



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

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PIBIC

**MODELAGEM ESTRUTURAL E DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM
COMPLEXOS DE EURÓPIO CONTENDO LIGANTES BETA-DICETONATOS**
Modelagem Estrutural e da Transferência de Energia em Complexos de Eu com
Ligantes β -dicetonatos

Ciências Exatas e da Terra
Química
Química teórica computacional

Relatório Final
Período da bolsa: de agosto de 2021 a agosto de 2022

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

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



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

SUMÁRIO

1.	Introdução	3
2.	Objetivos	6
3.	Metodologia	7
3.1.	Modelagem estrutural e cálculo dos estados excitados.....	7
3.2.	Cálculo das taxas de transferência de energia.....	8
3.3.	Taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY)	14
4.	Resultados e discussão	15
4.1.	Geometria	15
4.2.	Espectro de absorção	18
4.3.	Parâmetros de intensidade	23
4.4.	Processo de transferência de energia intermolecular	25
5.	Conclusões	33
6.	Perspectivas de futuros trabalhos	34
7.	Referências bibliográficas	34
8.	Outras atividades	38



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

1. Introdução

Os lantanídeos (Ln), também chamados de terras-raras, são um grupo de elementos químicos que estão presentes no sexto período da tabela periódica, varrendo os números atômicos 57 ao 71 [1]. Tais elementos têm configuração eletrônica $[Xe]4f^n$ e, devido à contração lantanídica, os orbitais 5s e 5p exercem blindagem sobre os orbitais de valência 4f, o que proporciona uma fraca influência externa nesses orbitais. Assim, os íons lantanídeos trivalentes conseguem emitir espectros luminescentes com bandas estreitas devido às transições eletrônicas estarem sujeitas às transições 4f-4f [2].

Por causa da luminescência monocromática dos íons lantanídeos, diversas aplicações, como em lasers [3], diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) [4], marcação de munições [5] etc, são possíveis. Contudo, a sensibilização direta do lantanídeo é pouco eficiente, pois a absorvidade molar causada pela natureza proibida das transições 4f-4f é baixa. Um meio para contornar isso é coordenando ligantes orgânicos com capacidade de absorver energia para que seja transferida ao íon lantanídeo coordenado, ocorrendo assim excitação indireta dele. Tal procedimento foi descoberto por Weissman em 1942 e posteriormente foi chamado de efeito antena [6]. Desde então, cientistas têm sido motivados a descobrir novos ligantes cada vez mais eficientes na excitação dos íons lantanídeos. O desenvolvimento de modelos matemáticos cada vez mais sofisticados, novas descobertas e conceitos na espectroscopia de lantanídeos e a evolução do processamento dos computadores, as ferramentas teórico-computacional têm ajudado a comunidade científica [7,8].

A excitação de um dado ligante coordenado ao íon lantanídeo envolve os estados singlete fundamental (S_0) e excitado (S_1). O processo para fazer com que o íon Eu^{3+} (academicamente o mais estudado dentre os Ln^{3+}) emita radiação envolve muitas etapas, em que os canais de transferência de energia mais relevantes são $T \rightarrow {}^5D_0$ e $T \rightarrow {}^5D_1$, em que T representa o estado tripleto de menor energia do ligante. Dessa forma, nota-se que a exploração dos estados excitados dos ligantes é importante para o entendimento do processo de transferência de energia. Estudar



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

esse mecanismo auxilia na procura de novos ligantes mais eficientes para a transferência de energia, o que aumenta a emissão luminescente do Eu^{3+} [8]. Para tal exploração, a aplicação de métodos computacionais assume papel de destaque.

A fim de investigar tal mecanismo de transferência de energia, vários estudos aplicaram métodos quânticos [4,9–13] para calcular os estados excitados dos ligantes coordenados com o objetivo de interpretar espectros de absorção quanto para identificar a contribuição de cada um dos ligantes para o processo de transferência de energia. A abordagem mecânico-quântica baseada na Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) [14] é a mais usada para essas finalidades. A TDDFT estende as ideias básicas da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) do estado fundamental [15] para calcular excitações eletrônicas bem como outros fenômenos dependentes do tempo. Além dos métodos TDDFT, a abordagem semiempírica INDO/S-CIS (do inglês *Intermediate Neglect of Differential Overlap*) [16,17], a qual é baseada no método de interação de configurações simples, também é bastante usada.

Em 2000, de Sá e colaboradores propuseram um procedimento teórico para modelar a transferência de energia em complexos de Eu^{3+} [18]. As etapas deste procedimento são: *i*) otimização da geometria do complexo no estado fundamental, *ii*) cálculo dos estados excitados S_1 e T, *iii*) cálculo das taxas de transferência de energia ligante-metal usando modelos adaptados por Malta e colaboradores [19,20] e por fim, a partir de todas essas quantidades, *iv*) as populações dos níveis de energia envolvidos são calculadas, permitindo assim, o cálculo do rendimento quântico teórico [21].

A ausência de uma ferramenta computacional robusta contendo tal protocolo teórico motivou o surgimento do LUMPAC (*LUMinescence PACkage*) [22]. O LUMPAC consiste em um software de fácil uso que permite o cálculo teórico de propriedades luminescentes de complexos de lantanídeo, sendo desenvolvido no Laboratório Pople de Química Computacional (Universidade Federal de Sergipe). Uma das funcionalidades do LUMPAC é a possibilidade de calcular os parâmetros de



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

intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) utilizando somente três parâmetros ajustáveis (Q , D e C) com funções de onda semiempíricas. O procedimento de ajuste QDC é vantajoso, pois 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 [23].

Através de colaborações do nosso grupo de pesquisa com o grupo da *Sultan Qaboos University* (Sultanato de Omã) coordenado pelo prof. Muhammad Khan, diversos trabalhos já foram publicados em revistas internacionais. Para fortalecer tal colaboração e aprofundar o estudo do processo de transferência de energia em complexos de Eu^{3+} , inicialmente buscou-se estudar os complexos **Eu-1**, **Eu-2** e **Eu-3** (**Figura 1**) sintetizados e caracterizados pelo grupo do prof. Khan. A motivação para tal escolha é que além da conveniência de os complexos já serem estudados experimentalmente, será possível continuar explorando trabalhos na mesma linha dos que já foram realizados em PIBICs anteriores.

A batofenantrolina, presente no complexo **Eu-1**, é um ligante que possui o HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) com energia relativamente alta e alta densidade de elétrons [24,25], o que diminui a atração do íon Eu^{3+} a solventes mais eletronegativos. A estrutura rígida e planar da batofenantrolina também auxilia a evitar moléculas de solvente na esfera de coordenação do Eu^{3+} , contribuindo com a minimização de efeitos que contribuam para decaimentos não-radiativos [25]. Por conta dessas características, complexos de lantanídeos trivalentes coordenados a batofenantrolina são comumente utilizados em dispositivos luminescentes [24,26]. Já o tiabendazol, presente nos complexos **Eu-2** e **Eu-3**, fornece um sistema com grande conjugação π [27], o que favorece o processo de absorção de luz e, possivelmente de transferência de energia. Por conta dessas propriedades, o tiabendazol já foi aplicado em marcadores luminescentes de munição [27].



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

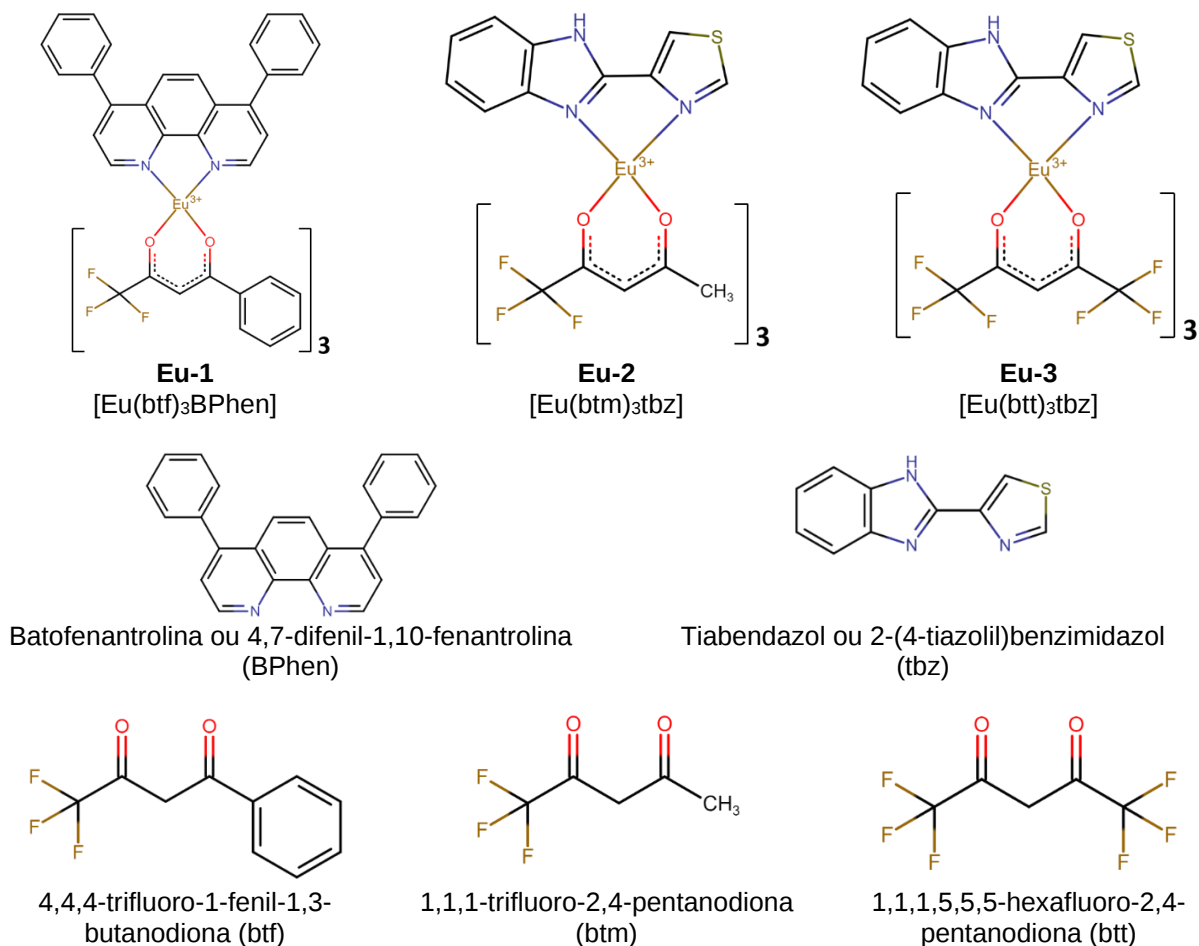


Figura 1. Estrutura bidimensional dos complexos estudados no presente plano de trabalho e descrição de cada ligante.

Uma vez que o grupo de pesquisa experimental decidiu avançar com a exploração apenas dos complexos coordenados ao ligante nitrogenado tbz (**Eu-2** e **Eu-3**), a abordagem teórica detalhada neste relatório foi aplicada a estes dois complexos. Vale destacar que tal estudo foi submetido para publicação no periódico *Dalton Transactions*. O sistema não explorado neste projeto de iniciação científica será tratado em outro projeto de pesquisa oportunamente.

2. Objetivos

Estudar teoricamente o processo de transferência de energia em complexos de



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

Eu^{3+} por meio da TDDFT e do modelo INDO/S-CIS usando metodologias implementadas no LUMPAC.

Os objetivos específicos são:

- Identificar a abordagem mais adequada para a modelagem estrutural dos complexos a serem estudados;
- Identificar a natureza dos estados excitados dos ligantes envolvidos no processo de transferência de energia ligante-metal;
- Calcular os espectros de absorção dos complexos de európio estudados;
- Propor um mecanismo de transferência de energia ligante-metal concordante com as observações experimentais.

3. Metodologia

3.1. Modelagem estrutural e cálculo dos estados excitados

Os dois complexos estudados tiveram a estrutura cristalográfica resolvida, o que dispensou a construção das estruturas manualmente. Como nas estruturas cristalográficas obtidas não havia a presença de átomos de hidrogênios, a adição dos hidrogênios deu-se usando *software* posteriormente e a posição desses átomos de hidrogênio foi refinada através de cálculos de otimização geométrica por meio de métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [28]. Em seguida, a geometria completa dos complexos foi completamente otimizada usando diferentes métodos, pois é sempre útil validar dentre os métodos mais utilizados qual o mais adequado. Os funcionais híbridos escolhidos foram o B3LYP [29] e PBE0 [30], utilizando as bases SVP, TZVP e def2-TZVPPD. A base SVP considera a estrutura eletrônica (4s1p)/[2s1p] para o átomo de hidrogênio, (7s4p1d)/[3s2p1d] para o carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor e (10s7p1d)/[4s3p1d] para o átomo de enxofre, enquanto a base TZVP utiliza (5s1p)/[3s1p], (11s6p1d)/[5s3p1d] e (14s9p1d)/[5s4p1d] para os respectivos átomos. Já a base def2-TZVPPD utiliza a estrutura eletrônica (5s3p1d)/[3s3p1d], (12s7p3d1f)/[6s3p3d1f] e (15s10p4d1f)/[6s6p4d1f],



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

respectivamente, para os átomos mencionados. Para tratar a estrutura eletrônica do átomo de európio, o potencial de caroço MWB52 [31] foi usado, o qual considera 52 elétrons no caroço e 11 elétrons de valência descritos por $(7s6p5d)/[5s4p3d]$.

Os estados excitados dos ligantes dos complexos foram calculados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT). Tal abordagem foi executada para se determinar a energia dos estados singleto e tripleto excitados dos ligantes orgânicos. Para isso, o nível de teoria CAM-B3LYP/TZVPPD/MWB52 foi utilizado. O funcional híbrido CAM-B3LYP foi escolhido devido a sua acurácia na determinação de estados excitados como constatado em trabalhos anteriores. Além disso, o método semiempírico INDO/S-CIS foi utilizado para estimar os estados excitados dos ligantes considerando o íon Eu^{3+} como uma carga pontual $3+$. Nesse procedimento, os 20 orbitais moleculares ocupados de maior energia e os 20 desocupados de menor energia foram considerados. Todos os cálculos foram realizados no software ORCA5.0.3 [32].

Para se avaliar um eventual efeito do solvente diclorometado (DCM) nos estados excitados, a aproximação do Modelo Contínuo Polarizável Condutor (CPCM) foi considerada nos cálculos com o funcional CAM-B3LYP. As forças e energias do oscilador dos 25 estados singleto calculados foram ajustadas a uma função Lorentziana para fornecer os espectros de absorção teóricos dos complexos Eu-2 e Eu-3.

3.2. Cálculo das taxas de transferência de energia

O software LUMPAC 1.4.1 [22] foi utilizado para se calcular as taxas de transferência de energia (W_{ET}) entre os ligantes e o Eu^{3+} , utilizando modelos já aplicados por nosso grupo em trabalhos anteriores [12,13,33–35]. Através das taxas, os canais de transferência de energia podem ser propostos. Os modelos implementados no LUMPAC foram propostos por Malta [19,20], os quais são derivados da regra de ouro de Fermi. O Hamiltoniano leva em consideração a contribuição dos mecanismos de interação coulombica direta (CI) e de troca (Ex), como visto nas equações abaixo:



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

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

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

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

em que J é o número quântico do momento angular total do estado excitado do Eu^{3+} . G é a degenerescência do estado inicial do ligante, que se trata da multiplicidade do estado singleto e tripleto estudado.

Uma característica dessas equações é a dependência da distância entre o baricentro de energia do estado doador e o centro metálico (R_L). Esta quantidade é calculada com a ajuda dos coeficientes dos orbitais atômicos do átomo i (c_i) que contribuem para o estado do ligante e usando a distância do i -ésimo átomo ao íon lantanídeo ($R_{L,i}$):

$$R_L = \frac{\sum_i c_i^2 R_{L,i}}{\sum_i c_i^2} \quad \text{Eq. 4}$$

em que c_i é estimado a partir dos resultados TDDFT e $R_{L,i}$ é obtido da geometria considerada nos cálculos TDDFT.

Outro termo relevante presente nas equações 1 e 3 é o fator de sobreposição espectral F , que depende da diferença de energia (Δ) entre os estados doador e aceitador de energia envolvidos no processo de transferência de energia. Como a largura de banda do ligante a meia altura (γ_L , em s^{-1}) é muito maior do que as larguras das transições 4f-4f de Eu(III) , o termo F é geralmente calculado usando a seguinte equação:



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

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_L}\right)^2 \ln 2} \quad \text{Eq. 5}$$

O termo $(1-\sigma_0)$ contido na Eq. 3 é calculado aproximadamente por $(1-\sigma_0) \approx 0,05 \left(\frac{R_{\min}}{R_L} \right)^{7/2}$, proposto recentemente por Carneiro e colaboradores [36].

$R_{\min}$ é a menor distância entre os átomos do poliedro de coordenação e o centro metálico. A **Tabela 1** mostra os valores de algumas grandezas usadas para calcular as W_{ET} para os mecanismos CI e Ex e fornece uma breve descrição dessas grandezas.

Tabela 1. Valores considerados de algumas grandezas para estimar as taxas de transferência de energia para os mecanismos de interação direta Coulombiana (CI) e de troca (Ex).

Termo	Descrição	Valor
$\langle 3 \ C^{(\lambda)} \ 3 \rangle$	Operadores tensoriais de Racah	$\langle 3 \ C^{(2)} \ 3 \rangle = -1,366$ $\langle 3 \ C^{(4)} \ 3 \rangle = 1,128$ $\langle 3 \ C^{(6)} \ 3 \rangle = -1,270$
$\langle r^\lambda \rangle$	Integrais radiais para o Eu^{3+} [37]	$\langle r^2 \rangle = 0,9175$ $\langle r^4 \rangle = 2,0200$ $\langle r^6 \rangle = 9,0390$
$(1-\sigma_\lambda)$	Fator de blindagem devido aos orbitais 5s e 5p preenchidos [21]	$\sigma_2 = 0,600$ $\sigma_4 = 0,139$ $\sigma_6 = 0,900$
S_L	Força do dipolo do ligante [21]	$10^{-35} (\text{e.s.u.})^2$ (estado doador singleto) $10^{-40} (\text{e.s.u.})^2$ (estado doador tripleto)



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

$\left\langle \Psi_{N-1\Pi} \left \sum_j r_j C_0^{(1)}(j) s_{-m}(j) \right \Psi_{N-1\Pi^*} \right\rangle^2$	Quadrado do elemento de matriz do operador acoplado de dipolo e de spin [38]	$10^{-36} (\text{e.s.u.})^2 \text{cm}^2$
γ_L	Largura de banda do ligante a meia altura	3200 cm^{-1}

Os valores usados para os elementos de matriz do operador unitário $\langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle$ e de spin $\langle \psi' J' \| S \| \psi J \rangle$ foram obtidos do trabalho de Kasprzycka e colaboradores [39]. As regras de seleção $|\Delta J| = 2, 4$ e 6 para o mecanismo CI e $|\Delta J| = 0, \pm 1$ ($J = J' = 0$, excluído) para o mecanismo Ex foram derivadas desses elementos de matriz, respectivamente. Essas regras de seleção estão associadas à excitação eletrônica do Eu^{3+} promovida pela transferência de energia dos ligantes. A excitação dos estados excitados mais baixos ${}^7\text{F}_0$ e ${}^7\text{F}_1$ do Eu^{3+} teve população térmica de $0,64$ e $0,33$ a 300 K [39], respectivamente. Além disso, para incluir a transição ${}^5\text{D}_0 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ nos cálculos, foi considerada uma mistura J de 5% entre os estados ${}^7\text{F}_0$ e ${}^7\text{F}_2$, permitindo que a transição fosse permitida pelo mecanismo CI. As W_{ET} de um dado estado excitado do Eu^{3+} para um estado excitado do ligante foram calculadas através do produto do fator de Boltzmann $\exp\left(-\frac{|\Delta|}{k_B T}\right)$ pelas W_{ET} diretas correspondentes, onde T é a temperatura ambiente e k_B é a constante de Boltzmann.

A grandeza Ω_{λ}^{FED} contida na Eq. 2 é o parâmetro de intensidade relacionado exclusivamente ao mecanismo de dipolo elétrico forçado (FED), sendo derivado da teoria padrão de Judd-Ofelt. Ω_{λ}^{FED} é calculado pela Eq. 6 considerando apenas a contribuição dos $B_{\lambda tp}^{FED}$ presentes na Eq. 7.

$$\Omega_{\lambda}^{calc} = (2\lambda + 1) \sum_t^{\lambda-1, \lambda+1(\text{odd})} \sum_{p=-t}^{t(\text{all})} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t+1)} \quad \text{Eq. 6}$$



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

$$\begin{aligned}
 B_{\lambda tp} &= B_{\lambda tp}^{FED} + B_{\lambda tp}^{DC} \\
 &= \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t \\
 &\quad - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{1/2} \langle r^\lambda \rangle (1-\sigma_\lambda) \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 7}$$

A diferença de energia ΔE apresentada na Eq. 7 envolve o baricentro do estado fundamental e o primeiro estado excitado de paridade oposta ($E_{4f} - E_{nl}$) do íon Eu^{3+} , sendo obtido pelo método do denominador da energia média [40]. $\theta(t, \lambda)$ são fatores numéricos para o íon Eu^{3+} e os valores estimados por Malta e colaboradores [41] usando integrais radiais de cálculos de Hartree-Fock são $\theta(1, 2) = -0,17$, $\theta(3, 2) = 0,345$, $\theta(3, 4) = 0,18$, $\theta(5, 4) = -0,24$, $\theta(5, 6) = -0,24$, e $\theta(7, 6) = 0,24$. O termo $\delta_{t, \lambda+1}$ é a função delta de Kronecker.

Os mecanismos FED e acoplamento dinâmico (DC) dependem das quantidades γ_p^t (Eq. 8) e Γ_p^t (Eq. 9), respectivamente. γ_p^t é calculado com a ajuda do *Simple Overlap Model* (SOM) [40,42] que introduz covalência ao modelo de carga pontual por meio da inclusão do termo $\rho_j (2\beta_j)^{t+1}$, o qual corresponde à sobreposição entre os orbitais 4f e os orbitais de valência do j -ésimo átomo diretamente coordenado ao centro metálico. As grandezas ρ_j e β_j são calculadas usando as Eqs. 10 e 11.

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} e^2 \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j)
 \tag{Eq. 8}$$

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j)
 \tag{Eq. 9}$$

$$\rho_j \approx 0.05 \left(\frac{R_{\min}}{R_j} \right)^{3.5}
 \tag{Eq. 10}$$



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

$$\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j} \quad \text{Eq. 11}$$

Ambos γ_p^t e Γ_p^t dependem das coordenadas esféricas do j -ésimo átomo do poliedro de coordenação do composto (R_j, θ_j, ϕ_j) e R_{min} é a menor distância R_j . Essas coordenadas são úteis para calcular o conjugado complexo dos harmônicos esféricos (Y_p^{t*}) .

O fator de carga (g_j) e a polarizabilidade (α_j) foram estimados pelo LUMPAC aplicando o modelo QDC [23]. Este modelo postula que cada fator de carga é calculado usando a densidade eletrônica (q_j) da aproximação ZDO (do inglês *Zero Differential Overlap*) e cada polarizabilidade é calculada usando a superdeslocalizabilidade eletrofílica (SE_j). Além disso, g e α são obtidos com a ajuda dos parâmetros ajustáveis Q , D e C para reproduzir os valores experimentais de Ω_λ .

$$g_j = Q \cdot q_j \quad \text{Eq. 12}$$

$$\alpha_j = SE_j \cdot D + C \quad \text{Eq. 13}$$

Os coeficientes dos orbitais atômicos (c) envolvidos nos orbitais moleculares ocupados são usados para calcular as cargas ZDO e as superdeslocalizabilidades, conforme mostrado pelas Eqs. 14 e 15. Para o cálculo de tais grandezas, foram consideradas funções de onda obtidas usando o modelo mecânico quântico semiempírico RM1 [43] implementado no programa MOPAC2016 [44].

$$q_j = 2 \sum_{i'}^{occ.} \sum_p |c_{pi'}^j|^2 \quad \text{Eq. 14}$$

$$SE_j = 2 \sum_{i'}^{occ.} \sum_p \sum_q \frac{c_{pi'}^j c_{qi'}^j}{\varepsilon_{i'}} \quad \text{Eq. 15}$$



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

3.3. Taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY)

A taxa de emissão radiativa teórica (A_{rad}) devido ao mecanismo de dipolo elétrico foi calculada usando os parâmetros de intensidade obtidos a partir do modelo QDC. Por outro lado, a força do dipolo magnético (S_{md}) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ assumiu o valor teórico de $9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ [45] no cálculo. Quando o centro metálico é o íon Eu^{3+} , a A_{rad} é então calculada pela Eq. 16.

$$A_{rad} = \frac{32e^2\pi^3\chi}{3\hbar(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{J=\lambda}]^3 \Omega_{\lambda} \left| \langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_{J=\lambda} \rangle \right|^2 + \frac{32\pi^3n^3\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1]^3}{3\hbar} S_{md} \quad \text{Eq. 16}$$

em que a correção de campo local de Lorentz (χ) depende do índice de refração n e é estimada pela expressão $\chi = n(n^2 + 2)^2 / 9$. $\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]$ é a energia do baricentro da respectiva transição (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$). Foi considerado um índice de refração de 1,424 devido ao solvente diclorometano (DCM).

O rendimento quântico de emissão (Q_{Eu}^L) é definido pela razão entre o número de fótons emitidos pelo íon lantanídeo e o número de fótons absorvidos pelo ligante, sendo calculado pela Eq. 17.

$$Q_{Eu}^L = \frac{A_{rad}\eta_{D_0}}{\varphi\eta_{S_0}} \quad \text{Eq. 17}$$

em que φ é a taxa de absorção (s^{-1}) do singleto fundamental (S_0) para um dado singleto excitado do ligante. É necessário conhecer a população energética dos estados absorvedor (η_{S_0}) e emissor (η_{D_0}) do Eu^{3+} para calcular o valor teórico de Q_{Eu}^L . Nesse contexto, a população normalizada de cada estado incluído na modelagem da transferência de energia é obtida por meio de um sistema de equações. A população energética de um dado estado na condição de estado estacionário é genericamente expressa por:



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

$$\frac{d\eta_a}{dt} = -\sum_{a \neq b} W_{ba} \eta_b + \sum_{a \neq b} W_{ab} \eta_a = 0 \quad \text{Eq. 18}$$

onde W_{ab} é a taxa de transferência de energia do estado a para o estado b e vice-versa.

4. Resultados e discussão

Os sistemas estudados nesse PIBIC são equivalentes aos sistemas explorados em trabalhos anteriores: o poliedro de coordenação do Eu^{3+} contém 6 átomos de oxigênio provenientes de 3 ligantes β -dicetonatos e 2 átomos de nitrogênio fornecidos por ligantes nitrogenados neutros. Todos os complexos contêm ligantes derivados de β -dicetonas (btf, btm e btt) com diferentes substituintes. A β -dicetona btf, em especial, já foi alvo de estudo nos últimos dois PIBICs. Os β -dicetonatos consistem no principal grupo de ligantes utilizado para a excitação eletrônica do íon lantanídeo central.

4.1. Geometria

A comparação envolvendo a geometria cristalográfica e as geometrias calculadas por diferentes métodos DFT em termos de desvios quadráticos médios (RMSD) é mostrada na **Tabela 2**. Em trabalhos anteriores [12,13], as geometrias B3LYP/SVP/MWB52 e PBE0/SVP/MWB52 foram comparadas com a geometria cristalográfica correspondente e o funcional PBE0 apresentou o melhor desempenho. Adicionalmente, notou-se que a consideração de mais componentes na função de base, como na base 6-31+G(d) em relação a SVP, e a inclusão da correção de longo alcance com o funcional CAM-B3LYP na modelagem das geometrias não resultaram em melhorias. Porém, como o funcional PBE0 também forneceu as melhores geometrias para os complexos **Eu-2** e **Eu-3**, objetivou-se avaliar o efeito nas geometrias otimizadas provocado pelo aumento do número de componentes atômicos na função de base. Diferentemente dos trabalhos anteriores, desta vez a base TZVPPD foi considerada nos cálculos e o nível de teoria PBE0/TZVPPD/MWB52 forneceu resultados em melhor concordância aos dados experimentais tanto



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

considerando todos os átomos dos compostos quanto apenas os átomos do poliedro de coordenação. A geometria otimizada com este nível de teoria para cada complexo está apresentada na **Figura 2**.

A **Tabela 2** mostra as distâncias médias entre o íon Eu^{3+} e os átomos de O e N ligantes. Apesar das diferentes abordagens DFT terem sido consideradas, é notável que a média das distâncias Eu-O e Eu-N foram similares, com um intervalo de 2,396-2,420 Å e 2,654-2,695 Å para as distâncias Eu-O e Eu-N, respectivamente para o complexo **Eu-2**. Os valores correspondentes para **Eu-3** são 2,402-2,430 Å e 2,623-2,674 Å, respectivamente. Apesar dos baixos valores de RMSD obtidos pela comparação da geometria calculada com a experimental, a distância calculada envolvendo o íon lantanídeo e os átomos de N e O diretamente coordenados ao lantanídeo foi levemente superestimada.

Tabela 2. Valor do desvio quadrático médio (RMSD, em Å) entre a geometria cristalográfica para os complexos **Eu-2** e **Eu-3** e as geometrias correspondentes otimizadas com métodos DFT. A média das distâncias dos átomos do ligante-lantanídeo é representada por *d*.

Composto	Geometria	RMSD (todos os átomos)	RMSD (poliedro de coordenação)	$d_{\text{Eu-O}}$	$d_{\text{Eu-N}}$
Eu-2	Cristalográfica	-	-	2,371	2,574
	B3LYP/SVP	0,7206	0,2784	2,409	2,695
	B3LYP/TZVP	0,6593	0,2108	2,420	2,683
	PBE0/SVP	0,6341	0,2897	2,394	2,665
	PBE0/TZVP	0,6486	0,2440	2,401	2,654
	PBE0/TZVPPD	0,6148	0,2204	2,396	2,663
Eu-3	Cristalográfica	-	-	2,383	2,554
	B3LYP/SVP	0,9769	0,3448	2,413	2,674
	B3LYP/TZVP	0,6324	0,2121	2,430	2,653
	PBE0/SVP	0,6383	0,2167	2,397	2,633
	PBE0/TZVP	0,7269	0,2713	2,408	2,623
	PBE0/TZVPPD	0,4957	0,1471	2,402	2,644



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

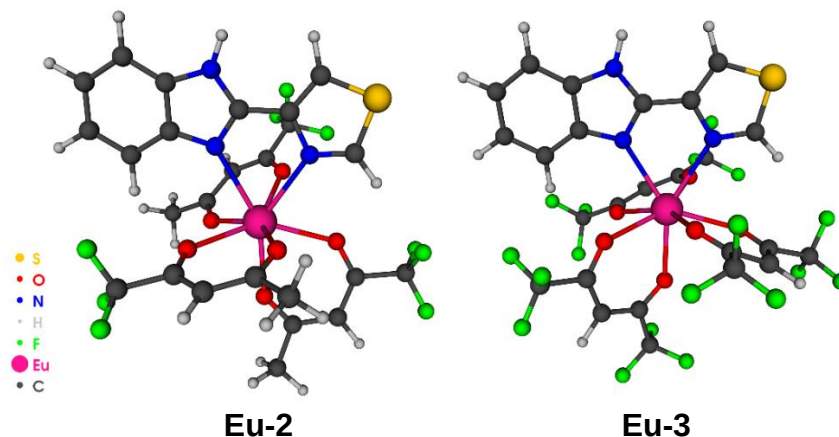


Figura 2. Geometria dos complexos **Eu-2** e **Eu-3** otimizadas com o nível de teoria PBE0/TZVPPD/MWB52.

A **Tabela 3** mostra que os menores valores de Medidas de Forma Contínua (CShMs, do inglês *Continuous Shape Measures*) para o poliedro de coordenação calculado de **Eu-2** e **Eu-3** foram descritos como dodecaédrico trigonal ou antiprismático quadrado. A análise SHAPE [46] descreveu o poliedro de coordenação de **Eu-2** calculado com diferentes níveis de teoria como um antiprisma quadrado distorcido, em vez de dodecaedro triangular como indicado pela estrutura cristalográfica. No caso do **Eu-3**, a análise indicou que o poliedro de coordenação não foi descrito como dodecaedro triangular, exceto aquele calculado usando a abordagem B3LYP/SVP. Em razão da complexidade envolvida em um cálculo da mecânica quântica, racionalizar tal exceção não é uma tarefa simples.



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

Tabela 3. Valores mais baixos de CShMs para a geometria calculada de **Eu-2** e **Eu-3** usando diferentes níveis de teoria.

Composto	Geometria	Antiprisma quadrático	Dodecaedro triangular
Eu-2	Cristalográfica	1,553	0,629
	B3LYP/SVP	1,635	2,039
	B3LYP/TZVP	1,327	1,528
	PBE0/SVP	1,514	1,896
	PBE0/TZVP	1,258	1,962
	PBE0/TZVPPD	0,716	1,971
Eu-3	Cristalográfica	2,993	0,695
	B3LYP/SVP	1,041	2,110
	B3LYP/TZVP	1,766	1,051
	PBE0/SVP	2,159	0,769
	PBE0/TZVP	1,427	1,157
	PBE0/TZVPPD	2,759	0,475

4.2. Espectro de absorção

A análise dos espectros de absorção teóricos dos complexos permite um melhor entendimento da espectroscopia de absorção UV-Visível. Os espectros calculados pelos métodos TDDFT e INDO/S-CIS para **Eu-2** e **Eu-3** são mostrados na **Figura 3**, onde foram consideradas as geometrias otimizadas no nível de teoria PBE0/TZVPPD/MBW52. Diferentes funcionais de densidade (CAM-B3LYP, M06-2X, PBE0 e ω B97X-D3BJ) foram testados para três complexos Eu(III) contendo o mesmo ligante β -dicetonato em um estudo recente publicado por nosso grupo [12] e todos os funcionais subestimaram o valor de $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$. Como pode ser observado na **Figura 3**, o mesmo foi observado no presente estudo. Quando o solvente DCM é considerado no cálculo, notou-se uma mudança em torno de 10 nm na posição da banda mais intensa para ambos os complexos. Esta mudança modesta está relacionada à pequena constante dielétrica do DCM. Embora os espectros previstos pelo modelo INDO/S-CIS tenham revelado uma banda deslocada para grandes comprimentos de onda, em torno de 325 nm, a banda mais intensa ainda apresentou uma posição subestimada. No entanto, foi observado em trabalhos anteriores que os espectros fornecidos pelos métodos TDDFT concordaram qualitativamente com os experimentais. Tal concordância pode ser observada nos espectros calculados mostrados na **Figura 3**.



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

Da mesma forma que nos espectros experimentais, também é possível observar nos espectros teóricos a presença de três bandas e um deslocamento no λ_{abs}^{max} para o vermelho de **Eu-3** em relação a **Eu-2** (cerca de 9 nm). Consequentemente, a abordagem TDDFT é uma ferramenta importante para fornecer as transições eletrônicas mais relevantes para a banda mais intensa e a concordância qualitativa envolvendo os espectros teóricos e experimentais suporta esta análise.

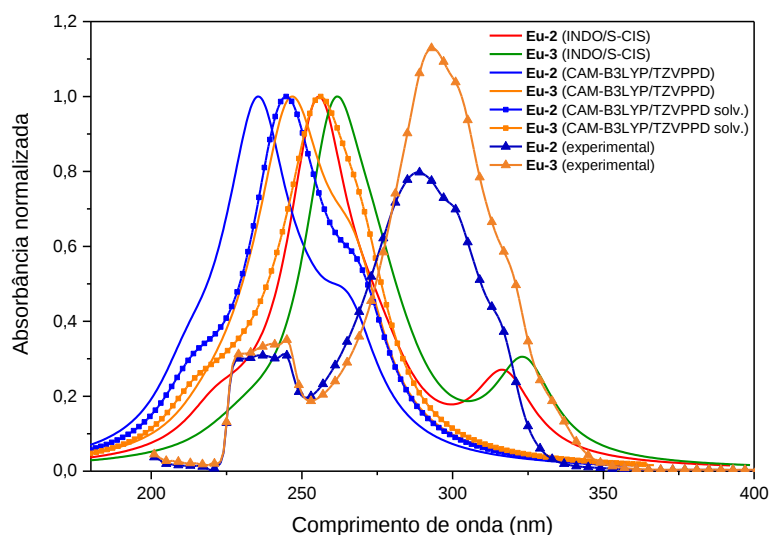


Figura 3. Espectros de absorção teóricos calculados pelos métodos TDDFT (com e sem efeito de solvente) e INDO/S-CIS para **Eu-2** e **Eu-3** usando a geometria otimizada no nível de teoria PBE0/TZVPPD/MBW52.

A **Tabela 4** indica as transições eletrônicas calculadas no nível de teoria CAM-B3LYP/TZVPPD/MWB52 para as bandas mais intensas de **Eu-2** e **Eu-3** e o efeito do solvente DCM foi considerado no cálculo. É possível observar que os orbitais moleculares (OMs) mais importantes envolvidos na composição dos estados excitados singlete variam de HOMO-6 a LUMO+3. Os OMs contidos na **Tabela 4** que estão centralizados no ligante auxiliar estão destacados em negrito. As bandas mais intensas de ambos os complexos são devidas a transições eletrônicas entre OMs centrados tanto nos ligantes β -dicetonatos quanto no ligante auxiliar (**Figura 4**).



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

Tabela 4. Transições eletrônicas calculadas no nível de teoria CAM-B3LYP/TZVPPD/MWB52 para os estados singlete mais relevantes de Eu-2 e Eu-3 considerando o efeito do solvente DCM.

	Comprimento de onda	Força do oscilador	Maior contribuição	Total
Eu-2	246,3 nm	0,7912	HOMO-1 → LUMO+3 (17,88%) HOMO-4 → LUMO+1 (13,62%) HOMO-3 → LUMO (13,43%) HOMO-2 → LUMO+2 (11,59%) HOMO-1 → LUMO+1 (6,31%) HOMO-2 → LUMO (6,07%)	68,90%
	269,0 nm	0,5553	HOMO → LUMO (60,81%) HOMO → LUMO+1 (17,46%) HOMO → LUMO+4 (5,50%)	83,78%
Eu-3	254,4 nm	0,9220	HOMO → LUMO+1 (28,41%) HOMO → LUMO (21,12%) HOMO → LUMO+2 (10,90%) HOMO-2 → LUMO (6,64%) HOMO-4 → LUMO+1 (5,12%)	72,19%
	270,7 nm	0,4056	HOMO → LUMO+3 (60,77%) HOMO-2 → LUMO (10,59%) HOMO → LUMO+4 (5,55%)	76,92%

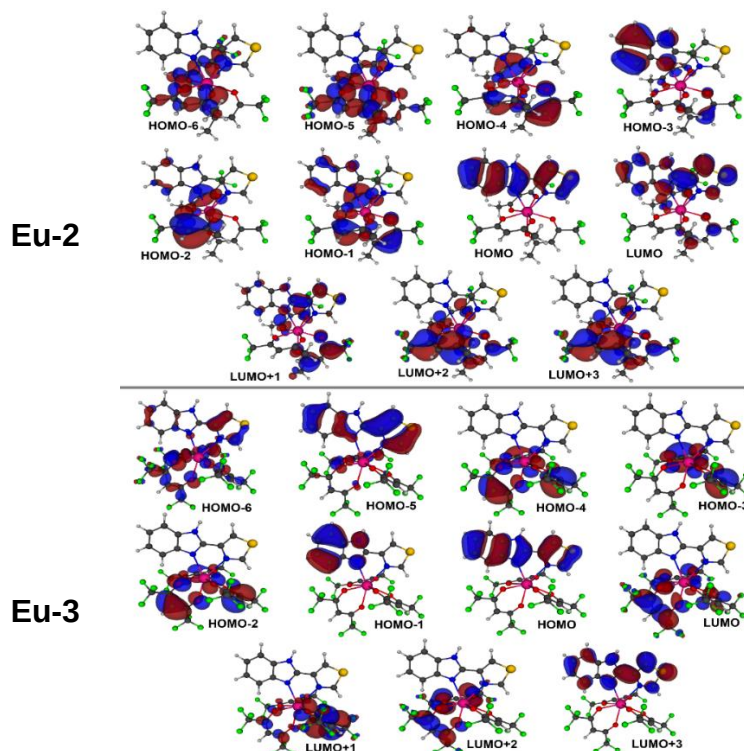


Figura 4. Orbitais moleculares mais relevantes calculados no nível de teoria TDDFT CAM-B3LYP que explicam as principais transições eletrônicas. O efeito implícito do solvente DCM foi considerado no cálculo.

A análise dos orbitais de transição natural (NTOs) realizada no mesmo nível da teoria (**Figura 5**) corrobora essa observação. Esta análise fornece uma representação simples da densidade de transição entre o estado fundamental e o estado excitado [47] e revelou adicionalmente que a banda de comprimento de onda mais longo de **Eu-2** é devido à transição eletrônica envolvendo OMs centrados no ligante auxiliar. Os ligantes contendo maior número de átomos de flúor proporcionam uma maior densidade eletrônica, resultando em uma maior contribuição dos ligantes β -dicetonatos para a composição da banda. Conclusões semelhantes são obtidas da análise dos resultados de TDDFT sem considerar o efeito implícito do solvente DCM (**Figura 6**).

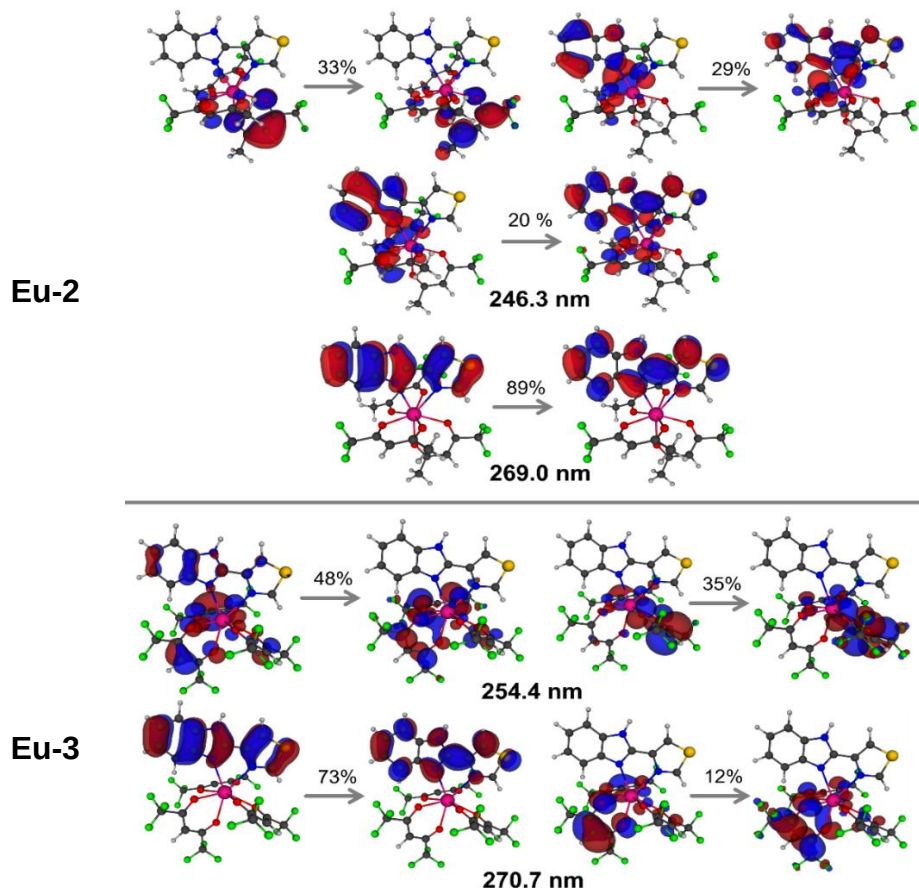


Figura 5. Transições NTOs que contribuem para as bandas mais intensas do **Eu-2** e **Eu-3** calculadas com o método TDDFT CAM-B3LYP/TZVPPD/MWB52 (DCM). Os percentuais de contribuição para as transições são apresentados



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

Tabela 5. Transições eletrônicas calculadas no nível de teoria CAM-B3LYP/TZVPPD/MWB52 para os estados singlete mais relevantes do **Eu-2** e **Eu-3**.

	Comprimento de onda	Força do oscilador	Maior contribuição	Total
Eu-2	235,63 nm	1,0048	HOMO→ LUMO+3 (13,50%) HOMO-1→LUMO+1 (12,35%) HOMO-3→LUMO+1 (11,11%) HOMO-1→LUMO+2 (10,18%) HOMO→LUMO+2 (8,93%) HOMO-2→LUMO (8,00%)	64,06%
	265,59 nm	0,3677	HOMO-2→LUMO (63,22%) HOMO→ LUMO (5,55%)	68,77%
Eu-3	244,96 nm	0,6539	HOMO-1→LUMO+2 (32,92%) HOMO-3→LUMO+1 (21,84%) HOMO→LUMO (8,18%) HOMO-2→LUMO (7,23%) HOMO-4→LUMO+2 (5,45%) HOMO-3→LUMO+2 (5,28%)	80,90%
	268,30 nm	0,3660	HOMO→LUMO (67,35%) HOMO→LUMO+4 (5,97%)	73,32%

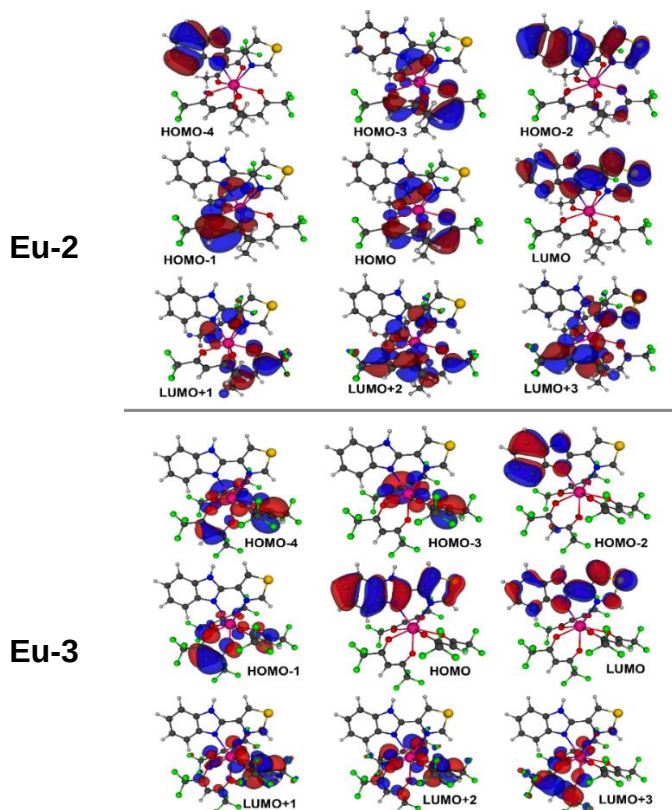


Figura 6. Orbitais moleculares mais relevantes calculados no nível de teoria TDDFT CAM-BLYP que explicam as principais transições eletrônicas, sem considerar o efeito implícito do solvente DCM.



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

4.3. Parâmetros de intensidade

A **Tabela 6** contém os valores de Ω_2 e Ω_4 estimados usando os parâmetros ajustáveis Q , D e C (**Tabela 7**) para ambos os complexos e os valores calculados estão de acordo com os respectivos valores experimentais. Como o atributo binário D/C de aceitação do resultado para o ajuste (**Tabela 7**) é maior que 1,0 para os dois complexos, há uma indicação de que os Ω_λ experimentais foram bem ajustados pelo modelo QDC . Como os Ω_λ experimentais e calculados foram concordantes, consequentemente, A_{rad} também foram quase semelhantes. Ω_λ^{FED} corresponde à contribuição do dipolo elétrico forçado para os parâmetros de intensidade e seus baixos valores (**Tabela 7**) atestam que a emissão do Eu^{3+} nos compostos é dominada pelo mecanismo de acoplamento dinâmico (DC). Esta propriedade é comumente observada no Eu^{3+} contendo ligantes β -dicetonato. Além disso, um valor baixo de Ω_λ^{FED} indica que Ω_λ é fortemente dependente das polarizabilidades dos átomos ligantes dos complexos. Vale ressaltar que Ω_λ^{FED} assume um papel importante na estimativa das taxas de transferência de energia a partir do mecanismo de interação coulombiana direta, que é operante quando o número quântico J dos estados envolvidos na excitação eletrônica do Eu^{3+} satisfaz a regra de seleção $|\Delta J| = 2, 4 \text{ e } 6$.

Tabela 6. Propriedades fotofísicas experimentais e teóricas de Eu-2 e Eu-3 em DCM.

Parâmetros fotofísicos	Eu-2	Eu-3
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (a)	17261,32 cm^{-1} [1,09%]	17247,68 cm^{-1} [0,86%]
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (b)	16880,18 cm^{-1}	16863,62 cm^{-1}
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (c)	16237,29 cm^{-1} [78,63%]	16236,99 cm^{-1} [80,36%]
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (d)	15298,74 cm^{-1} [2,73 %]	15324,53 cm^{-1} [2,61%]
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (e)	14286,42 cm^{-1} [11,35 %]	14308,93 cm^{-1} [10,33%]
FWHM do $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (nm)	8,94	7,90
Relação de intensidade (R_{21})	12,88	14,02
Coordenadas de cores CIE	x= 0,663; y = 0,331	x= 0,668; y = 0,330
τ_{obs} (μs)	$885 \pm 2,37$ ($\chi^2 = 1,002$)	$977 \pm 1,82$ ($\chi^2 = 1,021$)



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

$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	22,66 (exp.)	24,57 (exp.)
$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	22,61 (theo.)	24,57 (theo.)
$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	7,62 (exp.)	7,25 (exp.)
$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	7,81 (theo.)	7,24 (theo.)
$\Omega_6^{\text{calc}} (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,5189 (theo.)	0,2524 (theo.)
$A_{\text{Rad}} (\text{s}^{-1})$	744,01 (exp.)	786,18 (exp.)
$A_{\text{Rad}} (\text{s}^{-1})$	721,90 (theo.)	764,37 (theo.)
$A_{\text{NRad}} (\text{s}^{-1})$	385,93 (exp.)	236,52 (exp.)
$Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}} (\%)$	65,84 (exp.)	76,87 (exp.)
$Q_{\text{Eu}}^{\text{L}} (\%)$	39,33 (exp.)	47,00 (exp.)
$\eta_{\text{Sen}} (\%)$	59,73 (exp.)	61,14 (exp.)

Os valores entre colchetes são % de contribuição em relação à transição MD.

Tabela 7. Densidade eletrônica ZDO (q), superlocalizabilidade eletrofílica (SE), fator de carga (g) e polarizabilidade (α) para cada átomo diretamente coordenado ao Eu^{3+} nos complexos **Eu-2** e **Eu-3**. Estas propriedades foram estimadas com o auxílio da função de onda obtida com o modelo RM1, considerando a geometria PBE0/TZVPPD/MWB52.

Eu-2	Parâmetros QDC			
	$Q = 0,1870 \text{ au}^{-1}$ $D = 43,1802 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 18,4161 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,34 \text{ au}^{-1}$			
Átomo ligante	q (au)	SE (au)	g	α ($\text{\AA}^3$)
O(btm 1)	6,3319	-0,4264	1,1840	0,0054
O(btm 1)	6,3245	-0,3928	1,1826	1,4569
O(btm 2)	6,3315	-0,2577	1,1839	7,2900
O(btm 2)	6,3342	-0,3623	1,1844	2,7698
O(btm 3)	6,3501	-0,2643	1,1874	7,0048
O(btm 3)	6,3117	-0,2830	1,1802	6,1971
N(tbz)	5,2146	-0,3584	0,9751	2,9412
N(tbz)	5,1456	-0,3639	0,9622	2,7041
	$\Omega_2^{\text{FED}} = 0,0641 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $\Omega_4^{\text{FED}} = 0,2734 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $\Omega_6^{\text{FED}} = 0,4986 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$			
Eu-3	Parâmetros QDC			
	$Q = 0,0543 \text{ au}^{-1}$ $D = 31,0122 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ $C = 13,3722 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,32 \text{ au}^{-1}$			
Átomo ligante	q	SE	g	α



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

	(au)	(au)	(au)	(Å ³)
O(btt 1)	6,3156	-0,4018	0,3431	0,9118
O(btt 1)	6,3153	-0,3533	0,3431	2,4147
O(btt 2)	6,3059	-0,3812	0,3426	1,5489
O(btt 2)	6,3154	-0,4233	0,3431	0,2460
O(btt 3)	6,3079	-0,2336	0,3427	6,1267
O(btt 3)	6,3117	-0,1782	0,3429	7,8458
N(tbz)	5,2251	-0,2695	0,2839	5,0137
N(tbz)	5,1602	-0,3402	0,2804	2,8204
		$\Omega_2^{\text{FED}} = 0,0064 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$		
		$\Omega_4^{\text{FED}} = 0,0211 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$		
		$\Omega_6^{\text{FED}} = 0,0481 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$		

4.4. Processo de transferência de energia intermolecular

Cálculos TDDFT também foram realizados para avaliar o impacto da geometria nos estados singleto e tripleto de energia mais baixa. A abordagem TDDFT CAM-B3LYP/TZVP/MWB52 foi aplicada considerando todas as geometrias otimizadas com os diferentes métodos DFT testados neste trabalho (**Tabela 8**). Em geral, nota-se que, como os métodos considerados na otimização da geometria forneceram estruturas de acordo com a experimental e entre si, o parâmetro R_L correspondente e a energia de S_1 e T_1 variaram modestamente.

Os resultados indicaram que o impacto do solvente no estado tripleto mais baixo de **Eu-3** foi mais proeminente do que para **Eu-2**. De fato, enquanto o solvente causou uma estabilização média de 285 cm^{-1} no estado T_1 de **Eu-3** para as diferentes geometrias consideradas, o respectivo abaixamento médio para T_1 em **Eu-2** foi apenas de 25 cm^{-1} . Uma explicação para isso é que a densidade eletrônica devido aos vários átomos de flúor periféricos no **Eu-3** interage mais fortemente com o campo elétrico produzido pelo solvente quando comparado com a interação envolvendo a densidade eletrônica dos ligantes β -dicetonatos do **Eu-2**.

A inclusão de 20 OMs ocupados e 20 OMs virtuais, que é a janela de excitação padrão considerada pelo LUMPAC nos cálculos usando o modelo INDO/S-CIS, forneceu energia da ordem de 20000 cm^{-1} para T_1 em trabalhos anteriores [12,34]. No entanto, os resultados obtidos para os compostos **Eu-2** e **Eu-3** foram $14550,3$ e $14424,1 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, que estão subestimados. A análise das transições



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

eletrônicas envolvidas em T_1 calculadas pelo INDO/S-CIS mostrou que os OMs mais importantes estão centrados no ligante tbz. Para investigar se o T_1 subestimado calculado pelo modelo INDO/S-CIS é devido à presença do ligante nitrogenado tbz, o ligante auxiliar foi então substituído por duas moléculas de água e foi obtido T_1 em torno de 20000 cm^{-1} , confirmando a hipótese levantada.

Tabela 8. Distância entre o baricentro de energia do estado doador singlete e tripleto mais baixo e o centro metálico e energia correspondente, com e sem o efeito do solvente DCM.

Sem o efeito do solvente					
Composto	DFT // TDDFT	S_1		T_1	
		R_L (Å)	Energia (cm^{-1})	R_L (Å)	Energia (cm^{-1})
Eu-2	B3LYP/SVP //	3,6808	34615,8	3,6891	23800,6
	CAM-B3LYP/TZVP				
	B3LYP/TZVP //	3,6585	34838,1	3,6202	24021,4
	CAM-B3LYP/TZVP				
	PBE0/SVP //	3,7199	34817,4	3,7319	24174,7
	CAM-B3LYP/TZVP				
	PBE0/TZVP //	3,6539	35088,5	3,6321	24417,7
	CAM-B3LYP/TZVP				
	PBE0/TZVPPD //	3,6215	35108,7	3,5591	24335,0
	CAM-B3LYP/TZVPPD				
	PBE0/TZVPPD // INDO/S-CIS	4,3659	31546,9	4,0886	14550,3
Eu-3	B3LYP/SVP //	3,7829	33938,5	3,8170	22057,8
	CAM-B3LYP/TZVP				
	B3LYP/TZVP //	3,5123	33856,5	3,6950	22250,1
	CAM-B3LYP/TZVP				
	PBE0/SVP //	3,6465	34341,7	3,7096	22326,0
	CAM-B3LYP/TZVP				
	PBE0/TZVP //	3,7207	34627,4	3,6767	22553,4
	CAM-B3LYP/TZVP				
	PBE0/TZVPPD //	3,3973	34273,3	3,2189	22473,6
	CAM-B3LYP/TZVPPD				
	PBE0/TZVPPD // INDO/S-CIS	4,0463	30899,9	3,9910	14424,1
Com o efeito do solvente					
Composto	DFT // TDDFT	S_1		T_1	
		R_L (Å)	Energia (cm^{-1})	R_L (Å)	Energia (cm^{-1})
Eu-2	B3LYP/SVP //	3,7733	35041,8	3,5958	23773,2
	CAM-B3LYP/TZVP				
	B3LYP/TZVP //	3,7381	35250,3	3,7381	23985,0
	CAM-B3LYP/TZVP				
	PBE0/SVP //	3,8043	35283,8	3,6245	24154,8
	CAM-B3LYP/TZVP				
	PBE0/TZVP //	3,7259	35500,2	3,7338	24385,6
	CAM-B3LYP/TZVP				
	PBE0/TZVPPD //	3,4485	35475,1	3,6026	24326,3
	CAM-B3LYP/TZVPPD				



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

Eu-3	B3LYP/SVP //				
	CAM-B3LYP/TZVP	3,3764	34464,5	3,5475	21739,2
	B3LYP/TZVP //				
	CAM-B3LYP/TZVP	3,5747	34385,5	3,5104	21918,9
	PBE0/SVP //				
	CAM-B3LYP/TZVP	3,4473	34737,1	3,6512	22073,7
	PBE0/TZVP //				
	CAM-B3LYP/TZVP	3,3161	34947,9	3,5651	22253,4
	PBE0/TZVPPD //				
	CAM-B3LYP/TZVPPD	3,2805	34505,5	3,2957	22252,4

Para interpretar o mecanismo de transferência de energia dos complexos, foram utilizados os resultados obtidos pelo método TDDFT CAM-B3LYP/TZVPPD/MWB52 (solvente DCM) com a geometria otimizada no nível de teoria PBE0/TZVPPD/MWB52. Portanto, foram considerados os resultados obtidos a partir do nível mais rigoroso de teoria aplicado neste trabalho. A W_{ET} ligante-metal para um determinado canal depende da energia e da distância R_L dos estados excitados envolvidos na transferência. Neste contexto, a energia dos estados singlete (S_1) e tripleto (T_1) mais baixos, que são os estados mais relevantes centrados nos ligantes para o processo transferência de energia juntamente com o valor de R_L correspondente, estão presentes na **Tabela 9**. Uma análise das transições eletrônicas para S_1 e T_1 de **Eu-2** reunidas na **Tabela 9** em conjunto com os OMs mostrados na **Figura 4** sugeriram que S_1 e T_1 envolvem OMs centrados no β -dicetonato e nos ligantes auxiliares, em que os OMs destacados em negrito são aqueles centrados no ligante auxiliar. No caso de **Eu-3**, 93,4% das configurações das transições eletrônicas que compõem T_1 dependem mais fortemente de OMs centrados apenas no ligante β -dicetonato. Consequentemente, os estados centrados no ligante auxiliar não contribuem com o T_1 de **Eu-3**. O estado S_1 de **Eu-3** depende principalmente da contribuição do anel do ligante tbz que contém o átomo S, como ilustrado pelo HOMO-6 da **Figura 4**.

A análise dos OMs mostrou adicionalmente que os três estados tripletos mais baixos de **Eu-3** apresentaram energias quase semelhantes ($T_1 = 22252,4 \text{ cm}^{-1}$, $T_2 = 22385,9 \text{ cm}^{-1}$ e $T_3 = 22622,0 \text{ cm}^{-1}$) e envolveu apenas OMs centrados nos diferentes ligantes β -dicetonatos. Uma composição ligeiramente diferente foi observada para os estados degenerados T_1 ($24326,3 \text{ cm}^{-1}$), T_2 ($24379,8 \text{ cm}^{-1}$) e T_3 ($24422,3 \text{ cm}^{-1}$) de



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

Eu-2, uma vez que esses estados tiveram uma pequena contribuição do ligante auxiliar principalmente através do HOMO-3, HOMO-1, LUMO e LUMO. O estado T_4 (27129,5 cm^{-1}) do **Eu-3** é composto de OMs centrados principalmente no ligante auxiliar e é alto o suficiente para não popular eficientemente os estados excitados de baixa energia do íon Eu^{3+} , embora o valor de R_L seja suficientemente pequeno (3,1828 Å) para favorecer a transferência de energia ligante- Eu^{3+} . A contribuição dos OMs centrados no ligante auxiliar explica o porquê da maior energia de T_1 para **Eu-2** em comparação com o estado correspondente de **Eu-3**.

Tabela 9. Energia dos estados excitados singlete e tripleto mais relevantes, distância do doador de energia ao centro aceitador (R_L), e transições eletrônicas para os estados excitados correspondentes dos complexos **Eu-2** e **Eu-3** calculados com a abordagem TDDFT CAM-B3LYP/TZVPPD/MWB52 considerando o efeito do DCM.

Composto	Estado	Energia (cm^{-1})	R_L (Å)	Maior contribuição	Total
Eu-2	S_1	35475,1	3,4485	HOMO-6→LUMO+3 (32,83%) HOMO-6→ LUMO+1 (14,25%) HOMO-6→LUMO+2 (9,80%) HOMO-5→LUMO+3 (9,64%) HOMO-6→ LUMO (9,21%) HOMO-5→LUMO+2 (7,15%) HOMO-5→ LUMO+1 (6,29%)	89,18%
	T_1	24326,3	3,6026	HOMO-1 → LUMO+1 (27,66%) HOMO-4→LUMO+3 (17,40%) HOMO-4→LUMO+2 (11,48%) HOMO-1 → LUMO (9,89%) HOMO-4→ LUMO+1 (9,52%) HOMO-3 → LUMO+1 (8,19%)	84,14%
Eu-3	S_1	34505,5	3,2805	HOMO-6 →LUMO+2 (26,04%) HOMO-6 →LUMO (17,21%) HOMO-7→LUMO+2 (15,53%) HOMO-5 →LUMO+2 (9,19%) HOMO-8→LUMO+2 (8,07%) HOMO-7→LUMO (6,30%) HOMO-5 →LUMO (5,70%)	88,04%
	T_1	22252,4	3,2957	HOMO-2→LUMO (38,87%) HOMO-4→LUMO (19,17%) HOMO-2→LUMO+2 (16,89%) HOMO-4→LUMO+2 (12,68%) HOMO-4→LUMO+1 (5,79%)	93,40%
	T_4	27129,5	3,1828	HOMO → LUMO+3 (78,57%) HOMO-5 → LUMO+3 (6,66%)	85,22%



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

As taxas de transferência de energia usando os modelos propostos por Malta para diferentes níveis excitados centrados no Eu^{3+} e os estados excitados dos ligantes mostrados na **Tabela 9** para **Eu-2** e **Eu-3** estão reunidos na **Tabela 10**. Os canais de transferência de energia que são governados pelo IC e mecanismo de troca estão distinguidos na **Tabela 10** e a taxa de retrotransferência de energia foi estimada usando a soma em que ambos os mecanismos operam. O maior valor de W_{ET} observado para o estado S_1 de **Eu-2** foi da ordem de 10^5 s^{-1} , sendo relacionado aos estados aceitadores ${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_{2,3}$ do Eu^{3+} . Devido à condição de ressonância envolvendo S_1 de **Eu-3** e os estados 5D_4 , 5D_3 e 5G_3 , taxas desta ordem foram observadas para os aceitadores ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$, onde todas essas taxas são regidas pelo mecanismo IC. Uma taxa da ordem de 10^6 foi observada para o canal ${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$ de **Eu-3** e esta taxa é dominada pelo mecanismo de troca. Como S_1 de ambos os complexos foram superestimados, as taxas de retrotransferência de energia envolvendo todos os estados excitados considerados para Eu^{3+} foram praticamente iguais a zero.

Quando os canais de transferência de energia de T_1 são analisados, nota-se que o aceitador ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ regido pelo mecanismo de troca teve taxa da ordem de 10^8 e 10^9 s^{-1} para **Eu-2** e **Eu-3**, respectivamente, revelando a importância do canal $T_1 \rightarrow {}^5D_0$ para a sensibilização do íon Eu^{3+} nos complexos. É possível observar na **Tabela 10** grandes valores de taxa de retrotransferência de energia para alguns canais envolvendo T_1 e estados de Eu^{3+} que estão significativamente acima de T_1 . Desta forma, a energia retorna para T_1 para ser transferida para estados mais ressonantes centrados no íon Eu^{3+} como os estados 5D_0 e 5D_1 . A transferência de energia do estado T_4 de **Eu-3** forneceu valores significativos de taxa (10^7 s^{-1}) para os canais relacionados a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_{0,2}$. Nota-se uma taxa de 10^8 s^{-1} para o canal $T_4 \rightarrow {}^7G_2$, porém uma considerável retrotransferência de energia é obtida devido à boa condição de ressonância entre T_4 e 5G_2 .



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

Tabela 10. Taxas de transferência de energia estimadas usando o modelo de Malta considerando os estados excitados calculados no nível de teoria TDDFT CAM-B3LYP/TZVPPD/MWB52 usando a geometria PBE0/TZVPPD/MWB52. O efeito do solvente DCM foi implicitamente incluído nos cálculos.

	Doador	Aceitador	$W_{ET}^{CI} (s^{-1})$	$W_{ET}^{EX} (s^{-1})$	$W_{BT} (s^{-1})$
Eu-2	S ₁	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	$8,86 \times 10^{-3}$	0	$1,19 \times 10^{-40}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	0	$1,93 \times 10^1$	$1,06 \times 10^{-33}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	$3,10 \times 10^3$	0	$2,24 \times 10^{-18}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$	$4,39 \times 10^3$	0	$2,97 \times 10^{-15}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	$7,30 \times 10^4$	0	$2,70 \times 10^{-12}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	0	$1,03 \times 10^0$	$2,32 \times 10^{-39}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	$1,09 \times 10^1$	$4,60 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-34}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	0	$6,85 \times 10^1$	$8,27 \times 10^{-29}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	$1,54 \times 10^4$	0	$1,78 \times 10^{-20}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	$5,73 \times 10^2$	0	$6,96 \times 10^{-20}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$	$3,83 \times 10^3$	0	$6,56 \times 10^{-17}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$	0	$4,12 \times 10^5$	$8,34 \times 10^{-15}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$	$1,73 \times 10^5$	0	$1,06 \times 10^{-14}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_6$	$1,58 \times 10^3$	0	$1,80 \times 10^{-16}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_5$	$7,56 \times 10^3$	0	$9,07 \times 10^{-16}$
	T ₁	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	$2,14 \times 10^0$	0	$4,80 \times 10^{-15}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	0	$9,71 \times 10^7$	$8,90 \times 10^{-4}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	$5,67 \times 10^0$	0	$6,82 \times 10^2$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$	$9,95 \times 10^{-1}$	0	$1,12 \times 10^5$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	$4,29 \times 10^0$	0	$2,64 \times 10^7$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	0	$1,12 \times 10^8$	$4,23 \times 10^{-8}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	$3,58 \times 10^2$	$3,98 \times 10^4$	$6,19 \times 10^{-8}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	0	$1,63 \times 10^7$	$3,28 \times 10^0$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	$2,07 \times 10^2$	0	$3,99 \times 10^1$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	$1,81 \times 10^0$	0	$3,65 \times 10^1$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$	$2,67 \times 10^0$	0	$7,61 \times 10^3$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$	0	$7,45 \times 10^7$	$2,51 \times 10^{11}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$	$8,43 \times 10^1$	0	$8,56 \times 10^5$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_6$	$6,19 \times 10^{-1}$	0	$1,17 \times 10^4$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_5$	$2,77 \times 10^0$	0	$5,53 \times 10^4$
Eu-3	S ₁	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	$8,13 \times 10^{-2}$	0	$1,15 \times 10^{-37}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	0	$2,56 \times 10^2$	$1,48 \times 10^{-30}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	$6,97 \times 10^3$	0	$5,27 \times 10^{-16}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$	$8,23 \times 10^3$	0	$5,83 \times 10^{-13}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	$2,58 \times 10^5$	0	$9,98 \times 10^{-10}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	0	$4,12 \times 10^1$	$5,81 \times 10^{-35}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	$1,80 \times 10^2$	$1,36 \times 10^{-1}$	$1,04 \times 10^{-30}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	0	$1,32 \times 10^3$	$9,89 \times 10^{-25}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	$1,01 \times 10^5$	0	$7,30 \times 10^{-17}$



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

	${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	$2,14 \times 10^3$	0	$1,62 \times 10^{-16}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$	$1,19 \times 10^4$	0	$1,27 \times 10^{-13}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$	0	$3,33 \times 10^6$	$4,20 \times 10^{-11}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$	$7,77 \times 10^5$	0	$2,95 \times 10^{-11}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_6$	$4,59 \times 10^3$	0	$3,25 \times 10^{-13}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_5$	$3,12 \times 10^4$	0	$2,33 \times 10^{-12}$
T ₁	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	$1,44 \times 10^1$	0	$6,76 \times 10^{-10}$
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	0	$8,29 \times 10^8$	$1,59 \times 10^2$
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	$2,95 \times 10^0$	0	$7,40 \times 10^6$
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$	$3,51 \times 10^{-1}$	0	$8,26 \times 10^8$
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	$2,91 \times 10^0$	0	$3,74 \times 10^{11}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	0	$2,16 \times 10^9$	$1,01 \times 10^{-1}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	$1,97 \times 10^3$	$4,40 \times 10^5$	$8,46 \times 10^{-2}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	0	$8,19 \times 10^7$	$2,05 \times 10^6$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	$2,10 \times 10^2$	0	$5,03 \times 10^6$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	$9,04 \times 10^{-1}$	0	$2,27 \times 10^6$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$	$9,59 \times 10^{-1}$	0	$3,40 \times 10^8$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$	0	$7,73 \times 10^7$	$3,24 \times 10^{16}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$	$4,20 \times 10^1$	0	$5,31 \times 10^{10}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_6$	$1,96 \times 10^{-1}$	0	$4,61 \times 10^8$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_5$	$1,32 \times 10^0$	0	$3,27 \times 10^9$
T ₄	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	$1,67 \times 10^{-1}$	0	$5,45 \times 10^{-22}$
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	0	$3,24 \times 10^7$	$4,31 \times 10^{-10}$
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	$7,41 \times 10^0$	0	$1,29 \times 10^{-3}$
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$	$2,20 \times 10^0$	0	$3,60 \times 10^{-1}$
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	$2,82 \times 10^1$	0	$2,52 \times 10^2$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	0	$2,79 \times 10^7$	$9,07 \times 10^{-14}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	$6,93 \times 10^1$	$1,72 \times 10^4$	$2,30 \times 10^{-13}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	0	$1,54 \times 10^7$	$2,67 \times 10^{-5}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	$2,25 \times 10^2$	0	$3,75 \times 10^{-4}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	$2,27 \times 10^0$	0	$3,97 \times 10^{-4}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$	$4,67 \times 10^0$	0	$1,15 \times 10^{-1}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$	0	$3,37 \times 10^8$	$9,80 \times 10^6$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$	$1,94 \times 10^2$	0	$1,70 \times 10^1$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_6$	$1,23 \times 10^0$	0	$2,01 \times 10^{-1}$
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_5$	$7,86 \times 10^0$	0	$1,36 \times 10^0$

A **Figura 7** mostra o diagrama de Jablonski proposto para descrever os canais mais importantes de transferência de energia para cada complexo. Uma vez que T₁ de **Eu-2** continha a contribuição de ambos os ligantes, apenas T₁ foi considerado na modelagem da transferência de energia. Por outro lado, a contribuição de ambos os ligantes para o **Eu-3** foi considerada pela introdução dos estados T₁ e T₄. A população



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

energética de cada estado foi estimada usando o diagrama esquemático de níveis de energia para **Eu-2** e **Eu-3** ilustrado na **Figura 7**. Como a eficiência de sensibilização de **Eu-2** e **Eu-3** foi em torno de 60%, uma explicação razoável para este fato é devido à presença de vias que eventualmente despopulam T_1 . Outra possibilidade em que uma baixa eficiência de sensibilização ocorre é para grandes taxas de retrotransferência de energia a partir de $^5D_{0,1}$. Mas, quando T_1 está acima desses estados do Eu^{3+} , como para os complexos estudados, a retrotransferência é evitada. Assim, algumas taxas envolvendo estados ligantes foram ajustadas para fornecer eficiência de sensibilização teórica em consonância com a experimental de forma semelhante ao já aplicado em trabalhos anteriores.

Como pode ser visto na **Figura 7**, taxas de decaimento para **Eu-2** envolvendo as vias $S_1 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow S_1$ da ordem de 10^6 e 10^7 s^{-1} , respectivamente, forneceram um eficiência de sensibilização teórica igual a 60,0%, o que está em perfeito acordo com o valor experimental apresentado na **Tabela 6** (59,73%). O diagrama de níveis de energia para **Eu-3** mostra que taxas da ordem de 10^5 , 10^9 e 10^9 s^{-1} para $S_1 \rightarrow T_4$, $T_4 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow S_0$ forneceram uma eficiência de sensibilização de 61,6%. Deve-se mencionar que os demais parâmetros fotofísicos experimentais foram bem reproduzidos para ambos os complexos. A presença de mais átomos de flúor no **Eu-3** diminui o número de modos vibracionais C-H que suprimem a energia do Eu^{3+} , diminuindo o valor de A_{rad} do complexo. Por outro lado, tal mudança estrutural resultou em uma maior taxa de decaimento para $T_1 \rightarrow S_0$ em comparação com a observada para o complexo **Eu-2**. Isso provavelmente explica porque a eficiência de sensibilização dos complexos é tão próxima.



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

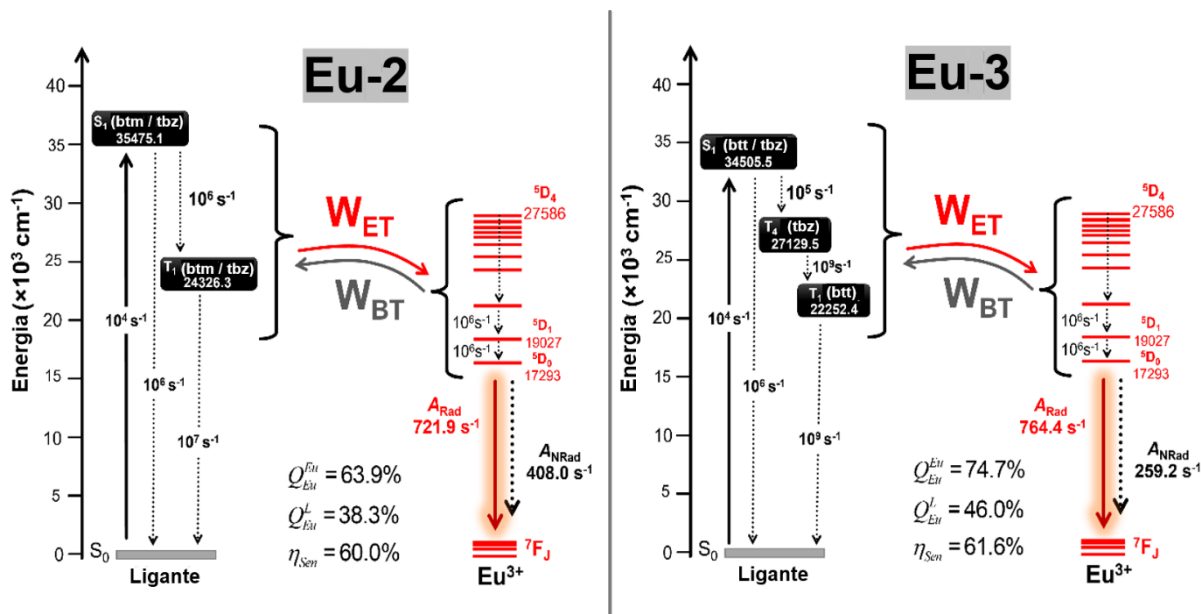


Figura 7. Diagrama esquemático de níveis de energia para **Eu-2** e **Eu-3**, mostrando os estados considerados na modelagem da transferência de energia de ambos os complexos.

5. Conclusões

Constatou-se que os resultados obtidos com a abordagem TDDFT usando o funcional da densidade CAM-B3LYP e as geometrias PBE0/TZVPPD/MWB52 foram os mais condizentes com os obtidos experimentais.

As transições eletrônicas mais relevantes para a excitação do estado singlete fundamental para o excitado estão envolveram orbitais moleculares centrados tanto nos ligantes β-dicetonatos quanto no ligante auxiliar tiabendazol, sendo do tipo π→π*, com orbitais próximos energeticamente da fronteira HOMO-LUMO envolvidos. O efeito do solvente no complexo **Eu-3** foi mais significativo devido à interação dos ligantes com flúor com o solvente diclorometano.

Os ligantes que mais contibuem na transferência de energia são os β-dicetonatos, com uma maior contribuição do ligante auxiliar em **Eu-2**. Os valores de energia dos estados excitados tripleto ligeiramente maiores que dos estados excitados ⁵D₁ e ⁵D₀ do íon Eu³⁺ para ambos os complexos possibilitaram que o nível emissor ⁵D₀ fosse populado. A eficiência de sensibilização foi levemente



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

comprometida devido à presença de vias que eventualmente despopolam o T_1 , além de altas taxas de retrotransferência de energia a partir de $^5D_{0,1}$.

6. Perspectivas de futuros trabalhos

- Executar a mesma abordagem feita nos complexos **Eu-2** e **Eu-3** ao complexo **Eu-1** em um trabalho futuro.
- Fortalecer a colaboração entre o nosso grupo com pesquisadores da *Sultan Qaboos University*, Sultanato de Omã através de mais colaborações.

7. Referências bibliográficas

- [1] G.L. Miessler, P.J. Fischer, D.A. Tarr, Química Inorgânica, 5ª Edição, 2014.
- [2] J.C.G. Bünzli, Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging, Chem. Rev. 110 (2010) 2729–2755. <https://doi.org/10.1021/cr900362e>.
- [3] L. Sun, Y. Qiu, T. Liu, H. Peng, W. Deng, Z. Wang, L. Shi, Visible-light sensitized sol-gel-based lanthanide complexes (Sm, Yb, Nd, Er, Pr, Ho, Tm): Microstructure, photoluminescence study, and thermostability, RSC Adv. 3 (2013) 26367–26375. <https://doi.org/10.1039/c3ra45202f>.
- [4] M.S. Khan, R. Ilmi, W. Sun, J.D.L. Dutra, W.F. Oliveira, L. Zhou, W.Y. Wong, P.R. Raithby, Bright and efficient red emitting electroluminescent devices fabricated from ternary europium complexes, J. Mater. Chem. C. 8 (2020) 5600–5612. <https://doi.org/10.1039/d0tc00749h>.
- [5] A. Harshey, T. Das, A. Srivastava, Analytical contributions of lanthanide based metal-organic frame works as luminescent markers: Recent trends in gunshot residue analysis, Microchem. J. 154 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104597>.
- [6] S.I. Weissman, Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium, J. Chem. Phys. 10 (1942) 214–217. <https://doi.org/10.1063/1.1723709>.
- [7] M. Dolg, Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley & Sons, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781118688304>.
- [8] P.A. Tanner, L. Zhou, C. Duan, K.L. Wong, Misconceptions in electronic energy transfer: bridging the gap between chemistry and physics, Chem. Soc. Rev. 47 (2018) 5234–5265. <https://doi.org/10.1039/c8cs00002f>.
- [9] J.C. Lee, Y.K. Jeong, J.M. Kim, J.G. Kang, 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. 124 (2014) 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.12.117>.
- [10] A.Y. Freidzon, A. V. Scherbinin, A.A. Bagaturyants, M. V. Alfimov, Ab initio study



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

- of phosphorescent emitters based on rare-earth complexes with organic ligands for organic electroluminescent devices, *J. Phys. Chem. A.* 115 (2011) 4565–4573. <https://doi.org/10.1021/jp111303a>.
- [11] K.A. Romanova, A.Y. Freidzon, A.A. Bagaturyants, Y.G. Galyametdinov, Ab initio study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of Europium(III) and Terbium(III) ions, *J. Phys. Chem. A.* 118 (2014) 11244–11252. <https://doi.org/10.1021/jp509492e>.
- [12] I.J. Al-Busaidi, R. Ilmi, D. Zhang, J.D.L. Dutra, W.F. Oliveira, N.K. Al Rasbi, L. Zhou, W.Y. Wong, P.R. Raithby, M.S. Khan, Synthesis and photophysical properties of ternary β -diketonate europium(III) complexes incorporating bipyridine and its derivatives, *Dye. Pigment.* 197 (2022) 109879. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109879>.
- [13] I.J. Al-Busaidi, R. Ilmi, J.D.L. Dutra, W.F. Oliveira, A. Haque, N.K. Al Rasbi, F. Marken, P.R. Raithby, M.S. Khan, 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.* 50 (2021) 1465–1477. <https://doi.org/10.1039/d0dt04198j>.
- [14] R.E. Stratmann, G.E. Scuseria, M.J. Frisch, An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 8218–8224. <https://doi.org/10.1063/1.477483>.
- [15] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133-. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [16] J. Ridley, M. Zerner, An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines, *Theor. Chim. Acta.* 32 (1973) 111–134. <https://doi.org/10.1007/BF00528484>.
- [17] J.E. Ridley, M.C. Zerner, Triplet states via intermediate neglect of differential overlap: Benzene, pyridine and the diazines, *Theor. Chim. Acta.* 42 (1976) 223–236. <https://doi.org/10.1007/BF00574445>.
- [18] G.F. De Sá, O.L. Malta, C. De Mello Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. Da Silva, Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165–195. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00054-5).
- [19] O.L. Malta, Ligand - Rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach, *J. Lumin.* 71 (1997) 229–236. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00126-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00126-3).
- [20] F.R.G.E. Silva, O.L. Malta, Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange interactions, *J. Alloys Compd.* 250 (1997) 427–430. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(96\)02563-7](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(96)02563-7).
- [21] O.L. Malta, F.R. Gonçalves E Silva, 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.* 54 (1998) 1593–



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

1599. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00086-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00086-9).
- [22] J.D.L. Dutra, T.D. Bispo, R.O. Freire, LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly, *J. Comput. Chem.* 35 (2014) 772–775. <https://doi.org/10.1002/jcc.23542>.
- [23] J.D.L. Dutra, N.B.D. Lima, R.O. Freire, A.M. Simas, Europium Luminescence: Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13695. <https://doi.org/10.1038/srep13695>.
- [24] D.S. Koshelev, T.Y. Chikineva, V.Y. Kozhevnikova (Khudoleeva), A. V. Medvedko, A.A. Vashchenko, A.S. Goloveshkin, D.M. Tsymbarenko, A.A. Averin, A. Meschkov, U. Schepers, S.Z. Vatsadze, V. V. Utochnikova, On the design of new europium heteroaromatic carboxylates for OLED application, *Dye. Pigment.* 170 (2019) 107604. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107604>.
- [25] P. Martín-Ramos, P.S.P. Silva, P. Chamorro-Posada, M.R. Silva, B.F. Milne, F. Nogueira, J. Martín-Gil, Synthesis, structure, theoretical studies and luminescent properties of a ternary erbium(III) complex with acetylacetone and bathophenanthroline ligands, *J. Lumin.* 162 (2015) 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.02.024>.
- [26] L. Liu, W. Li, Z. Hong, J. Peng, X. Liu, C. Liang, Z. Liu, J. Yu, D. Zhao, Europium complexes as emitters in organic electroluminescent devices, *Synth. Met.* 91 (1997) 267–269. [https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(97\)04029-0](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(97)04029-0).
- [27] E.V. Filho, P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, I.T. Weber, M.A.M. Lucena, P.P. Luz, New luminescent lanthanide-based coordination compounds: Synthesis, studies of optical properties and application as marker for gunshot residues, *J. Lumin.* 202 (2018) 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.012>.
- [28] C. Platas-Iglesias, A. Roca-Sabio, M. Regueiro-Figueroa, D. Esteban-Gomez, A. de Blas, T. Rodriguez-Blas, Applications of Density Functional Theory (DFT) to Investigate the Structural, Spectroscopic and Magnetic Properties of Lanthanide(III) Complexes, *Curr. Inorg. Chem.* 1 (2011) 91–116. <https://doi.org/10.2174/1877944111101010091>.
- [29] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623–11627. <https://doi.org/10.1021/j100096a001>.
- [30] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 5029–5036. <https://doi.org/10.1063/1.478401>.
- [31] F. Weigend, R. Ahlrichs, 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.* 7 (2005) 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- [32] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
- [33] R. Ilmi, W. Sun, J.D.L. Dutra, N.K. Al-Rasbi, L. Zhou, P.-C. Qian, W.-Y. Wong,



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

- P.R. Raithby, M.S. Khan, Monochromatic red electroluminescence from a homodinuclear europium(iii) complex of a β -diketone tethered by 2,2'-bipyrimidine, *J. Mater. Chem. C.* (2020). <https://doi.org/10.1039/d0tc02181d>.
- [34] M.S. Khan, R. Ilmi, W. Sun, J.D.L. Dutra, W.F. Oliveira, L. Zhou, W.-Y. Wong, P.R. Raithby, Bright and efficient red emitting electroluminescent devices fabricated from ternary europium complexes, *J. Mater. Chem. C.* (2020). <https://doi.org/10.1039/d0tc00749h>.
- [35] A.S. Borges, J.D.L. Dutra, G.S. Santos, R. Diniz, J. Kai, M.H. Araujo, Theoretical and experimental spectroscopic investigation of new Eu(III)-FOD complex containing 2-pyrrolidone ligand, *J. Mol. Model.* 27 (2021) 293. <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04883-1>.
- [36] A.N. Carneiro Neto, E.E.S. Teotonio, G.F. de Sá, H.F. Brito, J. Legendziewicz, L.D. Carlos, M.C.F.C. Felinto, P. Gawryszewska, R.T. Moura, R.L. Longo, W.M. Faustino, O.L. Malta, Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances, in: J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, Elsevier, 2019: pp. 55–162. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2019.08.001>.
- [37] A.J. Freeman, J.P. Desclaux, Dirac-Fock studies of some electronic properties of rare-earth ions, *J. Magn. Magn. Mater.* 12 (1979) 11–21. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(79\)90328-7](https://doi.org/10.1016/0304-8853(79)90328-7).
- [38] O.L. Malta, Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 4770–4776. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.023>.
- [39] E. Kasprzycka, A.N. Carneiro Neto, V.A. Trush, L. Jerzykiewicz, V.M. Amirkhanov, O.L. Malta, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska, How minor structural changes generate major consequences in photophysical properties of RE coordination compounds; resonance effect, LMCT state, *J. Rare Earths.* 38 (2020) 552–563. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.02.001>.
- [40] O.L. Malta, Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu³⁺ system. A simple overlap model, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 353–356. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)87103-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)87103-0).
- [41] O.L. Malta, S.J.L. Ribeiro, M. Faucher, P. Porcher, Theoretical intensities of 4f-4f transitions between stark levels of the Eu³⁺ ion in crystals, *J. Phys. Chem. Solids.* 52 (1991) 587–593. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90152-P](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90152-P).
- [42] O.L. Malta, A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 27–29. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)83546-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)83546-X).
- [43] M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, H.L.B. Cavalcanti, G.B. Rocha, A.M. Simas, R.O. Freire, RM1 model for the prediction of geometries of complexes of the trications of Eu, Gd, and Tb, *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 3031–3037. <https://doi.org/10.1021/ct400909w>.
- [44] J.J.P. Stewart, MOPAC2016, (2016). <http://openmopac.net>.
- [45] M.J. Weber, T.E. Varitimos, B.H. Matsinger, Optical intensities of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate, *Phys. Rev. B.* 8 (1973) 47–53. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.47>.



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

- [46] M. Pinsky, C. Dryzun, D. Casanova, P. Alemany, D. Avnir, Analytical methods for calculating continuous symmetry measures and the chirality measure, J. Comput. Chem. 29 (2008) 2712–2721. <https://doi.org/10.1002/jcc.20990>.
- [47] R.L. Martin, Natural transition orbitals, J. Chem. Phys. 118 (2003) 4775–4777. <https://doi.org/10.1063/1.1558471>.

8. Outras atividades

O aluno apresentou o trabalho intitulado “*Estudo Teórico do Processo de Transferência de Energia em Complexos de Európio Luminescentes*” no formato de apresentação oral no 31º Encontro de Iniciação Científica (EIC), realizado nos dias 22 e 23 de novembro de 2021, o qual recebeu o 1º lugar do “PRÊMIO DESTAQUE” (Ciências Exatas e da Terra).

O bolsista também desenvolve pesquisa voluntariamente sobre síntese e caracterização de complexos de Fe(III) com os ligantes eriocromo cianina R e microscopia eletrônica de varredura (MEV), sob orientação da profª Drª Eliana Midori Sussuchi, no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT) localizado no Núcleo de Petróleo e Gás (NUPEG/UFS).