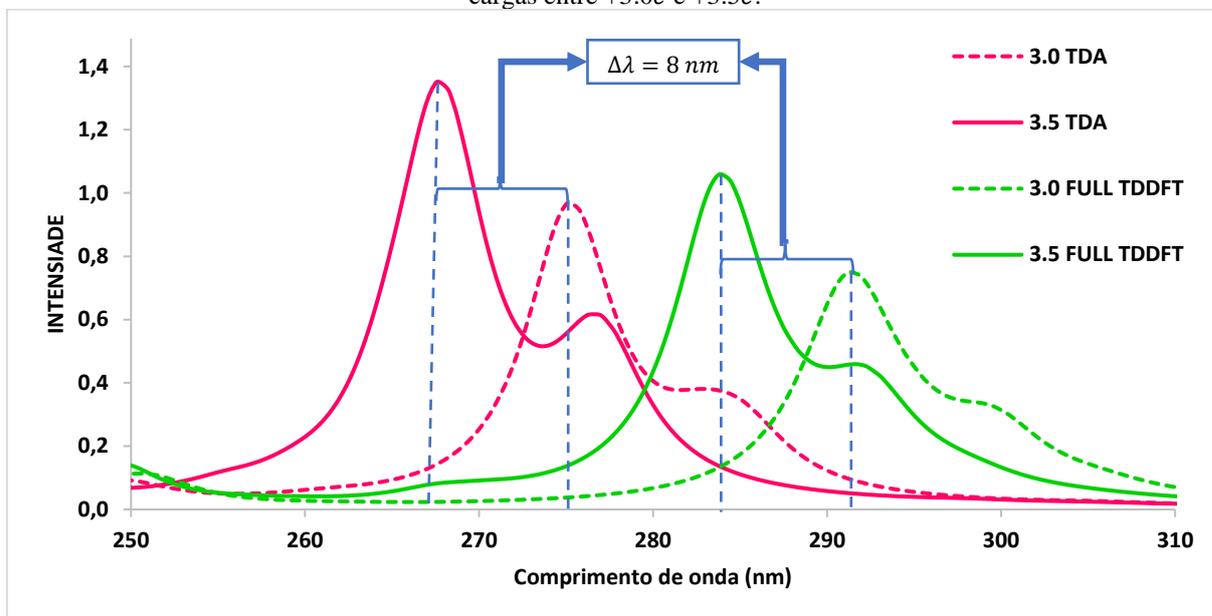
Fonte:

o autor

Em comparação aos dois métodos TDDFT, com aproximação TDA e o sem aproximação TDA (*full* TDDFT), é observado um deslocamento progressivo geral, por meio

da diminuição da carga, em direção ao vermelho para o *full* TDDFT frente ao TDA, apresentando também um *ranger* de 8 nm de deslocamento para cada método ao se levar em consideração as cargas extremas de +3.0 e +3.5e (Figura 18).

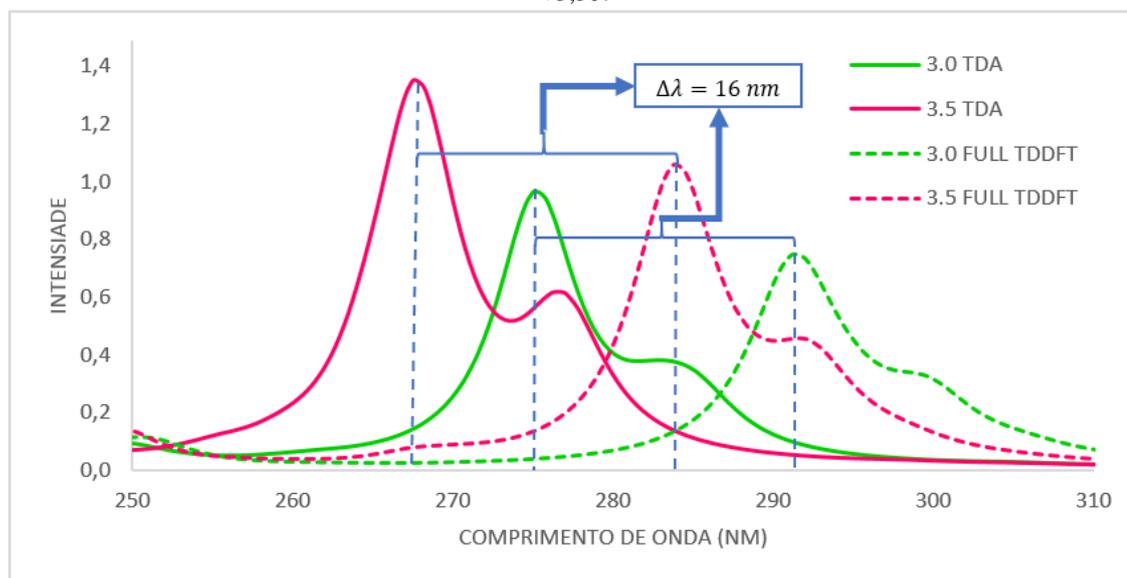
Figura 18. Padrão de deslocamento de 8 nm para ambos os métodos TDA e *FULL* TDDFT quando se varia as cargas entre +3.0e e +3.5e.



Fonte: o autor

Ainda em comparação aos dois métodos TDDFT aqui discutidos, observam-se um *ranger* de 16 nm quando a carga é fixada tanto em +3,0e para os métodos TDA e *full* TDDFT quanto em +3,5e para estes mesmos métodos (Figura 19).

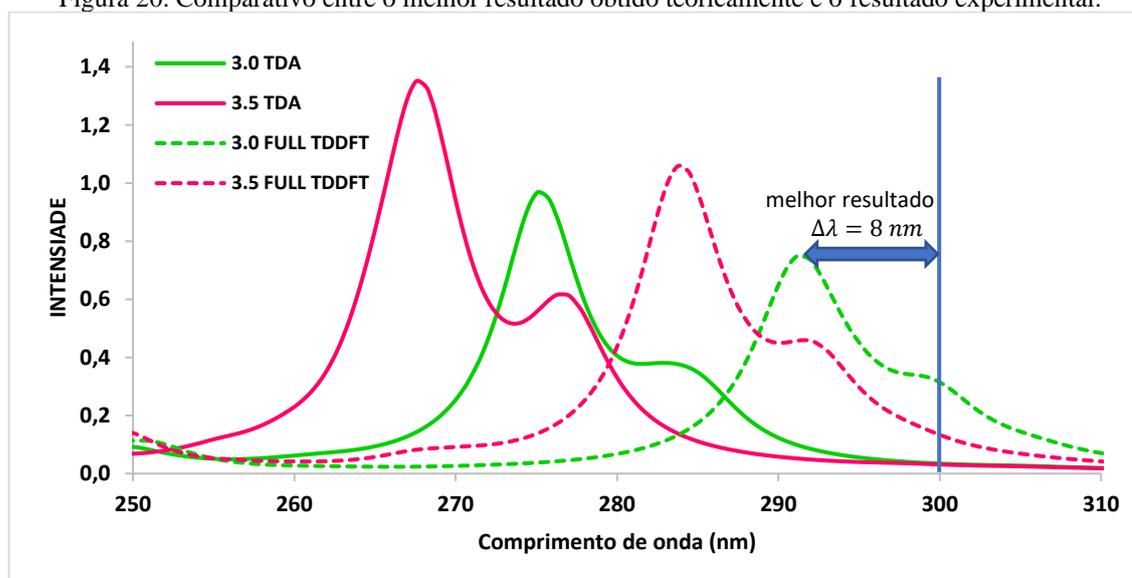
Figura 19. Comparativo entre os ajustes TDA e *full* TDDFT para o método TDDFT utilizando as cargas +3,0e e +3,5e.



Fonte: o autor

Compilando os resultados apresentados na Figura 18 e Figura 19, nos é mostrado que para um deslocamento *red shift* que se aproxime do resultado experimental, é necessário manter a carga em +3,0e aliada à aplicação do método *full* TDDFT. Na Figura 20 mostra de forma resumida a melhor combinação entre método e carga a ser aplicada para substituir o íon central do complexo.

Figura 20. Comparativo entre o melhor resultado obtido teoricamente e o resultado experimental.



Fonte: o autor

Ainda analisando os mesmos conjuntos de bandas, é percebido um deslocamento *blue shift* de 8 nm, para o método *full* TDDFT com a presença da carga pontual de +3,0e, em relação à média experimental marcada em azul na posição de 300 nm na Figura 20.

Ainda estamos analisando os reais motivos do deslocamento para o azul com o aumento da carga pontual, uma vez que na metodologia INDO/S-CIS a tendência é exatamente a oposta. Para isso, é necessária uma investigação mais aprofundada da natureza dos estados excitados, passando pela análise dos principais orbitais de fronteira envolvidas nas excitações e sua interação eletrostática com a carga pontual. Além disso, uma análise do método numérico de ajuste lorentziano para a otimização da forma das curvas a partir dos dados de estados excitados (energias e forças de oscilador) obtidos pelo método TDDFT.

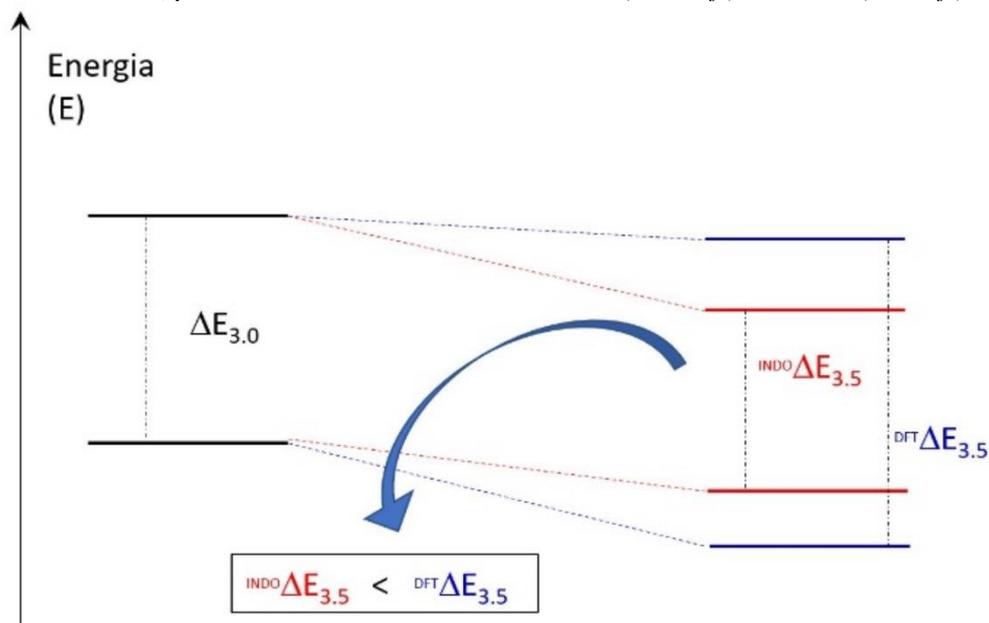
➤ **Compostos análogos com betadicetonas: $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot \text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$.**

Os cálculos para o composto *tris* análogo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com o ligante btfa no lugar do bzac, e os outros dois $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot \text{bipy}$ e o $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{bipy}$ não serão mostrados aqui, uma vez que os referidos resultados permitiram conclusões semelhantes a respeito dos espectros UV para o composto $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5.2.4 Propostas para investigação da comparação entre os métodos TDDFT (TDA ou *full*) e o INDO/S-CI

Como é descrito por (BATISTA e LONGO, 2002), o comportamento do método INDO/S-CI quanto ao deslocamento da banda de menor energia (*low lying states*) nos espectros de absorção de sistemas análogos aos estudados neste plano é de sempre apresentar um deslocamento para o vermelho (*red shift*) toda vez que o valor da carga pontual representando o íon é aumentada ($Q > +3.0e$). No entanto, nas seções anteriores mostramos que o comportamento quanto à posição da banda em relação à carga para o método TDDFT (TDA ou *full*) é exatamente o contrário do método INDO/S-CI. Para investigar o porquê desta diferença tão expressiva e sistemática optamos por analisar os valores das integrais de Coulomb (J) e de troca (K), integrais de dois elétrons calculadas no escopo da teoria Kohn-Shan (DFT) após a convergência do SCF (*self consistent field*) no cálculo DFT que precede a etapa TDDFT e visualizar como seus valores variam frente ao aumento da carga pontual. Esta investigação pode ser melhor explicada observando o diagrama expresso na Figura 21, onde os valores das integrais para ambos os métodos devem ter comportamentos opostos.

Figura 21. Comparação dos deslocamentos da banda de menor energia do espectro UV variando as cargas em +3.0 e +3.5e, para os dois métodos no método TDDFT (*blue shift*) e INDO/S (*red shift*).



Fonte: o autor

Lembrando das equações da diferença de energia entre estado fundamental e excitado no nível *Hartree-Fock* (SCF) (no caso presente para o método DFT) descritas no artigo clássico de *Roothaan* de 1951 (ROOTHAAN, 1951) (Equação 68 na página 80), podemos ver na Figura 22 como ela depende das integrais de dois elétrons J e K's.

Figura 22. Equação n° 68, pág. 80, de (ROOTHAAN, 1951), onde se expressa a diferença de energia entre estado fundamental (${}^1\Phi_0$) e estado excitado (singlete "1" ou tripleto "3") (${}^{1,3}\Phi_{ia}$), obtidos pela excitação simples de um elétron orbital ocupado "i" para um orbital virtual "a", com as respectivas energias ϵ_i e ϵ_a , com as correções devidas à repulsão eletrônica (média) nas integrais de Coulomb (J) e K (de troca).

$$E({}^{1,3}\Phi_{ia}) - E({}^1\Phi_0) = \epsilon_a - \epsilon_i - (J_{ia} - K_{ia}) \pm K_{ia}. \quad (68)$$

Fonte: (ROOTHAAN, 1951)

Neste caso, estamos atualmente investigando nos outputs (saídas) dos cálculos no programa ORCA os valores destas integrais para diferentes compostos no método TDDFT (TDA e *full*) e compará-los com os valores obtidos em trabalho anterior no grupo de pesquisa, onde foram feitos cálculos análogos com o método INDO/-CI, tanto no ORCA como no programa ZINDO (original).

6 CONCLUSÕES

- O método DFT, conforme sua implementação no Orca 4.2.1, é adequado ao tratamento dos espectros de absorção eletrônica dos compostos de coordenação análogos ao sistema modelo $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tanto na posição dos principais picos como na sua intensidade), mesmo com o íon representado por uma carga pontual, ferramenta disponível no Orca, diferentemente do Programa Gaussian.
- O método TDDFT, na aproximação TDA, modo *default* recomendado na implementação no Orca 4.2.1, é adequado ao tratamento dos espectros dos ligantes dos compostos de coordenação estudados, na presença da carga pontual, no entanto apresentando deslocamentos para o azul em relação aos dados experimentais.
- O cálculo TDDFT, nos dois níveis: *full* TDDFT e TDDFT TDA, foi otimizado quanto à janela de excitação no valor de 100 raízes, valor adequado à região espectral estudada e com um custo computacional moderado.
- Para as bandas de interesse na luminescência dos complexos, que são as de menor energia (*low lying states*), o método *full* TDDFT forneceu melhor resultado para as mesmas em relação ao método TDA, quando comparadas aos dados experimentais.
- Quanto à aproximação da carga pontual, para a metodologia TDDFT, seja *full* ou TDA, o valor de $+3.0e$, forneceu a melhor previsão do que valores maiores, uma tendência oposta à observada por Batista e Longo em 2002, indicando que os métodos DFT não apresentam o mesmo comportamento que a aproximação INDO/S frente o aumento da carga pontual, sugerindo estudos futuros mais aprofundados da natureza dos estados excitados descritos pelos métodos DFT para tais compostos.

7 PERSPECTIVAS

- Estimativa dos elementos da matriz de Fock para o método DFT, no ORCA, especialmente os termos de Coulomb e de troca para investigação da possível interação responsável pelo deslocamento das bandas dos espectros com o aumento da carga pontual no sentido contrário àquele observado com a mesma variação de carga para o método INDO/S-CIS.

- Finalizar a comparação entre as energias dos estados tripleto obtidos no ORCA com os espectros experimentais de fosforescência de complexos com gadolínio.
- Obtenção das estruturas moleculares dos complexos, pelo Modelo Sparkle, além da parametrização AM1, também PM7 e RM1, para efeito de comparação dos espectros obtidos.
- Obtenção das estruturas moleculares dos complexos, pelo Modelo Sparkle, com diferentes íons centrais Ln(III) além do európio, como o gadolínio, para efeito de comparação das energias dos estados tripletos calculados com medidas experimentais disponíveis de espectros de fosforescência a baixa temperatura dos compostos estudados.
- Obtenção das estruturas moleculares dos complexos, no Gaussian 2009, pelo método DFT (B3LYP) com base 6-31G* e como o uso de potenciais efetivos de caroço relativístico do grupo de Stuttgart (DOLG, 1989), com os orbitais 4f implícitos no caroço.
- Uso de diferentes funcionais DFT para além do B3LYP, nos cálculos TDDFT.
- Cálculo de todas as estruturas moleculares em meio solvente usando métodos de solvatação contínuo, especialmente o SMD de Truhlar.
- Cálculo dos estados excitados por métodos de elevada correlação eletrônica tais como MRCI, CAS-SCF, CASPT2 e NEVPT2 nos programas ORCA e COLUMBUS.

REFERÊNCIAS

ALVES JR, S.V. **Estudos Espectroscópicos de Complexos Mistos de B-Dicetonas com Íons Lantanídeos**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 1998.

BATISTA, José H.; LONGO, L R. Improved point-charge model within the INDO/S-CI method for describing the ligand excited states of lanthanide coordination compounds. **International Journal of Quantum Chemistry**, New York, v. XC, p. 924-932, Agosto 2002.

CHANTZIS, Agisilaos *et al.* Is the Tamm-Dancoff Approximation Reliable for the Calculation of Absorption and Fluorescence Band Shapes? **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington, DC, v. 9, p. 4517-4525, Outubro 2013. ISSN doi: 10.1021/ct400597f.

CHENG, Chi Y. *et al.* Molecular properties in the Tamm–Dancoff approximation: indirect nuclear spin–spin coupling constants. **Molecular Physics**, London, v. 113, p. 1937-1951, Março 2015. ISSN doi: 10.1080/00268976.2015.1024182.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, Washington, DC, v. 136, p. 864-871, Novembro 1964. ISSN 3B.

LEVINE, Ira N. **Quantum Chemistry**. Nova Jersey: Prentice Hall, 2009.

LIMA, Patrícia P. D. **Síntese e Estudo Espectroscópico de Complexos de Íons Lantanídeos Incorporados em Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 166. 2007. (FQ2007-0027).

PAULO C., de Sousa F.; OSVALDO A., Serra. TERRAS RARAS NO BRASIL: HISTÓRICO, PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS. **Química Nova**, p. 753-760, 2014.

PAULO C., de Souza F.; AYLA R., B.S. G.; OSVALDO A., Serra. TERRAS RARAS: TABELA PERIÓDICA, DESCOBRIMENTO, EXPLORAÇÃO NO BRASIL E APLICAÇÕES. **Química Nova**, p. 1208-1224, 2019.

ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Rev. Mod. Physics**. **23**, p. 69, Abril 1951.

SILVA, Rodrigo C. B. **Análise comparativa da aproximação da carga pontual para íons lantanídeos (III) na modelagem pelo método DFT de estados excitados de ligantes em**

complexos. UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO. RECIFE, p. 90. 2019. (CDD 540).

TANG, Xueming; KOENIG, Peter H.; LARSON, Ronald G. Molecular Dynamics Simulations of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles in Water-The Effect of the Force Field. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, DC, v. 118, p. 3864-3880, Março 2014.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. **Journal of Chemical Physics**, v. 10, p. 214-217, Abril 1942. ISSN doi: 10.1063/1.1723709.

ZERNER, M. C. **ZINDO Manual**. Chemistry Department, Florida University. Gainesville, p. 32611-8435. 1990.