



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PIBIC

**Estudo Teórico do Processo de Transferência de  
Energia em Complexos de Európio**  
**Estudo Teórico do Processo de Transferência de Energia em  
Complexos de Európio Luminescentes**

Ciências Exatas e da Terra  
Química  
Físico-química

Relatório Final  
Período da bolsa: de agosto de 2020 a agosto de 2021

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica  
PIBIC/CNPq

Orientador: José Diôgo de Lisboa Dutra  
Autor: Willyan Farias Oliveira

# SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	3
<b>2. Objetivos</b> .....	5
<b>3. Metodologia</b> .....	6
3.1. Modelagem estrutural e cálculo dos estados excitados .....	6
3.2. Parâmetros de intensidade teóricos .....	6
3.3. Modelagem da transferência de energia ligante-metal .....	8
<b>4. Resultados e discussão</b> .....	11
<b>5. Conclusões</b> .....	20
<b>6. Perspectivas de futuros trabalhos</b> .....	20
<b>7. Referências bibliográficas</b> .....	20
<b>8. Outras atividades</b> .....	23
<b>9. JUSTIFICATIVA DE ALTERAÇÃO NO PLANO DE TRABALHO</b> .....	24

## 1. Introdução

Os lantanídeos (Ln), também chamados de terras-raras, são os elementos da tabela periódica de número atômico 57 a 71 e são estáveis em estado de oxidação 3+ [1]. Os lantanídeos possuem configuração eletrônica do tipo  $[\text{Xe}]4f^n$  e, em razão dos orbitais  $4f$  sofrerem blindagem pelos orbitais radialmente mais externos  $5s$  e  $5p$ , as propriedades eletrônicas que estão relacionadas aos orbitais  $4f$  são fracamente influenciadas pelo ambiente químico. Com isso, devido às transições  $4f-4f$ , os íons lantanídeos apresentam espectros de emissão com bandas estreitas, ou seja, emitem monocromaticamente [2].

Em virtude das propriedades luminescentes e magnéticas especiais [3, 4], o interesse acadêmico em pesquisas envolvendo íons lantanídeos vem crescendo ano após ano. Exemplos de aplicações dos íons lantanídeos são em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) [5], sensores [6], *lasers* [7], dentre outras. Ainda que tenha enorme potencial luminescente, a sensibilização direta do lantanídeo é pouco eficiente devido a transições eletrônicas  $4f-4f$  proibidas, causando uma baixa absorvidade molar. Para então contornar essa problemática, utiliza-se ligantes orgânicos coordenados para excitar o íon lantanídeo de forma indireta [8]. Por conta disso, a academia vem sendo motivada a procurar novos ligantes para que a sensibilização do íon lantanídeo seja cada vez mais eficiente. Até meados de 1990, a descoberta de novos complexos de íon lantanídeo luminescentes mais eficientes se dava via tentativa e erro [9]. Contudo, com o desenvolvimento de ferramentas matemáticas implementadas em computadores, aliadas a dados e conceitos de espectroscopia de lantanídeos, viabilizou-se o estudo teórico-computacional de complexos luminescentes [10,11].

Simplificadamente, o estudo teórico da excitação de um ligante coordenado ao íon lantanídeo envolve três estados energéticos centrados no ligante: os estados singleto fundamental ( $S_0$ ) e excitado ( $S_1$ ), e o tripleto (T). O processo de excitação do  $\text{Ln}^{3+}$ , para que emita radiação, envolve diversos canais de transferência de energia. De maneira geral, é esquematizado da seguinte maneira: inicia-se com a excitação do ligante do estado  $S_0$  para o  $S_1$ , que por sua vez, através de cruzamento intersistema, decai para o T e por fim transfere energia ao  $\text{Ln}^{3+}$ . Nos íons lantanídeos, os principais níveis receptores são  $^5D_0$  e  $^5D_1$ . O estudo desse mecanismo auxilia na

busca por ligantes mais eficientes para a transferência de energia aos íons lantanídeos, aumentando a sua luminescência [11].

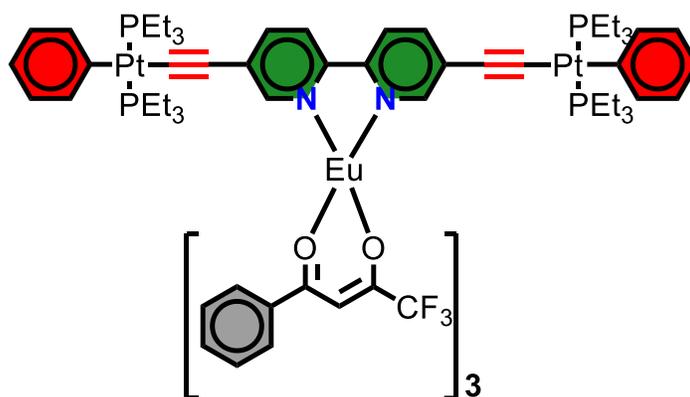
O íon európio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ) é o lantanídeo mais estudado e, em 2000, de Sá e colaboradores criaram uma metodologia teórica para modelar a transferência de energia em complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  [12]. Tal metodologia inicia-se com a otimização da geometria do complexo no estado fundamental, em seguida executa-se o cálculo dos estados excitados  $S_1$  e  $T$ , para então calcular as taxas de transferência de energia ligante-metal utilizando modelos matemáticos propostos por Malta e colaboradores [13,14]. Por fim, as populações dos níveis de energia envolvidos são calculadas, possibilitando estimar o rendimento quântico teórico [12,15].

A fim de investigar tal mecanismo de transferência de energia, diversos estudos empregaram métodos quânticos [16–19] para calcular os estados excitados dos ligantes, com o objetivo de interpretar os dados de espectroscopia de absorção para identificar a contribuição de cada ligante no processo de transferência de energia ligante-metal. Há diversos métodos quânticos disponíveis para o cálculo dos estados excitados e os métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [20], mesmo que ainda mais custosos que métodos semiempíricos, apresentam bom custo/benefício em seus resultados. Dentre os métodos quânticos, a abordagem mecânica-quântica baseada na Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) [21] é a mais utilizada para o cálculo das energias singleto e tripleto, obtenção do espectro de absorção dos complexos de lantanídeos e estudo da natureza dos estados tripleto [22].

Até 2008 não havia um *software* disponível na academia para a modelagem do processo de transferência de energia proposta por Sá e colaboradores. Portanto, o Laboratório Pople de Química Computacional (DQI/UFS) desenvolveu em 2014 o LUMPAC (*LUMinescence PACkage*) [23], o que implementa de forma simples e intuitiva tal metodologia. Em 2015, Dutra e colaboradores demonstraram a possibilidade de calcular os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ) utilizando somente três parâmetros ajustáveis ( $Q$ ,  $D$  e  $C$ ) com funções de onda semiempíricas [24] e tal modelo foi implementado no LUMPAC. A vantagem do sistema *QDC* é de que unifica as quantidades derivadas de uma dada geometria do composto, o que inclui um esquema proposto pelo nosso grupo de pesquisa em que

a taxa de emissão radiativa ( $A_{rad}$ ) pode ser dividida em termos dos efeitos dos ligantes [25].

Em razão de uma colaboração do nosso grupo de pesquisa com pesquisadores da *Sultan Qaboos University* (Sultanato de Omã), optou-se em estudar o composto heterotrinuclear **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]** (btfa = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e 1c = trans-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph)Pt–C≡C–R–C≡C–Pt(Ph)(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>], em que R = 2,2'-bipiridina-5,5'-diil) (**Figura 1**).



**Figura 1.** Complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]** estudado.

O grupo da *Sultan Qaboos University*, liderados pelo prof. Muhammad S. Khan, sintetizou e avaliou as propriedades luminescentes experimentais do complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]**. A contribuição dada pelo nosso grupo de pesquisa foi elucidar a estrutura do complexo, caracterizar os estados excitados dos ligantes coordenados e modelar o processo de transferência de energia por meio de abordagens teóricas, os quais são justamente os objetivos do plano do PIBIC corrente. Vale salientar que este estudo realizado em colaboração com os pesquisadores da *Sultan Qaboos University* juntamente com outros pesquisadores foi publicado na revista científica *Dalton Transactions* [26] (fator de impacto 4,390).

## 2. Objetivos

Estudar teoricamente o processo de transferência de energia de um complexo de Eu<sup>3+</sup> por meio da TDDFT através das metodologias implementadas no LUMPAC.

Tem-se como objetivos específicos:

- Otimizar a geometria do complexo no estado fundamental através de abordagens DFT e semiempíricas.
- Calcular as taxas de transferência de energia ligante-metal e o espectro de absorção do complexo de európio estudado.
- Identificar a natureza dos estados excitados dos ligantes envolvidos no processo de transferência de energia ligante-metal.

### 3. Metodologia

#### 3.1. Modelagem estrutural e cálculo dos estados excitados

Usando a estrutura cristalográfica de um complexo análogo (código EWOQEM, do banco de dados *Cambridge Structural Database*) [27], a otimização estrutural foi executada usando em um primeiro momento a abordagem semiempírica Sparkle/PM6 [28], a qual está implementada no *software* MOPAC2016 [29]. Usando o *software* ORCA 4.2.1 [30], a estrutura do complexo foi então refinada com DFT utilizando o nível de teoria B3LYP [31], com a base SVP [32]. Essa base considera a estrutura eletrônica do hidrogênio como  $(4s1p)/[2s1p]$  e do carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor como  $(7s4p1d)/[3s2p1d]$ . Os potenciais efetivos de caroço MWB52 [33], LANL68 e LANL10 [34] foram usados para representar a estrutura eletrônica dos átomos Eu, Pt e P como  $(7s6p5d)/[5s4p3d]$ ,  $(7s6p5d1f)/[6s3p2d1f]$  e  $(10s7p1d)/[4s3p1d]$ , respectivamente. Em seguida, também usando o ORCA 4.2.1, os estados singletos e tripletos dos ligantes foram calculados com TDDFT utilizando o funcional híbrido CAM-B3LYP [35] e as mesmas bases usadas no cálculo DFT. Optou-se por não calcular a influência do solvente diclorometano na luminescência, pois em trabalhos anteriores foi mostrado que tal efeito não provoca diferenças significativas na energia dos estados excitados singleto e tripleto [5].

#### 3.2. Parâmetros de intensidade teóricos

Advindos da teoria de Judd-Ofelt [36], os parâmetros de intensidade são calculados, usando uma notação proposta por Malta e colaboradores [12], da seguinte maneira:

$$\Omega_{\lambda}^{calc} = (2\lambda + 1) \sum_t^{\lambda-1, \lambda+1(odd)} \sum_{p=t}^{t(all)} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t+1)} \quad (1)$$

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t - \left[ \frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{1/2} \langle r^{\lambda} \rangle (1 - \sigma_{\lambda}) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (2)$$

$$\gamma_p^t = \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} e^2 \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad (3)$$

$$\Gamma_p^t = \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad (4)$$

A distância entre o átomo  $j$  ligado diretamente ao íon európio ( $R_j$ ) e suas correspondentes coordenadas angulares ( $\theta_j$  e  $\phi_j$ ) mostram que os parâmetros de intensidade teóricos dependem diretamente da estrutura do complexo. A geometria calculada com o nível de teoria B3LYP/SVP/MWB52 foi considerada em tais cálculos. Detalhes das **Equações (1) à (4)** podem ser consultados nas referências [37] e [24].

A **Equação (2)** contém a contribuição dos mecanismos de dipolo elétrico forçado e de acoplamento dinâmico. Com o objetivo de reproduzir os valores experimentais dos parâmetros de intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , os  $\Omega_{\lambda}$  teóricos foram calculados por meio do ajuste dos fatores de carga ( $g_j$ ) e polarizabilidades ( $\alpha_j$ ), que estão presentes nas **Equações (3) e (4)**, respectivamente. O modelo QDC postula que o fator de carga é obtido da multiplicação entre o parâmetro ajustável  $Q$  e a densidade eletrônica ZDO (“Zero Differential Overlap”),  $q_j$ , de cada átomo  $j$  ligado diretamente ao  $\text{Eu}^{3+}$  e que a polarizabilidade  $\alpha_j$  é calculada com o auxílio dos parâmetros ajustáveis  $D$  e  $C$ .

$$g_j = Q \cdot q_j \quad (5)$$

$$\alpha_j = SE_j \cdot D + C \quad (6)$$

A densidade eletrônica ZDO e a superdeslocalizabilidade eletrofílica ( $SE$ ) para cada átomo  $\mu$  do complexo são calculadas através das seguintes equações:

$$q_{\mu} = 2 \sum_{i'}^{occ.} \sum_p^{N_{\mu}} |c_{pi'}^{\mu}|^2 \quad (7)$$

$$SE_{\mu} = 2 \sum_{i'}^{occ.} \sum_p \sum_q \frac{c_{pi'}^{\mu} c_{qi'}^{\mu}}{\varepsilon_{i'}} \quad (8)$$

onde  $i'$  estende-se a todos os orbitais moleculares ocupados do complexo,  $p$  percorre todos os orbitais moleculares,  $c_{pi'}^{\mu}$  corresponde ao coeficiente linear, e  $\varepsilon_{i'}$  é a energia do orbital molecular ocupado  $i'$ .

A taxa de decaimento radiativo teórico para o íon európio trivalente é dada por:

$$A_{rad} = \frac{32e^2\pi^3\chi}{3\hbar(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \nu [{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{J=\lambda}]^3 \Omega_{\lambda} \left| \langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_{J=\lambda} \rangle \right|^2 + \frac{32\pi^3 n^3 \nu [{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1]^3}{3\hbar} S_{md} \quad (9)$$

em que  $e$  é a carga elementar do elétron,  $2J+1$  é a degenerescência do estado inicial, neste caso  ${}^5D_0$ , portanto  $J = 0$ .  $\chi$  é o termo de correção do campo local de Lorentz dado por  $\chi = n(n^2 + 2)^2 / 9$ . Neste trabalho foi considerado um valor de 1,424 para o índice de refração  $n$ .  $\nu [{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]$  são as energias dos baricentros das respectivas transições. A força do dipolo magnético da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é teoricamente considerada como  $S_{md} = 9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \text{cm}^2$  [38].

### 3.3. Modelagem da transferência de energia ligante-metal

Segundo Malta e colaboradores [15], levando em conta apenas a interação coulômbica, a taxa de energia transferida ligante-metal é calculada por:

$$W_{ET}^C = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L F}{G(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Lambda_{\lambda} \langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2 \quad (10)$$

$$\Lambda_{\lambda} = 2\Omega_{\lambda}^{FED} (1-\sigma_1)^2 \left( \frac{1}{R_L^6} \right) + \langle r^{\lambda} \rangle^2 \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2 (1-\sigma_{\lambda})^2 \left( \frac{\lambda+1}{(R_L^{\lambda+2})^2} \right) \quad (11)$$

Os elementos de matriz  $\langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$  descrevem a regra de seleção para o momento angular  $J$  total, que é dado por  $|\Delta J| \leq 6$  com  $|\Delta J| = 2, 4, 6$  ( $J = J' = 0$  excluído). Como resultado, este mecanismo mostra que as excitações eletrônicas envolvendo

os estados  ${}^5D_{4\leftarrow 7}F_0$ ,  ${}^5G_{6\leftarrow 7}F_0$  e  ${}^5L_{6\leftarrow 7}F_0$  para o  $\text{Eu}^{3+}$ , por exemplo, são permitidas. A contribuição do mecanismo de troca (EX) para a transferência de energia ligante-metal é dada por:

$$W_{ET}^{EX} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2}{R_L^4} \frac{(1-\sigma_0)^2 F}{G(2J+1)} \langle \psi' J' \| S \| \psi J \rangle^2 \sum_m \left\langle \Psi_{N-1}\Pi \left| \sum_j r_j C_0^{(1)}(j) s_{-m}(j) \right| \Psi_{N-1}\Pi^* \right\rangle^2 \quad (12)$$

Os termos  $\langle \psi' J' \| S \| \psi J \rangle^2$  derivam a regra de seleção para o mecanismo de troca, a qual é dada por  $|\Delta J| = 0, \pm 1$  ( $J = J' = 0$  excluído) e  $\Delta S = 0$  para o íon lantanídeo, sendo que esta última regra pode ser relaxada pelo acoplamento spin-órbita. Dessa maneira, o mecanismo de troca opera nas excitações  ${}^5D_{1\leftarrow 7}F_0$  e  ${}^5D_{0\leftarrow 7}F_1$  para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

O termo  $F$ , que está presente nas **Equações (10), (11) e (12)** pode ser aproximado pela expressão:

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[ - \left( \frac{\Delta}{\hbar \gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (13)$$

Esta expressão considera que a largura de banda do ligante à meia altura,  $\gamma_L$  (em  $\text{s}^{-1}$ ), é muito maior que a largura das transições  $4f-4f$  dos íon  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\gamma_{\text{Ln}}$ .  $\Delta$  é a diferença de energia entre os níveis doador (estados excitados singleto e tripleto do ligante) e aceitador (estados excitados do íon lantanídeo) envolvidos no processo de transferência de energia.

Recentemente, Malta e colaboradores aperfeiçoaram o cálculo do termo  $(1-\sigma_0)$ , por meio da **Equação (14)**, em um capítulo de livro em que uma revisão crítica e avanços recentes na modelagem da transferência de energia intramolecular em quelatos de lantanídeos foram discutidos [37]. A **Equação (14)** foi então implementada no LUMPAC para calcular a taxa de transferência de energia via o mecanismo de troca.

$$(1-\sigma_0) = \rho \left( \frac{R_{\min}}{R_L} \right)^{7/2} \quad (14)$$

$$R_L = \frac{\sum_i c_i^2 R_{L_i}}{\sum_i c_i^2} \quad (15)$$

em que  $\rho$  é a integral de sobreposição (aproximadamente 0,05) entre os orbitais de valência do íon  $\text{Ln}^{3+}$  e dos átomos ligantes.  $R_{min}$  é a menor distância entre o centro metálico e os átomos presentes na primeira esfera de coordenação.  $R_L$  é a distância do centro do  $\text{Ln}^{3+}$  até o baricentro de energia do estado doador (ou aceitador) do ligante,  $c_i$  é o coeficiente do orbital molecular do átomo- $i$  no estado doador (ou aceitador) do ligante e  $R_{L_i}$  é a distância do átomo- $i$  ao íon  $\text{Ln}^{3+}$ .

A taxa de retrotransferência de energia é obtida pelo produto entre a taxa de transferência direta de energia com fator de Boltzmann  $\exp\left(\frac{-|\Delta|}{k_B T}\right)$ , em que  $T$  é a temperatura ambiente e  $k_B$  representa a constante de Boltzmann.

O rendimento quântico de emissão ( $Q_{Eu}^L$ ) é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$  e o número de fótons absorvidos pelo ligante:

$$Q_{Eu}^L = \frac{A_{rad} \eta_{5D_0}}{\varphi \eta_{S_0}} \quad (16)$$

em que os termos  $\eta_{S_0}$  e  $\eta_{5D_0}$  correspondem à população energética dos estados  $S_0$  e  $5D_0$ , respectivamente.  $\varphi$  é a taxa de absorção do singleto fundamental ao singleto excitado do ligante. A população normalizada de um determinado nível  $j$  considerado na modelagem de transferência de energia,  $\eta_j$ , é obtida a partir de um sistema de equações aplicando a aproximação do estado estacionário.

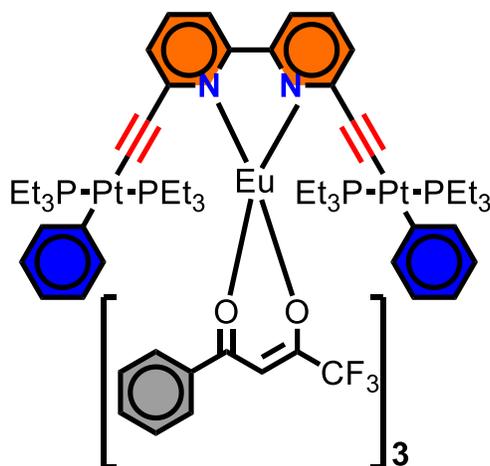
$$\frac{d\eta_j}{dt} = -\sum_{i \neq j} W_{ji} \eta_j + \sum_{i \neq j} W_{ij} \eta_i \quad (17)$$

em que  $W_{ij}$  é a taxa de transferência do nível  $i$  para o nível  $j$ , as taxas de transição do mesmo estado, isto é,  $i = j$ , sendo, portanto, iguais a zero. Na aproximação de estado estacionário tem-se que  $\frac{d\eta_j}{dt} = 0$ , permitindo que o conjunto de equações algébricas

derivadas da **Equação (17)** possa ser resolvido analiticamente. O rendimento quântico de emissão para os complexos foi calculado com o LUMPAC.

#### 4. Resultados e discussão

O grupo de pesquisa da *Sultan Qaboos University*, liderado pelo prof. Muhammed S. Khan, já havia trabalhado com o composto **[Eu(btfa)<sub>3</sub>2c]** (btfa = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e 2c = trans-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph)Pt-C≡C-R-C≡C-Pt(Ph)(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>], em que R = 2,2'-bipiridina-6,6'-diil (**Figura 2**), porém o intervalo de excitação para este composto ocorre na região ultravioleta, provavelmente devido a uma interrupção da conjugação do sistema provocada pela posição 6,6' do grupo alquil [39]. Em razão disto, optou-se em estudar os processos de transferência de energia ligante-metal do novo complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]** (**Figura 1**), uma vez que o grupo alquil na posição 5,5' permite uma conjugação total, resultando em propriedades luminescentes diferentes. Além disso, entender o sistema *d-f-d* que ocorre neste composto heterotrinuclear é de suma importância.

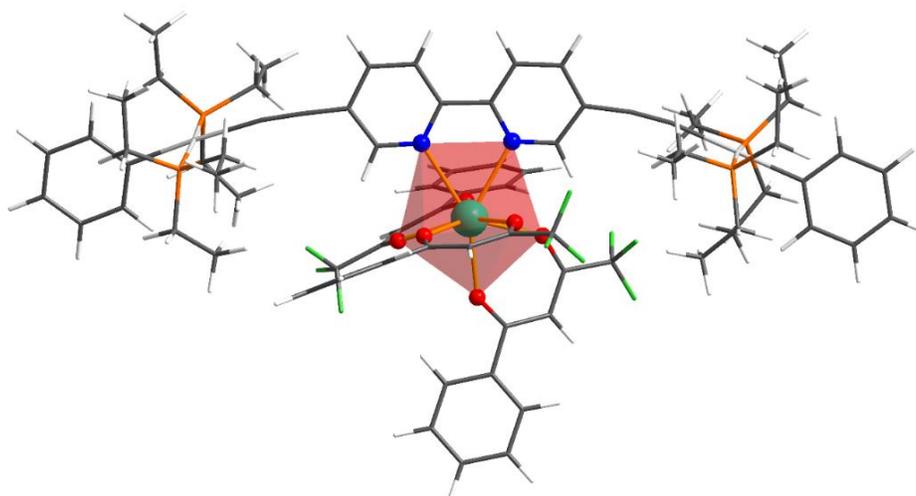


**Figura 2.** Complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>2c]** estudado anteriormente pelo grupo colaborador da *Sultan Qaboos University*.

É sabido que a introdução de metais de transição pesados, tal como platina(II) no ligante **1c** e **2c**, facilita o cruzamento intersistema do estado S<sub>1</sub> para o estado T de menor energia. Esse fenômeno ocorre devido a esses metais intensificarem o acoplamento spin-orbita, o que pode proporcionar rendimentos quânticos de até 100% [40]. Além disso, os metais 5d podem permitir excitação eletrônica no espectro visível quando coordenados a moléculas apropriadas. Por conta disso, complexos com Pt(II) exploram os estados singlete e tripleto do composto para emitir luz [41]. Além disso,

complexos de íons lantanídeos têm a capacidade de emitir luminescência em bandas estreitas com longos tempos de vida de luminescência [2]. Complexos multimetálicos *d-f* podem demonstrar um aumento das propriedades luminescentes devido a uma transferência de energia provinda dos metais de transição para os íons lantanídeos [42]. Portanto, complexos heterotrinucleares Pt-Eu-Pt podem trazer maiores capacidades luminescentes e novas propriedades a serem estudadas. Os ligantes btfa são  $\beta$ -dicetonas com dois substituintes diferentes (fenila e trifluorometila). As  $\beta$ -dicetonas são os principais grupos utilizados na literatura para a efetuação da excitação eletrônica em complexos lantanídicos trivalentes [43–45].

Dados experimentais mostram que o complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]**, quando excitado com radiação de 350 nm (UV), emite luminescência vermelha típica do íon Eu<sup>3+</sup>. Além disso, quando excitado no comprimento de onda de 464 nm (azul visível), emite luz verde. Ou seja, o composto contém dupla emissão luminescente. A estrutura cristalográfica do ligante **1c** mostra uma linearidade nos grupos -C $\equiv$ C-. Contudo, a geometria calculada revela que a coordenação ao Eu<sup>3+</sup> leva a uma pequena distorção, como ilustrada na **Figura 3**. Essa distorção ocorre provavelmente devido às interações com os ligantes  $\beta$ -dicetonatos. A **Figura 3** também apresenta destacado o poliedro de coordenação do complexo, e a **Tabela 1** traz as coordenadas esféricas do poliedro de coordenação.



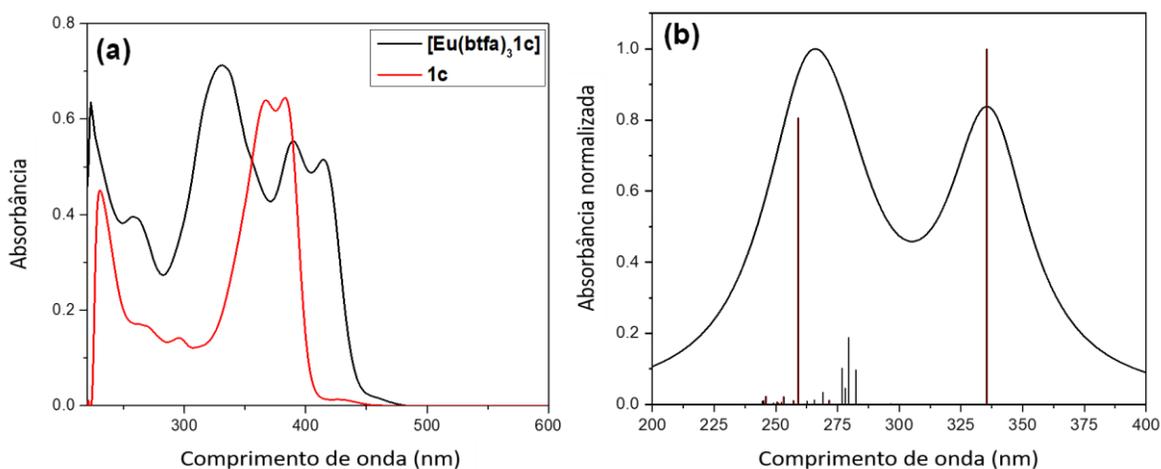
**Figura 3.** Estrutura e poliedro de coordenação do complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]** otimizado com o método semiempírico Sparkle/PM6 e refinado com a abordagem DFT com o nível de teoria B3LYP.

**Tabela 1.** Coordenadas esféricas dos átomos ligados ao  $\text{Eu}^{3+}$ .

Átomo ligante	Coordenadas esféricas		
	$R$ (Å)	$\theta$ (°)	$\phi$ (°)
N(bpi)	2,684	43,249	140,127
N(bpi)	2,647	53,235	54,811
O( $\beta$ -dicet.1)	2,416	121,819	108,611
O( $\beta$ -dicet.1)	2,428	109,439	186,236
O( $\beta$ -dicet.2)	2,399	142,021	279,170
O( $\beta$ -dicet.2)	2,415	122,055	17,380
O( $\beta$ -dicet.3)	2,407	61,180	246,040
O( $\beta$ -dicet.3)	2,422	62,825	326,377

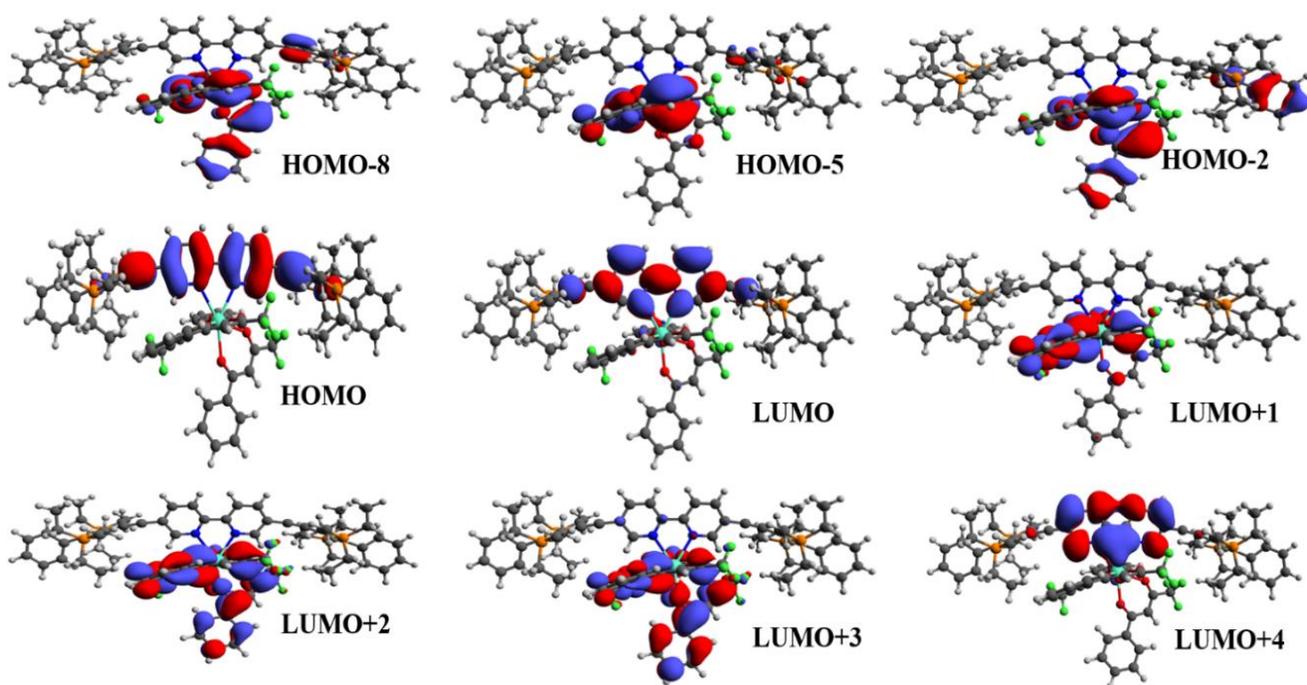
É possível observar através da **Tabela 1** que as distâncias Eu-N são de 2,684 e 2,647 Å e as distâncias Eu-O estão no intervalo de 2,399 a 2,428 Å. Tais resultados estão em concordância com trabalhos anteriores [46]. Uma inspeção visual do poliedro de coordenação mostrado na **Figura 3** assinala a sua baixa simetria.

A **Figura 4** traz o espectro de absorção do composto **1c** e do  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\mathbf{1c}]$  e seu espectro de absorção teórico calculado com TDDFT utilizando o funcional híbrido CAM-B3LYP a partir da estrutura calculada com DFT. O espectro experimental do ligante **1c** apresenta duas bandas na região de 382 nm por conta de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . É possível verificar que o espectro teórico está em concordância qualitativa com o espectro experimental.



**Figura 4.** (a) Espectro de absorção do complexo  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\mathbf{1c}]$  e do ligante **1c**, ambos em diclorometano e (b) espectro de absorção teórico do complexo  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\mathbf{1c}]$  calculado com TDDFT utilizando o funcional híbrido CAM-B3LYP com a geometria B3LYP sem levar em conta o efeito de solvente.

As transições eletrônicas mais relevantes que ocorrem no complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]** podem ser estudadas através da análise dos orbitais moleculares. A **Figura 5** revela os principais orbitais moleculares calculados usando a abordagem TDDFT CAM-B3LYP para as transições eletrônicas. A partir da **Tabela 2** é possível observar que o ligante **1c** é o componente molecular responsável pelas transições eletrônicas que aparecem em maiores comprimentos de onda (HOMO→LUMO), ou seja, os orbitais HOMO e LUMO estão centrados em **1c**. Por outro lado, as β-dicetonas são responsáveis pelas transições que aparecem em menores comprimentos de onda e com menores valores de força de oscilador.

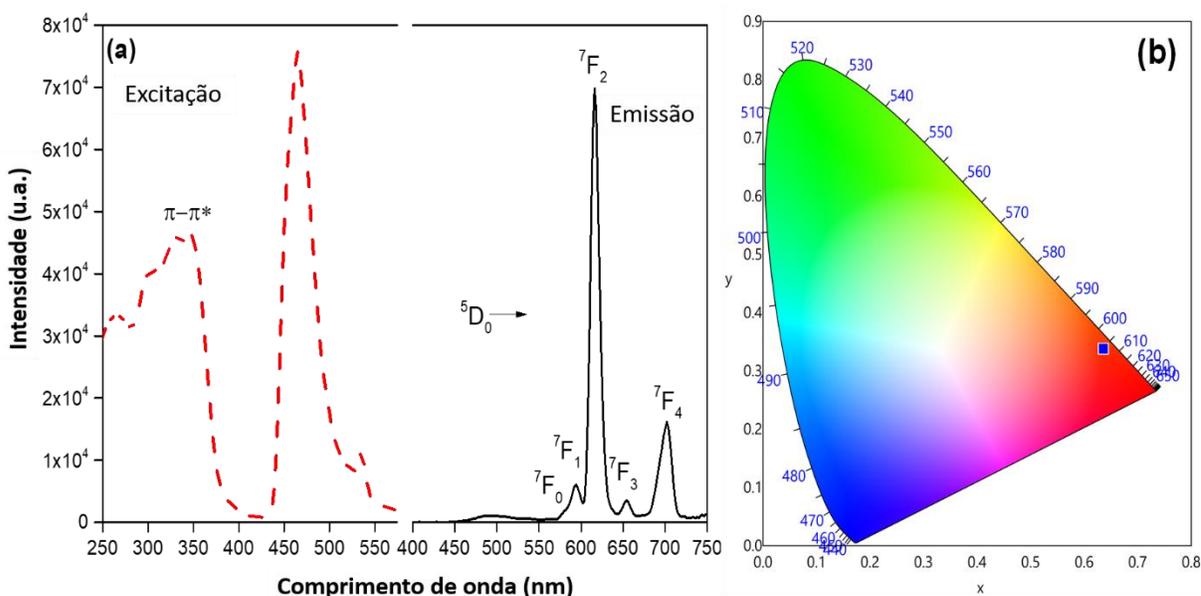


**Figura 5.** Orbitais moleculares mais importantes para as transições eletrônicas calculados com TDDFT com o nível de teoria CAM-B3LYP.

**Tabela 2.** Transições eletrônicas mais relevantes do composto **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]**, calculadas com TDDFT (CAM-B3LYP).

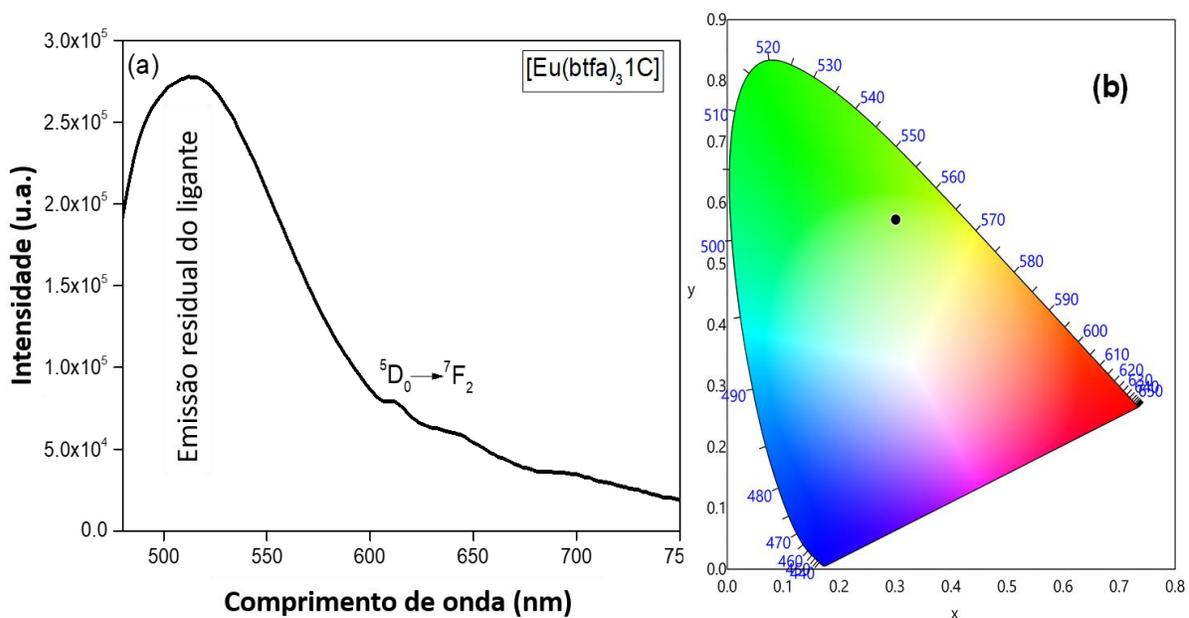
Comprimento de onda	Ligante	Força de oscilador	Maior Contribuição	Total
338,09 nm	<b>1c</b>	1,79	HOMO→LUMO	87,30%
263,82 nm	<b>1c</b> / btfa	1,44	HOMO-2→LUMO+3 (25,15%) HOMO-5→LUMO+1 (22,94%) HOMO-8→LUMO+2 (12,81%)	60,91%
277,85 nm	<b>1c</b> / btfa	0,34	HOMO→LUMO+1 (41,21%) HOMO→LUMO+4 (30,33%)	71,54%

A **Figura 6** traz o espectro de excitação e emissão experimental do complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]** em diclorometano e o diagrama de cromaticidade da sua emissão, onde é possível observar a emissão do complexo vermelho-laranja. O espectro de excitação do complexo foi obtido monitorando a transição de emissão mais intensa,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (616 nm). As transições que ocorrem no intervalo de 270 a 400 nm, sendo o máximo em 345 nm, são responsáveis pela emissão apresentada pelo complexo. Contudo, a banda estreita em 464 nm sugere que o complexo pode ser excitável no azul, salientando a dupla emissão comentada anteriormente.



**Figura 6.** (a) Espectros de excitação (linha pontilhada) e emissão (linha sólida) e (b) diagrama de cromaticidade do complexo estudado em diclorometano.

Ainda na **Figura 6a** é possível observar resíduos de fluorescência dos ligantes entre 425 e 531 nm. Desta forma, o complexo foi excitado em 464 nm e obteve-se outro espectro de excitação e emissão, juntamente com um diagrama de cromaticidade (**Figura 7**). A **Figura 7a** mostra que há uma emissão de baixa intensidade em virtude da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$  em 613 nm, provavelmente devido à retrotransferência de energia no canal  ${}^5D_0 \rightarrow T$ , resultando em um *quenching* na emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ . Consequentemente, o espectro de emissão é dominado por uma emissão residual do ligante de cor verde-amarela (**Figura 7b**).



**Figura 7.** (a) Espectro de emissão e (b) diagrama de cromaticidade do complexo estudado quando excitado em 464 nm no solvente diclorometano.

Os parâmetros fotofísicos foram obtidos experimental e teoricamente. A **Tabela 3** lista os parâmetros de intensidade, taxas de emissão radiativa ( $A_R$ ) e não radiativa ( $A_{NR}$ ) do complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]**, assim como o tempo de vida ( $\tau_{obs}$ ). Como obteve-se duas emissões do complexo, dois tempos de vida foram atribuídos, sendo  $\tau_1 = 39,52 \mu\text{s}$  e  $\tau_2 = 519,86 \mu\text{s}$ . Os cálculos dos demais parâmetros foram considerados a partir do tempo de vida  $\tau_2$ , visto que é o de maior contribuição (93,09%). A **Tabela 3** também apresenta os parâmetros de intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ . O alto valor de  $\Omega_2$  ( $20,61 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) sugere que o complexo está rodeado por um ambiente altamente

polarizável. Já o alto valor de  $\Omega_4$  ( $14,80 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) está relacionado a efeitos como ligação de hidrogênio, interações  $\pi$ - $\pi$  e outros efeitos de longo alcance [47]. O rendimento quântico intrínseco ( $Q_{Eu}^{Eu}$ ) também está presente na **Tabela 3**. É possível observar que os valores teóricos utilizando o modelo QDC no LUMPAC tem enorme concordância com os valores experimentais. Este procedimento é importante para obter os parâmetros de intensidade dependentes do dipolo elétrico forçado, os quais são usados para estimar as taxas de transferência de energia através do mecanismo de interação coulômbica.

**Tabela 3.** Parâmetros fotofísicos experimentais e teóricos do complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]**. Para os cálculos teóricos, utilizou-se a geometria otimizada com B3LYP/SVP/MWB52. Um índice de refração de 1,424 foi utilizado.

	$\Omega_2$ $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4$ $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\tau_{obs}$ ( $\mu\text{s}$ )	$A_R$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$A_{NR}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$Q_{Eu}^{Eu}$ (%)
<b>[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]</b>	20,61	14,80	$\tau_1 = 39.52$ (6,91%) $\tau_2 = 519.86$ (93,09%)	742,51	1184,28	38,54
<b>Teórico</b>	20,61	14.79	-	760,94	1162,66	39,56

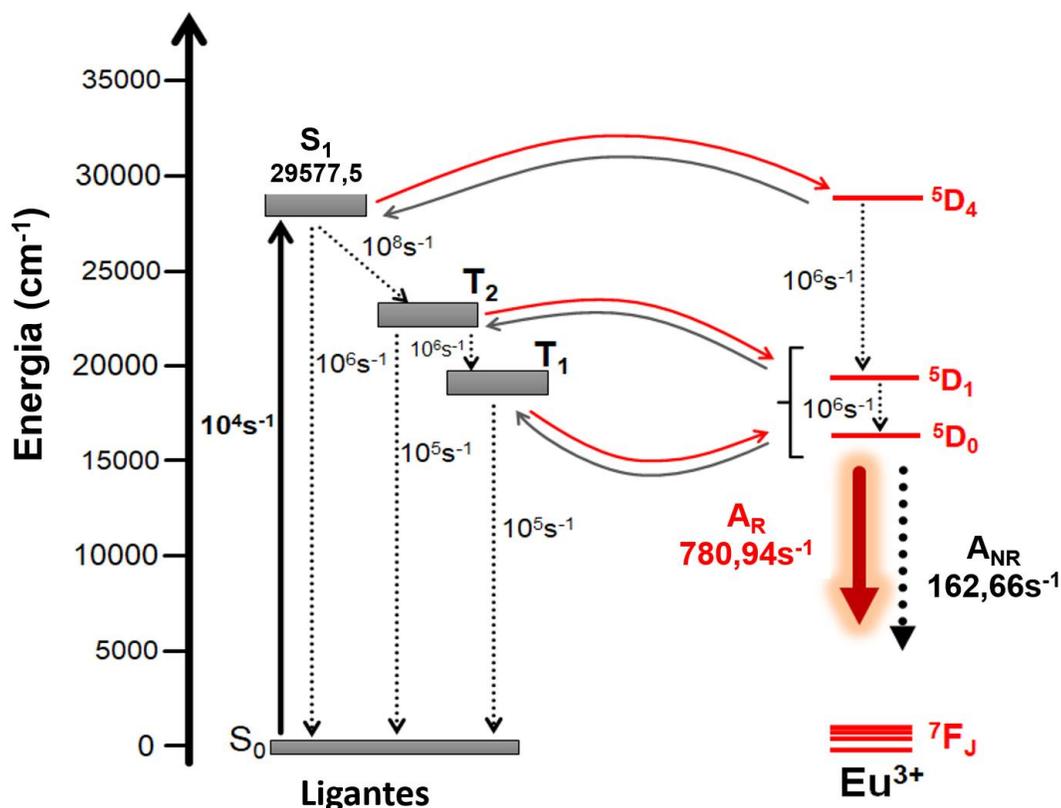
A **Tabela 4** mostra as energias T mais relevantes e os respectivos valores de  $R_L$  calculados com a abordagem TDDFT CAM-B3LYP. Além disso, a **Tabela 4** também indica os orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas para os correspondentes estados T do complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]**. A transição HOMO→LUMO é responsável pela formação do estado tripleto de menor energia ( $T_1$ ) e, como mostrado na **Figura 5**, tais orbitais moleculares estão centrados no ligante **1c**. Já o estado  $T_2$  ( $22664,2 \text{ cm}^{-1}$ ) tem as transições eletrônicas mais relevantes envolvendo orbitais moleculares centrados nos ligantes  $\beta$ -dicetonatos (btfa). Os valores de  $R_L$  presentes na **Tabela 4** demonstram que, o nível  $T_2$  é um centro doador de energia mais próximo ao  $\text{Eu}^{3+}$  quando comparado ao nível  $T_1$ , isso se deve à maior aproximação dos ligantes  $\beta$ -dicetonatos.

**Tabela 4.** Energias dos estados singlete e tripleto mais relevantes, distância entre os centros doadores e aceptadores de energia ( $R_L$ ) e orbitais moleculares das principais transições eletrônicas calculados TDDFT CAM-B3LYP e geometrias DFT B3LYP do complexo [Eu(btfa)<sub>3</sub>1c].

Estado	Energia	$R_L$	Maior contribuição	Total
S <sub>1</sub>	29577,5 cm <sup>-1</sup>	5,49 Å	HOMO→LUMO	87,30%
T <sub>1</sub>	20442,2 cm <sup>-1</sup>	4,98 Å	HOMO→LUMO (79,55%)	79,55%
T <sub>2</sub>	22664,2 cm <sup>-1</sup>	4,35 Å	HOMO-2→LUMO+2 (26,69%)	62,03%
			HOMO-2→LUMO+3 (19,00%)	
			HOMO-8→LUMO+3 (16,34%)	

Com o objetivo de estudar a participação dos níveis de energia mostrados na **Tabela 4** na modelagem da transferência de energia, o diagrama de Jablonski mostrado na **Figura 8** foi postulado. As taxas de transferências de energia presentes na **Figura 8** foram calculadas utilizando o LUMPAC. Para contemplar a participação do Eu<sup>3+</sup>, especificamente, considerou-se três estados: <sup>5</sup>D<sub>4</sub> (≈ 27586 cm<sup>-1</sup>), <sup>5</sup>D<sub>1</sub> (≈ 19027 cm<sup>-1</sup>), e <sup>5</sup>D<sub>0</sub> (≈ 17293 cm<sup>-1</sup>) [48]. Para calcular as populações dos estados eletrônicos mostrados na **Figura 8**, valores experimentais típicos de taxas de emissão não radiativa em compostos de coordenação foram levados em consideração.

Para complexos contendo β-dicetonas é sabido que a transferência de energia é governada pelo mecanismo de troca (mecanismo de Dexter) e os valores de taxa na ordem de 10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup>, como mostrado na **Tabela 5**, confirmam tal fato. Os canais T→<sup>5</sup>D<sub>0</sub> e T→<sup>5</sup>D<sub>1</sub> estão relacionados às excitações <sup>5</sup>D<sub>1</sub>←<sup>7</sup>F<sub>0</sub> e <sup>5</sup>D<sub>0</sub>←<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, respectivamente. Considerando o diagrama da **Figura 8** e os resultados da **Tabela 5**, a população dos estados S<sub>0</sub> e <sup>5</sup>D<sub>0</sub> ( $\eta_{S_0} = 0,28$  e  $\eta_{S_{D_0}} = 0,52$ , respectivamente) foram calculadas, o que resultou em um rendimento quântico teórico de 19,8%.



**Figura 8.** Diagrama de Jablonski com os canais de transferência de energia mais importantes para o complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]**.

**Tabela 5.** Taxas de transferência de energia calculadas pelo modelo de Malta e colaboradores utilizando o LUMPAC para o complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]**. Os estados excitados dos ligantes foram calculados com TDDFT utilizando o nível de teoria CAM-B3LYP.

Estado do ligante (cm <sup>-1</sup> )	Estado do Eu <sup>3+</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Taxa de transferência de energia (s <sup>-1</sup> )	Taxa de retrotransferência de energia (s <sup>-1</sup> )
S <sub>1</sub> (29577,5)	→ ⁵D <sub>4</sub> (27586)	1,60 × 10 <sup>4</sup>	1,14 × 10 <sup>1</sup>
T <sub>2</sub> (22664,2)	→ ⁵D <sub>1</sub> (19027)	1,27 × 10 <sup>9</sup>	3,36 × 10 <sup>1</sup>
T <sub>2</sub> (22664,2)	→ ⁵D <sub>0</sub> (17293)	8,72 × 10 <sup>8</sup>	5,66 × 10 <sup>-3</sup>
T <sub>1</sub> (20442,2)	→ ⁵D <sub>1</sub> (19027)	5,96 × 10 <sup>8</sup>	6,73 × 10 <sup>5</sup>
T <sub>1</sub> (20442,2)	→ ⁵D <sub>0</sub> (17293)	6,81 × 10 <sup>8</sup>	1,88 × 10 <sup>2</sup>

## 5. Conclusões

A estrutura do complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]** foi elucidada com o método DFT utilizando o nível de teoria B3LYP/SVP/MWB52. Os estados excitados dos ligantes foram calculados utilizando a abordagem TDDFT com o nível de teoria CAM-B3LYP/SVP/MWB52. A partir disso, as taxas de transferência de energia e o rendimento quântico foram calculados usando o LUMPAC.

O complexo **[Eu(btfa)<sub>3</sub>1c]** apresentou dupla emissão luminescente, que pode ser explicada devido aos diferentes estados tripletos apresentados no complexo estudado: T<sub>1</sub> (20442,2 cm<sup>-1</sup>), com transições eletrônicas predominantemente no ligante **1c**; e T<sub>2</sub> (22664,2 cm<sup>-1</sup>) com transições eletrônicas centradas nos ligantes btfa. As transições eletrônicas mais relevantes para a excitação dos ligantes ocorreram nos orbitais de fronteira HOMO-LUMO, sendo predominantemente do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Ambos estados tripletos tiveram valores de energia levemente superiores aos estados excitados aceitadores <sup>5</sup>D<sub>1</sub> e <sup>5</sup>D<sub>0</sub> do Eu<sup>3+</sup>, possibilitando a população desses estados de maneira eficiente. Os resultados teóricos apresentaram excelente concordância com os dados experimentais.

## 6. Perspectivas de futuros trabalhos

- Estudar novas classes de ligantes e complexos de Eu<sup>3+</sup> para identificar a natureza dos estados excitados envolvidos no processo de transferência de energia ligante-metal.
- Como o presente PIBIC já é a segunda colaboração entre o nosso grupo com pesquisadores da *Sultan Qaboos University*, Sultanato de Omã, através do estudo de outros sistemas a colaboração será fortalecida.

## 7. Referências bibliográficas

- [1] Miessler, G. L., Fischer, P. J., Tarr, D. A., Química Inorgânica. 2014.
- [2] Bünzli, J. C. G., *Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging*. Chem. Rev. 2010, 110, 2729–2755.
- [3] Zhu, Z., Guo, M., Li, X. L., Tang, J., *Molecular magnetism of lanthanide: Advances and perspectives*. Coord. Chem. Rev. 2019, 378, 350–364.
- [4] Long, J., Guari, Y., Ferreira, R. A. S., Carlos, L. D., Larionova, J., *Recent advances in luminescent lanthanide based Single-Molecule Magnets*. Coord.

- Chem. Rev. 2018, 363, 57–70.
- [5] Khan, M. S., Ilmi, R., Sun, W., Dutra, J. D. L., Oliveira, W. F., Zhou, L., Wong, W.-Y., Raithby, P. R., *Bright and efficient red emitting electroluminescent devices fabricated from ternary europium complexes*. J. Mater. Chem. C 2020, DOI: 10.1039/d0tc00749h.
- [6] Aulsebrook, M. L., Graham, B., Grace, M. R., Tuck, K. L., *Lanthanide complexes for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes*. Coord. Chem. Rev. 2018, 375, 191–220.
- [7] Sun, L., Qiu, Y., Liu, T., Peng, H., Deng, W., Wang, Z., Shi, L., *Visible-light sensitized sol-gel-based lanthanide complexes (Sm, Yb, Nd, Er, Pr, Ho, Tm): Microstructure, photoluminescence study, and thermostability*. RSC Adv. 2013, 3, 26367–26375.
- [8] Weissman, S. I., *Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium*. J. Chem. Phys. 1942, 10, 214–217.
- [9] Bünzli, J. C. G., *On the design of highly luminescent lanthanide complexes*. Coord. Chem. Rev. 2015, 293–294, 19–47.
- [10] Dolg, M., *Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry*. John Wiley & Sons 2015.
- [11] Tanner, P. A., Zhou, L., Duan, C., Wong, K. L., *Misconceptions in electronic energy transfer: bridging the gap between chemistry and physics*. Chem. Soc. Rev. 2018, 47, 5234–5265.
- [12] De Sá, G. F., Malta, O. L., De Mello Donegá, C., Simas, A. M., Longo, R. L., Santa-Cruz, P. A., Da Silva, E. F., *Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes*. Coord. Chem. Rev. 2000, 196, 165–195.
- [13] Malta, O. L., *Ligand - Rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach*. J. Lumin. 1997, 71, 229–236.
- [14] Silva, F. R. G. E., Malta, O. L., *Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange interactions*. J. Alloys Compd. 1997, 250, 427–430.
- [15] Malta, O. L., Gonçalves E Silva, F. R., *A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions*. Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 1998, 54, 1593–1599.
- [16] Lee, J. C., Jeong, Y. K., Kim, J. M., Kang, J. G., *Sensitized luminescence of Eu(III) complexes with Schiff-base and 1,10-phenanthroline: Role of Schiff-base as a sensitizer*. Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2014, 124, 256–264.
- [17] Carneiro Neto, A. N., Moura, R. T., Aguiar, E. C., Santos, C. V., de Medeiros, M. A. F. L. B., *Theoretical study of geometric and spectroscopic properties of Eu(III) complexes with Ruhemann's Purple ligands*. J. Lumin. 2018, 201, 451–459.
- [18] Georgieva, I., Trendafilova, N., Zahariev, T., Danchova, N., Gutzov, S., *Theoretical insight in highly luminescent properties of Eu(III) complex with phenanthroline*. J. Lumin. 2018, 202, 192–205.
- [19] Romanova, K. A., Freidzon, A. Y., Bagaturyants, A. A., Galyametdinov, Y. G., *Ab initio study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of Europium(III) and Terbium(III) ions*. J. Phys. Chem. A 2014, 118, 11244–11252.

- [20] Kohn, W., Sham, L. J., *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev. 1965, 140, 1133-.
- [21] Stratmann, R. E., Scuseria, G. E., Frisch, M. J., *An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules*. J. Chem. Phys. 1998, 109, 8218–8224.
- [22] Platas-Iglesias, C., Roca-Sabio, A., Regueiro-Figueroa, M., Esteban-Gomez, D., de Blas, A., Rodriguez-Blas, T., *Applications of Density Functional Theory (DFT) to Investigate the Structural, Spectroscopic and Magnetic Properties of Lanthanide(III) Complexes*. Curr. Inorg. Chem. 2011, 1, 91–116.
- [23] Dutra, J. D. L., Bispo, T. D., Freire, R. O., *LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly*. J. Comput. Chem. 2014, 35, 772–775.
- [24] Dutra, J. D. L., Lima, N. B. D., Freire, R. O., Simas, A. M., *Europium Luminescence: Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters*. Sci. Rep. 2015, 5, 13695.
- [25] Lima, N. B. D., Dutra, J. D. L., Goncalves, S. M. C., Freire, R. O., Simas, A. M., *Chemical partition of the radiative decay rate of luminescence of europium complexes*. Sci. Rep. 2016, 6, 21204.
- [26] Al-Busaidi, I. J., Ilmi, R., Dutra, J. D. L., Oliveira, W. F., Haque, A., Al Rasbi, N. K., Marken, F., Raithby, P. R., Khan, M. S., *Utilization of a Pt(ii) di-yne chromophore incorporating a 2,2'-bipyridine-5,5'-diyl spacer as a chelate to synthesize a green and red emitting d-f-d heterotrinnuclear complex*. Dalt. Trans. 2021, 50, 1465–1477.
- [27] Khan, M. S., Al-Mandhary, M. R. A., Al-Suti, M. K., Hisahm, A. K., Raithby, P. R., Ahrens, B., Mahon, M. F., Male, L., Marseglia, E. A., Tedesco, E., Friend, R. H., Köhler, A., Feederd, N., Teat, S. J., *Structural characterisation of a series of acetylide-functionalised oligopyridines and the synthesis, characterisation and optical spectroscopy of platinum di-ynes and poly-ynes containing oligopyridyl linker groups in the backbone*. J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 2002, 1358–1368.
- [28] Freire, R. O., Simas, A. M., *Sparkle/PM6 parameters for all lanthanide trications from La(III) to Lu(III)*. J. Chem. Theory Comput. 2010, 6, 2019–2023.
- [29] Stewart, J. J. P., *MOPAC2016*. 2016.
- [30] Neese, F., *The ORCA program system*. Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012, 2, 73–78.
- [31] Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., Frisch, M. J., *Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields*. J. Phys. Chem. 1994, 98, 11623–11627.
- [32] Weigend, F., Ahlrichs, R., *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 3297–3305.
- [33] Dolg, M., Stoll, H., Preuss, H., *Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements*. J. Chem. Phys. 1989, 90, 1730–1734.
- [34] Hay, P. J., Wadt, W. R., *Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg*. J. Chem. Phys. 1985, 82, 270–283.
- [35] Yanai, T., Tew, D. P., Handy, N. C., *A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*. Chem. Phys. Lett. 2004, 393, 51–57.

- [36] Judd, B. R., *Optical absorption intensities of rare-earth ions*. Phys. Rev. 1962, 127, 750–761.
- [37] Carneiro Neto, A. N., Teotonio, E. E. S., de Sá, G. F., Brito, H. F., Legendziewicz, J., Carlos, L. D., Felinto, M. C. F. C., Gawryszewska, P., Moura, R. T., Longo, R. L., Faustino, W. M., Malta, O. L., in: Bünzli, J.-C. G., Pecharsky, V. K. (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier 2019, pp. 55–162.
- [38] Weber, M. J., Varitimos, T. E., Matsinger, B. H., *Optical intensities of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate*. Phys. Rev. B 1973, 8, 47–53.
- [39] Khan, M. S., Male, L., Raithby, P. R., *organic papers*. 2004, 915–916.
- [40] Wong, W. Y., *Luminescent organometallic poly(aryleneethynylene)s: Functional properties towards implications in molecular optoelectronics*. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2006, 4495–4510.
- [41] Yang, X., Zhou, G., Wong, W. Y., *Functionalization of phosphorescent emitters and their host materials by main-group elements for phosphorescent organic light-emitting devices*. Chem. Soc. Rev. 2015, 44, 8484–8575.
- [42] Sørensen, T. J., Faulkner, S., *Multimetallic Lanthanide Complexes: Using Kinetic Control to Define Complex Multimetallic Arrays*. Acc. Chem. Res. 2018, 51, 2493–2501.
- [43] Shin, J. D., Lim, W. J., Yu, K. S., Lee, J. H., Lee, N. S., Jeong, Y. G., Han, S. Y., Kim, D. K., *Luminescent polystyrene latex nanoparticles doped with  $\beta$ -diketone europium chelate and methacrylic acid*. Eur. Polym. J. 2016, 83, 89–98.
- [44] Wang, D., Pi, Y., Liu, H., Wei, X., Hu, Y., Zheng, J., *Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent trinuclear europium complexes with tris- $\beta$ -diketone ligand*. J. Alloys Compd. 2014, 613, 13–17.
- [45] Yuasa, J., Nakagawa, T., Kita, Y., Kaito, A., Kawai, T., *Photoactivatable europium luminescence turn-on by photo-oxygenation of  $\beta$ -diketone having pyrrole rings*. Chem. Commun. 2017, 53, 6748–6751.
- [46] Cotton, S. A., Raithby, P. R., *Systematics and surprises in lanthanide coordination chemistry*. Coord. Chem. Rev. 2017, 340, 220–231.
- [47] Ilmi, R., Anjum, S., Haque, A., Khan, M. S., *A new brilliant red emitting Eu(III) ternary complex and its transparent flexible and photostable poly(urethane) hybrid thin film for optoelectronic applications*. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2019, 383, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.111968.
- [48] Carnall, W. T.; Crosswhite, H.; Crosswhite, H. M., *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF<sub>3</sub>*, 1977.

## 8. Outras atividades

O aluno apresentou o trabalho intitulado “*Estudo teórico da transferência de energia em complexos  $\beta$ -dicetonatos de európio contendo DPEPO*” no formato de pôster digital no 1º Workshop do LQC – I LQCcluster online, realizado nos dias 10 e 11 de setembro de 2020.

O bolsista também desenvolve pesquisa voluntariamente sobre síntese e

caracterização de complexos de Fe(III) com o ligante eriocromo cianina R, sob orientação da líder do grupo SEnM (Sensores Eletroquímicos e nanoMateriais) prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eliana Midori Sussuchi, no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT) localizado no Núcleo de Petróleo e Gás (NUPEG/UFS).

## **9. JUSTIFICATIVA DE ALTERAÇÃO NO PLANO DE TRABALHO**

NÃO SE APLICA