



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ANÁLISE COMPARATIVA DA APROXIMAÇÃO DA CARGA
PONTUAL PARA ÍONS LANTANÍDEOS(III) NA MODELAGEM
PELO MÉTODO DFT DE ESTADOS EXCITADOS DE
LIGANTES EM COMPLEXOS**

Rodrigo César Barroncas Silva

RECIFE

Janeiro/2019

Rodrigo César Barroncas Silva

**ANÁLISE COMPARATIVA DA APROXIMAÇÃO DA CARGA
PONTUAL PARA ÍONS LANTANÍDEOS(III) NA MODELAGEM
PELO MÉTODO DFT DE ESTADOS EXCITADOS DE
LIGANTES EM COMPLEXOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Química
pela Universidade Federal Rural de
Pernambuco

ORIENTADOR: Prof. Dr. Hélcio José Batista (UFRPE)

***Bolsista CAPES**

RECIFE

Janeiro/2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

S586a Silva, Rodrigo César Barroncas.
Análise comparativa da aproximação da carga pontual para íons lantanídeos (III) na modelagem pelo método DFT de estados excitados de ligantes em Complexos / Rodrigo César Barroncas Silva. - Recife, 2019.
90 f.: il.

Orientador(a): Hélcio José Batista.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Química, Recife, BR-PE, 2019.
Inclui referências, anexo(s) e apêndice(s).

1. Modelagem 2. Lantanídeos 3. Carga pontual I. Batista, Hélcio José , orient.
II. Título

CDD 540

Rodrigo César Barroncas Silva

**ANÁLISE COMPARATIVA DA APROXIMAÇÃO DA CARGA
PONTUAL PARA ÍONS LANTANÍDEOS(III) NA MODELAGEM
PELO MÉTODO DFT DE ESTADOS EXCITADOS DE
LIGANTES EM COMPLEXOS**

DISSERTAÇÃO AVALIADA E APROVADA PELA BANCA EM

_____/_____/_____

Prof.Dr.Hélcio José Batista (PPGQ/UFRPE)

Orientador

Profa. Dra. Juliana Angeiras Batista da Silva (PPGQ/UFRPE)

1ªExaminadora - Interno

Profa. Dra. Sara Cristina Pinto Rodrigues (PPGFA/UFRPE)

2ª Examinadora - Externo

Prof. Dr. Cláudio Augusto Gomes da Câmara (PPGQ/UFRPE)

Suplente Interno

Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes (PPGFA/UFRPE)

Suplente Externo

Dedico este trabalho a Deus e aos meus pais. Eles sabem o quão difícil foi para mim. E eles foram me carregando até aqui.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pois é Ele quem me dá forças diariamente para seguir em frente. Sem Ele, nada faz sentido.

Agradeço aos meus pais e meu irmão, pelo amor e apoio incondicional em todo momento e por não me deixarem desistir, sempre estando próximos para me acalmar. A minha namorada, por ter sempre uma palavra de incentivo nos momentos mais necessários e por alimentar meus sonhos. Aos meus tios da Várzea, que me acolheram em sua casa e que tem sido minha residência desde 2012. A minha cunhada, por me dar forças através do seu fôlego de estudante universitária “recém-nascida”. Aos meus demais familiares, tios, tias, avós, avô e primos, por estarem me acompanhando durante a jornada.

Agradeço aos meus amigos, por estarem ao meu lado mesmo quando fisicamente distantes. A Lucas, que me ajuda há muito tempo e que esteve junto para o *sprint* final, não me deixando largar tudo. A Eliada, dividindo dramas e arrancando risadas. A Fabiana, Guilherme e Naide, pelos bons momentos vividos aqui dentro, lembranças que são *Expecto Patronum* contra todo Dementador. A Thaís, por me apoiar sempre e por fornecer o melhor combo “abraço + hambúrguer” que um ser desesperado pode querer. A Lu e a Brendinha, por mostrarem que Vegas, apesar da zoeira e animação, pode ser também um lugar calmo e um porto seguro.

Agradeço a todos os membros do Programa de Pós-graduação em Química da UFRPE, pelos ensinamentos durante esses anos, e a CAPES, pela bolsa de fomento.

Por último, mas não menos importante, agradeço ao meu professor e orientador Hécio. Por ter me ensinado mais que química, discutindo também sobre vida, política, condição humana ou mesmo me ensinando a usar uma furadeira. Independentemente de qualquer coisa, se fosse qualquer outra pessoa do mundo me orientando, eu não chegaria até aqui ao menos.

"São as nossas escolhas, Harry, que revelam o que realmente somos, muito mais do que as nossas qualidades." – Dumbledore

(J. K. Rowling)

Resumo

O trabalho teve o objetivo de avaliar a performance da carga pontual para íons lantanídeos(III) na modelagem pelo método DFT de estados excitados de ligantes em alguns complexos, em especial com ligantes do tipo beta-dicetonatos. Para isso, foram realizados cálculos TD-DFT via TDA para os estados excitados, variando-se a carga (entre +3,0 e +4,0), as funções de base (STO-3G, 6-31G, 6-31G, 6-31+G(d)) e utilizando dois funcionais (B3LYP e PBE0). Os resultados obtidos foram comparados com a literatura (International Journal of Quantum Chemistry, v. 90, pg. 924–932, 2002) e foi observado que a metodologia aplicada apresentou resultados divergentes do esperado no tocante ao deslocamento sistemático das bandas espectrais na direção do vermelho com o aumento da carga. Apesar disso, há formatos de espectros concordantes com dados experimentais. Percebeu-se o bom comportamento do modelo da carga pontual em relação às energias dos orbitais e a maior distorção que uma carga elevada causa na composição dos orbitais.

Abstract

The objective of this work was to evaluate the performance of the point-charge for lanthanide(III) ions in the DFT modeling of excited states of ligands in some complexes, especially with beta-diketonate-type ligands. For this, TD-DFT calculations were performed via TDA for the excited states varying some parameters: point-charge (between +3.0 and +4.0), the basis functions (STO-3G, 6-31G, 6-31G, 6-31G(d)) and functional (B3LYP and PBE0). The results obtained were compared with the literature (International Journal of Quantum Chemistry, v. 90, pp. 924-932, 2002) and it was observed that the applied methodology presented divergent results than expected in the systematic shift of the spectral bands towards the increasing of point-charge value. Despite this, there are spectral formats consistent with experimental data. It was noticed the good behavior of the point-charge model related to the energies of the orbitals and the greater distortion that a high point-charge value causes in the composition of the orbitals.

Sumário

CAPÍTULO 1.	Introdução	16
CAPÍTULO 2.	Objetivos	20
CAPÍTULO 3.	Fundamentação Teórica	21
3.1.	EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER NÃO RELATIVÍSTICA INDEPENDENTE DO TEMPO	21
3.2.	MÉTODO VARIACIONAL	22
3.3.	SEPARAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER (BO)	23
3.4.	APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK (HF)	25
3.5.	CAMPO AUTOCONSISTENTE (SCF)	27
3.6.	ANÁLISE POPULACIONAL	28
3.6.1.	INTERPRETAÇÃO DE MULLIKEN	28
3.6.2.	POPULAÇÃO LÍQUIDA DE MULLIKEN E POPULAÇÃO DE <i>OVERLAP</i>	29
3.6.3.	POPULAÇÃO BRUTA N^G (GROSS POPULATION)	29
3.7.	MÉTODO <i>AB INITIO</i>	30
3.8.	MÉTODO DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	31
3.10.	APROXIMAÇÃO DA CARGA PONTUAL	33
CAPÍTULO 4.	Metodologia	37
4.1.	COMPLEXOS ANALISADOS	37
4.2.	SOFTWARES UTILIZADOS	40
4.3.	CÁLCULOS DFT	40
4.4.	ANÁLISE DOS DADOS	41
CAPÍTULO 5.	Resultados e Discussão	43
5.1.	ANÁLISE DO $E_{ubt}H_2O$	43
5.2.	ANÁLISE DO $E_{ubz}H_2O$	55
5.3.	AVALIAÇÃO COMPARATIVA ENTRE $E_{ubt}H_2O$ E $E_{ubz}H_2O$	66

5.4. OUTRAS ANÁLISES.....	70
CAPÍTULO 6. Conclusões	77
CAPÍTULO 7. Perspectivas.....	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
APÊNDICE A – Programa Python (1).....	82
APÊNDICE B – Programa Python (2).....	84
APÊNDICE C – Diferenças de energia (orbitais EubtH ₂ O / B3LYP).....	86
APÊNDICE D – Diferenças de energia (orbitais EubzH ₂ O / B3LYP).....	88

Listas de tabelas

Tabela 1. Composição das transições em destaque EubtH ₂ O B3LYP/6-31G(d)	46
Tabela 2. Orbitais HOMO e LUMO para os betadicetonatos do EubtH ₂ O (q=+3,0e) B3LYP/6-31G(d).....	48
Tabela 3. Orbitais HOMO e LUMO para os betadicetonatos do EubtH ₂ O (q=+3,1e) B3LYP/6-31G(d).....	49
Tabela 4. Orbitais HOMO e LUMO para os betadicetonatos do EubtH ₂ O (q=+3,5e) B3LYP/6-31G(d).....	50
Tabela 5. Orbitais HOMO e LUMO para os betadicetonatos do EubtH ₂ O (q=+4,0e) B3LYP/6-31G(d).....	51
Tabela 6. Diferença HOMO-LUMO, em nanometros, para o EubtH ₂ O, em diferentes níveis.....	53
Tabela 7. Diferença (HOMO-1)-LUMO, em nanometros, para o EubtH ₂ O, em diferentes níveis	54
Tabela 8. Diferença (HOMO-2)-LUMO, em nanometros, para o EubtH ₂ O, em diferentes níveis	54
Tabela 9. Composição das transições em destaque EubzH ₂ O	57
Tabela 10. Orbitais HOMO e LUMO para os betadicetonatos do EubzH ₂ O (q=+3,0e) B3LYP/6-31G(d).....	59
Tabela 11. Orbitais HOMO e LUMO para os betadicetonatos do EubzH ₂ O (q=+3,1e) B3LYP/6-31G(d).....	60
Tabela 12. Orbitais HOMO e LUMO para os betadicetonatos do EubzH ₂ O (q=+3,5e) B3LYP/6-31G(d).....	61
Tabela 13. Orbitais HOMO e LUMO para os betadicetonatos do EubzH ₂ O (q=+4,0e) B3LYP/6-31G(d).....	62
Tabela 14. Diferença HOMO-LUMO, em nanômetros, para o EubzH ₂ O, em diferentes níveis	65
Tabela 15. Diferença (HOMO-1)-LUMO, em nanometros, para o EubzH ₂ O, em diferentes níveis	65
Tabela 16. Diferença (HOMO-2)-LUMO, em nanometros, para o EubzH ₂ O, em diferentes níveis	65

Tabela 17. Padrões dos orbitais de fronteira para EubzH ₂ O e EubtH ₂ O, no nível B3LYP/6-31G(d).....	67
---	----

Lista de figuras

Figura 1. Diagrama de Jablonski simplificado para o efeito antena (adaptado, BATISTA, 2003)	17
Figura 2. Diagrama de níveis de energia de aquocomplexos de íons lantanídeos (BUNZLI, 2005)	18
Figura 3. Representação da problemática do potencial dentro e fora de uma esfera carregada	35
Figura 4. Diferentes vistas (a, b, c) da estrutura utilizada para cálculos do Eubtbip .	37
Figura 5. Diferentes vistas (a, b, c) da estrutura utilizada para cálculos do EubtH ₂ O	38
Figura 6. Diferentes vistas (a, b, c) da estrutura utilizada para cálculos do Eubzbip.	39
Figura 7. Diferentes vistas (a, b, c) da estrutura utilizada para cálculos do EubzH ₂ O	39
Figura 8. Espectros de absorção (UV-vis) de complexos LnbtH ₂ O, em etanol (ALVES JR, 1998).....	44
Figura 9. Espectros teóricos EubtH ₂ O - B3LYP/6-31G(d)	45
Figura 10. EubtH ₂ O (em destaque) e betadiconas do complexo (abaixo).....	47
Figura 11. Espectros de absorção (UV-vis) de complexos LnbtH ₂ O, em etanol (ALVES JR, 1998).....	55
Figura 12. Espectros teóricos EubzH ₂ O - B3LYP/6-31G(d)	56
Figura 13. EubzH ₂ O (em destaque) e betadiconas do complexo (abaixo)	58
Figura 14. Padrão dos orbitais HOMO e LUMO (A) e diagrama energético dos orbitais HOMO e LUMO (B) para EubtH ₂ O e EubzH ₂ O.....	66
Figura 15. Espectros teóricos para o EubtH ₂ O, em diferentes níveis (B3LYP/STO-3G (A) e B3LYP/6-31G(B)).....	68
Figura 16. Espectro teórico para o EubzH ₂ O, no nível B3LYP/6-31G.....	69
Figura 17. Espectros teóricos para o Eubtbip: (A) B3LYP/6-31G e (B) B3LYP/6-31G(d)	71
Figura 18. Espectros teóricos para o Eubzbip: (A) B3LYP/6-31G e (B) B3LYP/6-31G(d)	72
Figura 19. Espectro teórico para o EubtH ₂ O PBE0/6-31G(d).....	73
Figura 20. Espectro teórico para o EubzH ₂ O PBE0/6-31G(d).....	74

Figura 21. Espectro teórico para o Eubtbip PBE0/6-31G(d).....	75
Figura 22. Espectro teórico para o Eubzbip PBE0/6-31G(d).....	75

CAPÍTULO 1. Introdução

A série dos lantanídeos (Ln) compreende 15 elementos com números atômicos que vão desde o 57 (lantânio, La) até o 71 (lutécio, Lu). O estado de oxidação mais comum para esses elementos é o +3, sendo este o que possui maior estabilidade termodinâmica. É fato conhecido que os elétrons dos orbitais 4f são blindados pelos elétrons nos orbitais 5s e 5p, visto que esse orbital tem uma extensão radial menor que a dos dois outros. Em virtude disso, os elétrons dos orbitais 4f têm baixa interação com os orbitais dos ligantes, de maneira que em compostos de coordenação com íons lantanídeos a ligação coordenativa apresenta elevado caráter iônico (SHRIVER & ATKINS, 2008).

Os compostos de coordenação dos íons lantanídeos possuem diversas aplicações, seja na indústria de vidro, de materiais luminescentes, lasers, na área médica dentre outros (ANTUNES et. al, 2008; BUNZLI, 2015; FELÍCIO, 2013; MARTINS et al, 2005).

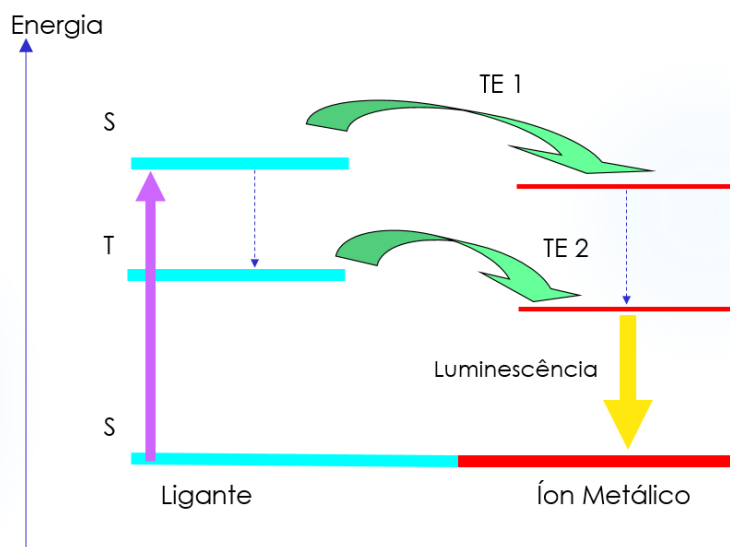
Em relação à propriedade de luminescência dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), esta é, em geral, devida às transições f-f, que constituem um espectro de linhas finas, aspecto também devido à fraca interação dos orbitais f com o ambiente, como mencionado acima. Um aspecto importante neste contexto é a ocorrência de luminescência, apesar das transições f-f serem proibidas pela regra de Laporte. Em virtude desta proibição, elas apresentam baixa absorvidade molar e, portanto, a excitação de estados do íon metálico pode ser atingida através da transferência de energia a partir de um sensibilizador, no caso um ligante, para o íon (BUNZLI, 2016). Essa transferência de energia do metal para o ligante é conhecida como “efeito antena”.

Os LCMD (do inglês, *Light Conversion Molecular Device*) são complexos de íons lantanídeos usados como dispositivos luminescentes, por exemplo, como sensores ou materiais eletroluminescentes. Esses complexos são sintetizados usando ligantes orgânicos cromóforos na faixa do UV-visível, ou seja, moléculas que absorvem fortemente nesta região. Através do mecanismo do efeito antena, citado

anteriormente, transferem energia para os íons metálicos que, por sua vez, emitem em comprimentos de onda característicos para cada espécie.

O diagrama esquemático da Figura 1 ilustra o mecanismo de luminescência do efeito antena.

Figura 1. Diagrama de Jablonski simplificado para o efeito antena (adaptado, BATISTA, 2003)



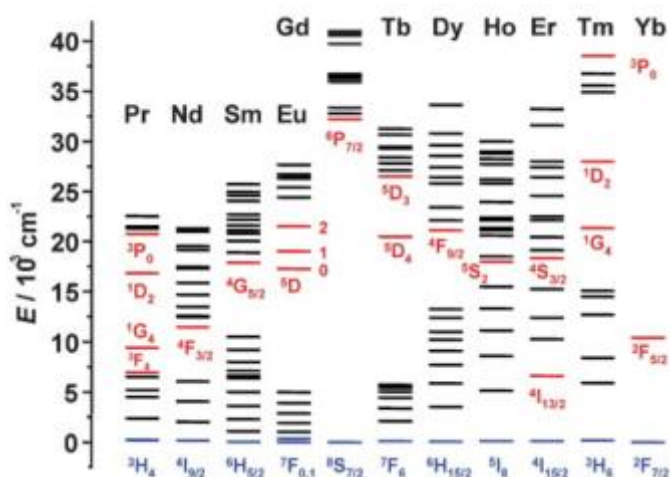
O ligante absorve energia por meio de uma transição do tipo singleto-singleto (permitida pela regra de spin) e, posteriormente, há transferência de energia (não radiativa) de estados excitados do ligante para estados excitados do metal. Essa transferência pode partir de estados singletos ou de estados tripletos – populados através de um cruzamento intersistema do estado excitado singleto do ligante para o estado tripleto do mesmo (BHAUMIK et al, 1965). A transferência de energia ligante-metal é mais eficiente, na grande maioria dos casos, quando se dá via estado tripleto.

Para que essa transferência seja eficiente, faz-se necessário que haja sobreposição física entre os orbitais do doador e do aceitador, fato que é fortemente dependente da distância. Além disso, o estado tripleto deve se localizar, ao menos, a 1500 cm^{-1} acima do nível emissor do íon lantanídeo (preferencialmente, ele deve ser situado entre 2000 a 3500 cm^{-1}). Caso a diferença entre esses estados seja pequena, a taxa de retrotransferência aumenta, diminuindo a efetividade do processo de transferência de energia ligante-metal.

Nem todos os íons lantanídeos podem ser aplicados como elementos luminescentes da mesma maneira, visto que uns são mais emissivos que outros e suas linhas de emissão são diferentes entre si. De maneira geral, pode-se dizer que as propriedades de emissão desses íons envolvem a facilidade com que o estado excitado é populado, bem como os aspectos de minimização das rotas de desativação não-radiativa. Esses pontos são mais facilmente alcançados quando há uma maior diferença entre o mais baixo estado excitado emissivo e o último nível vibracional do estado excitado (BUNZLI, 2005).

A Figura 2 apresenta parte do diagrama de energia para aquocomplexos de íons lantanídeo, sendo representados os estados fundamentais em azul e os estados excitados (principais emissores) em vermelho:

Figura 2. Diagrama de níveis de energia de aquocomplexos de íons lantanídeos (BUNZLI, 2005)



No que se refere ao *gap* entre os estados, em aplicações comuns às espécies estudadas neste trabalho, destacam-se os elementos Európio(III), Térbio(III) e Gadolínio(III), embora este último emita no ultravioleta, o que, por exemplo, o inviabiliza como sítio luminescente. O Európio(III) e o Térbio(III), possuem *gap* de energia na faixa do visível, emitindo o primeiro de maneira bastante definida no vermelho e o segundo no verde, justificando a larga utilização desses íons em diversos ensaios (BUNZLI, 2005).

Nessa perspectiva, a química quântica pode ser utilizada para prever a luminescência de determinados compostos, propor novos complexos a serem utilizados em determinadas aplicações ou mesmo através da avaliação de métodos

teóricos que corroborem com os resultados experimentais e, assim, sejam aplicados na modelagem de complexos e previsão de propriedades. Trabalhos como o de Pereira (2014), por exemplo, tratam da utilização de métodos de química quântica para o estudo de complexos de íons lantanídeos e sua comparação frente a dados experimentais.

Porém, cálculos envolvendo átomos da série dos lantanídeos, os quais possuem muitos elétrons, são de elevado custo computacional, além de outras dificuldades relacionadas à sua modelagem, como efeito relativístico, efeito spin-órbita, camada aberta e alta correlação eletrônica, normalmente ausentes em simulações de moléculas orgânicas. Em particular, o Európio, elemento central no presente trabalho, tem seu íon trivalente Európio(III) com 60 elétrons.

A fim de reduzir este custo computacional, é comum a utilização da aproximação de carga pontual igual a valência do íon lantanídeo, para simular o íon. No caso particular do uso desta aproximação para íons lantanídeos, há uma coerência adicional pelo fato da ligação íon-ligante ser essencialmente iônica, ou seja, de natureza eletrostática, bem como a vantagem de economia devido a estes elementos possuírem muitos elétrons.

Dentro desse contexto, o presente trabalho se baseia numa reavaliação de um estudo teórico, descrito em um trabalho publicado na literatura por Batista e Longo (2002), o qual faz uma crítica à aproximação da carga pontual, descrevendo limitações para seu uso. Tal estudo teórico foi realizado acerca de estados eletrônicos excitados de ligantes em complexos de íons Európio(III) com ligantes betadicetonatos, por meio do método semiempírico INDO/S-CIS. Neste trabalho, propõe-se modelar tais propriedades no âmbito da teoria do funcional da densidade (DFT), bastante popular atualmente e bastante diversa das teorias semiempíricas, além de avaliar a aproximação frente ao atual status dos métodos de química quântica e dos recursos computacionais disponíveis.

CAPÍTULO 2. Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar a performance da aproximação da carga pontual para íons lantanídeos(III) na modelagem pelo método DFT de estados eletrônicos excitados de ligantes em alguns complexos, em especial, com ligantes do tipo beta-dicetonatos, tomando como referência resultados da literatura (International Journal of Quantum Chemistry, v. 90, pg. 924–932, 2002).

2.2 Objetivos Específicos

Realizar cálculos com funcionais B3LYP e PBE0 com as bases STO-3G, 6-31G e 6-31G(d), variando o valor da carga pontual entre 3.0 e 4.0e, a fim de compreender a metodologia DFT frente a utilização de carga pontual;

Aplicar a teoria TD-DFT para a obtenção dos estados excitados singletes e tripletes dos ligantes na geometria dos complexos e obter espectros teóricos de absorção UV-vis.

CAPÍTULO 3. Fundamentação Teórica

3.1. EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER NÃO RELATIVÍSTICA INDEPENDENTE DO TEMPO

A equação de Schrödinger não relativística independente do tempo descreve os sistemas moleculares em estudo em seus estados de equilíbrio, sendo dada por:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

A equação diferencial (1) constitui um problema de autovalor, que possui como operador o termo \mathcal{H} , denominado operador hamiltoniano, e sua resolução fornece como soluções as autofunções $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, denominadas funções de onda, e os autovalores de ε , correspondentes à energia total do sistema. O termo $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ descreve um estado estacionário do sistema quântico representado pelo operador hamiltoniano, por se tratar da equação independente do tempo. Na notação de Dirac, tem-se:

$$\mathcal{H}|\Phi\rangle = \varepsilon|\Phi\rangle \quad (2)$$

O hamiltoniano para N elétrons e M núcleos, em unidades atômicas, é:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3)$$

As posições espaciais de núcleos e elétrons são representadas pelos vetores \mathbf{R}_A e \mathbf{r}_i , respectivamente, em que o termo $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|$ representa a distância entre o i-ésimo elétron e o A-ésimo núcleo; o termo $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ representa a distância entre o i-ésimo e o j-ésimo elétron e o termo $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ representa a distância entre o A-ésimo e o B-ésimo núcleo. O termo M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron, Z_A é o número atômico do núcleo A e os operadores Laplacianos ∇_i^2 e ∇_A^2 representam as derivadas segundas em relação às coordenadas do i-ésimo elétron e o A-ésimo núcleo, respectivamente.

Interpretando cada parte da equação (3), tem-se que: o primeiro termo à direita da igualdade corresponde ao operador para a energia cinética dos elétrons (\hat{T}_e); o segundo termo, ao operador de energia cinética dos núcleos (\hat{T}_N); o terceiro, à atração coulômbica entre elétrons e núcleos (\hat{V}_{eN}); o quarto, à repulsão entre os elétrons (\hat{V}_e) e o quinto, à repulsão entre os núcleos (\hat{V}_N) (SZABO; OSTLUM, 1989).

Em casos nos quais esteja envolvido mais de um elétron, a equação de Schrödinger não tem solução exata. Dessa forma, faz-se necessário o uso de aproximações para que sejam tratados sistemas multieletrônicos.

3.2. MÉTODO VARIACIONAL

Tendo em vista que não é possível resolver de maneira exata a equação de Schrödinger para sistemas envolvendo mais de um elétron, não se conhecem as soluções “verdadeiras”, $|\Phi\rangle$, que satisfaçam (2) em sistemas multieletrônicos. Sendo assim, busca-se encontrar soluções aproximadas.

Como $\{|\Phi\rangle\}$ forma um conjunto completo no espaço de funções das soluções exatas, um *ansatz* $|\Psi\rangle$ (função de onda tentativa, função “chute”) para uma solução aproximada, que contenha as mesmas propriedades de $|\Phi\rangle$ (quadrado integrável, contínua e derivável), pode ser escrita como uma combinação linear das soluções $|\Phi\rangle$.

Sendo o *ansatz* $|\Psi\rangle$ uma função normalizada que está definida no subespaço expandido de sua base $|\Phi\rangle$, então o valor esperado quando aplicado o operador \mathcal{H} é um limite superior para a energia do estado fundamental – ou seja, aquela apontada pelas soluções exatas (SZABO; OSTILUM, 1989).

O teorema variacional diz que:

“Para um sistema do qual o operador hamiltoniano independente do tempo é \mathcal{H} e o mais baixo autovalor de energia é \mathcal{E}_1 , se Ψ é alguma função bem comportada e normalizada das coordenadas do sistema de partículas que satisfaça as condições de contorno do problema, então (adaptado, LEVINE, 2009).

$$\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau \geq E_1 \quad (4)$$

O resultado de (4) só alcançaria a igualdade para o caso no qual $\Psi = \Phi$, ou seja, quando o *ansatz* for igual à solução exata (aquela que apresenta ϵ_1 como autovalor correspondente). Na prática, não é possível alcançar esse estágio.

Assim, o teorema variacional nos traz a garantia de que as soluções aproximadas da equação de Schrödinger resultam em autovalores aproximados sempre acima do autovalor correspondente ao estado fundamental descrito pelas soluções exatas, nunca valores abaixo desse mínimo global de energia (ϵ_1).

Baseado no teorema variacional, desenvolveu-se o método linear variacional. Este consiste em considerar o *ansatz* como uma função dependente de parâmetros que podem ser linearmente variados isoladamente até que o valor esperado para o hamiltoniano \mathcal{H} seja minimizado. Neste ponto, diz-se que a função *ansatz* estaria otimizada variacionalmente para um estado de equilíbrio do sistema. Esse estado corresponde a um limite superior para a energia total do sistema, conforme o teorema variacional. Este método é utilizado como estratégia aproximada para a solução do problema de muitos elétrons.

3.3. SEPARAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER (BO)

A separação de BO parte da hipótese de que a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena, a tal ponto de que a mudança rápida nas posições dos elétrons não é acompanhada pelos núcleos. Dessa forma, considera-se que a velocidade dos elétrons é muito superior à velocidade dos núcleos e, dessa forma, os núcleos podem ser considerados fixos no espaço, numa boa aproximação para a descrição de estados de equilíbrio (BORN e OPPENHEIMER, 1927).

Em (3), podemos usar a notação abaixo para os termos da equação:

$$\mathcal{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (5)$$

E, sendo \hat{T}_N muito menor que os demais termos, para $M_A \rightarrow \infty$ (relembrando, M_A é a razão entre a massa do núcleo e a massa do elétron), podemos escrever

$$\mathcal{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (6)$$

Sendo, então, \mathcal{H} o hamiltoniano total BO e $\mathcal{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_e$, pode-se assumir a notação

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ele} + \hat{V}_N \quad (7)$$

Chama-se \mathcal{H}_{ele} de hamiltoniano eletrônico, que tem por valor esperado (valor médio) a energia eletrônica, ε_{ele} . Ressalta-se que o termo \hat{V}_N atua apenas nas coordenadas dos núcleos e estas são fixadas. Por isso, o seu valor é uma constante para cada configuração nuclear e, desta maneira, pode ser suprimido da resolução da equação e calculado à parte, para ser adicionado à energia eletrônica ao final.

A separação de BO permite que seja resolvido o operador hamiltoniano eletrônico para uma dada posição dos núcleos, resultando assim num autovalor que corresponde à energia eletrônica para determinadas posições nucleares. Para determinado estado eletrônico, tem-se que a energia total (aquela calculada pelo hamiltoniano total \mathcal{H} BO) é resultado da energia eletrônica mais a repulsão nuclear nas posições dadas. Assim:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (8)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer, portanto, permite que o movimento dos elétrons seja tratado de maneira independente em relação ao movimento dos núcleos e, assim, matematicamente temos que:

$$\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \cong \Psi\{\vec{r}\} \cdot \Psi\{\vec{R}\} \quad (9)$$

Portanto, a partir de (1), é possível escrever uma equação de Schrödinger eletrônica, com uma função de onda que apresenta como variáveis somente as coordenadas eletrônicas, dependendo apenas parametricamente (notação: ponto-e-vírgula) das coordenadas nucleares:

$$\mathfrak{H}\Psi(\{\vec{r};\vec{R}\})=\mathfrak{E}\Psi(\{\vec{r};\vec{R}\}) \quad (10)$$

Na expressão acima, toda coordenada que aparece após o ponto-e-vírgula não é uma variável independente, sendo variada apenas parametricamente. A partir deste ponto, será omitida esta dependência paramétrica para simplificar a notação.

3.4. APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK (HF)

O primeiro passo para a aproximação de HF consiste em escrever a função de onda eletrônica em (10), $\Psi(\{\vec{r}\})$, para um sistema de N elétrons, como um produto de N funções monoelétrônicas ortogonais (orbitais espaciais, Ψ_i), o que se chama produto de Hartree. Considera-se ainda que a repulsão eletrônica se dá de forma média, isto é, entre um elétron e o potencial médio gerado pelos demais.

A aproximação de HF é decorrente do fato que, mesmo com a aproximação de Born-Oppenheimer, a resolução da equação de Schrödinger eletrônica permanece sem solução exata, por ser uma equação não separável nas coordenadas dos diferentes elétrons. Matematicamente, o produto de Hartree tem a seguinte forma:

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) \cong \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (11)$$

É um fato trazido por meio do princípio da exclusão de Pauli de que os elétrons são indistinguíveis entre si e, assim sendo, a indexação dos elétrons feita em (11) deve ter seus efeitos compensados. Isso é obtido através da propriedade de antissimetria da função de onda. Em virtude disso, a função de onda é construída de maneira que ela seja antissimétrica em relação à troca de posição entre os elétrons e, assim, descrever de maneira correta a indistinguibilidade dos elétrons. Uma simples maneira de solucionar esse problema é escrever a função de onda multieletrônica na forma de um determinante (SLATER, 1930). Em outras palavras, é escrever a função de onda como uma soma antissimetrizada de $N!$ produtos de Hartree, que corresponda ao número de permutações de N fatores (essa forma recebe o nome de determinante de Slater). Os fatores monoelétrônicos (Φ_i) nesta função *ansatz* não são agora apenas funções das coordenadas espaciais

dos elétrons, mas também de suas coordenadas de spin e são, por isso, chamados de spin-orbitais.

Dado um sistema de N elétrons, temos o determinante de Slater dado por:

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_N(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(N) & \Phi_2(N) & \dots & \Phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (12)$$

Em (12), $\Phi_i(j)$ é a representação do spin-orbital i do elétron j que possui como coordenada espacial e de spin dadas, respectivamente, por \vec{r}_j e ω_j , representados de maneira coletiva e genérica por j .

Por meio da utilização do determinante de Slater, é garantido de maneira simultânea o princípio da antissimetria e o princípio da exclusão de Pauli. O primeiro é respeitado pelo fato de que há troca de sinal no determinante quando duas colunas ou duas linhas, quaisquer que sejam, trocam de posição entre si. Já o segundo é respeitado à medida que é nulo o determinante de uma matriz com duas colunas ou duas linhas idênticas. Essa condição representaria um estado no qual dois elétrons possuiriam o mesmo estado espacial e de spin, fato não permitido para partículas do tipo férmions (como é o caso dos elétrons) e, portanto, resulta num estado nulo – ou função nula.

A dedução da equação de Fock é realizada a partir da aplicação do método variacional ao valor esperado do hamiltoniano multieletrônico sobre o determinante de Slater para um estado eletrônico particular, usualmente o estado fundamental. Chega-se, dessa forma, a um problema de autovalor efetivo de um elétron, em que as autofunções serão os próprios spin-orbitais. Em um segundo passo, os spin-orbitais são expandidos linearmente num conjunto de funções de base monoelétrônicas (chamado conjunto de funções de base), escolhidas de maneira conveniente como sendo orbitais atômicos, e esta aproximação é chamada de LCAO (do inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals*, ou combinação linear de orbitais atômicos). Nesse ponto, o método passa a ser chamado de Hartree-Fock-Roothaan (ROOTHAAN, 1951).

A dedução da equação de Fock é bastante complexa e não está enquadrada no escopo desse trabalho. Essa equação é dada por

$$\mathcal{F}(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i\Phi_i(1) \quad (13)$$

Em (13), temos que a energia correspondente ao orbital Φ_i é representada pelo termo ε_i , enquanto \mathcal{F} é o operador de Fock. Sobre esse operador,

$$\mathcal{F}(1) = \mathcal{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (14)$$

tem-se que o termo $H^{core}(1)$ é o hamiltoniano de caroço para um elétron (ou seja, a energia cinética do elétron mais sua energia de atração com todos os núcleos do sistema), \hat{J}_j são as integrais de Coulomb e \hat{K}_j são as integrais de troca (energia de repulsão eletrônica e sua correção de troca), lembrando que o termo coulombiano \hat{J}_j descreve a interação do elétron 1 com a nuvem eletrônica dos N-1 elétrons (campo médio), e não instantaneamente elétron por elétron. A interação de troca não apresenta um correlativo macroscópico, sendo uma interação puramente quântica e apresenta relação com a propriedade de antissimetria da função de onda (relacionada com o sentido do momento angular de spin do elétron).

3.5. CAMPO AUTOCONSISTENTE (SCF)

O seguinte problema refere-se à resolução da equação de Fock: resolver a equação depende da definição do operador de Fock \mathcal{F} , mas o operador depende da solução da equação. Tal problemática é chamada de não linear e sua resolução deve ser feita de forma iterativa.

A resolução é feita por um método chamado de Campo Autoconsistente (ou SCF, do inglês *Self-Consistent Field*). Chuta-se uma solução inicial, Ψ_0 , e constrói-se um operador inicial, \mathcal{F}_0 . A equação correspondente é, então, resolvida e obtém-se uma solução, aqui chamada de Ψ_1 . Essa solução, por conseguinte, é utilizada para que se construa um novo operador, \mathcal{F}_1 . Então, essa nova equação é resolvida, obtendo-se uma outra função. Esse processo é repetido continuamente até que seja

atingida a autoconsistência, isto é, quando duas funções Ψ_i e Ψ_{i+1} consecutivas se diferenciam muito pouco, por um critério pré-estabelecido (chamado condição de convergência).

3.6. ANÁLISE POPULACIONAL

A análise populacional é um método introduzido por Mulliken para analisar as funções de onda SCF. Mulliken particionava a carga eletrônica de uma determinada molécula (com n elétrons) em dois grupos: a população líquida nas funções de base, n_r , e a população de *overlap* de todos os possíveis pares entre as funções de base, n_{r-s} .

Dessa forma, utilizando as notações χ e Φ para, respectivamente, as funções de base e os orbitais moleculares, podemos escrever que dado um conjunto de base formado pelas funções de base $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_k$, tem-se que o orbital molecular $\Phi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 + c_{3i}\chi_3 + \dots + c_{ki}\chi_k$.

A densidade de probabilidade associada a um elétron no orbital Φ_i está apresentada em (15) e a sua integral em todo o espaço, para orbitais moleculares e funções de base normalizadas, está apresentada em (16).

$$\Phi_i^2 = c_{1i}^2\chi_1^2 + c_{2i}^2\chi_2^2 + \dots + 2c_{1i}c_{2i}\chi_1\chi_2 + 2c_{1i}c_{3i}\chi_1\chi_3 + \dots + 2c_{2i}c_{3i}\chi_2\chi_3 + \dots \quad (15)$$

$$1 = c_{1i}^2 + c_{2i}^2 + \dots + 2c_{1i}c_{2i}S_{12} + 2c_{1i}c_{3i}S_{13} + \dots + 2c_{2i}c_{3i}S_{23} + \dots \quad (16)$$

Nessas equações, os termos genericamente representados por S_{ab} indicam as integrais de *overlap*, definidas como:

$$S_{ab} = \int \chi_a \chi_b dv_a dv_b \quad (17)$$

3.6.1. INTERPRETAÇÃO DE MULLIKEN

Dado um elétron no orbital atômico Φ_i , ele contribui com c_{1i}^2 para a população líquida na função de base χ_1 (e assim sucessivamente para as demais funções de base) e contribui com $2c_{1i}c_{2i}S_{12}$ para a população de *overlap* entre as funções de base χ_1 e χ_2 (e assim sucessivamente para os demais pares de funções de base).

3.6.2. POPULAÇÃO LÍQUIDA DE MULLIKEN E POPULAÇÃO DE OVERLAP

Considerando-se a abordagem acima apresentada, e imaginando um orbital Φ_i com n_i elétrons (n_i podendo assumir os valores 0, 1, 2), pode-se dizer que a contribuição desses elétrons em Φ_i para a população líquida em χ_a (representado por $n_{a,i}$) e a contribuição desses elétrons para a população de *overlap* entre duas funções de base χ_a e χ_b (representado por $n_{a-b,i}$), é dada por:

$$n_{a,i} = n_i c_{ai}^2 \quad (18)$$

$$n_{a-b,i} = n_i (2c_{ai}c_{bi}S_{ab}) \quad (19)$$

Tendo-se em consideração essa análise acima, a população líquida de Mulliken total (n_a) para uma dada função de base χ_a , bem como a população de *overlap* (n_{a-b}) para duas funções de base χ_a e χ_b são obtidas através da soma de todos os orbitais moleculares, de modo que:

$$n_a = \sum_i n_{a,i} \quad (20)$$

$$n_{a-b} = \sum_i n_{a-b,i} \quad (21)$$

Evidentemente, a soma das populações líquida e de *overlap* deve ser igual ao número total de elétrons do sistema.

3.6.3. POPULAÇÃO BRUTA N^G (GROSS POPULATION)

Para análises nas quais deseja-se trabalhar apenas com as contribuições em termos de funções de base, sem a utilização de populações de *overlap*. Assim, a

população de *overlap* n_{a-b} seria dividida igualmente entre as funções de base χ_a e χ_b , de maneira tal que, para dada função de base χ_a , a população bruta N_a^G é definida por:

$$N_a^G = n_a + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} n_{a-b} \quad (22)$$

A soma de todas as populações brutas, a exemplo do caso acima citado, também é igual ao número total de elétrons do sistema.

Considerando um átomo X qualquer, pertencente à molécula, e somando-se as populações brutas de todas funções de base centradas nesse átomo X (todos os N_a^G das funções centradas em X), tem-se a população atômica bruta $N_X^{G,atomic}$.

$$N_X^{G,atomic} = \sum_{a \in X} N_a^G \quad (23)$$

Considerando todas as funções de base como centradas em átomos, é consequência a soma de todas as populações brutas atômicas ser igual ao número total de elétrons do sistema.

Ainda por meio da população atômica bruta ($N_X^{G,atomic}$), pode-se definir a carga líquida atômica (q_X), dada por:

$$q_X \equiv Z_X - N_X^{G,atomic} \quad (24)$$

em que Z_X é o número atômico do átomo X.

3.7. MÉTODO *AB INITIO*

Métodos *ab initio* buscam soluções aproximadas para a equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos a partir de princípios fundamentais e sem fazer uso de parâmetros empíricos, à exceção de constantes universais (por exemplo, a constante de Planck e a velocidade da luz). Os métodos *ab initio* são, em geral, baseados na metodologia HF e, conseqüentemente, no procedimento SCF. (MACHADO, 2009).

Em geral, seguem-se os seguintes passos para a metodologia *abinitio*: define-se o operador hamiltoniano \mathcal{H} para o sistema; seleciona-se uma forma funcional para ser aplicada como função de onda tentativa (*ansatz*) e resolve-se o problema de maneira variacional, até atingir a autoconsistência (SZABO; OSTILUM, 1989).

3.8. MÉTODO DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

As bases da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *DensityFunctionalTheory*) foram elaboradas por Hohenberg e Kohn e esse método traz como grandeza fundamental a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, tratando a energia como dependente dessa (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Para um sistema de N elétrons, a densidade eletrônica do estado fundamental é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \Psi^*(r, r_2, r_3 \dots r_N) \Psi(r, r_2, r_3 \dots r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (25)$$

Em que essa integral é responsável por determinar a probabilidade de se encontrar um elétron numa dada posição r independentemente das posições dos demais elétrons.

Para determinado sistema com o mesmo número de elétrons, como no caso, por exemplo, do átomo de hélio (He) ou do cátion lítio (Li^+), a interação apenas entre os elétrons seria a mesma e, portanto, a diferenciação de um sistema para o outro seria o potencial externo (a atração dos núcleos, distintas em cada uma dessas espécies). Diante disso, teríamos que o potencial externo de cada caso determina o hamiltoniano do sistema que, por sua vez, determina a função de onda e, em consequência, a energia do estado fundamental e a densidade eletrônica. A DFT nos apresenta a perspectiva invertida, de maneira que, sabendo-se a densidade eletrônica daquele estado fundamental, obtém-se o hamiltoniano e, então, o potencial externo.

Hohenberg e Kohn (1964) nos apresentam dois teoremas relativos a metodologia da DFT:

Primeiro, que a função de onda do estado fundamental pode ser vista como um funcional da densidade eletrônica (ρ) e, desta forma, todas as demais propriedades podem ser determinadas por meio da densidade (ρ).

Segundo, para um determinado potencial externo, temos que o funcional da energia para o estado fundamental ($\mathcal{E}(\rho)$) é estacionário para as mudanças na densidade eletrônica, atingindo seu estado mínimo quando ρ corresponder à densidade eletrônica do estado fundamental. Como consequência desse teorema, temos que o princípio variacional pode ser aplicado, à medida que é definido que dada densidade eletrônica aproximada ρ' resultará numa energia total $\mathcal{E}(\rho')$ sempre maior ou igual à energia total $\mathcal{E}(\rho)$ resultante da solução obtida utilizando a densidade eletrônica exata ρ . Dessa forma, na DFT o estado de convergência é buscado através da densidade eletrônica, e não por meio da função de onda, tal qual no problema de autoconsistência da equação de Fock.

Os cálculos utilizando a DFT apresentam as seguintes vantagens, conforme apontado por Morgon e Custódio (1995):

- (a) Menor custo computacional quando comparado com métodos *ab initio* padrão, por exemplo o método HF.
- (b) Apresentar um operador hamiltoniano bem definido e de maneira que suas características não precisam passar por constantes aproximações na rotina computacional, como no caso dos métodos semiempíricos.

Assim sendo, a DFT (que de certa forma pode ser vista como um método de natureza *ab initio*) se mostra como uma metodologia importante para o estudo teórico de sistemas moleculares maiores, já que esses apresentam maiores dificuldades de serem trabalhados a partir dos métodos padrões *ab initio*. Há de observar também que a metodologia DFT tem à vantagem, frente à HF, de tratar da correlação eletrônica.

O método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do tempo (TD-DFT, do inglês *Time Dependent Density Functional Theory*) baseia-se na teoria da resposta linear e é a aplicação da metodologia DFT para o cálculo de estados excitados. Atualmente, tem sido usado em larga escala, substituindo o método CIS

(Método de Interação de Configuração com excitações simples). Este último não apresenta a correlação eletrônica, fator que está presente na teoria que envolve o TD-DFT. Do ano de 1997 para 2011, por exemplo, o número de artigos relatando o uso do TD-DFT passou de 37 para mais de 1000 (ADAMO & JACQUEMIN, 2013).

Na teoria DFT dependente do tempo, pode-se optar por um tratamento mais rigoroso (*full* TD-DFT) ou menos, por meio da aproximação Tamm-Dancoff (TDA), descrita a seguir.

A TDA está para o TD-DFT assim como o método CIS está para o HF. Ou seja, de certa forma, a TDA equivaleria ao método TD-HF, com correções de correlação eletrônica, em nível DFT. De forma semelhante ao CIS aplicado ao método TD-HF, na matriz de energia descrita por $\begin{bmatrix} A(\omega) & B(\omega) \\ B^*(\omega) & A^*(\omega) \end{bmatrix}$, os valores de $B(\omega)$ e $B^*(\omega)$ são considerados zero. Os elementos de matriz A e B, para excitações do tipo singleto-singleto no caso restrito, são dados por

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i) + 2(ia|jb) - a_x(ij|ab) + (1 - a_x)(ia|f_{xc}|jb) \quad (26)$$

$$B_{ia,jb} = 2(ia|bj) - a_x(ib|aj) + (1 - a_x)(ia|f_{xc}|bj) \quad (27)$$

Nesse caso, as terminologias i, j referem-se aos orbitais ocupados, enquanto que a, b aos orbitais desocupados. O termo a_x é relativo a quantidade da troca de Fock não-local no funcional da densidade e, para a_x igual a 1 temos que as equações (26) e (27) correspondem aos casos RPA (do inglês *Random Phase Approximation*) e CIS, baseados no determinante de estado fundamental HF.

3.10. APROXIMAÇÃO DA CARGA PONTUAL

É comum, em cálculos de química quântica que envolvam a interação de moléculas com íons lantanídeos na vizinhança, a utilização de cargas pontuais representando tais íons em lugar das suas funções de onda eletrônicas, para obter economia em tempo computacional. Em geral, usa-se a carga com o valor da valência do íon. Dessa forma, o problema passa a ser tratado como uma interação

puramente eletrostática, o que se apresenta de maneira bastante viável para a aplicação com os íons lantanídeos, cujo custo computacional do tratamento dos elétrons f é conhecidamente muito alto.

Exemplificando com o caso do Európio(III) anteriormente citado, todo o íon, com seus 60 elétrons, são substituídos por uma carga pontual $q = +3,0e$, de maneira que as funções de onda provenientes da utilização do íon em sua totalidade são eliminadas, tornando o cálculo menos custoso.

Como dito na introdução, o presente trabalho busca revisitar um estudo teórico, descrito num artigo de Batista e Longo (2002), o qual faz uma crítica à aproximação da carga pontual, no âmbito da modelagem de estados excitados de ligantes em complexos com íons Ln(III). Apesar da aproximação apresentar bons resultados, como registrado na literatura, apresenta limitações. Batista e Longo fizeram a proposta que a carga simulada deveria ser fracionária e de valor maior que $+3,0e$ e testes foram feitos na modelagem pelo método semiempírico INDO/S-CIS de estados eletrônicos excitados dos ligantes na presença da carga. No entanto, faz-se necessária uma atualização desta análise frente ao atual status dos métodos de química quântica e dos recursos computacionais disponíveis, em especial, no caso da metodologia da DFT.

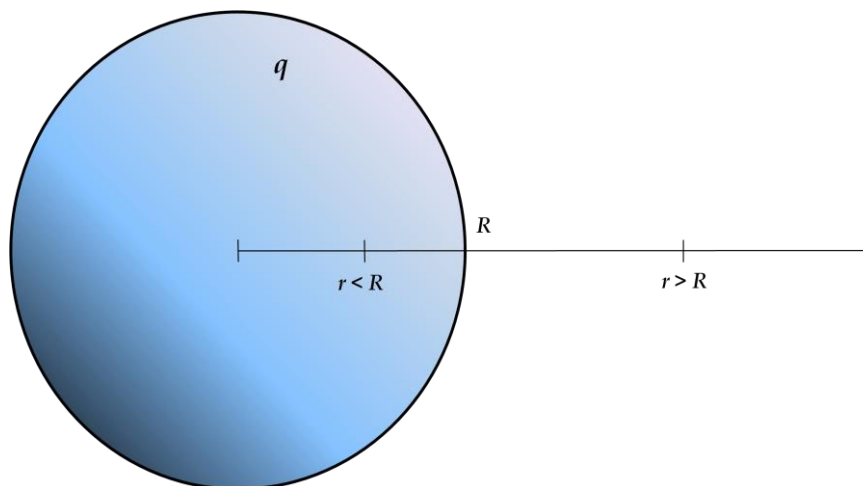
A modelagem de estados excitados de complexos de lantanídeos pela teoria do funcional da densidade, é atualmente bastante popular, no entanto bastante diversa das teorias semiempíricas. Normalmente é usada em conjunto com potenciais efetivos de caroço (ECP, do inglês *effective core potential*) para substituir o íon Ln (NOLASCO et al., 2011).

Quanto ao fato da carga pontual tomada igual ao N_{Ox} (Número de Oxidação) do íon ser criticada ($+3$ no caso do íon Eu^{3+}), esta verificação se dá, segundo Batista e Longo, para estados dos ligantes que se localizem na proximidade imediata do íon Ln, devendo ser o valor da carga aumentado de uma certa fração. De fato, além da justificativa baseada na teoria da eletrostática para uma carga acima do valor $+3,0e$ ter sido validada por testes numéricos, várias previsões teóricas de estados excitados de moléculas orgânicas ficarem mais próximos dos dados experimentais

quando utilizada uma carga maior que a valência. A justificativa foi dada através da problemática apresentada a seguir.

Calcular o potencial dentro e fora de uma esfera sólida carregada, com raio R e carga total q , tomando o infinito como referência.

Figura 3. Representação da problemática do potencial dentro e fora de uma esfera carregada



Assim, dado que

$$V(r) = - \int_{\infty}^r E \cdot dl \quad (28)$$

Temos, para fora da esfera ($r > R$),

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q}{r^2} \hat{r} \quad (29)$$

Assim,

$$V(r) = - \int_{\infty}^r \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{\bar{r}^2} \right) d\bar{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q \left(\frac{1}{\bar{r}} \right) \Big|_{\infty}^r = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (30)$$

Enquanto que para dentro da esfera ($r < R$),

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q}{R^3} r \hat{r} \quad (31)$$

Assim,

$$\begin{aligned} V(r) &= - \int_{\infty}^R \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{\bar{r}^2} \right) d\bar{r} - \int_R^r \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{R^3} \bar{r} \right) d\bar{r} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{R^3} \left(\frac{r^2 - R^2}{2} \right) \right] \\ &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2} \right) \end{aligned} \quad (32)$$

Daí, supondo que $r = 0,99R$, para a notação $V(r) \equiv \varphi^{\text{®}}$ e utilizando unidades atômicas (u.a.), tem-se que

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \frac{q}{2R} \left(3 - \frac{(0,99R)^2}{R^2} \right) = \frac{q}{2R} (3 - 0,9801) = \frac{q}{2R} (2,0199) = \frac{q + 0,00995q}{R} \quad (33) \\ &= \frac{q'}{R} \end{aligned}$$

Concluiu-se, assim que para $r < R$, na aproximação da carga pontual, $q' > q$.

Mais recentemente, um dos autores em colaboração com Bastos chegaram a uma justificativa formal pelas leis da eletrostática, de maneira analítica (Batista e Bastos, a ser publicado).

Neste contexto, no presente trabalho fez-se o uso de cargas pontuais no lugar do íon Eu(III) em complexos na modelagem de estados excitados de moléculas orgânicas ligantes, pela teoria DFT, com diferentes conjuntos de base e uma detalhada análise da composição em orbitais nos estados obtidos, tentando-se elucidar os espectros de absorção na faixa UV-visível obtidos teoricamente e confrontando com resultados experimentais, assim como comparando com os resultados obtidos por Batista e Longo, pela teoria INDO/S-CIS.

CAPÍTULO 4. Metodologia

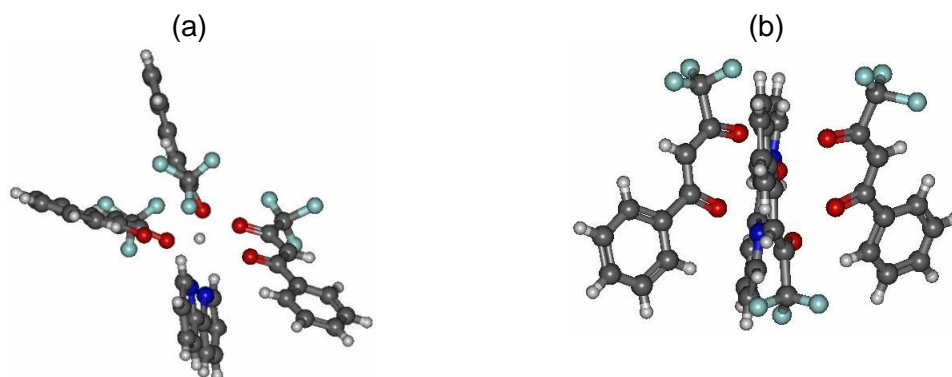
4.1. COMPLEXOS ANALISADOS

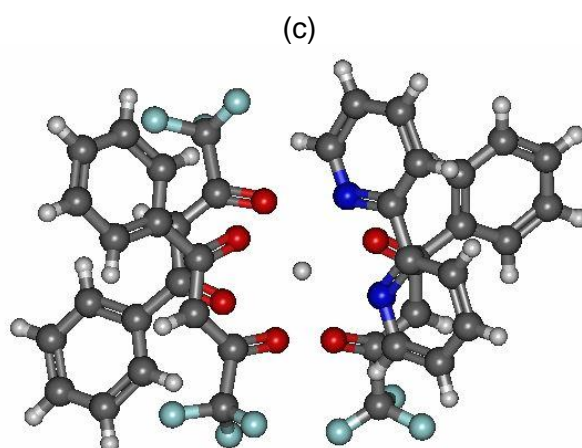
Os complexos abordados no presente trabalho foram os mesmos quatro abordados por Batista e Longo (2002), a saber: $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em que btfa = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona, bzac = 1-fenil-1,3-butanodiona e bipy = 2,2'-bipiridina. De maneira simplificada, serão utilizadas as seguintes notações para os quatro complexos citados, respectivamente: Eubtbip , EubtH_2O , Eubzbip e EubzH_2O .

Abaixo, apresentam-se as estruturas (geometrias) utilizadas para os cálculos teóricos. A estrutura do Eubtbip foi obtida diretamente através de dados experimentais (DRX), enquanto que as estruturas dos demais foram obtidas através do método Sparkle/AM1 (ROCHA et al., 2003) implementado no software MOPAC, sendo as mesmas estruturas moleculares utilizadas no trabalho de Batista e Longo (2002), para fins de comparação. Cálculos de otimização de geometria no nível DFT estão em andamento, coerente com a modelagem de estados excitados realizada neste trabalho.

Eubtbip:

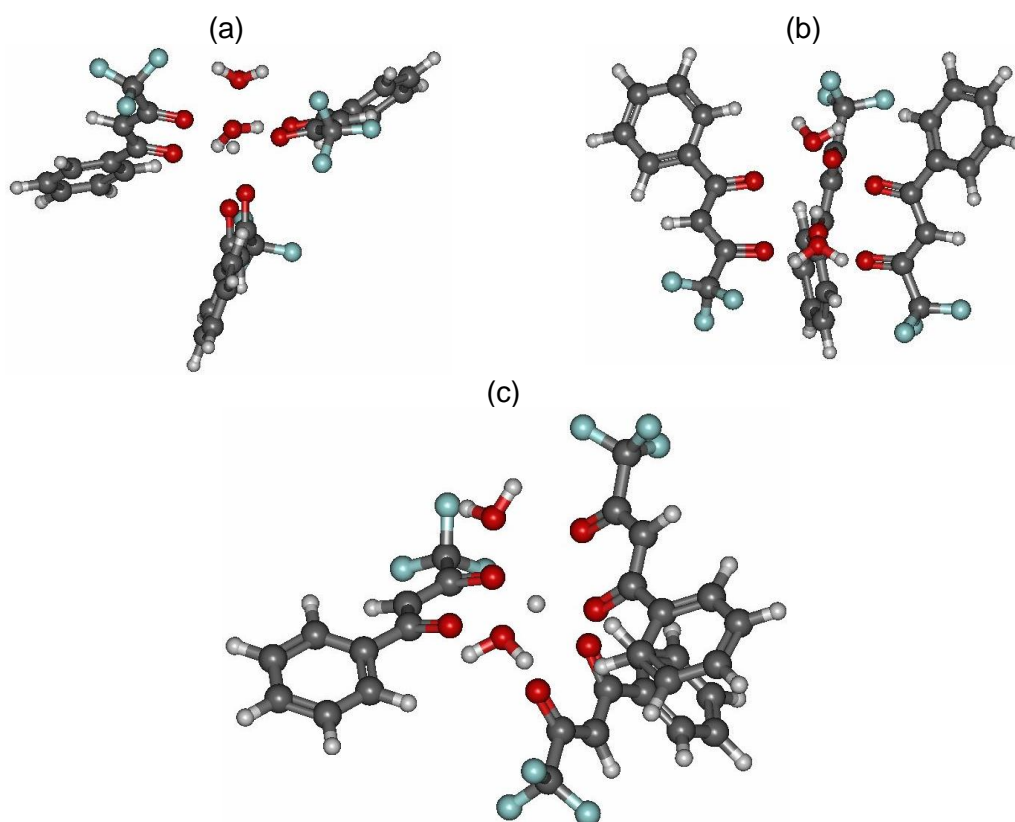
Figura 4. Diferentes vistas (a, b, c) da estrutura utilizada para cálculos do Eubtbip

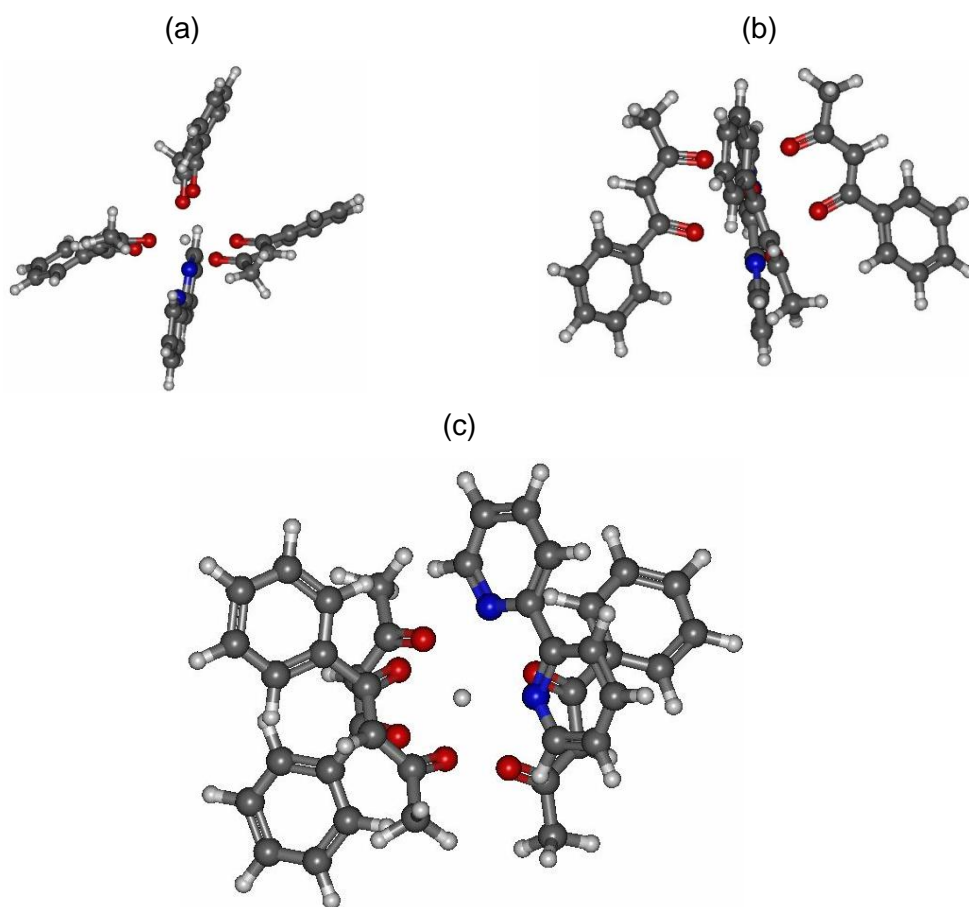
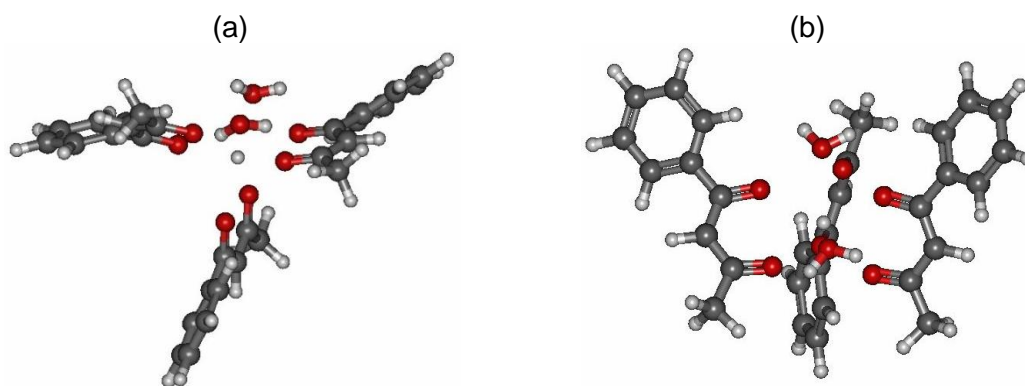


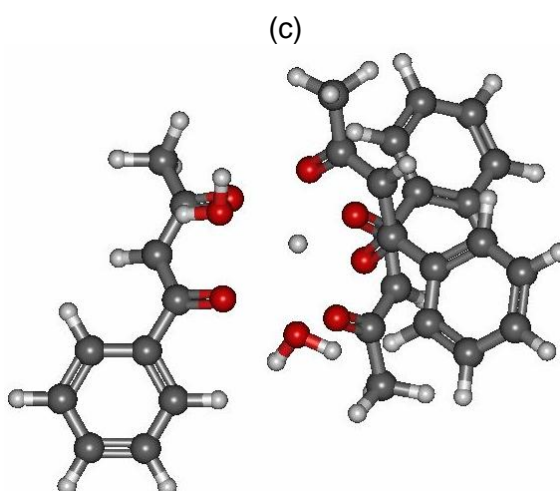


EubtH₂O:

Figura 5. Diferentes vistas (a, b, c) da estrutura utilizada para cálculos do EubtH₂O



Eubzbip:**Figura 6. Diferentes vistas (a, b, c) da estrutura utilizada para cálculos do Eubzbip****EubzH₂O:****Figura 7. Diferentes vistas (a, b, c) da estrutura utilizada para cálculos do EubzH₂O**



4.2. SOFTWARES UTILIZADOS

Os cálculos foram realizados no programa ORCA (NEESE, 2012), versão 4, disponível de maneira gratuita para download.

Os gráficos de espectros UV-vis foram plotados através do programa Gabedit, com as bandas sendo geradas a partir de um ajuste por função do tipo lorenziana, com largura média ao meio da banda de 5 nm, das transições (energia, força de oscilador) obtidas pelo cálculo TDA no ORCA. O espectro teórico simulado apresenta a faixa de 150 a 400 nm.

A plotagem tridimensional dos orbitais foi obtida através do programa GaussView.

Os dados referentes às composições dos orbitais moleculares foram extraídos e calculados através de software (Apêndices A e B), na linguagem Python, desenvolvido em parceria com o graduando João Nascimento (Ciência da Computação – UFRPE).

4.3. CÁLCULOS DFT

Para a obtenção das funções de onda mono-eletrônicas (SCF) do estado fundamental, a metodologia aplicada foi a DFT. Para o cálculo dos estados excitados foi utilizado o método TD-DFT (teoria DFT dependente do tempo) associada à aproximação TDA, a fim de avaliar o comportamento desse método frente à aproximação da carga pontual e comparar alguns dos seus resultados com os obtidos por Batista e Longo (2002), que aplicaram a metodologia INDO/S-CI no implementado no programa ZINDO. Os cálculos SCF e TDA foram realizados usando o programa ORCA 4.0.

Os quatro complexos Eubtbip, EubtH₂O, Eubzbip e EubzH₂O foram submetidos a cálculos DFT com TDA, em que foram variados dois parâmetros: carga e funcional. Os quatro valores de carga pontual (q) utilizados foram +3,0e, +3,1e, +3,5e e +4,0e e os funcionais utilizados foram o B3LYP e o PBE0. Em todos esses casos, aplicou-se o conjunto de funções de base do tipo 6-31G(d). Devido à elevada demanda computacional destes cálculos e a deficiência de recursos no momento atual em nossos laboratórios, a análise para outros conjuntos de base se deu apenas no nível SCF, ou seja, a análise das transições espectrais em ordem zero, em outras palavras, diferenças HOMO-LUMO dentre as funções KS (Kohn-Sham), e orbitais próximos à região de fronteira. Neste sentido, a fim de avaliar o efeito da mudança de carga nas transições, para conjuntos de base distintos, fez-se a análise apenas das diferenças de energia entre orbitais de fronteira.

Tentou-se também correlacionar as composições das bandas (para a base 6-31Gd)) TD-DFT em função dos orbitais de fronteira, a partir destes cálculos de ordem zero. Os cálculos DFT (SCF) foram realizados, portanto, para os quatro complexos, utilizando as bases STO-3G, 6-31G, 6-31G(d), e para as cargas $q = +3,0e, +3,1e, +3,3e$ e $+3,5e$.

4.4. ANÁLISE DOS DADOS

Os espectros teóricos foram comparados aos espectros experimentais quanto à forma, isto é, quanto às intensidades e às posições das bandas. Os espectros experimentais foram obtidos através do trabalho de Alves Jr (1998). Além disso,

buscou-se avaliar o comportamento do espectro, quanto a deslocamentos de bandas, frente à variações no valor da carga, e em comparação com os resultados obtidos por Batista e Longo (2002).

As bandas teóricas de maior importância para o trabalho (275-300 nm) foram analisadas quanto à força de oscilador das transições envolvidas, composição dessas transições e comportamento delas frente à carga pontual. Buscou-se avaliar, de maneira preliminar, as diferenças de energia das transições e o comportamento destas no espectro.

Os orbitais de interesse (de acordo com as transições selecionadas) foram avaliados quanto a sua composição, com o auxílio de programas compilados no Python, e como esta composição varia com a mudança nos valores de carga pontual.

CAPÍTULO 5. Resultados e Discussão

Durante a discussão será utilizada a denominação simplificada "orbital" para os orbitais de Kohn-Sham (KS), dado que esta última seria a denominação mais correta em relação à metodologia DFT.

Serão apresentados os gráficos dos espectros teóricos, e a partir dos quais uma análise das principais transições na faixa entre 250-350 nm (que são de maior importância num posterior estudo da transferência de energia ligante-íon metálico) e uma avaliação da composição dos orbitais envolvidos nas transições em questão. Nestes espectros, as bandas foram geradas pelo software Gabedit a partir de um ajuste por função do tipo lorenziana, com largura média ao meio da banda de 5 nm, das transições (energia, força de oscilador) obtidas pelo cálculo TDA no ORCA.

Os espectros teóricos foram construídos para as cargas +3,0e, +3,1e, +3,5e e +4,0e.

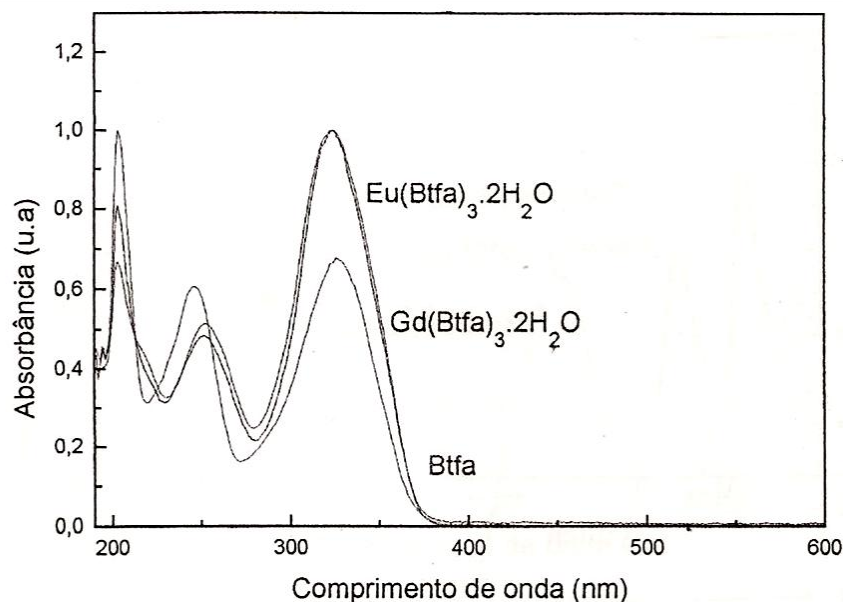
Será dada ênfase para os resultados das simulações teóricas envolvendo os compostos EubtH₂O e EubzH₂O.

5.1. ANÁLISE DO EubtH₂O

A Figura 7 (ALVES JR, 1998) apresenta o espectro experimental do EubtH₂O, enquanto que a Figura 8 ilustra o espectro teórico do EubtH₂O para as quatro cargas calculadas, no nível B3LYP/6-31G(d). Percebe-se certa concordância quanto ao formato das curvas frente ao resultado experimental (Figura 7, ALVES JR(1998)), apesar das bandas teóricas estarem deslocadas para menores comprimentos de onda, ou seja, em direção ao azul. Quanto às alterações da forma do espectro conforme à variação do valor da carga pontual, vê-se que para o complexo EubtH₂O há um deslocamento para o vermelho das principais bandas situadas na região 275-300 nm a partir da carga 3,5, em relação ao valor de referência 3,0. Analisando as bandas na região ~ 250 nm, vê-se também que, a partir do valor de carga 3,5, a

relação das intensidades destas bandas com as bandas na região 275-300 melhora comparativamente ao espectro experimental.

Figura 8. Espectros de absorção (UV-vis) de complexos LnbtH₂O, em etanol (ALVES JR, 1998)



No entanto, para se avaliar corretamente a existência ou não de "deslocamentos" de bandas ou, em vez disso, de desaparecimento e surgimento de bandas frente à variação da carga, é necessário um assinalamento das bandas quanto à sua composição nos orbitais KS. Apesar de se observar, como esperado, uma significativa alteração dos próprios orbitais contra a variação da carga, ainda assim foi possível se correlacionar alguns picos com transições de ordem zero, ou seja, transições entre orbitais ocupados e desocupados, na fronteira próxima ao HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). A Tabela 1 mostra a composição em termos de orbitais de alguns picos visualizados nos espectros da Figura 8, com maior força de oscilador, para cada uma das cargas utilizadas. Ao se analisar estes resultados não se deve tomar a numeração dos orbitais de um valor de carga para outro como equivalentes, pois esta mudança acarreta graus diferenciados de estabilização entre diferentes orbitais, alterando seu ordenamento energético, isto quando não há grande distorção dos próprios orbitais.

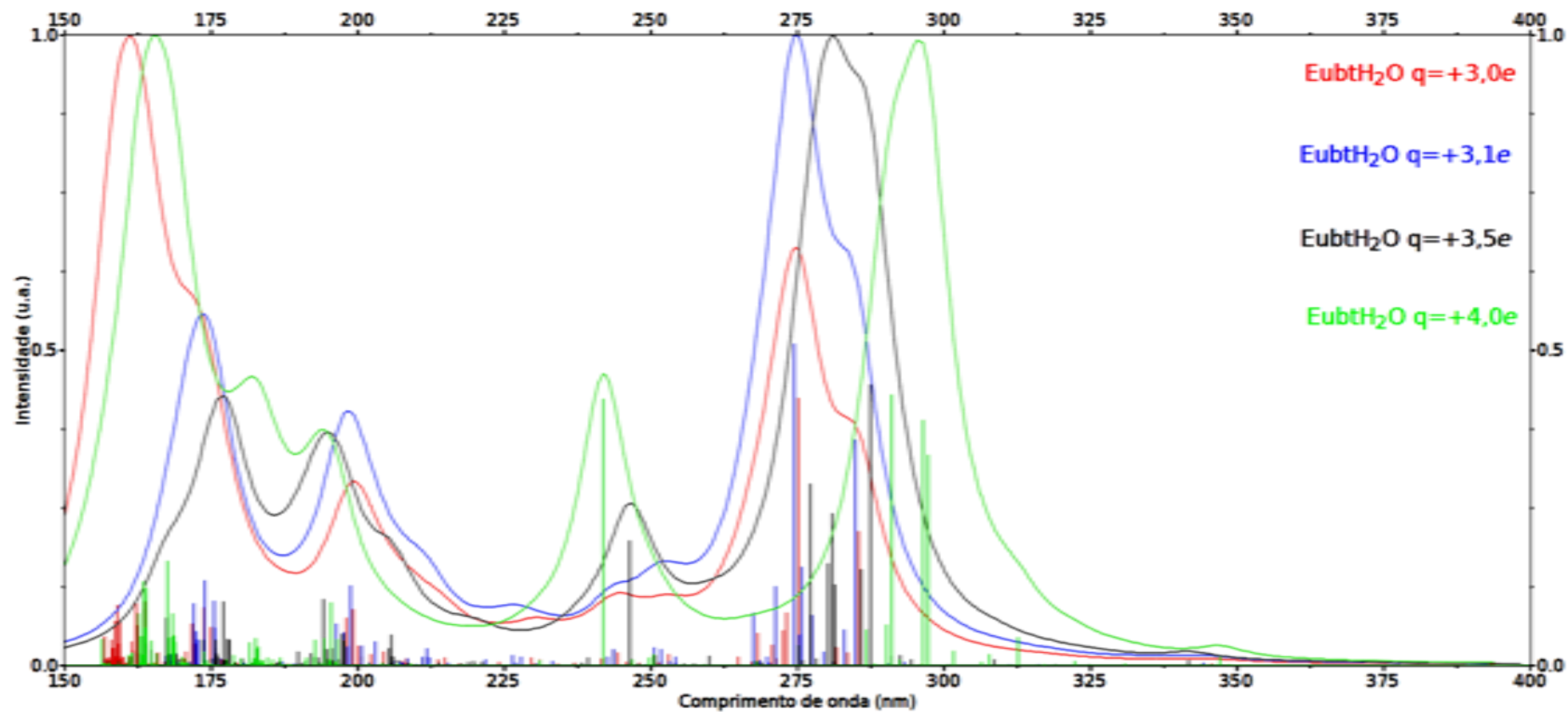
Figura 9. Espectros teóricos EubtH₂O - B3LYP/6-31G(d)

Tabela 1. Composição das transições em destaque EubtH₂O B3LYP/6-31G(d)

Carga	Comprimento de onda (nm)	Composição de principais orbitais	Transição
+3,0e	285,5	32,2% 172→176 23,7% 173→176 8,9% 173→175 8,3% 174→177	12
	275,3	17,1% 174→177 15,8% 172→175 10,8% 173→176 9% 166→176 7,3% 164→176 6,9% 173→175	17
+3,1e	284,9 nm	34,7% 172→176 22,4% 173→176 10,8% 173→175 6,7% 174→177 6,1% 172→175	12
	274,5 nm	19,9% 165→175 10,7% 167→175 10,2% 174→177 7,9% 172→175 6,8% 173→176 6,5% 166→176	20
+3,5e	287,5 nm	36,5% 172 → 176 14,7% 173 → 175 9,8% 173 → 176 9,6% 174 → 177	15
	286,0 nm	45,9% 174 → 177 18,1% 172 → 177 11,6% 173 → 177	16
	281,0 nm	22,2% 170 → 175 19,2% 168 → 176 15,6% 168 → 175 6,2% 172 → 176	18
	277,3 nm	42,8% 168 → 175 8,3% 165 → 175 7,5% 168 → 177 7,2% 169 → 176	21
+4,0e	297,3 nm	35,7% 171 → 176 21,6% 172 → 175 19,6% 172 → 177	17
	296,4 nm	74,8% 174 → 177	18
	291,1 nm	32,7% 171 → 176 14,5% 172 → 175 10,6% 172 → 177 9,5% 169 → 177 6,3% 172 → 176	20

Na tabela 1, comparando-se de forma geral as bandas de menor energia (maior comprimento de onda) para as diferentes cargas, observa-se, como esperado (tais dados constituem a fonte para a construção dos espectros teóricos), o mesmo deslocamento para o vermelho observado dentre os espectros (Figura 8).

Por meio de programa compilado na linguagem Python (Apêndices A e B), a partir da extração dos coeficientes dos orbitais na base (disponíveis na matriz "Molecular Orbitals" geradas pelo ORCA), fez-se o cálculo de índices populacionais referentes a contribuição de cada átomo na composição dos orbitais. Estes índices são ilustrados, a seguir, para os orbitais HOMO e LUMO dos betadiconatos do complexo EubtH₂O para cada carga calculada, nas Tabelas 2 a 5. A partir da representação desses orbitais, será feita uma análise da composição das transições contidas na já apresentada Tabela 1. A indexação utilizada para os betadiconatos (B1, B2 e B3) do complexo EubtH₂O é explicada através da Figura 10.

Figura 10. EubtH₂O (em destaque) e betadiconatos do complexo (abaixo)

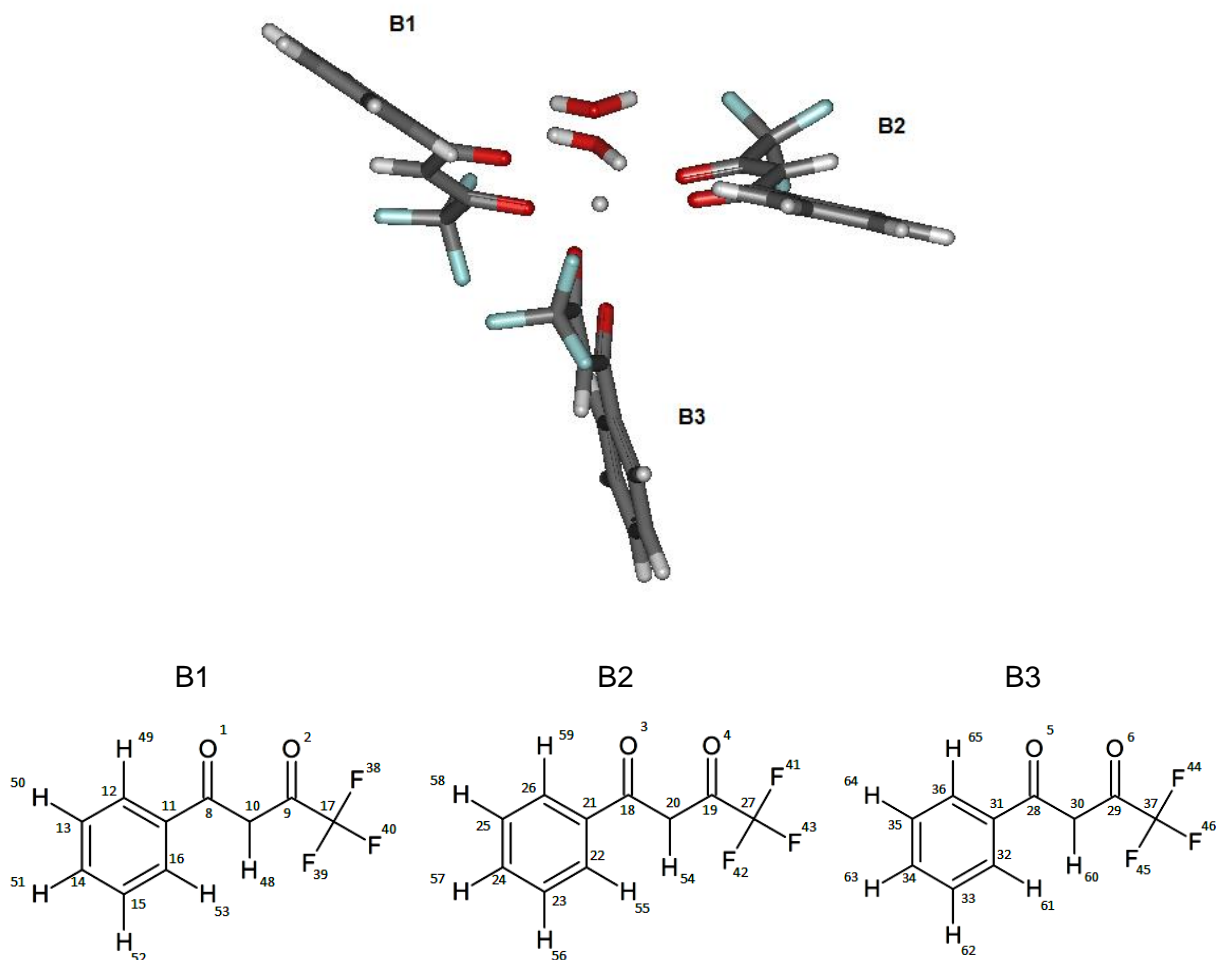


Tabela 2. Orbitais HOMO e LUMO para os betadictonatos do EubtH₂O (q=+3,0e) B3LYP/6-31G(d)

q	Betadictona	HOMO	LUMO
+3,0e	B1 + B2	<p>(172)</p>	<p>(175) B1</p>
		<p>(173)</p>	<p>(176) B2</p>
	B3	<p>(174)</p>	<p>(177)</p>

Tabela 3. Orbitais HOMO e LUMO para os betadiketona do EubtH2O ($q=+3,1e$) B3LYP/6-31G(d)

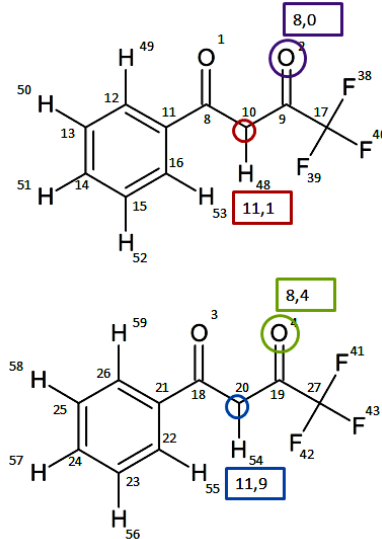
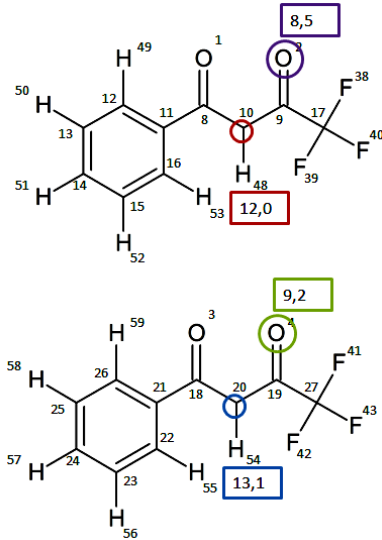
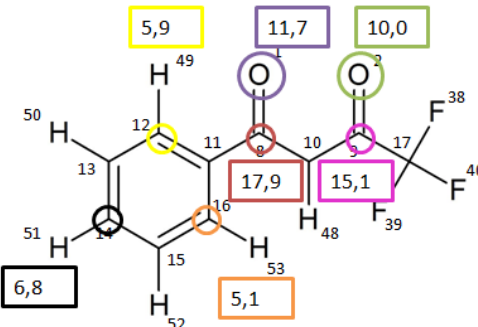
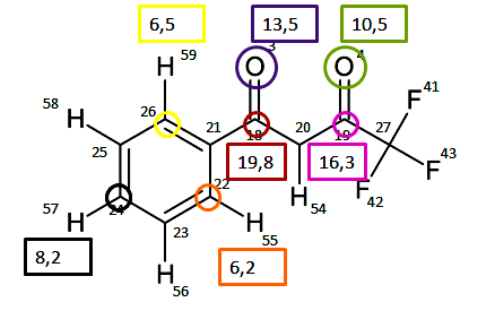
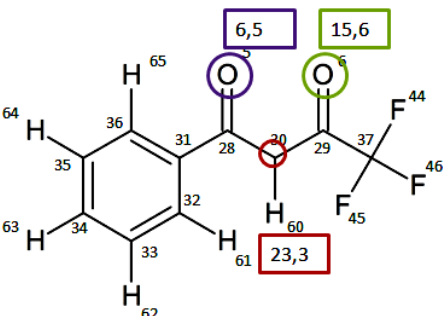
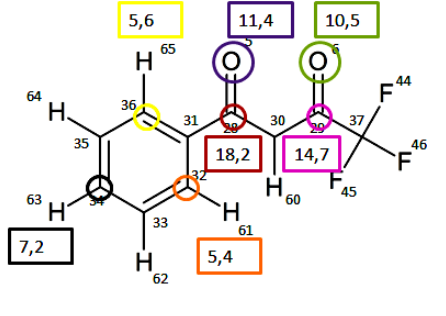
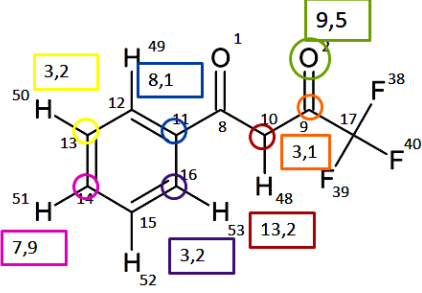
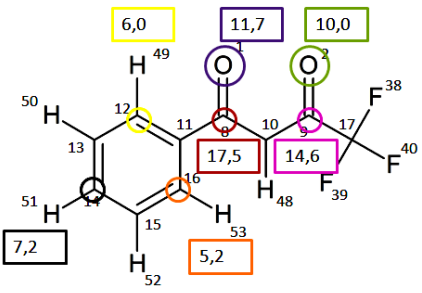
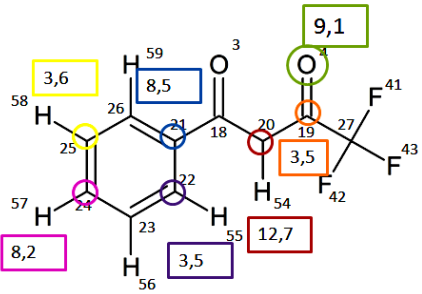
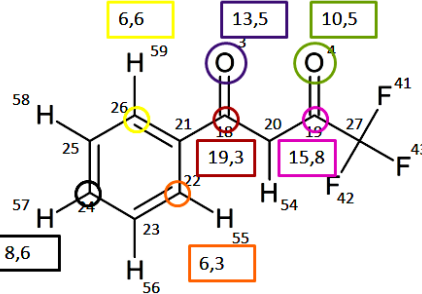
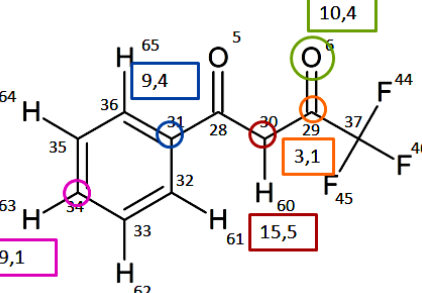
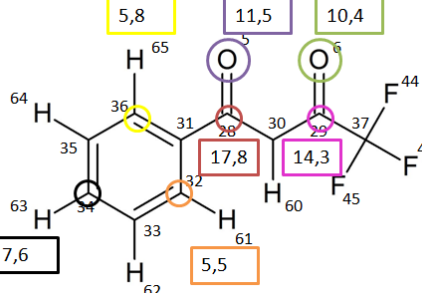
q	Betadiketona	HOMO	LUMO
+3,1e	B1 + B2	<p>(172)</p>  <p>(173)</p> 	<p>(175) B1</p>  <p>(176) B2</p> 
	B3	<p>(174)</p> 	<p>(177)</p> 

Tabela 4. Orbitais HOMO e LUMO para os betadicetonatos do EubtH2O ($q=+3,5e$) B3LYP/6-31G(d)

q	Betadicetona	HOMO	LUMO
+3,5e	B1 + B2	<p>(172)</p>	<p>(175) B1</p>
		<p>(173)</p>	<p>(176) B2</p>
	B3	<p>(174)</p>	<p>(177)</p>

Tabela 5. Orbitais HOMO e LUMO para os betadicetonatos do EubtH₂O (q=+4,0e) B3LYP/6-31G(d)

q	Betadicetona	HOMO	LUMO
+4,0e	B1	(172) 	(175) 
	B2	(171) 	(176) 
	B3	(174) 	(177) 

As Tabelas 2 a 5 apresentam graficamente a composição dos orbitais principais envolvidos nas transições. Observa-se uma mistura entre os orbitais HOMO para os ligantes B1 e B2, para os três primeiros valores de carga. Apesar delas serem consideradas quimicamente equivalentes, sabe-se que a solução canônica do SCF promove uma mistura de orbitais (ADAMO & JACQUEMIN, 2013), com contribuição expressiva de mais de um ligante. Esse fato não parece razoável visto o sistema em estudo, no qual se esperaria uma baixa interação interligantes. Tal mistura não ocorre no HOMO do ligante B3. Quanto aos orbitais LUMO, para os três valores de carga, tal mistura também não ocorre.

Em relação às composições nos orbitais atômicos de base dos orbitais KS, observa-se, nas tabelas de 2 a 5, os índices de maior contribuição nas populações do HOMO, para as cargas +3,0e, +3,1e e +3,5e, localizados no anel dicetona. Para a carga +4,0e, o HOMO se deslocaliza entre o anel dicetona e o grupo fenila. Já no LUMO, para todas as cargas, os maiores índices indicam uma deslocalização deste orbital entre o anel dicetona e o grupo fenila.

Comparando os dados das Tabelas 2 a 5 com as composições das transições apresentadas na Tabela 1, observa-se que as principais contribuições para as transições, em sua maioria, se dão entre orbitais HOMO e LUMO das betadicetonas, havendo em mais baixo grau de participação de orbitais HOMO-1 e HOMO-2 dos compostos carbonilados citados. Além disso, é possível associar entre si alguma transições para diferentes valores de carga (ou seja, têm numeração diferente, mas essencialmente a mesma natureza na composição). No caso, a transição 12 ($q = +3,0e$ e $q = +3,1e$) é associada à transição 15 ($q = +3,5e$), por apresentarem composições de orbitais bastante semelhantes. Ambas possuem em suas composições transições HOMO (B1 + B2) \rightarrow LUMO B1, HOMO (B1 + B2) \rightarrow LUMO B2, bem como HOMO B3 \rightarrow LUMO B3 (a saber, transições 172 \rightarrow 176, 173 \rightarrow 176, 173 \rightarrow 175 e 174 \rightarrow 177).

A associação entre transições obtidas para diferentes valores de carga, descrita no parágrafo anterior, já não foi mais possível para a carga +4,0e. Em especial, quanto aos orbitais HOMO de B1 e B2, o padrão de mistura entre orbitais se altera de forma significativa, a ponto de não se poder identificar a mesma transição (12 ou 15). Possivelmente, isto é devido ao fato de uma carga pontual distorcer de maneira excessiva a nuvem eletrônica e, desta forma, quanto maior a carga, maior será a distorção, alterando mais sensivelmente as suas composições.

É importante destacar que foi observado também um comportamento adequado, dentro do esperado segundo leis da eletrostática, da interação entre a carga pontual implementada no ORCA com os orbitais, tanto ocupados quanto desocupados. No caso, a eletrostática prevê que tal interação deva sempre estabilizar os orbitais, ou seja, reduzir seus níveis de energia. É possível constatar (vide Apêndices C e D) a diminuição das energias dos orbitais com o aumento da carga pontual. Isso é decorrente do fato de que a região de maior densidade

eletrônica passa a experimentar uma maior interação com a carga pontual positiva, estabilizando, assim, os estados.

Como já comentado, as bandas entre 250 e 350 nm se deslocam para o vermelho com o aumento da carga de +3,1 para +3,5. Isso é concordante com o apresentado por Batista e Longo (2002). Para avaliar melhor este comportamento, analisou-se o SCF (DFT) para o complexo em três bases distintas (STO-3G, 6-31G e 6-31G(d)), utilizando cargas +3,0e, +3,1e, +3,3e e +3,5e.

Entretanto, ao se observar as energias das transições HOMO-LUMO (ordem zero) com o aumento da carga (vide Tabelas 6 a 8), não se observa, em geral, uma diminuição na energia da transição, isto é, um deslocamento para o vermelho (aumento dos comprimentos de onda), tal qual é observado nas transições obtidas ao nível TDA. Nas tabelas 6 a 8, as transições que sofreram deslocamentos para o vermelho, encontram-se com a fonte do texto destacadas na cor vermelha. Apesar da maior parte das principais contribuições envolverem os orbitais HOMO e LUMO, sugere-se a possibilidade de as contribuições que envolvem transições com orbitais HOMO-1 e HOMO-2 (mesmo com contribuições menores) terem alguma participação no fenômeno, visto que estas apresentam, de fato, deslocamentos para o vermelho.

Tabela 6. Diferença HOMO-LUMO, em nanômetros, para o EubtH₂O, em diferentes níveis

$\Delta(H-L)$ - em nm	3,0	3,1	3,3	3,5
B1 (STO-3G)	294,2101	290,9413	285,3655	280,4648
B1 (6-31G)	285,5265	285,1334	285,2048	288,1811
B1 (6-31G(D))	284,528	285,2048	285,437	285,4728
B2 (STO-3G)	295,2395	292,0228	286,3339	281,4002
B2 (6-31G)	287,0736	286,19	285,3477	284,0668
B2 (6-31G(D))	286,6401	284,3327	282,3418	282,7272
B3 (STO-3G)	296,0644	292,7921	287,2183	282,1494
B3 (6-31G)	287,2002	286,4959	285,9386	286,7303
B3 (6-31G(D))	287,0555	286,1721	285,1691	285,3119

Tabela 7. Diferença (HOMO-1)-LUMO, em nanometros, para o EubtH₂O, em diferentes níveis

$\Delta((H-1)-L)$ - em nm	3,0	3,1	3,3	3,5
B1 (STO-3G)	285,4728	282,3768	277,1046	272,8892
B1 (6-31G)	254,1092	255,1051	256,7438	264,1256
B1 (6-31G(D))	252,1266	250,0100	252,7980	258,5943
B2 (STO-3G)	284,9372	281,8179	276,2478	271,7986
B2 (6-31G)	253,7836	252,1824	256,4981	263,8809
B2 (6-31G(D))	252,9243	251,0431	253,1351	259,4779
B3 (STO-3G)	282,7974	279,7244	274,4012	270,1709
B3 (6-31G)	249,7085	250,7253	257,1204	265,3408
B3 (6-31G(D))	248,5236	247,9016	252,0987	259,1679

Tabela 8. Diferença (HOMO-2)-LUMO, em nanometros, para o EubtH₂O, em diferentes níveis

$\Delta((H-2)-L)$ - em nm	3,0	3,1	3,3	3,5
B1 (STO-3G)	235,645	233,3401	229,416	226,0807
B1 (6-31G)	241,682	244,2603	245,0353	248,9445
B1 (6-31G(D))	238,3694	240,9026	243,0356	243,7116
B2 (STO-3G)	235,1949	232,9940	229,1506	225,9798
B2 (6-31G)	242,6732	244,9694	245,802	248,7407
B2 (6-31G(D))	240,3308	242,6344	243,7637	245,4709
B3 (STO-3G)	236,4398	234,0232	229,8906	226,193
B3 (6-31G)	241,0938	241,1703	243,2951	246,5468
B3 (6-31G(D))	238,5192	241,3364	239,9385	242,6732

5.2. ANÁLISE DO EubzH₂O

A Figura 11 (ALVES JR, 1998) apresenta o espectro experimental do EubtH₂O, enquanto que a Figura 12 ilustra o espectro teórico do EubtH₂O para as quatro cargas calculadas, no nível B3LYP/6-31G(d). A exemplo do que foi observado para o EubtH₂O, há certa concordância quanto ao formato das curvas, comparado ao experimental, apesar das bandas do espectro teórico encontrarem-se deslocadas para o azul com relação ao experimental, de modo geral.

A relação de intensidade das bandas do espectro melhora, comparativamente ao experimental, quando se utilizou os valores de carga +3,5 e +4,0e. Entretanto, o deslocamento para o vermelho das bandas teóricas situadas entre 250-300 nm, com a carga aumentando para valores a partir de +3,5e, não é evidenciado para o EubzH₂O. Uma possível justificativa química para o fato é a presença do grupo -CF₃ no EubtH₂O, que retira densidade eletrônica do anel bicetona, contribuindo, assim, para uma menor estabilização da interação do ligante com a carga pontual (já que a densidade de carga negativa diminui e, portanto, a interação com o íon positivo é atenuada). O EubzH₂O, por sua vez, não possui o grupo retirador -CF₃ e, portanto, os ligantes sofrem maior estabilização frente à carga pontual (o que pode ser um fator que contribui para o não deslocamento das bandas em direção ao vermelho).

Figura 11. Espectros de absorção (UV-vis) de complexos Ln**z**H₂O, em etanol (ALVES JR, 1998)

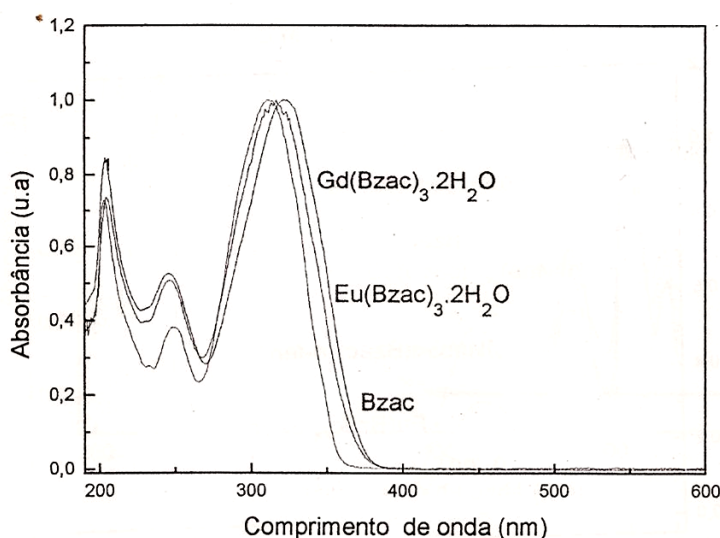


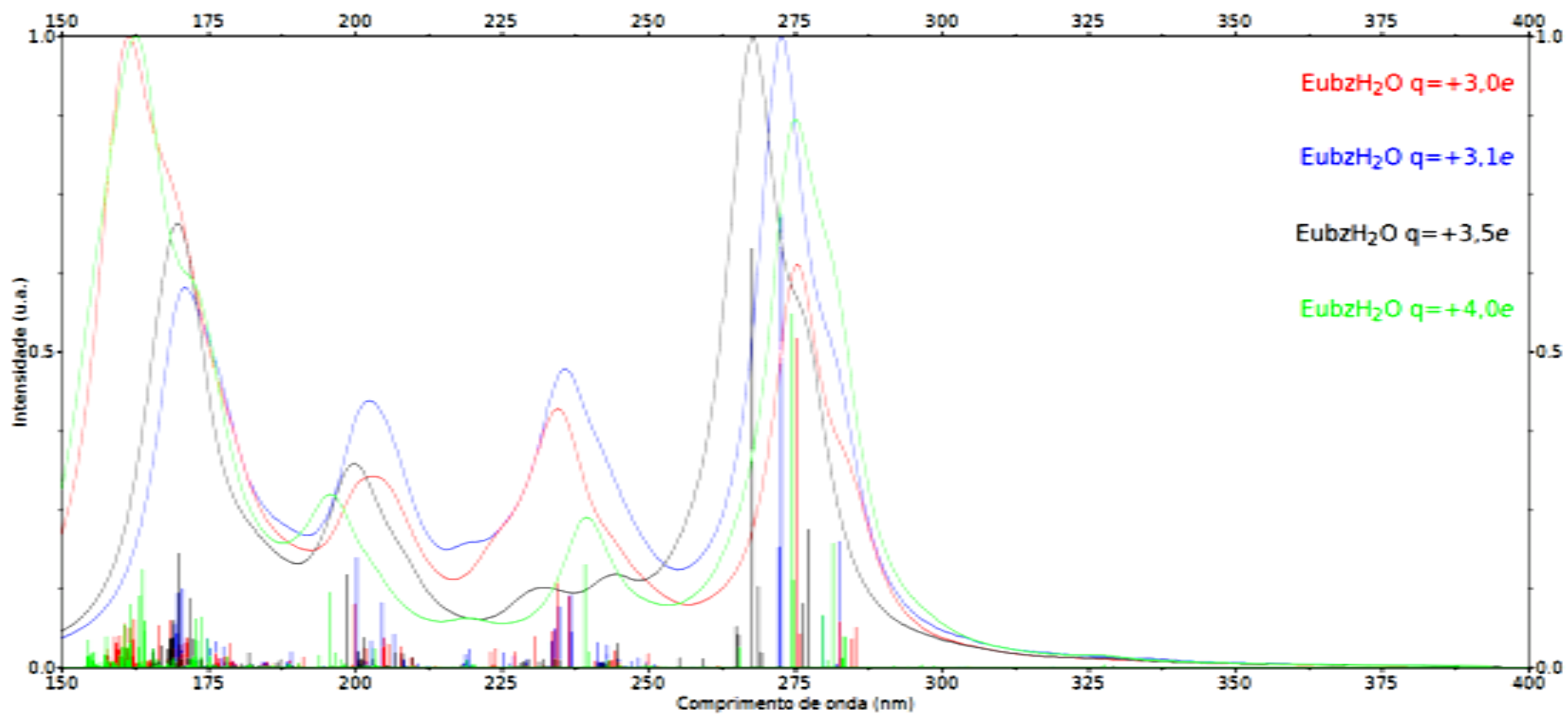
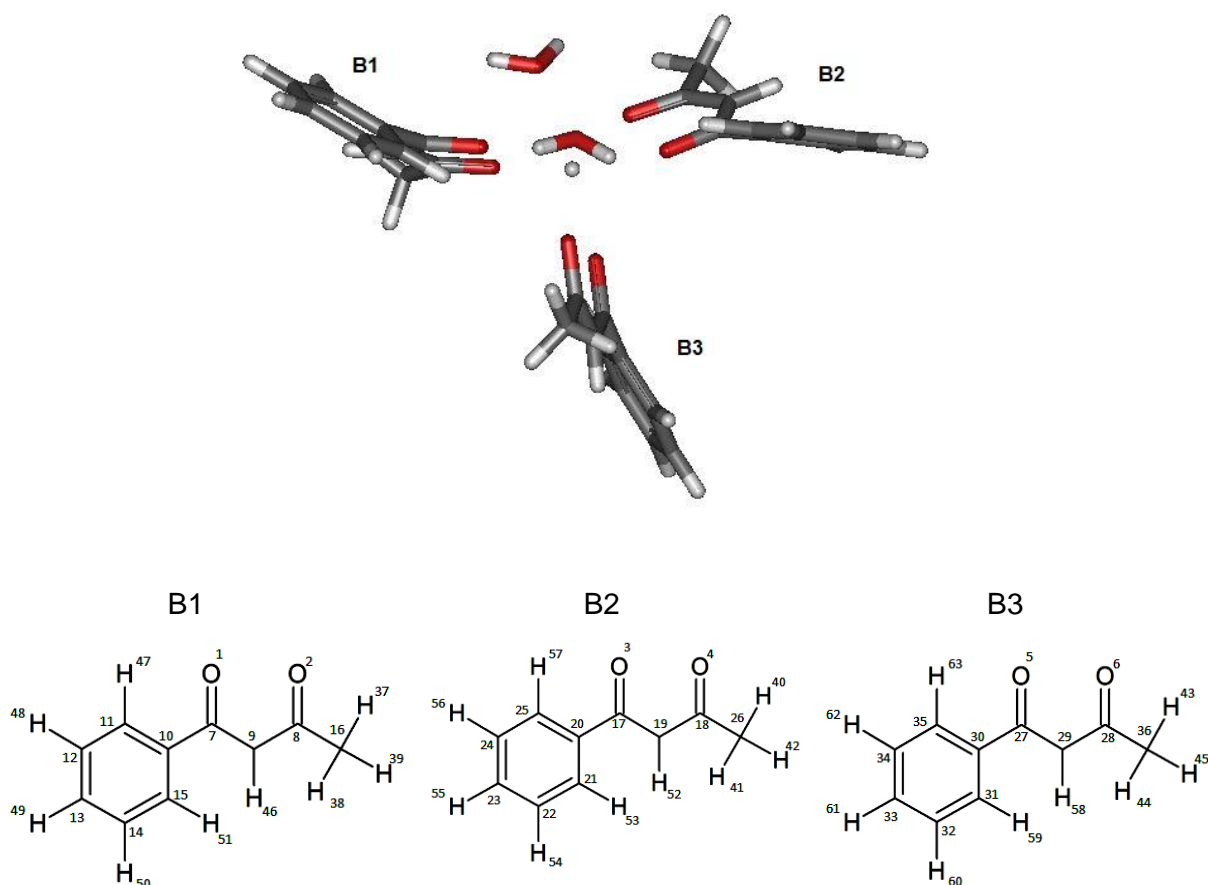
Figura 12. Espectros teóricos EubzH₂O - B3LYP/6-31G(d)

Tabela 9. Composição das transições em destaque EubzH₂O

Carga	Comprimento de onda (nm)	Composição de principais orbitais	Transição
+3,0e	282,6	28,2% 135 → 140 20,4% 136 → 141 19,7% 137 → 140 18,8% 138 → 141	13
	275,2	26,4% 137 → 140 23,6% 138 → 141 28,8% 136 → 139 8,6% 133 → 139	15
+3,1e	282,4 nm	30,3% 137 → 140 23,7% 136 → 139 15,5% 135 → 140 8,7% 136 → 140	11
	272,6 nm	22,8% 138 → 141 22,6% 137 → 140 16,5% 136 → 139 16,4% 133 → 139	14
+3,5e	277,2 nm	33% 137 → 140 30,1% 136 → 139 11,3% 136 → 141 7,7% 136 → 140	10
	267,7 nm	21,1% 137 → 140 18,2% 136 → 139 15,4% 138 → 141 7,3% 135 → 141	15
+4,0e	281,4 nm	24,5% 137 → 140 15,6% 127 → 140 12,6% 136 → 139 9,1% 134 → 140 8,8% 138 → 141	14
	274,5 nm	21,5% 1136 → 139 20,8% 137 → 140 18,8% 134 → 139 8,7% 138 → 141	18

A Tabela 9 apresenta as principais transições, em relação à banda considerada (250-350 nm) e às forças dos osciladores, do espectro teórico apresentado na Figura 12. Os valores correspondentes dos comprimentos de onda deixam claro que a variação da carga não necessariamente leva ao deslocamento no sentido do vermelho, corroborando o que está graficamente representado por meio do espectro. Nele, pode-se perceber o deslocamento, no sentido do azul, da banda em ~275 nm quando a carga pontual é alterada de +3,1e para +3,5e.

Figura 13. EubzH₂O (em destaque) e betadiconas do complexo (abaixo)



Utilizou-se o mesmo programa compilado na linguagem Python, citado anteriormente, para fazer o cálculo de índices populacionais referentes à contribuição de cada átomo na composição dos orbitais. As Tabelas de 10 a 13 ilustram esses índices para os orbitais HOMO e LUMO das betadiconas do complexo EubzH₂O, para cada carga calculada. Por meio da representação desses orbitais, será feita uma análise da composição das transições contidas na Tabela 9. A indexação utilizada para as betadiconas (B1, B2 e B3) do complexo EubzH₂O é explicada por meio da Figura 13.

Tabela 10. Orbitais HOMO e LUMO para os betadicetonatos do Eubzh2O ($q=+3,0e$) B3LYP/6-31G(d)

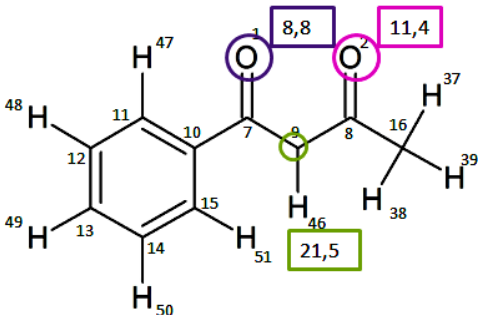
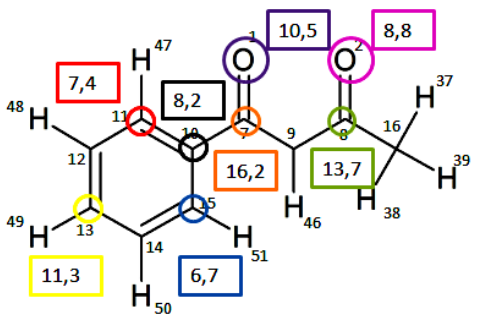
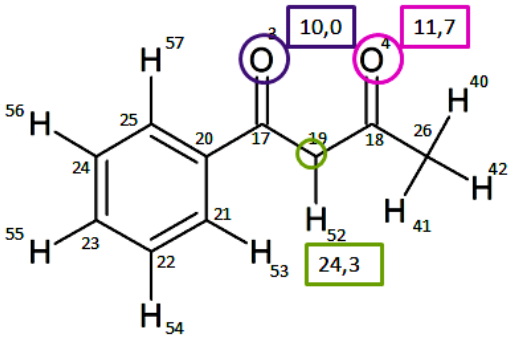
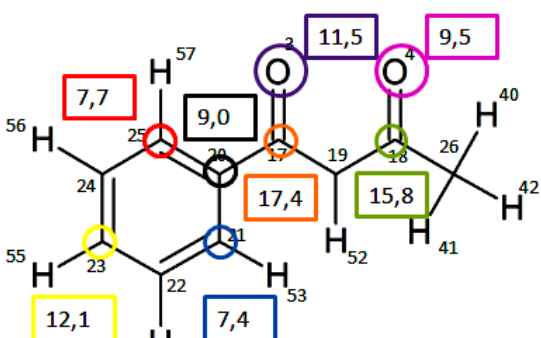
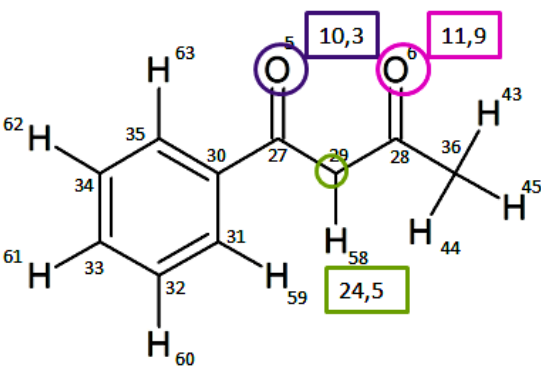
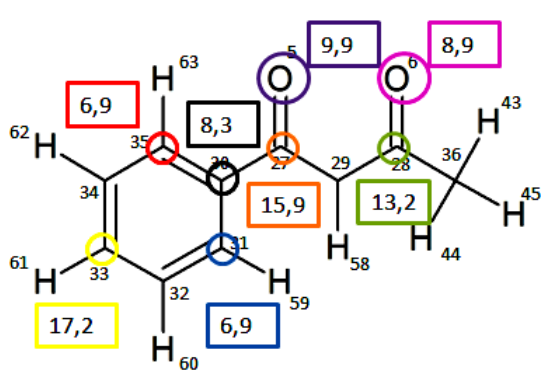
q	Betadicetona	HOMO	LUMO
+3,0e	B1	(136) 	(139) 
	B2	(137) 	(140) 
	B3	(138) 	(141) 

Tabela 11. Orbitais HOMO e LUMO para os betadictonatos do EubzH₂O (q=+3,1e) B3LYP/6-31G(d)

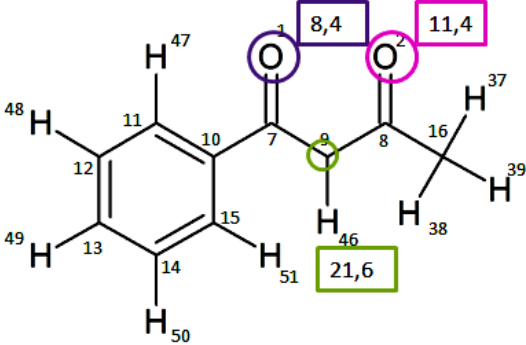
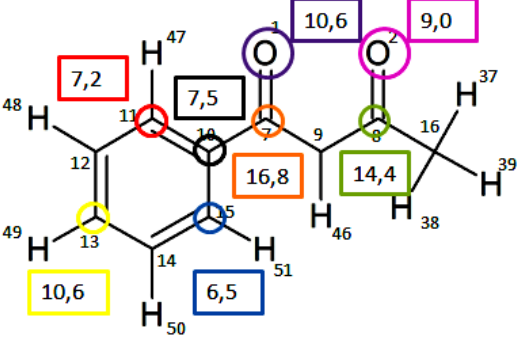
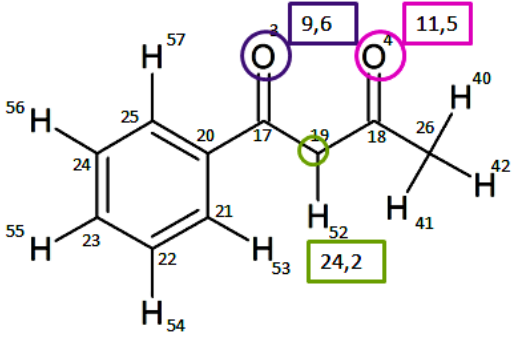
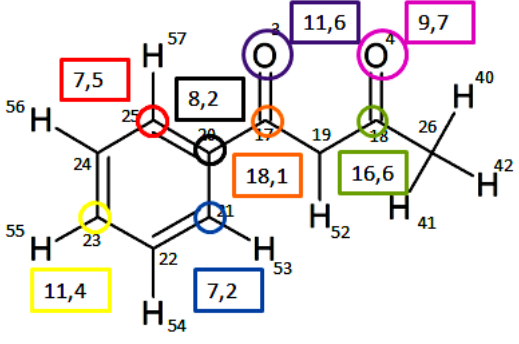
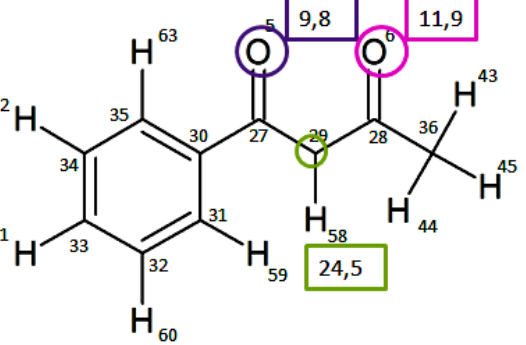
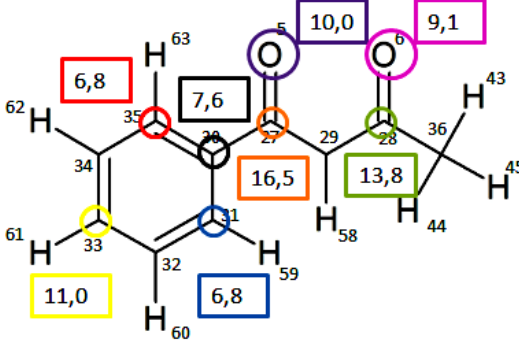
q	Betadictona	HOMO	LUMO
+3,1e	B1	(136) 	(139) 
	B2	(137) 	(140) 
	B3	(138) 	(141) 

Tabela 12. Orbitais HOMO e LUMO para os betadiketona do EubzH₂O (q=+3,5e) B3LYP/6-31G(d)

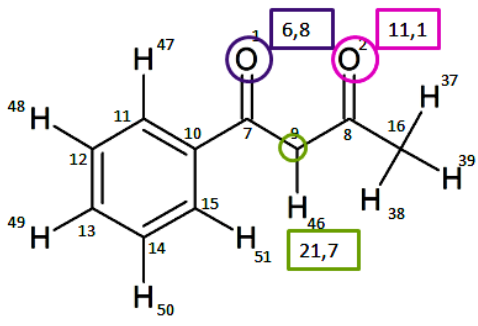
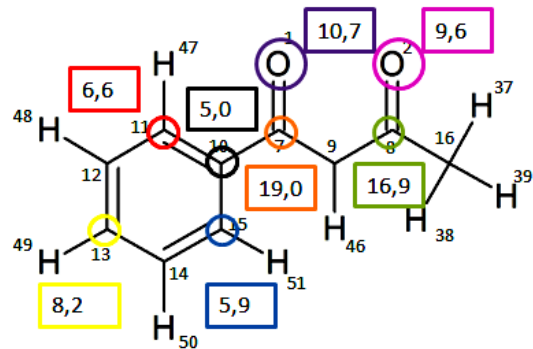
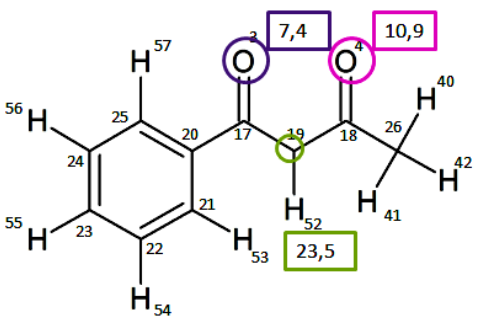
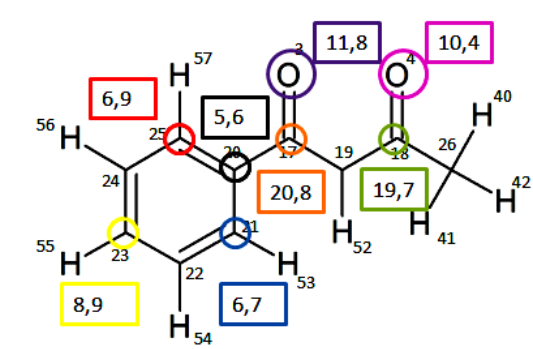
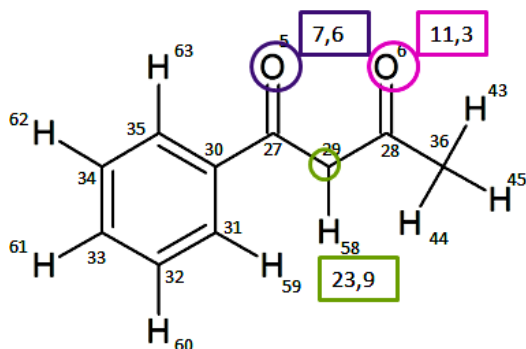
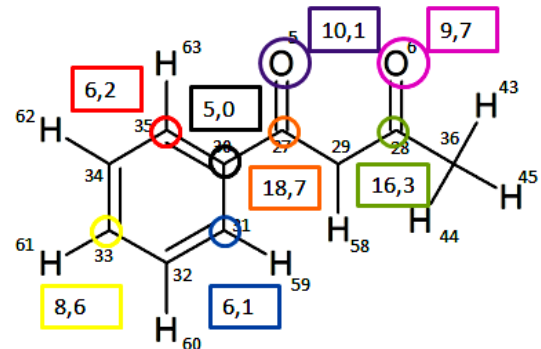
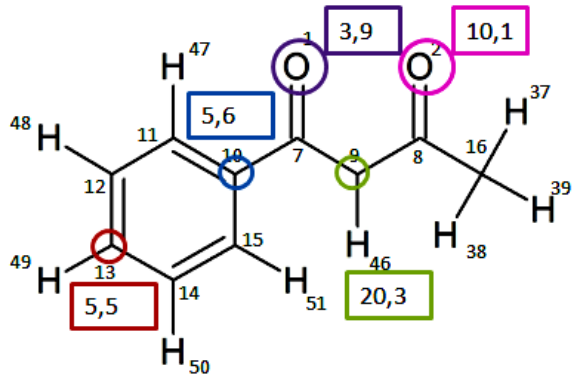
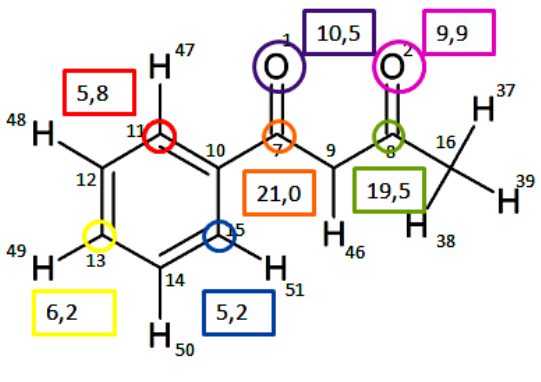
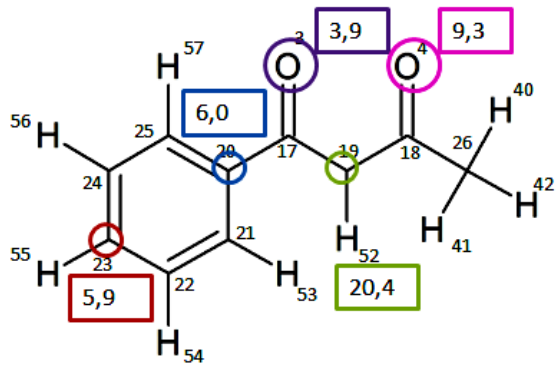
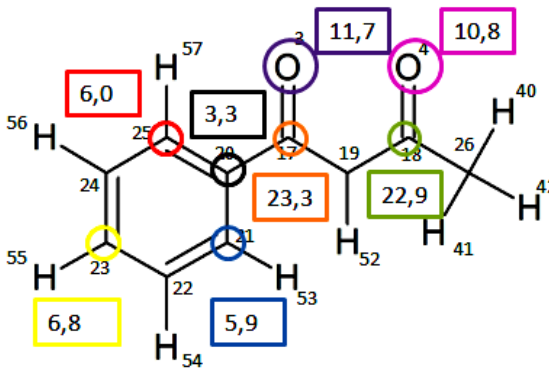
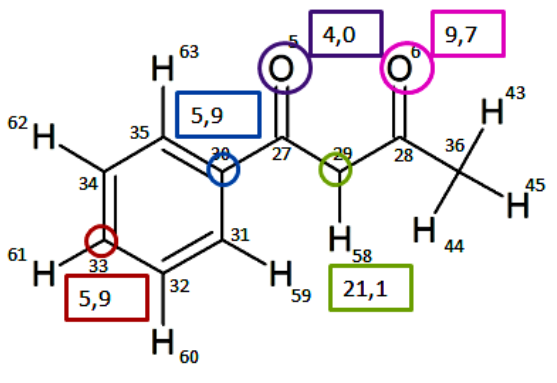
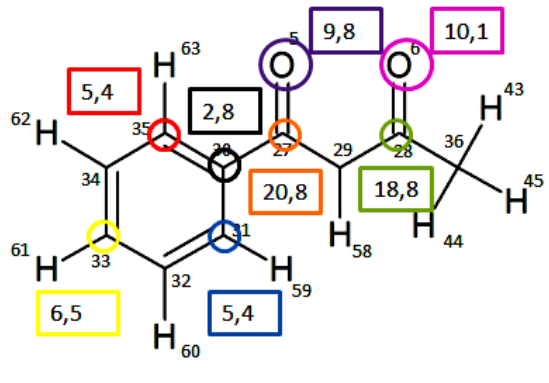
q	Betadiketona	HOMO	LUMO
+3,5e	B1	(136) 	(139) 
	B2	(137) 	(140) 
	B3	(138) 	(141) 

Tabela 13. Orbitais HOMO e LUMO para os betadictonatos do EubzH₂O ($q=+4,0e$) B3LYP/6-31G(d)

q	Betadictona	HOMO	LUMO
+4,0e	B1	(136) 	(139) 
	B2	(137) 	(140) 
	B3	(138) 	(141) 

A composição dos orbitais principais, envolvidos nas transições destacadas na Tabela 9, estão graficamente apresentados por meio das Tabelas 10 a 13. Ao contrário do que foi observado para o EubtH₂O, no caso do EubzH₂O não se observou a contribuição expressiva de mais de um ligante na composição de um mesmo orbital do tipo HOMO ou LUMO (para nenhuma das quatro cargas avaliadas), o que gerava os “orbitais misturados”.

No que tange à composição dos orbitais atômicos de base dos orbitais KS, pode-se perceber, nas Tabelas 10 a 13, que para os orbitais HOMO referentes às cargas +3,0e, +3,1e e +3,5e, os índices de maior contribuição nas populações se encontra localizado no anel dicetona. Uma leve deslocalização entre o anel dicetona e o grupo fenila é observado para os orbitais HOMO das betadicetonas com a carga pontual +4,0e. Para todas as cargas analisadas, os maiores índices apontam para uma deslocalização entre o anel dicetona e o grupo fenila nos orbitais LUMO.

Comparando os dados das Tabelas 10 a 13 com as composições das transições apresentadas na Tabela 9, nota-se que as principais contribuições para as transições, em maior parte, se dão entre orbitais HOMO e LUMO das betadicetonas, havendo uma pequena participação de orbitais HOMO-1. Não são identificadas participações de orbitais HOMO-2 dos compostos carbonilados citados dentre as principais contribuições para as transições consideradas.

Foi possível realizar a associação entre transições para diferentes valores de carga, devido a semelhança na natureza de sua composição. A transição 15 (q = +3,0e), a transição 14 (q = +3,1e) e a transição 15 (q = +3,5e), possuem composições de orbitais semelhantes. Todas elas possuem em suas composições transições como HOMO B1 → LUMO B1, HOMO B2 → LUMO B2 e HOMO B3 → LUMO B3 (a saber, transições 136 → 139, 137 → 140 e 138 → 141).

Conforme aconteceu também para o EubtH₂O, para a carga +4,0e não foi mais possível realizar a associação descrita acima, visto que o padrão de mistura de orbitais na composição das transições dificulta o reconhecimento. A justificativa anteriormente citada, referente à distorção da nuvem eletrônica, é igualmente aplicada aqui.

Cita-se ainda o comportamento adequado, dentro do esperado pelas leis da eletrostática, da interação carga pontual-ligante, conforme apresentado durante a discussão do EubtH₂O (vide Apêndices C e D).

De acordo com o que foi apresentado anteriormente, as bandas entre 250 e 350 nm não apresentam deslocamento para o vermelho (o que seria esperado de acordo com os resultados de Batista e Longo (2002)). Esse comportamento também foi avaliado por meio doSCF (DFT) para o complexo em três bases distintas (STO-3G, 6-31G e 6-31G(d)), utilizando cargas +3,0e, +3,1e, +3,3e e +3,5e.

Ao se observar as energias das transições HOMO-LUMO (ordem zero) com o aumento da carga (vide Tabelas 14 a 16), não se observa, em geral, uma diminuição na energia da transição, isto é, um deslocamento para o vermelho (aumento dos comprimentos de onda). Nas tabelas 14 a 16, encontram-se com a fonte do texto destacadas na cor vermelha as transições que sofreram deslocamentos para o vermelho. Traçando-se um quadro comparativo com o que foi observado para o EubtH₂O (Tabelas 6 a 8), para o EubzH₂O o comportamento da transição HOMO-LUMO, em geral, é semelhante e a(HOMO-2)-LUMO também apresenta uma diminuição na energia de transição para ambos os complexos. Porém, as transições (HOMO-1)-LUMO não são semelhantes para os complexos, apresentando deslocamentos para o vermelho no EubtH₂O, e para o azul no EubzH₂O. Abre-se como uma das perspectivas a análise aprofundada desses orbitais HOMO-1 e sua possível participação no fenômeno, a fim de evidenciar se há realmente envolvimento deles nesse deslocamento apresentado para o EubtH₂O e que não se evidenciou no EubzH₂O.

Tabela 14. Diferença HOMO-LUMO, em nanômetros, para o EubzH₂O, em diferentes níveis

$\Delta(H-L)$	3,0	3,1	3,3	3,5
B1 (STO-3G)	299,9231	295,4884	287,599	281,2265
B1 (6-31G)	279,9823	278,4084	276,0303	274,6824
B1 (6-31G(D))	281,0183	279,4328	276,9362	275,3796
B2 (STO-3G)	296,6813	292,4914	285,2048	279,176
B2 (6-31G)	279,1418	277,459	274,7818	273,0855
B2 (6-31G(D))	279,9479	278,3063	275,6962	274,0216
B3 (STO-3G)	301,172	296,8166	288,912	282,5168
B3 (6-31G)	282,4293	280,5684	277,5773	275,5962
B3 (6-31G(D))	283,4836	281,6437	278,6297	276,6336

Tabela 15. Diferença (HOMO-1)-LUMO, em nanômetros, para o EubzH₂O, em diferentes níveis

$\Delta((H-1)-L)$	3,0	3,1	3,3	3,5
B1 (STO-3G)	279,5871	274,8978	266,5983	259,6109
B1 (6-31G)	252,6438	249,8728	245,0485	242,9449
B1 (6-31G(D))	251,7226	248,8357	243,855	241,8103
B2 (STO-3G)	271,0871	266,8169	259,2859	252,8541
B2 (6-31G)	243,2951	240,8389	236,7223	235,5962
B2 (6-31G(D))	242,8413	240,2674	236,1947	235,8646
B3 (STO-3G)	274,5665	270,1228	262,1049	255,3481
B3 (6-31G)	245,8816	243,2302	238,5441	236,4889
B3 (6-31G(D))	245,5106	242,6861	237,7475	236,1212

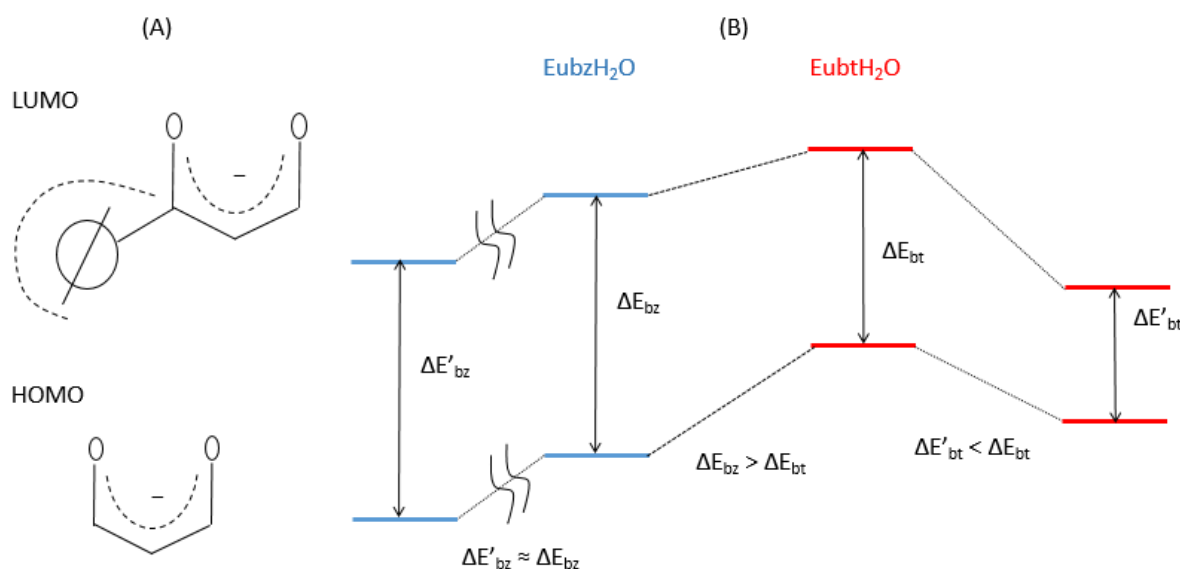
Tabela 16. Diferença (HOMO-2)-LUMO, em nanômetros, para o EubzH₂O, em diferentes níveis

$\Delta((H-2)-L)$	3,0	3,1	3,3	3,5
B1 (STO-3G)	234,2879	230,869	225,3651	220,1919
B1 (6-31G)	220,2345	221,951	226,2267	231,0329
B1 (6-31G(D))	221,8861	222,4603	226,474	231,4907
B2 (STO-3G)	230,7521	227,6167	221,5301	216,8181
B2 (6-31G)	219,0487	220,7253	224,7315	228,4613
B2 (6-31G(D))	220,2877	221,8105	225,5547	228,7250
B3 (STO-3G)	235,3286	231,9857	225,9462	220,8108
B3 (6-31G)	220,0856	222,0375	226,5979	228,6791
B3 (6-31G(D))	220,8965	222,6886	226,7897	227,7305

5.3. AVALIAÇÃO COMPARATIVA ENTRE EubtH₂O E EubzH₂O

A Figura 14 representa esquematicamente os deslocamentos observados através dos espectros experimentais, no qual o EubtH₂O apresenta bandas naturalmente deslocadas para o vermelho, em relação ao espectro do EubzH₂O.

Figura 14. Padrão dos orbitais HOMO e LUMO (A) e diagrama energético dos orbitais HOMO e LUMO (B) para EubtH₂O e EubzH₂O



Conforme apresentado na Figura 14(A), o padrão do orbital HOMO está localizado no anel betadicetonato, enquanto que o orbital LUMO apresenta-se mais espalhado, entre o anel betadicetonato e o grupamento fenila. Com a presença do grupo $-\text{CF}_3$ no EubtH₂O, ocorre uma retirada de densidade de carga sobre o anel betadicetonato, desestabilizando assim sua interação (quase que puramente eletrostática) com o íon lantanídeo. Esse efeito desestabilizador é menos sentido no orbital LUMO, que apresenta sua carga mais distribuída entre o anel betadicetonato e o anel benzênico. Assim sendo, a diferença de energia HOMO-LUMO é menor no EubtH₂O, o que justificaria o deslocamento das bandas do seu espectro experimental em direção ao vermelho (fato também percebido nos espectros simulados teoricamente).

A Tabela 17, por sua vez, apresenta os átomos com maiores contribuições para os principais orbitais de fronteira do EubzH₂O e do EubtH₂O.

Tabela 17. Padrões dos orbitais de fronteira para EubzH₂O e EubtH₂O, no nível B3LYP/6-31G(d)

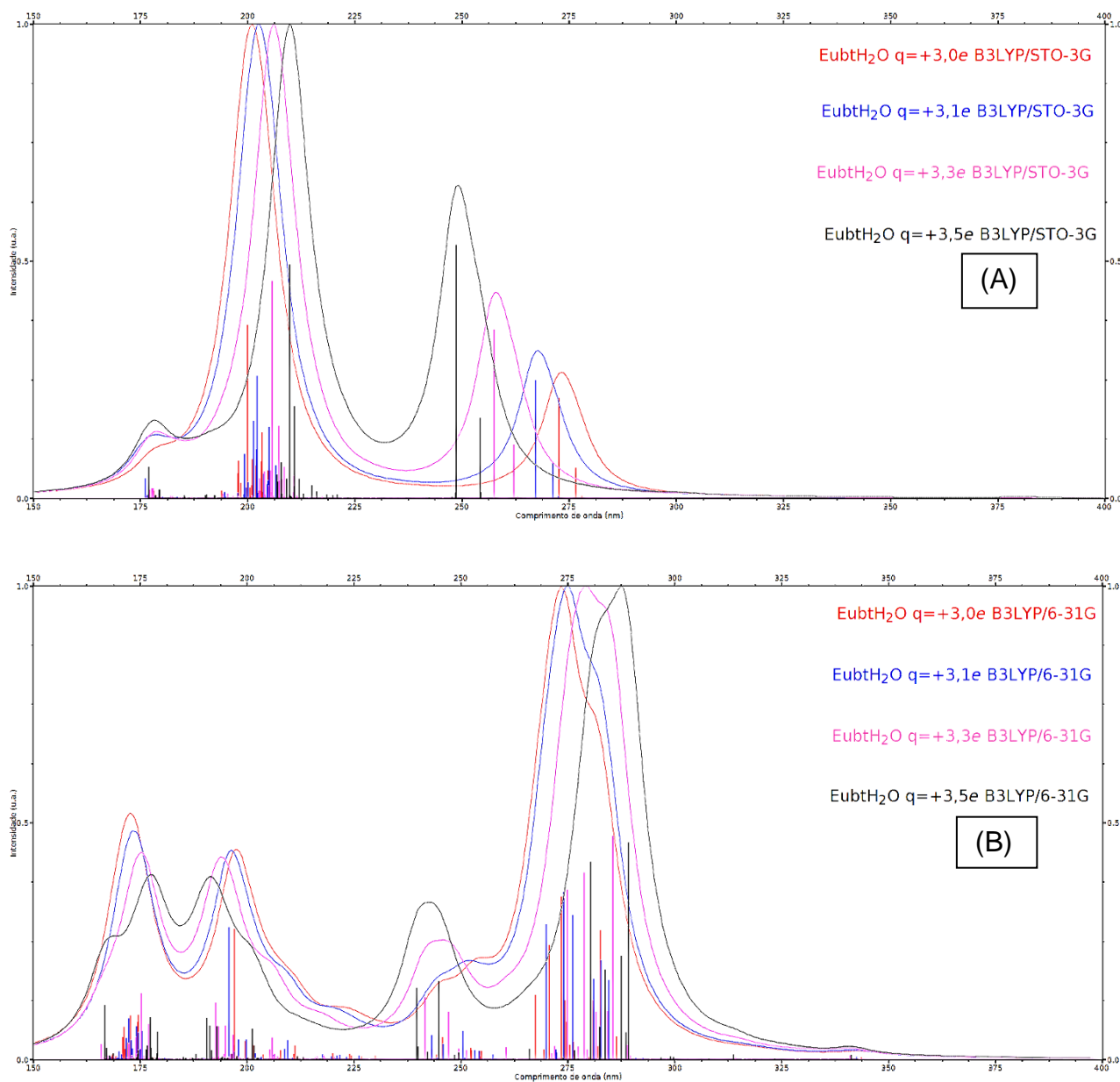
Orbitais	EubzH ₂ O	EubtH ₂ O
LUMO		
HOMO		
HOMO - 1		
HOMO - 2		

Observou-se também uma alteração nas diferenças de energia dos orbitais (HOMO-1)-LUMO, quando comparados os compostos EubzH₂O e EubtH₂O. Ao se analisar os átomos de maiores contribuições para os orbitais HOMO-1 de ambas as moléculas percebe-se uma mudança no padrão, diferentemente do que é observado ao se comparar os padrões dos orbitais HOMO e HOMO-2 dos dois compostos analisados.

Essa diferença de padrão nos orbitais HOMO-1, observada na Tabela 17, pode ser uma possível justificativa para as diferenças de energia (HOMO-1)-LUMO dos compostos, ao qual se associou a suspeita de ser a razão pela qual o aumento da carga gerava deslocamento nas bandas em direção ao vermelho. Para confirmar tal fato, faz-se necessário um estudo mais aprofundado quanto a esse aspecto.

A partir dos cálculos com as cargas +3,0e, +3,1e, +3,3e e +3,5e e as diferentes bases para o EubtH₂O (STO-3G, 6-31G) e o EubzH₂O (6-31G), foram construídos espectros teóricos a fim de avaliar o comportamento do perfil do espectro, sendo estes espectros apresentados nas Figuras 15 e 16. Os espectros teóricos advindos da utilização do conjunto de função de base 6-31G(d), por já terem sido discutidos anteriormente, não serão apresentados a seguir.

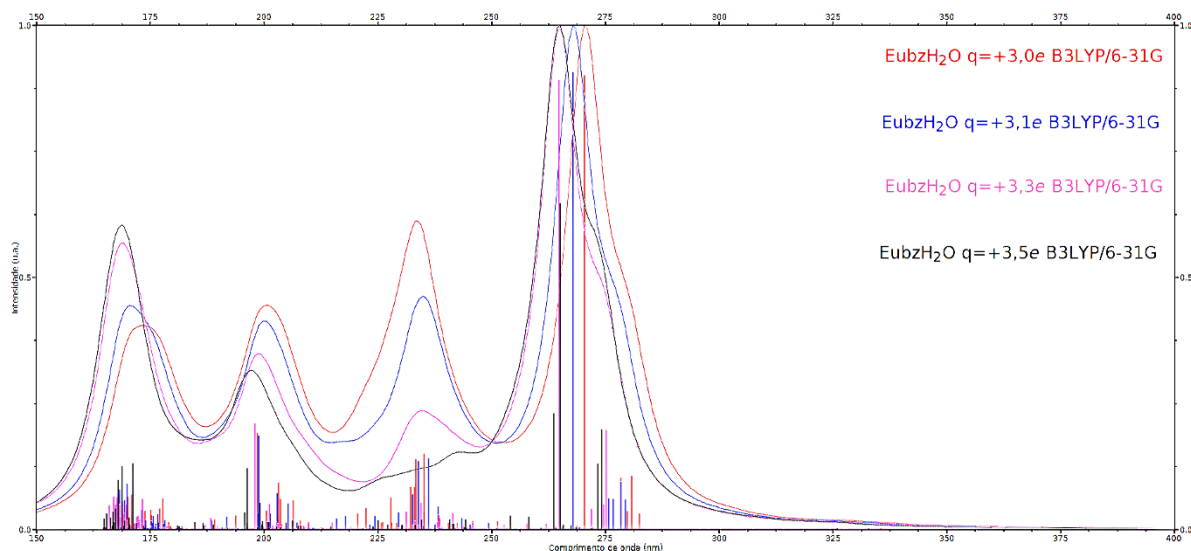
Figura 15. Espectros teóricos para o EubtH₂O, em diferentes níveis (B3LYP/STO-3G (A) e B3LYP/6-31G(B))



A Figura 15(A) deixa clara a baixa acurácia do conjunto de função de base STO-3G na previsão do espectro, seja no que tange ao deslocamento das bandas, bem como ao perfil dos picos. Isso já era esperado, em virtude desse conjunto de funções de base ser muito simples para o sistema em estudo. Quanto à Figura 15(B), percebe-se que o conjunto de função de base 6-31G já responde melhor, bem como apresenta o mesmo efeito de deslocamento para o vermelho a medida que se aumenta o valor da carga (comparando com o conjunto de função de base 6-

31G(d). Uma possível justificativa para essa semelhança pode estar atrelada ao comportamento semelhante quanto às energias dos orbitais quando se utiliza desses dois conjuntos de função de base (vide Tabelas 6 a 8).

Figura 16. Espectro teórico para o EubzH₂O, no nível B3LYP/6-31G



O conjunto de função de base STO-3G apresentou resultados bastante distantes do esperado, conforme discutido anteriormente, e por isso os resultados provenientes desse método não serão mais apresentados.

A Figura 16 trata do espectro teórico para o EubzH₂O, no nível B3LYP/6-31G. A exemplo do que foi observado para o nível B3LYP/6-31G(d), os resultados são semelhantes, apontando que a variação da carga não gera os efeitos de deslocamento de bandas em direção ao vermelho, conforme esperado levando em consideração os resultados obtidos por Batista e Longo (2002), utilizando outra metodologia.

5.4. OUTRAS ANÁLISES

Estão presentes, nesse tópico, os espectros teóricos referentes às espécies com biperidina (Eubtbip e Eubzbip) para dois conjuntos de funções de base distintos (6-31G e 6-31G(d)) com as cargas variando entre +3,0e e +3,5e; Como dito anteriormente, os cálculos com a função STO-3G foram realizados, mas em virtude dos resultados muito discrepantes, resultantes da limitação natural desse conjunto de função de base para tratar o sistema em estudo, esses resultados serão suprimidos. Serão apresentados também os espectros para os quatro complexos (EubtH₂O, Eubtbip, EubzH₂O e Eubzbip) com o funcional PBE0 (para cargas +3,0e e +4,0e, com base 6-31G(d)).

Em virtude de dificuldades logísticas com os computadores de alto rendimento do grupo de pesquisa, bem como do custo computacional elevado, os cálculos com as cargas distintas e variando o conjunto de base para o funcional PBE0 e para as moléculas contendo biperidina ainda estão sendo avaliados. Por isso, torna-se inviável uma análise mais complexa dos dados gerados aqui.

Entretanto, algumas inferências serão feitas a partir dos perfis dos espectros teóricos gerados, bem como dos resultados já analisados, que nos apontam algumas características dos resultados diante da metodologia aplicada.

As figuras 17 e 18 apresentam os espectros teóricos para as moléculas Eubtbip e Eubzbip, com diferentes funções de base para o funcional B3LYP (6-31G e 6-31G(d)).

Figura 17. Espectros teóricos para o Eubtbip: (A) B3LYP/6-31G e (B) B3LYP/6-31G(d)

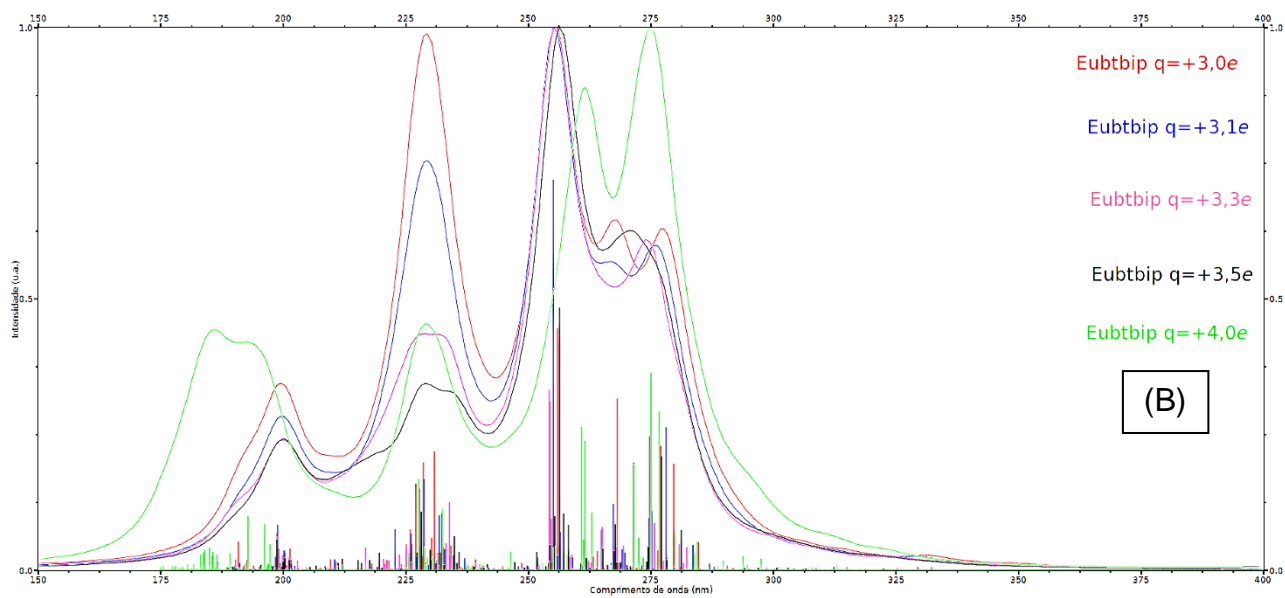
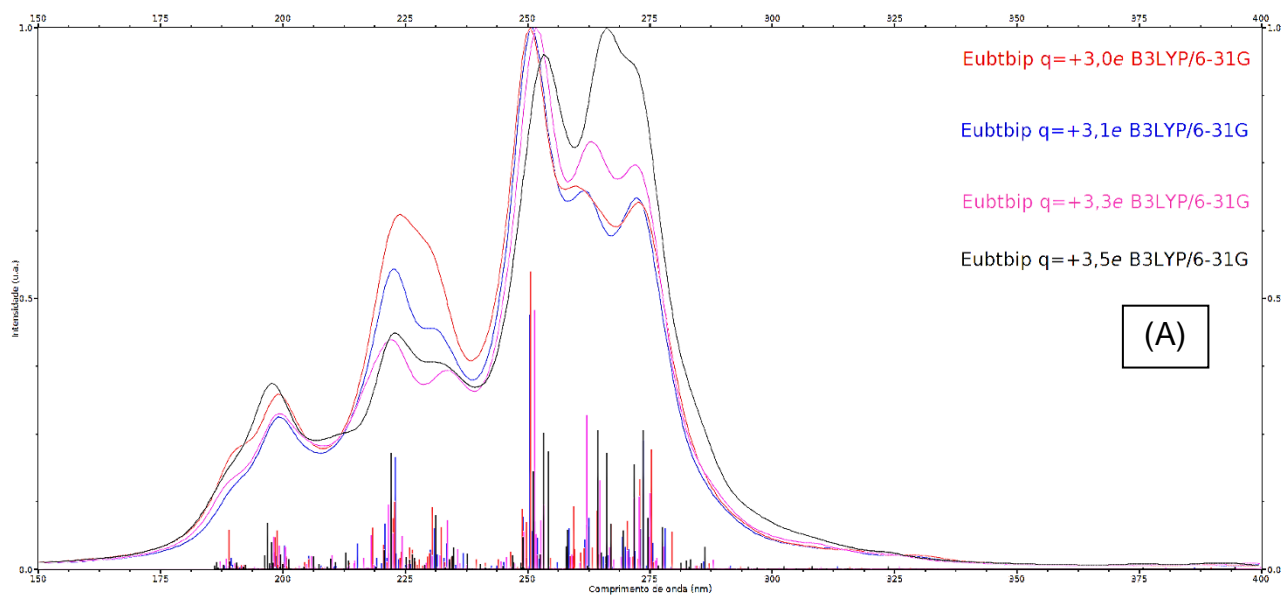
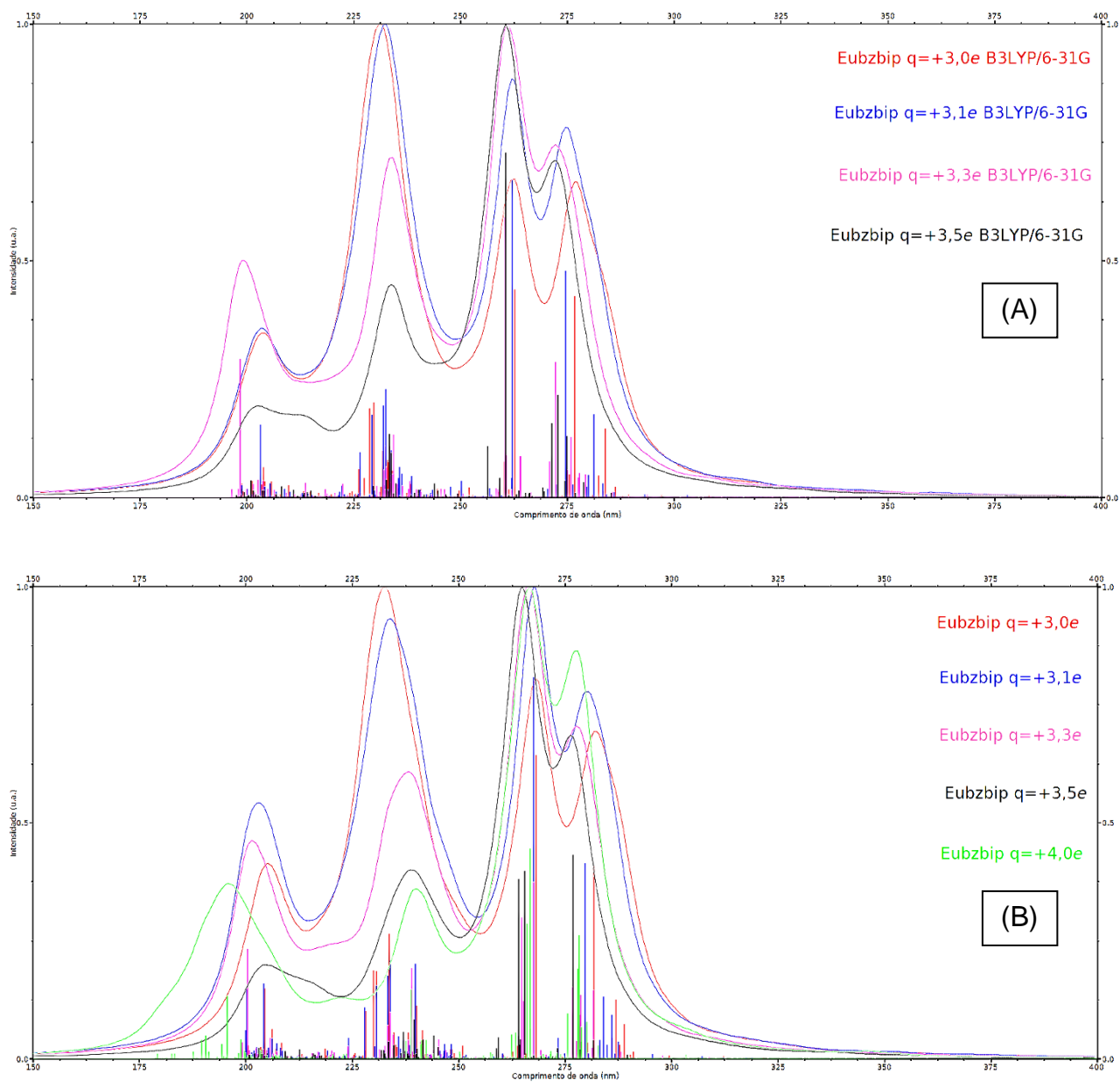


Figura 18. Espectros teóricos para o Eubzbip: (A) B3LYP/6-31G e (B) B3LYP/6-31G(d)



Os espectros teóricos apresentados nas Figuras 17 e 18 apresentam padrão um pouco diferente, frente aos espectros teóricos da EubtH_2O e EubzH_2O (vide Figuras 9, 12, 15 e 16). A presença da biperidina altera o ambiente do complexo, bem como interfere de maneira mais direta nos estados importantes para as transições (excitações) em comparação com a água, que apresenta seus estados energeticamente mais baixos quando comparado com a biperidina, em relação aos ligantes betadicetonatos. Assim sendo, a comparação entre os complexos contendo água e biperidina torna-se inviável, sendo necessário um estudo particular sobre os complexos com biperidina e como essa afeta os estados mais próximos ao HOMO global do complexo, a ser realizado como perspectiva futura de trabalho.

Nas Figuras 19 a 23 são apresentados espectros teóricos para os complexos utilizando o funcional PBE0, para as cargas $+3,0e$ e $+4,0e$, com conjunto de função de base 6-31G(d).

Figura 19. Espectro teórico para o EubtH_2O PBE0/6-31G(d)

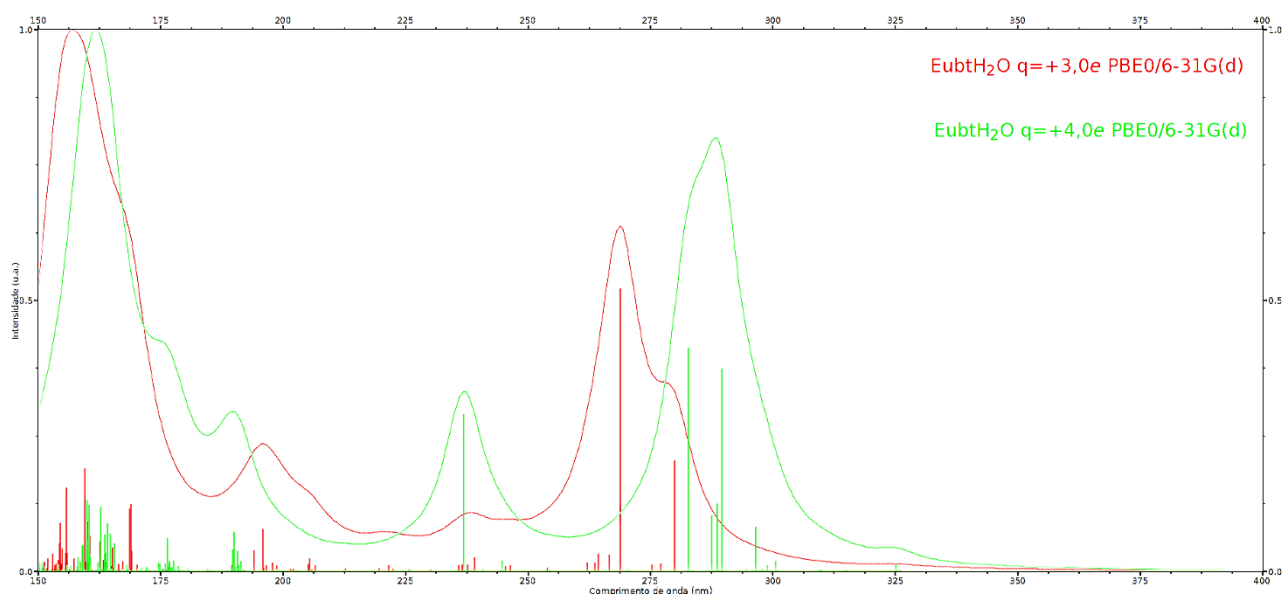
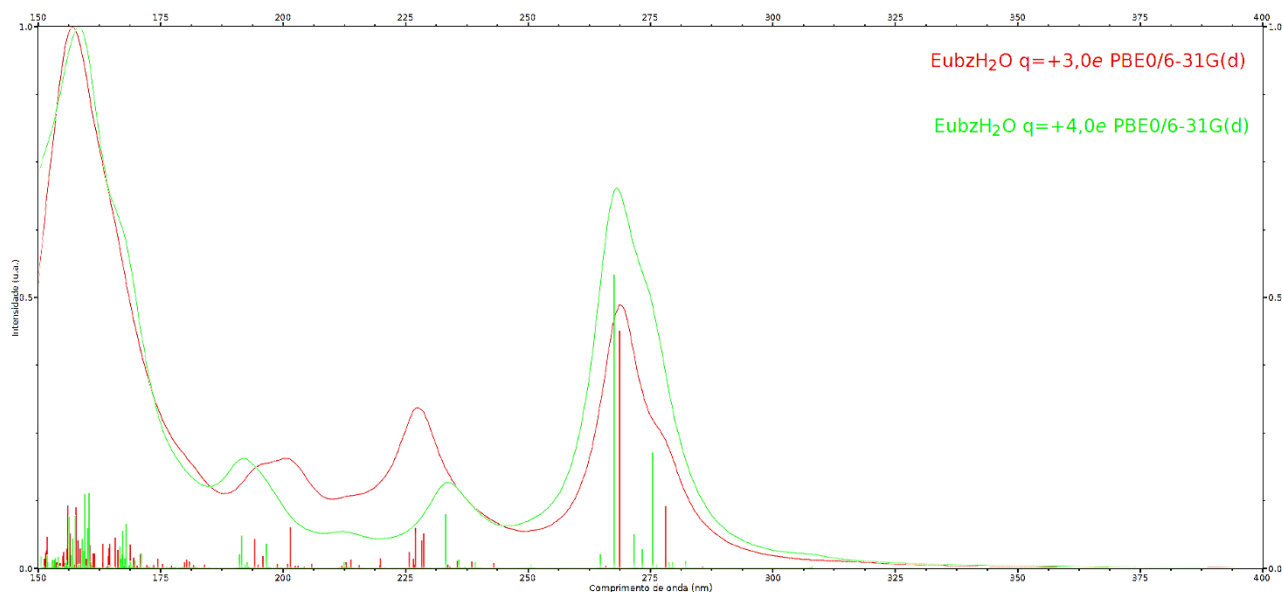


Figura 20. Espectro teórico para o EubzH₂O PBE0/6-31G(d)

Com a mudança do funcional B3LYP para o PBE0 e ao se comparar os espectros das Figuras 19 e 20 com aqueles correspondentes simulados anteriormente (Figuras 9 e 12), percebe-se que os padrões não são alterados, havendo muitas semelhanças entre os espectros simulados por esses dois funcionais distintos, em especial quanto formato das bandas do espectro. Percebe-se um leve deslocamento sistemático para o azul no espectro simulado usando PBE0. Entretanto, assim como para o EubtH₂O B3LYP/6-31G(d), é possível observar um deslocamento para o vermelho, com o aumento da carga, no espectro do EubtH₂O PBE0/6-31G(d). Esse fato não é percebido para o EubzH₂O B3LYP/6-31G(d) e tampouco para o EubzH₂O PBE0/6-31G(d).

Figura 21. Espectro teórico para o Eubtbip PBE0/6-31G(d)

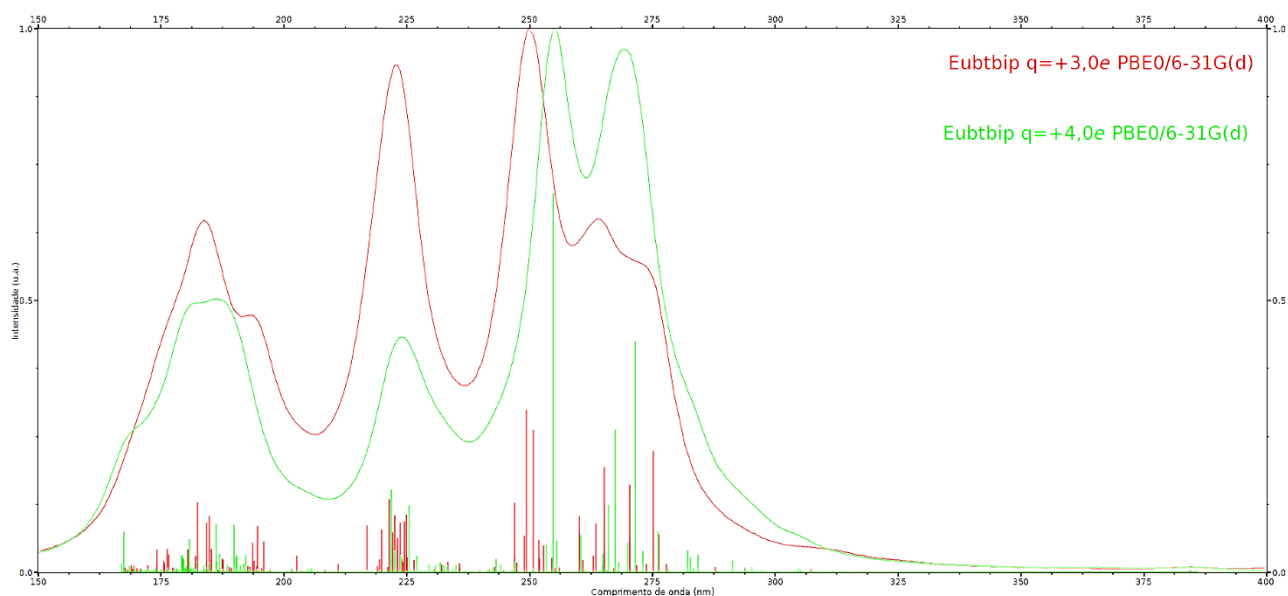
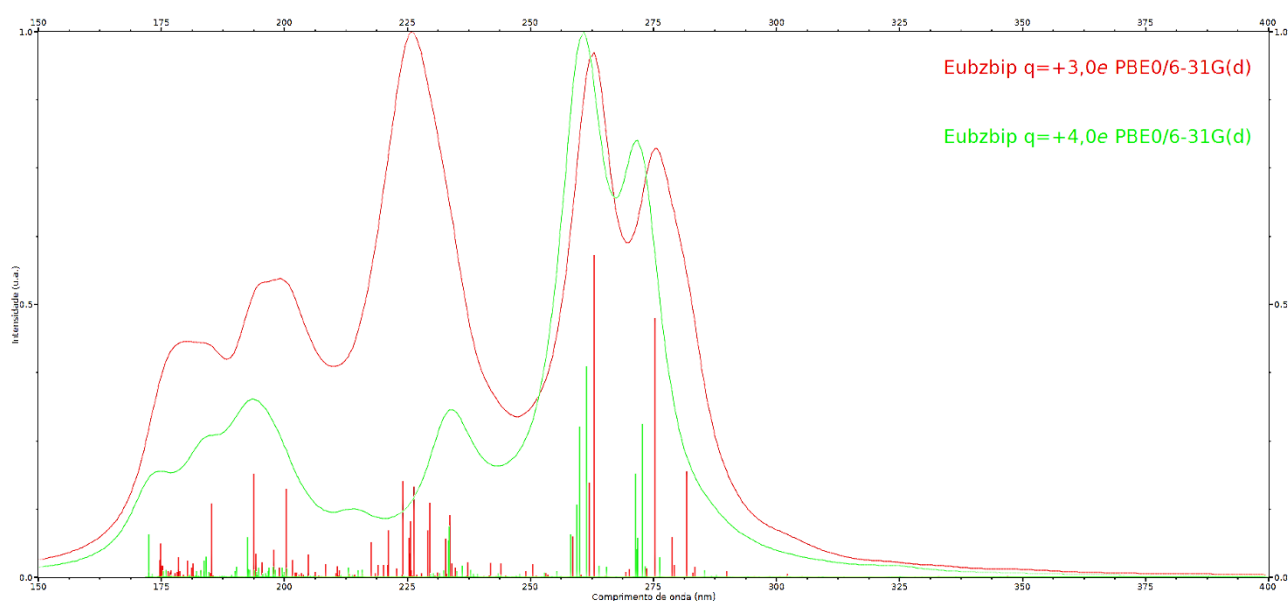


Figura 22. Espectro teórico para o Eubzbip PBE0/6-31G(d)



A exemplo do que foi apontado através da análise das Figuras 19 e 20, nas Figuras 21 e 22 também se percebe que o funcional PBE0 gera espectros teóricos, nesses complexos, semelhantes àqueles gerados quando foi utilizado o funcional B3LYP.

Além disso, é percebido na Figura 21 uma alternância nos picos de maior intensidade, algo que poderia ser semelhante ao que foi observado no espectro teórico para o EubtH₂O B3LYP/6-31G(d) (Figura 9), por exemplo. Entretanto, é

possível visualizar que, apesar dos picos terem se alternado quanto a intensidade, a banda não aparece de maneira deslocada sistematicamente, o que torna-o mais condizente com os espectros da Figura 17 (Eubtbip B3LYP/6-31G(d)) e nos leva a perceber que não há variação brusca, ao menos para esses dados analisados nesse sistema, com a mudança do funcional. Percebe-se também, nesses casos, um leve deslocamento sistemático para o azul no espectro simulado usando PBE0 quando comparado ao espectro proveniente do funcional B3LYP.

CAPÍTULO 6. Conclusões

Através desse trabalho, observou-se que as variações dos valores de carga pontual não geram alterações no espectro de absorção de maneira sistemática em direção ao vermelho, conforme apontado por Batista e Longo (2002). Importante salientar, evidentemente, a utilização de níveis diferentes de cálculos. O trabalho citado utilizava a metodologia semi-empírica, enquanto que aqui se aplicou o método DFT.

Foi percebido também o comportamento esperado, dentro das leis de eletrostática, do modelo da carga pontual implementado no programa ORCA, através da estabilização dos orbitais a medida que foi aumentado o valor da carga pontual.

Apesar do sistemático deslocamento de bandas em direção ao azul (algo já apontado por Batista e Longo (2002), os espectros dos complexos contendo água apresentaram formas semelhantes ao experimental, inclusive em relação a intensidade entre os picos, com o aumento da carga pontual.

Percebeu-se também que o aumento excessivo da carga pontual (+4,0e) gera distorções nos orbitais das moléculas, afetando assim de maneira mais sensível a composição dos orbitais (em termos de contribuição por átomo), bem como a composição das transições (em termos de contribuição de orbitais) para estados excitados.

Dentro do que foi analisado nesse trabalho, para o sistema em questão, os funcionais B3LYP e PBE0 apresentaram comportamentos semelhantes.

CAPÍTULO 7. Perspectivas

São perspectivas para esse trabalho a análise mais pormenorizada das estruturas contendo biperidina, bem como, para continuação da linha de pesquisa: reotimização das estruturas a partir de teorias DFT (visto que as estruturas de partida usadas foram as mesmas usadas por Batista e Longo (2002), ou seja, obtidas por métodos semiempíricos); escolha de novos funcionais e bases mais sofisticadas; utilização do full-TD-DFT ao invés da aproximação TDA utilizada; e realização de cálculo HF para efeitos de comparação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. The calculations of excited-states properties with Time-Dependent Density Functional Theory. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, 845-856, 2013.

ANTUNES, O.A.C.; WARDELF, J.L.; PIMENTEL, L.C.F. A importância de complexos com lantanídeos para o diagnóstico por ressonância magnética nuclear. **Rev. Bras. Farm.**, v. 89(2), 117-120, 2008.

BATISTA, H.J. **Novos desenvolvimentos e aplicações de métodos de química quântica para compostos de coordenação com íons lantanídeos**. 2003, 169 f, Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

BATISTA, H.J.; LONGO, R.L. Improved point-charge model within the INDO/S-CI method for describing the ligand excited states of lanthanide coordination compounds. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 90, 924–932, 2002.

BHAUMIK, M.L.; EL-SAYED, M.A. Studies on the triplet-triplet energy transfer to rare earth chelates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 65, n. 1, 275-280, 1965.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J.R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, 457-484, 1927.

BUNZLI, J.C.G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, 19–47, 2015,

BUNZLI, J.C.G. Lanthanide light for biology and medical diagnosis. **J. Luminescence**, v. 170, 866-878, 2016.

BUNZLI, J.C.G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chem. Soc. Rev.**, v. 34, 1048–1077, 2005.

FELÍCIO, M.N.R. **Desenvolvimento de complexos de Eu e Tb com aplicação imagiológica e terapêutica no cancro**. 2013, 75 f., Dissertação (Mestrado em Bioquímica) - Universidade de Lisboa, Lisboa.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, 864-871, 1964.

ALVES JR, S.V. **Estudos Espectroscópicos de Complexos Mistos de β -Dicetonas com Íons Lantanídeos**. 1998, Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 6 ed, Nova Jersey: Prentice Hall, 2009.

MACHADO, S. de P. Modelagem molecular de compostos de coordenação, In: FARIAS, R.F. de (Org.). **Química de coordenação: fundamentos e atualidades**. 2ed., Campinas: Editora Átomo, 2009, cap. 10, p. 301-328.

MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, 111-117, 2005.

MORGON, N.H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, 44-55, 1995.

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

NOLASCO, M.M.; VAZ, P.D.; CARLOS, L.C. The role of 4,7-disubstituted phenanthroline ligands in energy transfer of europium(III) complexes: a DFT study. **New J. Chem.**, v.35, 2435–2441, 2011.

PEREIRA, D.K.S. **Estudos espectroscópicos e estruturais de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos**. 2014, 149 f, Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

ROCHA, G.B.; FREIRE, R.O.; COSTA, N.B. da; SÁ, G.F. de; SIMAS, A.M. Sparkle Model for AM1 Calculation of Lanthanide Complexes: Improved Parameters for Europium. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 7, 2346-2354, 2004,

ROOTHAAN, C.C.J. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, n. 2, 69-89, 1951.

SHRIVER; ATKINS, P. **Química Inorgânica**, 4 ed, Guanabara Koogan, 2008.

SLATER, J.C. Note on Hartree's Method. **Physical Review**, v. 35, n. 2, 210-211, 1930.

SZABO, A.; OSTILUM, N. S. **Modern Quantum Chemistry**: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, 1 ed. Nova Iorque: Dover Publications, 1989.

APÊNDICE A – Programa Python (1)

Código do programa em linguagem Python produzido com a colaboração do estudante João Nascimento (UFRPE) para extração das matrizes "Molecular Orbitals (MO)"

```
#!/usr/bin/python
from __future__ import print_function
import os
import re

CAMINHO_ENTRADA = 'C:/Users/laqteoadm/Desktop/RODRIGO BARRONCAS - MESTRADO/ProgramaPython/Entrada/'
CAMINHO_SAIDA = 'C:/Users/laqteoadm/Desktop/RODRIGO BARRONCAS - MESTRADO/ProgramaPython/Saída/'
TAMANHO_MATRIZ = 702

def main():
    entrada = input('Insira o caminho de entrada das pastas com os arquivos gerados pelo ORCA (.out). EXEMPLO: C:/Users/.../Entrada/ (a barra final é importante)\n')
    CAMINHO_ENTRADA = entrada

    entrada = input('Insira o caminho de saída dos resultados. EXEMPLO: C:/Users/.../Saída/ (a barra final é importante)\n')
    CAMINHO_SAIDA = entrada

    entrada = input('Insira o número de linhas da matriz de sobreposição/orbital: ')
    TAMANHO_MATRIZ = int(entrada)

    if os.path.isdir(CAMINHO_ENTRADA):
        dirs = os.listdir(CAMINHO_ENTRADA)
        for i, file in enumerate(dirs, 1):
            criar_pastas()
            fos = open((CAMINHO_SAIDA + 'Sobreposição/' + file).replace('.out', '') + '.txt', 'w')
            foc = open((CAMINHO_SAIDA + 'Coeficientes/' + file).replace('.out', '') + '.txt', 'w')
            fi = open(CAMINHO_ENTRADA + file, 'r')
            texto = fi.read()
            #processo de redução do tamanho do texto, para conter apenas a matriz

            sobreposicao = ler_matriz_sobreposicao(texto)
            fos.write(' ' + sobreposicao.strip())
            coeficientes = ler_matriz_coeficientes(texto)
            foc.write(coeficientes.strip())

            fi.close()
            fos.close()
            foc.close()
        else:
            print('Insira um caminho que seja para um diretório, que deve conter todos os arquivos a serem processados.')
```

```
def ler_matriz_coeficientes(texto):
    global TAMANHO_MATRIZ
    texto = texto.split('MOLECULAR ORBITALS')[1]
    texto = texto.split('-----\nDENSITY')[0]
    texto = re.sub('-{2,}', '', texto)
    texto = texto.strip()

    segmentos_matriz = texto.splitlines()
    segmentos_matriz = [segmento for i, segmento in enumerate(segmentos_matriz) if re.search('\w{2,4}\s{3}\w{2,}', segmento)]

    array = obter_array_linhas_coeficientes(segmentos_matriz, TAMANHO_MATRIZ)

    matriz_coeficientes = ""

    for i in range(TAMANHO_MATRIZ):
        matriz_coeficientes += array[i] + '\n'
    matriz_coeficientes = ' ' + matriz_coeficientes.strip()
    return matriz_coeficientes

def ler_matriz_sobreposicao(texto):
    global TAMANHO_MATRIZ
```

```

texto = texto.split('OVERLAP MATRIX')[1]
texto = texto.split('-----')[1]
#remove os traços remanescentes contanto que após esse traço não haja um número
texto = re.sub('-\D+', "", texto)
texto = re.sub('\s{6}\d{1}\s', "", texto)
texto = re.sub('\s{5}\d{2}\s', "", texto)
texto = re.sub('\s{4}\d{3}\s', "", texto)
texto = texto.replace('0', "", 1)
texto = re.sub('\s{16,24}', "", texto)
texto = ' ' + texto

segmentos_matriz = texto.splitlines()
array = obter_array_linhas_sobreposicao(segmentos_matriz, TAMANHO_MATRIZ)

matriz_sobreposicao = ""

for j in range(TAMANHO_MATRIZ):
    #remove o espaço em branco inicial das linhas
    if ' ' in array[j][0:10]:
        array[j] = array[j].replace(' ', '', 1)
    else:
        array[j] = array[j].replace(' ', "", 1)

    array[j] = array[j].rstrip()
    array[j] = re.sub('\s{5}', ' ', re.sub('\s{6}', ' ', array[j]))
    array[j] = array[j].replace(' -', ' ') + '\n'
    array[j] = array[j].replace(' ', ' ')
matriz_sobreposicao += array[j]

return matriz_sobreposicao

def obter_array_linhas_sobreposicao(segmentos_matriz, tamanho_matriz):
    array = []
    for j, s in enumerate(segmentos_matriz):
        if j < tamanho_matriz:
            array.insert(j, s)
    else:
        array[j % tamanho_matriz] = array[j % tamanho_matriz] + s
    return array

def obter_array_linhas_coeficientes(segmentos_matriz, tamanho_matriz):
    array = []
    pattern = re.compile('\w{2,4}\s{3}\w{2,}')
    for j, s in enumerate(segmentos_matriz):
        m = pattern.search(s)
        m_orbital = m.group(0)
        s = s.replace(m_orbital, m_orbital + '***', 1)
        if j < tamanho_matriz:
            array.insert(j, (s.split("***")[1]).strip())
        else:
            #print(s)
            array[j % tamanho_matriz] = array[j % tamanho_matriz] + ' ' + (s.split("***")[1]).strip()
    return array

def criar_pastas():
    if os.path.exists(CAMINHO_SAIDA) == False:
        os.mkdir(CAMINHO_SAIDA)
    if os.path.exists(CAMINHO_SAIDA + 'Sobreposição/') == False:
        os.mkdir(CAMINHO_SAIDA + 'Sobreposição/')
    if os.path.exists(CAMINHO_SAIDA + 'Coeficientes/') == False:
        os.mkdir(CAMINHO_SAIDA + 'Coeficientes/')
    if os.path.exists(CAMINHO_SAIDA + 'Resultados/') == False:
        os.mkdir(CAMINHO_SAIDA + 'Resultados/')

if __name__ == '__main__':
    main()

```

APÊNDICE B – Programa Python (2)

Código do programa em linguagem Python produzido com a colaboração do estudante João Nascimento (UFRPE) para cálculo das contribuições por átomo para os orbitais

```
#!/usr/bin/python
from __future__ import print_function
import os
import numpy as np

# o intervalo à direita e à esquerda são fechados
# e considera-se o número do orbital a partir de 0
FAIXA_ORBITAL = [] #colunas
FAIXA_ORB_FUNDAMENTAIS = [] #linhas
IS_NOTACAO_CIENTIFICA = False

CAMINHO_ENTRADA_COEFICIENTE = 'C:/Users/laqteoadm/Desktop/RODRIGO BARRONCAS - MESTRADO/ProgramaPython/Saída/Coefficientes/'
CAMINHO_ENTRADA_SOBREPOSICAO = 'C:/Users/laqteoadm/Desktop/RODRIGO BARRONCAS - MESTRADO/ProgramaPython/Saída/Sobreposição/'

CAMINHO_SAIDA = 'C:/Users/laqteoadm/Desktop/RODRIGO BARRONCAS - MESTRADO/ProgramaPython/Saída/Resultados/'

def main():
    entrada = input('Insira o caminho de entrada das pastas da matriz dos coeficientes. EXEMPLO: [C:/Users/.../Coeficientes/](a barra final é importante)')
    CAMINHO_ENTRADA_COEFICIENTE = entrada

    entrada = input('Insira o caminho de entrada das pastas da matriz de sobreposição. EXEMPLO: [C:/Users/.../Sobreposição/ (a barra final é importante)')
    CAMINHO_ENTRADA_SOBREPOSICAO = entrada

    entrada = input('Insira o caminho de saída dos resultados. EXEMPLO: [C:/Users/.../Resultados/ (a barra final é importante)')
    CAMINHO_SAIDA = entrada

    entrada = input('Insira a faixa de orbital que você calcular? EXEMPLO: 0-9\n')
    FAIXA_ORBITAL.append(int(entrada.split('-')[0]))
    FAIXA_ORBITAL.append(int(entrada.split('-')[1]))

    entrada = input('Insira a faixa das bases? EXEMPLO: 0-9\n')
    FAIXA_ORB_FUNDAMENTAIS.append(int(entrada.split('-')[0]))
    FAIXA_ORB_FUNDAMENTAIS.append(int(entrada.split('-')[1]))

    entrada = input('Você quer usar a notação científica nos coeficientes do arquivo de saída?\nSIM/sim/S/s ou qualquer outra coisa para NÃO\n')
    if entrada == "S" or entrada == "SIM" or entrada == "sim" or entrada == "s":
        IS_NOTACAO_CIENTIFICA = False
    else:
        IS_NOTACAO_CIENTIFICA = True

    np.set_printoptions(threshold=np.nan, suppress=IS_NOTACAO_CIENTIFICA)
    arqs_c = os.listdir(CAMINHO_ENTRADA_COEFICIENTE)
    arqs_s = os.listdir(CAMINHO_ENTRADA_SOBREPOSICAO)
    if len(arqs_c) == len(arqs_s):
        for i, arq in enumerate(arqs_c, 1):
            texto = '-----PARA OS ORBITAIS FUNDAMENTAIS ' + str(FAIXA_ORB_FUNDAMENTAIS[0]) + ' ' + str(FAIXA_ORB_FUNDAMENTAIS[1]) + '-----\n'
            fic = open(CAMINHO_ENTRADA_COEFICIENTE + arq, 'r')
            fis = open(CAMINHO_ENTRADA_SOBREPOSICAO + arq, 'r')

            string_s = fis.read().splitlines()
            string_s = ';'.join(string_s)
            string_c = fic.read().splitlines()
            string_c = ';'.join(string_c)

            matriz_s = np.array(np.mat(string_s.strip()))
            matriz_c = np.array(np.mat(string_c.strip()))
```

```

matriz_c = np.hsplit(matriz_c, len(matriz_c))

for j in range(FAIXA_ORBITAL[0], FAIXA_ORBITAL[1] + 1):
    coluna_orbital = matriz_c[j]
    coluna_orbital = coluna_orbital[FAIXA_ORB_FUNDAMENTAIS[0]:FAIXA_ORB_FUNDAMENTAIS[1] + 1]
    coluna_orbital_ao_quadrado = np.square(coluna_orbital)

    soma_quadrados = calcular_soma_dos_quadrados(coluna_orbital_ao_quadrado)
    soma_sobreposicao = calcular_soma_sobreposicao(coluna_orbital, matriz_s)

    texto += construir_string(j, coluna_orbital, coluna_orbital_ao_quadrado, soma_quadrados, soma_sobreposicao)
    print(soma_quadrados + soma_sobreposicao)
    imprimir(arq, texto)

elif len(arqs_c) > len(arqs_s):
    print('O número de arquivos na pasta de Sobreposição é menor que o de Coeficientes.')
else:
    print('O número de arquivos na pasta de Coeficientes é menor que o de Sobreposição.')

def calcular_soma_dos_quadrados(coluna_orbital_ao_quadrado):
    return np.sum(coluna_orbital_ao_quadrado)

def calcular_soma_sobreposicao(coluna_orbital, matriz_s):
    soma = 0.0
    tamanho = len(coluna_orbital)
    for i in range(tamanho):
        for j in range(i + 1, tamanho):
            soma += 2 * coluna_orbital[i] * coluna_orbital[j] * matriz_s[i][j]
    return soma

def construir_string(orbital, coluna_orbital, coluna_orbital_ao_quadrado, soma_quadrados, soma_sobreposicao):
    texto = '-----ORBITAL ' + str(orbital) + '-----\n'
    texto += '{:70}'.format('\tResultado da Soma AO QUADRADO (1): ' + str(soma_quadrados)) + '\n'
    texto += '{:70}'.format('\tResultado da Soma SOBREPOSICAO (2): ' + str(soma_sobreposicao)) + '\n'
    texto += '{:70}'.format('\tResultado da Soma (1) + (2):' + str(soma_quadrados + soma_sobreposicao)) + '\n\n'
    texto += '\tCoeficientes Coef. ao Quadrado\n'
    texto += '' + str((np.concatenate((coluna_orbital, coluna_orbital_ao_quadrado), axis=1)))
    texto = texto.replace(']', '').replace(']', '')
    texto += '\n\n\n'
    return texto

def imprimir(arq, texto):
    fo = open(CAMINHO_SAIDA + arq, 'w+')
    fo.write(texto)

if __name__ == '__main__':
    main()

```

APÊNCIDE C – Diferenças de energia (orbitais EubtH₂O / B3LYP)

Tabelas de diferença de energia para o EubtH₂O / B3LYP

- Homo-Lumo

$\Delta(H-L)$	3,0			3,1			3,3			3,5		
	H	L	$\Delta(H-L)$	H	L	$\Delta(H-L)$	H	L	$\Delta(H-L)$	H	L	$\Delta(H-L)$
B1 (STO-3G)	-0,10827	0,04660	0,15487	-0,12183	0,03478	0,15661	-0,14881	0,01086	0,15967	-0,17581	-0,01335	0,16246
B1 (6-31G)	-0,23935	-0,07977	0,15958	-0,25144	-0,09164	0,15980	-0,27514	-0,11538	0,15976	-0,29729	-0,13918	0,15811
B1 (6-31G(D))	-0,23235	-0,07221	0,16014	-0,24358	-0,08382	0,15976	-0,26674	-0,10711	0,15963	-0,29009	-0,13048	0,15961
B2 (STO-3G)	-0,10807	0,04626	0,15433	-0,12166	0,03437	0,15603	-0,14875	0,01038	0,15913	-0,17584	-0,01392	0,16192
B2 (6-31G)	-0,23731	-0,07859	0,15872	-0,24962	-0,09041	0,15921	-0,27379	-0,11411	0,15968	-0,29825	-0,13785	0,16040
B2 (6-31G(D))	-0,23071	-0,07175	0,15896	-0,24358	-0,08333	0,16025	-0,26795	-0,10657	0,16138	-0,29104	-0,12988	0,16116
B3 (STO-3G)	-0,09903	0,05487	0,1539	-0,11261	0,04301	0,15562	-0,1396	0,01904	0,15864	-0,16673	-0,00524	0,16149
B3 (6-31G)	-0,23034	-0,07169	0,15865	-0,24258	-0,08354	0,15904	-0,26666	-0,10731	0,15935	-0,29004	-0,13113	0,15891
B3 (6-31G(D))	-0,22221	-0,06348	0,15873	-0,23429	-0,07507	0,15922	-0,25813	-0,09835	0,15978	-0,28142	-0,12172	0,15970

Observação 1: valores grifados em amarelo são médias das energias dos orbitais. Isso foi feito em virtude da mistura existente através do SCF nas funções de KS, de maneira que não era possível determinar qual betadicetona era a responsável por um dos orbitais.

Observação 2: valores em vermelho indicam deslocamento para o vermelho, em relação a carga +3,0e. Ou seja, com o aumento da carga, a diferença de energia calculada diminuiu para esses casos.

- Homo-(Lumo+1)

$\Delta(H-(L+1))$	3,0			3,1			3,3			3,5		
	H	L+1	$\Delta(H-L)$	H	L+1	$\Delta(H-L)$	H	L+1	$\Delta(H-L)$	H	L+1	$\Delta(H-L)$
B1 (STO-3G)	-0,10827	0,08805	0,19632	-0,12183	0,07898	0,20081	-0,14881	0,06076	0,20957	-0,17581	0,04263	0,21844
B1 (6-31G)	-0,23935	-0,01442	0,22493	-0,25144	-0,02345	0,22799	-0,27514	-0,04167	0,23347	-0,29729	-0,06034	0,23695
B1 (6-31G(D))	-0,23235	-0,01304	0,21931	-0,24358	-0,02203	0,22155	-0,26674	-0,04003	0,22671	-0,29009	-0,05816	0,23193
B2 (STO-3G)	-0,10807	0,09144	0,19951	-0,12166	0,08228	0,20394	-0,14875	0,06393	0,21268	-0,17584	0,04561	0,22145
B2 (6-31G)	-0,23731	-0,01263	0,22468	-0,24962	-0,02181	0,22781	-0,27379	-0,04063	0,23316	-0,29825	-0,05992	0,23833
B2 (6-31G(D))	-0,23071	-0,01096	0,21975	-0,24358	-0,02004	0,22354	-0,26795	-0,03833	0,22962	-0,29104	-0,05683	0,23421
B3 (STO-3G)	-0,09903	0,09794	0,19697	-0,11261	0,08879	0,20140	-0,1396	0,07042	0,21002	-0,16673	0,05218	0,21891
B3 (6-31G)	-0,23034	-0,00545	0,22489	-0,24258	-0,01479	0,22779	-0,26666	-0,03377	0,23289	-0,29004	-0,05318	0,23686
B3 (6-31G(D))	-0,22221	-0,00325	0,21896	-0,23429	-0,01232	0,22197	-0,25813	-0,03053	0,2276	-0,28142	-0,04907	0,23235

- (Homo-1)-Lumo

$\Delta((H-1)-L)$	3,0			3,1			3,3			3,5		
	H-1	L	$\Delta(H-L)$	H-1	L	$\Delta(H-L)$	H-1	L	$\Delta(H-L)$	H-1	L	$\Delta(H-L)$
B1 (STO-3G)	-0,11301	0,0466	0,15961	-0,12658	0,03478	0,16136	-0,15357	0,01086	0,16443	-0,18032	-0,01335	0,16697
B1 (6-31G)	-0,25908	-0,07977	0,17931	-0,27025	-0,09164	0,17861	-0,29285	-0,11538	0,17747	-0,31169	-0,13918	0,17251
B1 (6-31G(D))	-0,25293	-0,07221	0,18072	-0,26607	-0,08382	0,18225	-0,28735	-0,10711	0,18024	-0,30668	-0,13048	0,17620
B2 (STO-3G)	-0,11365	0,04626	0,15991	-0,12731	0,03437	0,16168	-0,15456	0,01038	0,16494	-0,18156	-0,01392	0,16764
B2 (6-31G)	-0,25813	-0,07859	0,17954	-0,27109	-0,09041	0,18068	-0,29175	-0,11411	0,17764	-0,31052	-0,13785	0,17267
B2 (6-31G(D))	-0,2519	-0,07175	0,18015	-0,26483	-0,08333	0,18150	-0,28657	-0,10657	0,18000	-0,30548	-0,12988	0,17560
B3 (STO-3G)	-0,10625	0,05487	0,16112	-0,11988	0,04301	0,16289	-0,14701	0,01904	0,16605	-0,17389	-0,00524	0,16865
B3 (6-31G)	-0,25416	-0,07169	0,18247	-0,26527	-0,08354	0,18173	-0,28452	-0,10731	0,17721	-0,30285	-0,13113	0,17172
B3 (6-31G(D))	-0,24682	-0,06348	0,18334	-0,25887	-0,07507	0,18380	-0,27909	-0,09835	0,18074	-0,29753	-0,12172	0,17581

APÊNDICE D – Diferenças de energia (orbitais EubzH₂O / B3LYP)

Tabelas de diferença de energia para o EubzH₂O / B3LYP

- Homo-Lumo

$\Delta(H-L)$	3,0			3,1			3,3			3,5		
	H	L	$\Delta(H-L)$	H	L	$\Delta(H-L)$	H	L	$\Delta(H-L)$	H	L	$\Delta(H-L)$
B1 (STO-3G)	-0,08537	0,06655	0,15192	-0,09913	0,05507	0,15420	-0,12666	0,03177	0,15843	-0,15406	0,00796	0,16202
B1 (6-31G)	-0,20448	-0,04174	0,16274	-0,21688	-0,05322	0,16366	-0,24143	-0,07636	0,16507	-0,26562	-0,09974	0,16588
B1 (6-31G(D))	-0,20255	-0,04041	0,16214	-0,21474	-0,05168	0,16306	-0,23894	-0,07441	0,16453	-0,26282	-0,09736	0,16546
B2 (STO-3G)	-0,08405	0,06953	0,15358	-0,09789	0,05789	0,15578	-0,12555	0,03421	0,15976	-0,15314	0,01007	0,16321
B2 (6-31G)	-0,19995	-0,03672	0,16323	-0,21247	-0,04825	0,16422	-0,23734	-0,07152	0,16582	-0,26184	-0,09499	0,16685
B2 (6-31G(D))	-0,19926	-0,0365	0,16276	-0,21156	-0,04784	0,16372	-0,23599	-0,07072	0,16527	-0,2601	-0,09382	0,16628
B3 (STO-3G)	-0,07681	0,07448	0,15129	-0,09063	0,06288	0,15351	-0,11837	0,03934	0,15771	-0,14594	0,01534	0,16128
B3 (6-31G)	-0,19502	-0,03369	0,16133	-0,20755	-0,04515	0,16240	-0,23243	-0,06828	0,16415	-0,25696	-0,09163	0,16533
B3 (6-31G(D))	-0,1924	-0,03167	0,16073	-0,20469	-0,04291	0,16178	-0,22912	-0,06559	0,16353	-0,25324	-0,08853	0,16471

- Homo-(Lumo+1)

$\Delta(H-(L+1))$	3,0			3,1			3,3			3,5		
	H	L+1	$\Delta(H-L)$	H	L+1	$\Delta(H-L)$	H	L+1	$\Delta(H-L)$	H	L+1	$\Delta(H-L)$
B1 (STO-3G)	-0,08537	0,09726	0,18263	-0,09913	0,08818	0,18731	-0,12666	0,07005	0,19671	-0,15406	0,05186	0,20592
B1 (6-31G)	-0,20448	0,0024	0,20688	-0,21688	-0,00647	0,21041	-0,24143	-0,02424	0,21719	-0,26562	-0,04208	0,22354
B1 (6-31G(D))	-0,20255	0,0014	0,20395	-0,21474	-0,00751	0,20723	-0,23894	-0,02532	0,21362	-0,26282	-0,04314	0,21968
B2 (STO-3G)	-0,08405	0,10105	0,18510	-0,09789	0,0919	0,18979	-0,12555	0,07362	0,19917	-0,15314	0,05534	0,20848
B2 (6-31G)	-0,19995	0,0068	0,20675	-0,21247	-0,0021	0,21037	-0,23734	-0,01993	0,21741	-0,26184	-0,03778	0,22406
B2 (6-31G(D))	-0,19926	0,0053	0,20456	-0,21156	-0,00361	0,20795	-0,23599	-0,02145	0,21454	-0,2601	-0,03935	0,22075
B3 (STO-3G)	-0,07681	0,10694	0,18375	-0,09063	0,09774	0,18837	-0,11837	0,07944	0,19781	-0,14594	0,06107	0,20701
B3 (6-31G)	-0,19502	0,01179	0,20681	-0,20755	0,00287	0,21042	-0,23243	-0,01501	0,21742	-0,25696	-0,03292	0,22404
B3 (6-31G(D))	-0,1924	0,0113	0,20370	-0,20469	0,00241	0,20710	-0,22912	-0,01543	0,21369	-0,25324	-0,0333	0,21994

- (Homo-1)-Lumo

$\Delta((H-1)-L)$	3,0			3,1			3,3			3,5		
	H-1	L	$\Delta(H-L)$	H-1	L	$\Delta(H-L)$	H-1	L	$\Delta(H-L)$	H-1	L	$\Delta(H-L)$
B1 (STO-3G)	-0,09642	0,06655	0,16297	-0,11068	0,05507	0,16575	-0,13914	0,03177	0,17091	-0,16755	0,00796	0,17551
B1 (6-31G)	-0,22209	-0,04174	0,18035	-0,23557	-0,05322	0,18235	-0,2623	-0,07636	0,18594	-0,28729	-0,09974	0,18755
B1 (6-31G(D))	-0,22142	-0,04041	0,18101	-0,23479	-0,05168	0,18311	-0,26126	-0,07441	0,18685	-0,28579	-0,09736	0,18843
B2 (STO-3G)	-0,09855	0,06953	0,16808	-0,11288	0,05789	0,17077	-0,14152	0,03421	0,17573	-0,17013	0,01007	0,18020
B2 (6-31G)	-0,22400	-0,03672	0,18728	-0,23744	-0,04825	0,18919	-0,26400	-0,07152	0,19248	-0,28839	-0,09499	0,19340
B2 (6-31G(D))	-0,22413	-0,0365	0,18763	-0,23748	-0,04784	0,18964	-0,26363	-0,07072	0,19291	-0,287	-0,09382	0,19318
B3 (STO-3G)	-0,09147	0,07448	0,16595	-0,1058	0,06288	0,16868	-0,1345	0,03934	0,17384	-0,1631	0,01534	0,17844
B3 (6-31G)	-0,21900	-0,03369	0,18531	-0,23248	-0,04515	0,18733	-0,25929	-0,06828	0,19101	-0,2843	-0,09163	0,19267
B3 (6-31G(D))	-0,21726	-0,03167	0,18559	-0,23066	-0,04291	0,18775	-0,25724	-0,06559	0,19165	-0,2815	-0,08853	0,19297