

Cálculos da estrutura eletrônica dos íons Eu(II) e Eu(III) com aplicações para os estados de transferência de carga em complexos.

Ana Carolina Roma (PG), Hélcio José Batista (PQ), Ricardo Luiz Longo (PQ)*

* longo@ufpe.br

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50.740-540 Recife, PE - Brasil.

Palavras Chave: *Ab initio*, lantanídeos, LMCT

Introdução

Compostos de coordenação com íons lantanídeos são desafios para a química teórica e computacional, pois os efeitos relativísticos são importantes, os estados eletrônicos têm energias muito próximas (quase-degenerescências), altas multiplicidades e camadas abertas, elétrons altamente localizados (4f) e deslocalizados (ligantes aromáticos), ligações químicas covalentes (intra-ligantes) e iônicas (ligantes-metal), grande número de átomos e elétrons.

Logo, para se realizar o design de complexos com íons lantanídeos que apresentem propriedades luminescentes apropriadas, novas metodologias e implementações têm que ser desenvolvidas. No caso de complexos com Eu(III), a presença de estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT) pode ser determinante para suas propriedades luminescentes. Por exemplo, em complexos sem cromóforos como aquo complexos ou criptatos, estes estados LMCT são os responsáveis pela luminescência. Já em complexos com cromóforos, em geral, estes estados LMCT são supressores da luminescência e, portanto, têm que ser levados em consideração para a descrição apropriada da luminescência. O tratamento destes estados envolve, dentre outras propriedades, as energias de ionização do Eu(II) e dos ligantes.

Dados estes desafios e a importância de complexos com íons lantanídeos, neste trabalho apresentamos resultados *ab initio* e de funcional da densidade (DFT) para a estrutura eletrônica e energia de ionização envolvendo os íons Eu(II) e Eu(III).

Resultados e Discussão

Os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 03, utilizando funções de onda mono-determinantais com o tratamento restrito (ROHF) e irrestrito (UHF) para as camadas abertas. Os efeitos de correlação eletrônica foram incluídos através dos métodos MP2 e CCSD(T), além de métodos híbridos DFT (B3LYP). O potencial efetivo de caroço (ECP) inclui os elétrons até 3d (28 elétrons) e os 35 elétrons restantes são tratados explicitamente com uma base quádruplo-zeta com a seguinte contração (14s 13p

10d 8f 6g)/[10s 8p 5d 4f 3g]. O ECP foi ajustado para reproduzir as energias dos estados atômicos obtidas com cálculos relativísticos envolvendo todos os elétrons.

Tabela 1. Energias totais (E_h) e de ionização (eV).

| Método | Eu(III) 4f ⁷ | Eu(III) 4f ⁶ | Ei |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------|
| ROHF | -707,636700 | -703,877640 | --* |
| UHF | -707,822117 | -706,986607 | 22,73 |
| ROB3LYP | -708,643870 | -708,324490 | 8,69 |
| UB3LYP | -709,841477 | -708,892052 | 25,93 |
| UMP2 | -709,294077 | -708,361336 | 25,38 |
| UCCSD(T) | -709,193085 | -708,285384 | 24,70 |
| Experim. | | | 24,92 |

* Convergência para estados excitados, Eu(II): 4f⁶ 6s¹ e Eu(III): 4f⁶ 5d¹.

A flexibilidade do tratamento das camadas abertas é fundamental para a descrição apropriada da estrutura eletrônica destes íons. Apesar da inclusão implícita dos efeitos de correlação eletrônica, através do método B3LYP, corrigir a convergência do tratamento restrito (RO) para os estados apropriados, a falta de flexibilidade torna a energia de ionização demasiadamente pequena. Já o tratamento irrestrito corrige este problema, e a inclusão da correlação eletrônica fornece resultados muito confiáveis, considerando que a incerteza experimental é de $\pm 0,1$ eV.

Conclusões

O tratamento irrestrito e monodeterminantal é quantitativo, desde que os efeitos de correlação eletrônica sejam adequadamente considerados. Aplicações para complexos aquo e criptatos estão em andamento.

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

CAPES, CNPq, FINEP, PADCT, RENAMI