



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

WILLYAN FARIAS OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DO LUMPAC 2.0 NO
ESTUDO DA LUMINESCÊNCIA EM COMPOSTOS DE Eu^{3+}**

***DEVELOPMENT AND APPLICATION OF LUMPAC 2.0 IN THE
STUDY OF LUMINESCENCE IN Eu^{3+} COMPOUNDS***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

WILLYAN FARIAS OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DO LUMPAC 2.0 NO
ESTUDO DA LUMINESCÊNCIA EM COMPOSTOS DE Eu^{3+}**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra

***DEVELOPMENT AND APPLICATION OF LUMPAC 2.0 IN THE
STUDY OF LUMINESCENCE IN Eu^{3+} COMPOUNDS***

*Master dissertation presented to the
Postgraduate Program in Chemistry of
the Federal University of Sergipe to
obtain MSc. in Chemistry.*





SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ

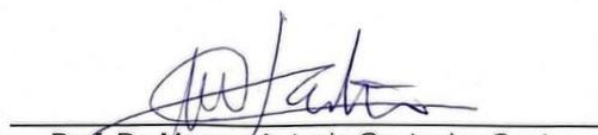


FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Willyan Farias Oliveira apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 19/02/2025.


Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra
Departamento de Química - UFS


Prof.ª Dr.ª Iara de Fatima Gimenez
Departamento de Química - UFS


Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos
Departamento de Física - UFS

RESUMO

A primeira versão do LUMPAC (LUMinescence PACkage) foi disponibilizada pelo Laboratório Pople (UFS) em 2014, com a proposta de ser um programa amigável para o estudo de propriedades luminescentes, especialmente de compostos de Eu^{3+} . A implementação de novas ferramentas para o estudo teórico das propriedades de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) motivou o desenvolvimento da versão 2.0 do LUMPAC no presente trabalho. Dentre as novas implementações, destacam-se: possibilidade de múltiplos cálculos em paralelo, estudo de mais canais de transferência de energia (TE), cálculo das taxas de TE ligante-íon Tb^{3+} e renderização de orbitais moleculares para caracterização de estados excitados. Ao longo do processo de desenvolvimento, vários recursos presentes no LUMPAC 2.0 facilitaram a modelagem da TE em complexos de Eu^{3+} , de modo que tais recursos foram validados através de diversos trabalhos publicados por nosso grupo de pesquisa. O LUMPAC 2.0 é baseado em um protocolo proposto por de Sá e colaboradores para o estudo teórico da TE em compostos de Ln^{3+} . Entretanto, protocolos alternativos foram propostos recentemente: Carneiro Neto e colaboradores consideraram muito mais canais de TE, Georgieva e colaboradores contemplaram a contribuição da relaxação da geometria dos estados excitados do composto e Beltrán-Leiva e colaboradores utilizaram cálculos de fluoro e fosforescência para interpretar a TE ligante-metal. Dois complexos de Eu^{3+} foram estudados através dessas metodologias com auxílio do LUMPAC 2.0 de forma a se complementarem. Foi observado que a metodologia de Beltrán-Leiva e colaboradores forneceu taxas intraligantes úteis para as metodologias de Sá e colaboradores e Carneiro Neto e colaboradores a fim de obter melhores rendimento quânticos teóricos, entretanto, ainda carecendo de aperfeiçoamentos.

Palavras-chave: LUMPAC 2.0. Luminescência. Transferência de energia. Európio.

ABSTRACT

The first version of LUMPAC (LUMinescence PACkage) was released by the Pople Laboratory (UFS) in 2014, with the objective of being a user-friendly program for studying luminescent properties, particularly for Eu^{3+} compounds. The implementation of new tools for the theoretical investigation of trivalent lanthanide ion (Ln^{3+}) properties motivated the development of version 2.0 of LUMPAC in the present work. Among the new features, the following stand out: the possibility of performing multiple parallel calculations, the study of additional energy transfer (ET) channels, the calculation of ET rates for ligand- Tb^{3+} systems, and the rendering of molecular orbitals for the characterization of excited states. During the development process, several features in LUMPAC 2.0 facilitated the modeling of ET in Eu^{3+} complexes, and these features were validated through various studies published by our research group. LUMPAC 2.0 is based on a protocol proposed by de Sá and collaborators for the theoretical study of ET in Ln^{3+} compounds. However, alternative protocols have been proposed recently: Carneiro Neto and collaborators considered a greater number of ET channels; Georgieva and collaborators included the contribution of excited-state geometry relaxation of the compound; and Beltrán-Leiva and collaborators employed fluorescence and phosphorescence calculations to interpret ligand-to-metal ET. Two Eu^{3+} complexes were studied using these methodologies with the support of LUMPAC 2.0 in a complementary manner. It was observed that the methodology proposed by Beltrán-Leiva and collaborators provided intraligand rates useful for the protocols by de Sá and collaborators and Carneiro Neto and collaborators to achieve better theoretical quantum yields, although improvements are still needed.

Keywords: LUMPAC 2.0. Luminescence. Energy transfer. Europium.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1. Transferência de energia ligante-metal.....	2
1.2. <i>LUMinescence PACkage</i> (LUMPAC).....	5
1.3. Objetivos	7
CAPÍTULO 2: REVISÃO DO LUMPAC	9
2.1. LUMPAC 1.4.1	12
2.2. Principais aplicações do LUMPAC	15
CAPÍTULO 3: METODOLOGIAS PARA ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM COMPLEXOS DE Eu^{3+}	17
3.1. Espectroscopia do íon Eu^{3+}	17
3.2. Cálculo das Propriedades Espectroscópicas de Complexos de Eu^{3+}	20
3.2.1. PARÂMETROS DE INTENSIDADE TEÓRICOS	21
3.2.2. MODELAGEM DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA LIGANTE-METAL	23
3.2.3. TAXA DE DECAIMENTO RADIATIVO E RENDIMENTO QUÂNTICO	25
3.3. Metodologias	27
3.3.1. METODOLOGIA CLÁSSICA (de SÁ E COLABORADORES)	27
3.3.2. METODOLOGIA DA GENERALIZAÇÃO DOS ESTADOS ACEITADORES (CARNEIRO NETO E COLABORADORES).....	28
3.3.3. METODOLOGIA DA RELAXAÇÃO DOS ESTADOS (GEORGIEVA E COLABORADORES).....	30
3.3.4. METODOLOGIA DA FLUORO E FOSFORESCÊNCIA (BELTRÁN-LEIVA E COLABORADORES).....	32
CAPÍTULO 4: CODIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DOS NOVOS RECURSOS DO LUMPAC 2.0	34
4.1. Novos recursos implementados.....	35
4.2. Aplicações das novas funções.....	39
CAPÍTULO 5: APLICAÇÃO DAS METODOLOGIAS.....	49
5.1. Sistemas estudados	49
5.2. Otimização geométrica e cálculo dos estados excitados.....	51
5.3. Procedimento das metodologias.....	52
5.3.1. METODOLOGIA CLÁSSICA	52
5.3.2. METODOLOGIA DA GENERALIZAÇÃO DOS ESTADOS EXCITADOS	53
5.3.3. METODOLOGIA DA RELAXAÇÃO DOS ESTADOS	54
5.3.4. METODOLOGIA DA FLUORO E FOSFORESCÊNCIA.....	54
5.4. Resultados das abordagens	55
5.4.1. METODOLOGIA CLÁSSICA.....	57
5.4.2. METODOLOGIA DA GENERALIZAÇÃO DOS ESTADOS EXCITADOS	63
5.4.3. METODOLOGIA DA RELAXAÇÃO DOS ESTADOS	69

5.4.4. METODOLOGIA DA FLUORO E FOSFORESCÊNCIA.....	71
5.5. Visão geral dos resultados das metodologias	74
CAPÍTULO 6: TRABALHOS PUBLICADOS.....	77
CONCLUSÕES	89
PERSPECTIVAS DO TRABALHO	90
REFERÊNCIAS.....	91
APÊNDICE.....	109
Manual do Pacote Computacional LUMPAC – versão 2.0	109
Módulo 1 – Otimização geométrica.....	109
Módulo 2 – Cálculo dos estados excitados.....	117
Módulo 3 – Cálculo das propriedades espectroscópicas.....	125
Módulo 5 – Conversor de arquivos	154
Módulo 6 – Sobre o LUMPAC	158

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Jablonski simplificado do processo de transferência de energia para o íon Eu^{3+} .	3
Figura 2. Distribuição de licenças do LUMPAC ao redor do mundo. Dados coletados no dia 25 de abril de 2024.	9
Figura 3. Página inicial do <i>site</i> do JOYSpectra, acessada através do link http://joyspectra.website/index.php em 05 de julho de 2024.	10
Figura 4. Interface gráfica do JOES ilustrando a determinação de dados fotofísicos.	11
Figura 5. Página da plataforma JOEX, acessada através do link https://omasgroup.org/repository/euform.html em 05 de julho de 2024.	12
Figura 6. Módulo 1 do LUMPAC 1.4.1 destinado às otimizações geométricas dos sistemas estudados.	13
Figura 7. Módulo 2 do LUMPAC 1.4.1, em que é realizado o cálculo dos estados excitados.	13
Figura 8. Módulo 3 do LUMPAC e suas divisões, onde são tratados os dados fotofísicos de compostos com Eu^{3+} .	14
Figura 9. Espectros de emissão de dois complexos de Eu^{3+} obtidos por Al-Busaidi <i>et al.</i> [23].	18
Figura 10. Diagrama de energia de Jablonski para os canais de maior probabilidade de transferência de energia segundo de Sá e colaboradores.	28
Figura 11. Diagrama de Jablonski assinalando os canais de transferência de energia considerados na metodologia proposta por Carneiro Neto e colaboradores.	29
Figura 12. Diagrama de energia de Jablonski que ilustra a modelagem da transferência de energia proposta por Georgieva e colaboradores.	31
Figura 13. Diagrama de energia ilustrando a modelagem da transferência de energia proposta por Beltrán-Leiva e colaboradores.	33
Figura 14. Módulo 1 do LUMPAC 2.0, com destaque ao recurso “ <i>Compare Models</i> ”.	35
Figura 15. Exemplo de arquivo “ <i>rmsd.txt</i> ”, em que foram comparados os modelos RM1 e os Sparkle RM1, AM1, PM3 e PM6 para um complexo de Eu^{3+} hipotético. É possível observar que, neste caso, o RM1 forneceu os menores RMSD.	36
Figura 16. Submódulos 3.1 (a), 3.2 (b), 3.3 (c) e 3.4 (d) do programa LUMPAC 2.0.	37
Figura 17. Módulo 4 do LUMPAC 2.0, com destaque para os recursos disponíveis.	38

Figura 18. Utilização do módulo 5 do LUMPAC 2.0 para conversão de um arquivo de saída o MOPAC (.out) para um arquivo de entrada do Gaussian (.gjf).	39
Figura 19. a) Estrutura bidimensional do complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$. b) Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$ (código CSD TEJSIO). c) Estrutura do complexo modelada com o Sparkle/AM1 e poliedro de coordenação correspondente.	40
Figura 20. Espectro de absorção teórico do complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$ calculado com o modelo INDO/S-CIS, usando a geometria Sparkle/AM1. A janela mostra as transições eletrônicas que mais contribuem para a composição do estado excitado singlete correspondente.	41
Figura 21. Orbitais moleculares selecionados calculados com o modelo INDO/S-CIS gerados com o LUMPAC 2.0.	42
Figura 22. Diagramas de Jablonski simplificados dos complexos a) $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$ e b) $[\text{Tb}(\text{hfaa})_4]^-$ obtidos com o LUMPAC 2.0.	48
Figura 23. Complexos de Eu^{3+} utilizados para aplicação das diferentes modelagens da transferência de energia.	49
Figura 24. Canais de transferência de energia e taxas intraligantes utilizadas para aplicação da metodologia clássica no LUMPAC 2.0.	53
Figura 25. Canais de transferência de energia e taxas intraligantes utilizadas na aplicação da metodologia da generalização dos estados excitados no LUMPAC 2.0.	54
Figura 26. Estruturas dos complexos Eu1 e Eu2 otimizadas com PBE1PBE/TZVP/MWB52 obtidas com o LUMPAC 2.0.	56
Figura 27. Espectros de absorção experimentais e teóricos dos complexos Eu1 e Eu2 calculados com os funcionais PBE1PBE e CAM-B3LYP, usando a função de base SVP e o ECP MWB52.	57
Figura 28. Orbitais mais importantes para a formação dos estados S_1 e T_1 calculados com o método TDDFT PBE1PBE/SVP/MWB52 e obtidos com o LUMPAC 2.0.	59
Figura 29. Orbitais mais importantes para a formação dos estados singlete excitado e tripleto de menores energias calculadas com TDDFT CAM-B3LYP/SVP/MWB52 e obtidos com o LUMPAC 2.0	62
Figura 30. Complexos estudados teoricamente por nosso grupo em colaboração no trabalho publicado por Muhammad S. Khan <i>et al.</i> (2020) [8].	77
Figura 31. Complexo Eu3 estudado teoricamente por nosso grupo em colaboração no trabalho publicado por Rashid Ilmi <i>et al.</i> (2020) [101].	79
Figura 32. Complexo Eu4 estudado por nosso grupo em trabalho publicado por Idris Juma Al-Busaidi <i>et al.</i> (2021) [24].	80
Figura 33. Complexo Eu5 estudado por nosso grupo em trabalho publicado por Rashid Ilmi <i>et al.</i> (2021) [102].	81

Figura 34. Complexo $[\text{Eu}(\text{FOD})_3(2\text{-Pyr})_2]$ estudado por nosso grupo em trabalho publicado por Alex Santos Borges <i>et al.</i> (2021) [136].	82
Figura 35. Complexos estudados por nosso grupo em trabalho publicado por Idris Juma Al-Busaidi <i>et al.</i> (2022) [23].	82
Figura 36. Complexos Eu9 e Eu10 estudados por nosso grupo em trabalho publicado por Rashid Ilmi <i>et al.</i> (2022) [9].	83
Figura 37. Complexos Eu11 e Eu12 que foram estudados por nosso grupo em trabalho publicado por Rashid Ilmi <i>et al.</i> (2023) [103].	84
Figura 38. Complexos estudados por nosso grupo em trabalho publicado por Rashid Ilmi <i>et al.</i> (2024) [137].	85
Figura 39. a) Estrutura do complexo Eu16 estudado e b) diagrama de Jablonski do complexo, destacando em azul as taxas ajustadas e em vermelho as taxas parametrizadas.	85
Figura 40. Complexos pouco luminescentes com ligantes lausonas estudados.	87
Figura 41. Diagramas de energia de Jablonski do tratamento adotado para o estudo dos complexos a) $[\text{Eu}(\text{Lau})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e b) $[\text{Tb}(\text{Lau})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.	88
Figura 42. Módulo responsável pelo processo de otimização de geometria usando os modelos semiempíricos contidos no pacote computacional MOPAC.	109
Figura 43. Representação bidimensional do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$.	110
Figura 44. Interface do LUMPAC mostrando os tipos de arquivos que podem ser usados como arquivos de entrada para a otimização de geometria.	111
Figura 45. Arquivo .mol2 do sistema $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$ criado pelo programa Mercury.	111
Figura 46. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$ montada com o programa Avogadro, explicitando todas as ligações entre íon lantanídeo e os átomos doadores dos ligantes.	112
Figura 47. Interface do LUMPAC mostrando como integrar um executável do MOPAC ao LUMPAC.	112
Figura 48. Editor de palavras-chaves do MOPAC no módulo de otimização de geometria.	113
Figura 49. Recurso Compare Models, mostrando a seleção dos modelos a serem comparados e da quantidade de núcleos lógicos para a execução dos cálculos em paralelo.	114
Figura 50. Arquivo rmsd.txt com os erros estimados entre a estrutura de entrada e as estruturas calculadas usando os modelos semiempíricos escolhidos.	114
Figura 51. Visualizadores de arquivos e de molécula do LUMPAC no módulo de otimização de geometria.	115

Figura 52. Visualização do sistema [Eu(btfa) ₃ (bpy)] e possibilidades de edição da imagem.....	116
Figura 53. Módulo responsável pelo cálculo da energia dos estados excitados dos ligantes do sistema usando o programa ORCA.....	117
Figura 54. Interface do LUMPAC mostrando como integrar o programa ORCA ao LUMPAC e os diferentes tipos de arquivos que podem ser usados como arquivos de entrada para a execução do cálculo dos estados excitados.	119
Figura 55. Editor dos parâmetros do cálculo dos estados excitados usando o ORCA.	119
Figura 56. Arquivo .orcinp criado pelo LUMPAC a partir do arquivo de saída do MOPAC do sistema [Eu(btfa) ₃ (bpy)]. Este arquivo será usado como arquivo de entrada para o programa ORCA.	120
Figura 57. Arquivo .pointcharge contendo a carga pontual +3e que substituirá o íon lantanídeo.....	121
Figura 58. Visualizador de arquivos do LUMPAC mostrando o arquivo de saída criado pelo ORCA.	122
Figura 59. Seção do arquivo de saída .orcout contendo as energias dos orbitais moleculares, possibilitando a seleção do intervalo de orbitais para ser usado no cálculo CIS.	123
Figura 60. Seção do arquivo .orcout mostrando as energias calculadas dos estados singleto e tripleto, assim como as excitações individuais que formam os respectivos estados excitados.....	124
Figura 61. Módulo responsável pelo cálculo das propriedades espectroscópicas.	126
Figura 62. Interface do LUMPAC para inserção do espectro de emissão ou excitação, além de gerar o diagrama de cromaticidade	128
Figura 63. Diagrama de cromaticidade do complexo [Eu(btfa) ₃ (bpy)] em diclorometano.....	129
Figura 64. Interface do LUMPAC ilustrando como selecionar as áreas sob as principais transições para sistemas à base do íon európio.	130
Figura 65. Visualizador do espectro de emissão com todas as áreas possíveis selecionadas e opções visualização do espectro.....	130
Figura 66. Interface para seleção das bandas do espectro de excitação.....	131
Figura 67. Submódulo do LUMPAC responsável pelo cálculo teórico dos parâmetros e intensidade.....	132
Figura 68. Interface do LUMPAC ilustrando como calcular teoricamente os parâmetros de intensidade e as demais quantidades que podem ser adicionadas à impressão dos parâmetros de intensidade.....	133
Figura 69. Interface do LUMPAC 2.0 para seleção do método de ajuste dos parâmetros de intensidade teóricos.	134

Figura 70. Interface LUMPAC dedicada ao ajuste QDC.....	135
Figura 71. Interface para inserção manual dos parâmetros QDC e atribuição do rótulo dos ligantes para avaliação da partição química dos ligantes sobre a A_{rad}	135
Figura 72. Interface do LUMPAC mostrando como definir os grupos dos fatores de carga e das polarizabilidades relacionados aos átomos ligantes.	136
Figura 73. Interface do LUMPAC para inserção manual dos valores de g e α	137
Figura 74. Módulo responsável pelo cálculo das taxas de transferência de energia e do rendimento quântico de emissão.....	138
Figura 75. Interface do LUMPAC mostrando como determinar as taxas de transferência de energia e o rendimento quântico de emissão a partir do arquivo de saída do ORCA e dos parâmetros de intensidade teóricos.....	139
Figura 76. Interface para modificações de parâmetros para o cálculo das taxas de transferência de energia.....	140
Figura 77. Arquivo Eu(btfa) ₃ (bpy).simul contendo a parametrização das taxas de decaimento para os canais $S_1 \rightarrow T_1$, $T_1 \rightarrow S_0$ e $S_1 \rightarrow S_0$	142
Figura 78. Diagrama de energia do complexo [Eu(btfa) ₃ (bpy)] fornecido pelo LUMPAC ao final do cálculo das taxas de transferência de energia.	142
Figura 79. Arquivo de saída do LUMPAC mostrando todas as propriedades espectroscópicas calculadas.....	143
Figura 80. Módulo responsável pelo cálculo teórico do espectro de absorção obtido pelo arquivo de saída do programa ORCA.....	148
Figura 81. Interface do LUMPAC mostrando como obter o espectro de absorção a partir do arquivo de saída do ORCA.	149
Figura 82. Seção do arquivo .orcout onde as energias singleto e as forças do oscilador das transições singleto→singleto são mostradas. Estas quantidades são usadas para obter o espectro de absorção teórico.....	149
Figura 83. Espectro de absorção criado pelo LUMPAC e opções de visualização das propriedades das excitações.	150
Figura 84. Módulo responsável pela visualização das moléculas.	151
Figura 85. Interface do LUMPAC para inserção do arquivo de entrada para visualização estrutural do complexo.....	151
Figura 86. Interface com as opções de geração dos orbitais moleculares. ...	152
Figura 87. Interface para selecionar os orbitais moleculares que serão renderizados.....	153
Figura 88. Interface com a visualização de um dado orbital molecular renderizado.	153

Figura 89. Interface da janela Join Images com as opções de agregamento das imagens dos orbitais.	154
Figura 90. Módulo responsável pela conversão de arquivos.....	155
Figura 91. Opções de arquivos de entrada para o ORCA assim que selecionado o arquivo de saída para .orcinp (ORCA Input File) e clicando em Save Output File.	158
Figura 92. Interface do último módulo do LUMPAC, com informações dos desenvolvedores, instituição e bibliotecas usadas no desenvolvimento do LUMPAC 2.0.	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais bibliotecas e suas respectivas versões utilizadas no desenvolvimento do LUMPAC 2.0.....	35
Tabela 2. RMSD calculados entre a estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$ e a estrutura otimizada com diferentes modelos semiempíricos implementados no MOPAC, usando o módulo 1 do LUMPAC 2.0.....	41
Tabela 3. Dados fotofísicos experimentais e teóricos do complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$	43
Tabela 4. Energia, R_L e transições eletrônicas de maiores contribuições para os estados excitados singleto e tripleto de menor energia do complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$	44
Tabela 5. Taxas de transferência (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) de energia, para cada canal de transferência e correspondente diferença de energia entre nível doador e aceitador de energia (Δ) para o complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$	45
Tabela 6. Taxas de transferência (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) de energia, para cada canal de transferência e correspondente diferença de energia entre nível doador e aceitador de energia (Δ) para o complexo $[\text{Tb}(\text{hfaa})_4]^-$	46
Tabela 7. Dados experimentais dos complexos Eu1 [23] e Eu2 [9].	55
Tabela 8. Coordenadas esféricas dos poliedros de coordenação dos complexos Eu1 e Eu2 otimizados com DFT PBE1PBE/TZVP/MWB52.....	56
Tabela 9. Estados singleto (S_1) e tripleto (T_1) de menor energia, distância R_L e transições eletrônicas mais importantes para a formação de S_1 e T_1 calculados com a abordagem TDDFT PBE1PBE/SVP/MWB52.....	58
Tabela 10. Taxas de transferência e retrotransferência de energia e diferença de energia entre os níveis doadores e aceitadores de energia (Δ) calculadas considerando os canais propostos pela metodologia clássica calculadas com os dados TDDFT PBE1PBE/SVP/MWB52.....	59
Tabela 11. Dados fotofísicos teóricos calculados com o LUMPAC 2.0.....	60
Tabela 12. Energias singleto e tripleto de menores energias, seus R_L e transições eletrônicas mais importantes na formação do estado calculadas com CAM-B3LYP.	61
Tabela 13. Taxas de transferência e retrotransferência de energia e diferença de energia entre os níveis doadores e aceitadores de energia (Δ) calculadas para os canais propostos pela metodologia clássica usando os dados TDDFT CAM-B3LYP/SVP/MWB52.	63
Tabela 14. Canais e taxas de transferência de energia por interações coulômbica (W_{ET}^{IC}), de troca (W_{ET}^{EX}) e total (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) do complexo Eu1 calculados com dados TDDFT PBE1PBE.....	65

Tabela 15. Canais e taxas de transferência de energia por interações coulômbica (W_{ET}^{IC}), de troca (W_{ET}^{EX}) e total (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) do complexo Eu2 estimados com dados TDDFT PBE1PBE.	66
Tabela 16. Canais e taxas de transferência de energia por interações coulômbica (W_{ET}^{IC}), de troca (W_{ET}^{EX}) e total (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) do complexo Eu1 calculados com os dados TDDFT CAM-B3LYP.	67
Tabela 17. Canais e taxas de transferência de energia por interações coulômbica (W_{ET}^{IC}), de troca (W_{ET}^{EX}) e total (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) do complexo Eu2 calculados com os dados TDDFT CAM-B3LYP.	68
Tabela 18. Rendimentos quânticos teóricos (q) calculados a partir da metodologia da generalização dos estados aceitadores.	69
Tabela 19. Energias (cm^{-1}) de S_1 e T_1 , adiabática, ZPE e final de $S_{1\text{rel}}$ e $T_{1\text{rel}}$ calculadas com PBE1PBE/SVP/MWB52.	70
Tabela 20. Energias (cm^{-1}) de S_1 e T_1 , adiabáticas, ZPE e finais de $S_{1\text{rel}}$ e $T_{1\text{rel}}$ calculadas com CAM-B3LYP/SVP/MWB52.	71
Tabela 21. Energias dos estados S_1 e T_1 , juntamente com as taxas de decaimento de fluorescência, fosforescência e cruzamento intersistema.	71
Tabela 22. Energias S_1 e T_1 e taxas de decaimento dos ligantes isolados dos complexos Eu1 e Eu2.	73
Tabela 23. Rendimento quântico (q) e eficiência quântica (η) teóricos calculados com os métodos clássicos e da generalização dos estados utilizando as taxas intraligantes da metodologia da fluoro e fosforenescência calculados com PBE1PBE/ESD, comparados com os dados experimentais.	76
Tabela 24. Comandos relacionados com as funções de translação, rotação e zoom da estrutura visualizada (visualizador de moléculas).	116
Tabela 25. Conversões de arquivos que o LUMPAC pode executar.	155

Dedico essa dissertação à minha família e amigos, especialmente minha mãe, que sempre me apoiou nas minhas decisões.

“Os ‘estudos’ não é algo que se termina.”

Willyan Farias Oliveira

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à força metafísica maior, que me manteve com saúde, resiliência e ânimo, possibilitando a continuidade e finalização do meu trabalho.

À minha família, que é meu alicerce. Mais especificamente à minha mãe, meu pai, meus irmãos, sobrinhos, primos, tios e avós. Aos amigos que estiveram presentes, compreendendo os momentos de ausência e celebrando cada pequena vitória comigo. Opto por não mencionar nomes, temendo omitir alguém, mas saibam que cada um de vocês tem um lugar especial em meu coração. Sintam-se calorosamente abraçados.

Ao Laboratório Pople de Química Computacional, ao Programa de Pós-Graduação em Química, ao Departamento de Química e à Universidade Federal de Sergipe, pela infraestrutura e ambiente que possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, professores e colegas de laboratório. A ajuda de todos foi indispensável para superar os desafios dessa trajetória.

Agradeço à CAPES pelo financiamento. Sem o incentivo devido, esse trabalho nunca seria feito da maneira que se encontra.

Por fim, manifesto minha gratidão às políticas governamentais de incentivo à pesquisa. Apesar de enfrentarem cenários desafiadores e muitas vezes negligenciadas, essas políticas são essenciais para o avanço científico e para o desenvolvimento de trabalhos como este.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DC	Acoplamento dinâmico, do inglês “ <i>Dynamic Coupling</i> ”
SOC	Acoplamento spin-órbita, do inglês “ <i>Spin-Orbit Coupling</i> ”
AM1	<i>Austin Model 1</i>
CASSCF	Campo autoconsistente do espaço ativo completo, do inglês “ <i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i> ”
ISC	Cruzamento intersistema, do inglês “ <i>Intersystem Crossing</i> ”
ESD	Dinâmica de estados excitados, do inglês “ <i>Excited States Dynamics</i> ”
WLED	Diodo emissor de luz branca, do inglês “ <i>White Light Emitting Diode</i> ”
OLED	Diodo orgânico emissor de luz, do inglês “ <i>Organic Light Emitting Diode</i> ”
FED	Dipolo elétrico forçado, do inglês “ <i>Forced Electric Dipole</i> ”
R_L	Distância entre os baricentros dos estados doador e aceitador de energia envolvidos no processo de transferência de energia
S_1	Estado excitado singlete de menor energia
S_{1rel}	Estado excitado singlete de menor energia relaxado
S_0	Estado fundamental singlete
T	Estado tripleto
T_1	Estado tripleto de menor energia
T_{1rel}	Estado tripleto de menor energia relaxado
g_j	Fator de carga do j -ésimo átomo
F	Fator de Franck-Condon
S_L	Força do dipolo
CI	Interação coulômbica direta, do inglês “ <i>Coulombic Interaction</i> ”
Eu^{3+}	Íon európio trivalente
Ln^{3+}	Íons lantanídeos trivalentes
JO	Judd-Ofelt
LUMPAC	<i>Luminescence Package</i>
SOM	Modelo simples de recobrimento, do inglês “ <i>Simple Overlap Model</i> ”
MOPAC	<i>Molecular Package</i>
INDO/S-CIS	Negligência intermediária de sobreposição diferencial/espectroscopia - interação de configuração simples, do inglês “ <i>Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy-Configuration Interaction Singles</i> ”
$^{2S+1}L_{J,MJ}$	Nível espectroscópico
J	Número quântico do acoplamento spin-órbita
S	Número quântico do momento angular de spin total
L	Número quântico do momento angular orbital total
NTO	Orbital de transição natural, do inglês “ <i>Natural Transition Orbital</i> ”
PM3	<i>Parametric Model 3</i>
PM6	<i>Parametric Model 6</i>
PM7	<i>Parametric Model 7</i>
Ω_λ^{FED}	Parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt de contribuição exclusiva de dipolo elétrico forçado
Ω_λ	Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt

α_j	Polarizabilidade do j -ésimo átomo
ZPE	Ponto zero de energia, do inglês “Zero-Point Energy”
η_i	População energética do estado i
ECP	Potencial efetivo de caroço, do inglês “Effective Core Potential”
RMSD	Raiz quadrada do desvio quadrático médio, do inglês “Root Mean Square Deviation”
RM1	Recife Model 1
q	Rendimento quântico de emissão
ZDO	Sobreposição diferencial nula, do inglês “Zero Differential Overlap”
W_{BT}^S	Soma das taxas de retrotransferência de energia envolvendo o nível singlete de menor energia
$W_{BT}^{T'}$	Soma das taxas de retrotransferência de energia envolvendo o nível tripleto de menor energia e o nível emissor 5D_0 do Eu^{3+}
W_{BT}^T	Soma das taxas de retrotransferência de energia envolvendo o nível tripleto de menor energia exceto canais com o nível emissor 5D_0 do Eu^{3+}
W_{ET}^S	Soma das taxas de transferência de energia envolvendo o nível singlete de menor energia
$W_{BT}^{T'}$	Soma das taxas de transferência de energia envolvendo o nível tripleto de menor energia e o nível emissor 5D_0 do Eu^{3+}
W_{ET}^T	Soma das taxas de transferência de energia envolvendo o nível tripleto de menor energia exceto canais com o nível emissor 5D_0 do Eu^{3+}
SE_j	Superdeslocalizabilidade eletrofílica do j -ésimo átomo
A_{nrad}	Taxa de emissão não radiativa
A_{rad}	Taxa de emissão radiativa
W_{BT}	Taxa de retrotransferência de energia
W_{ET}	Taxa de transferência de energia
W_{ij}	Taxa de transferência de energia do estado i para j
W_{ET}^{IC}	Taxa de transferência de energia via mecanismo de interação coulômbica direta
W_{ET}^{EX}	Taxa de transferência de energia via mecanismo troca
τ	Tempo de vida
TDDFT	Teoria do funcional da densidade dependente do tempo, do inglês “Time-Dependent Density Functional Theory”
DFT	Teoria do funcional da densidade, do inglês “Density Functional Theory”
TE	Transferência de energia
EX	Troca, do inglês “Exchange”

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL

Os lantanídeos, também conhecidos no geral como terras-raras, são um grupo de elementos químicos que têm a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n$, ou seja, estão presentes no bloco f da tabela periódica, contando com os elementos de número atômicos 57 a 71. Vale destacar que a denominação terra-rara, formalmente, contempla os elementos escândio ($Z = 21$) e ítrio ($Z = 39$). Alguns íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) têm a particularidade de apresentar estados excitados com longos tempos de vida e exibirem bandas de luminescência estreitas devido à natureza interna e proibitiva das transições $4f-4f$. Isso ocorre por conta da blindagem dos orbitais $4f$ do ambiente químico pelos orbitais radialmente mais externos $5s$ e $5p$, acarretando no baixo desdobramento dos orbitais $4f$ [1]. Além disso, a configuração $4f^n$ proporciona uma série de níveis eletrônicos que são determinados pelos números quânticos S (momento angular de spin total), L (momento angular orbital total) e J (momento angular total). O desdobramento desses níveis, em função da simetria em torno do íon lantanídeo, leva aos chamados níveis Stark, os quais apresentam pequenas diferenças de energias entre si.

As transições $4f-4f$ não são permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico, seguindo a regra de Laporte, pois não há mudança na paridade dos estados iniciais e finais. Contudo, a partir do estudo de dados espectroscópicos de lantanídeos, van Vleck propôs em 1937 que, embora sejam proibidas, as transições $4f-4f$ ocorrem devido à relaxação da regra de Laporte. Tal relaxação é promovida pelo efeito da perturbação do campo ligante sobre os níveis $4f$. Desta forma, van Vleck estimou que a natureza das transições mais intensas observadas em espectros óticos de íons lantanídeos é governada por dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico [2]. Posteriormente, em 1945, foi comprovado o fenômeno do dipolo elétrico forçado para as transições $4f-4f$ [3].

Devido justamente à blindagem dos orbitais $4f$ e às transições proibidas $4f-4f$, os íons lantanídeos têm uma baixa absorvidade molar, o que prejudica a excitação direta. Entretanto, em 1942, Weissman descobriu que ligantes capazes de absorver e transferir energia excitam um íon lantanídeo indiretamente [4]. Posteriormente, este fenômeno foi chamado de efeito antena

[5]. O fenômeno baseia-se na transferência de energia (TE) intramolecular de níveis excitados dos ligantes para níveis aceitadores do íon lantanídeo, resultando na emissão luminescente pelo íon.

Em 1962, Brian R. Judd [6] e George S. Ofelt [7], de forma independente, propuseram modelos para descrever e prever os espectros óticos de absorção de íons lantanídeos. Como os modelos são complementares, as contribuições dadas foram chamadas de teoria de Judd-Ofelt. A teoria lida com o efeito da perturbação do campo ligante eletroestático, devido ao ambiente químico, sobre a configuração eletrônica do íon lantanídeo. Deste modo, uma mistura é “forçada” entre as configurações fundamentais e excitadas de paridade opostas. Este mecanismo é denominado de dipolo elétrico forçado, sendo descrito através dos três parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ , $\lambda = 2, 4$ e 6). As transições governadas pelo dipolo magnético não são tratadas pela teoria, pois não dependem de parâmetros variáveis para cada íon lantanídeo.

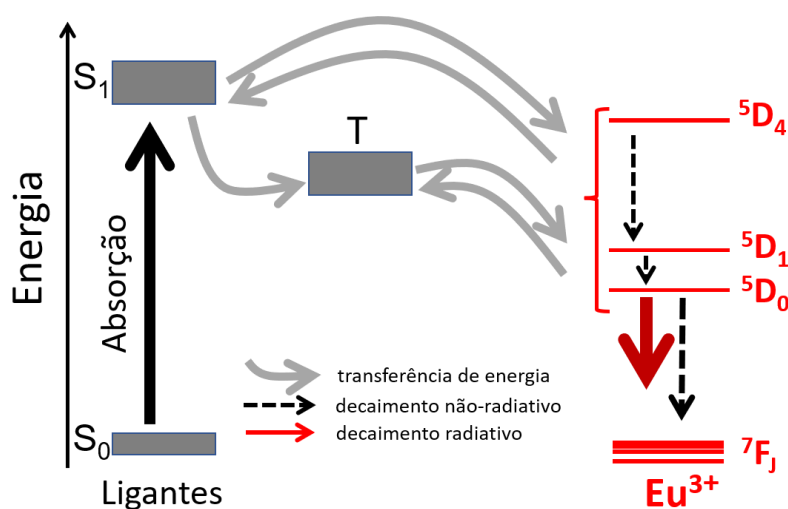
Desde então, a busca por ligantes mais eficientes tem sido empregada para o desenvolvimento de novos compostos com íons lantanídeos cada vez mais luminescentes. Assim, devido a essas características, compostos com íons Ln^{3+} encontram diversas aplicações, como em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês “*Organic Light Emitting Diodes*”) [8–10], lasers [11,12], marcadores de munição [13–15], dentre outras aplicações. Se tratando de aplicações que envolvam a emissão de fótons, o íon Eu^{3+} é um dos lantanídeos mais estudado na literatura pois apresenta características espectroscópicas peculiares, sendo a possibilidade de forte emissão no vermelho (610–630 nm) uma delas.

1.1. Transferência de energia ligante-metal

O mecanismo de TE ligante-íon lantanídeo ideal é iniciado através da excitação do ligante coordenado, que passa do estado S_0 (singleto fundamental) para S_1 (singleto excitado). Em seguida, a energia decai do nível S_1 para o nível T (triplete) via cruzamento intersistema. Preferencialmente a partir nível T, ocorre a TE para os níveis aceitadores de energia do íon lantanídeo (Ln^*). O mecanismo pode ser representado simplificadaamente por $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T \rightarrow \text{Ln}^*$.

Entretanto, diversos outros canais de transferência são possíveis, como os decaimentos intraligantes para o estado fundamental $S_1 \rightarrow S_0$ e $T \rightarrow S_0$, que despopulam energeticamente os estados excitados e atrapalham o processo de TE para o Ln^* . Além disso, cada íon lantanídeo possui níveis aceitadores diferentes. Para o Eu^{3+} , os níveis aceitadores mais comuns são 5D_4 , 5D_1 e 5D_0 , em que todos podem decair energeticamente de forma não radiativa. Normalmente, apenas o nível 5D_0 possui a capacidade de emitir a luz característica do íon Eu^{3+} , o qual é chamado de nível emissor de luminescência. Mesmo o estado tripleto sendo o que apresenta maior contribuição para a TE, o estado singleto excitado também pode contribuir na população dos níveis aceitadores. Outro fenômeno que atrapalha a população dos estados excitados dos Ln^{3+} é a retrotransferência de energia, quando os níveis aceitadores devolvem energia aos estados excitados do ligante. Um diagrama de Jablonski que ilustra todo esse processo de maneira simples está apresentado na **Figura 1**. Entender como todo esse mecanismo funciona possibilita que pesquisadores busquem por ligantes que transfiram energia mais eficientemente para o metal [16,17].

Figura 1. Diagrama de Jablonski simplificado do processo de transferência de energia para o íon Eu^{3+} .



O processo para que o Eu^{3+} emita radiação envolve diversas etapas. Entretanto, os canais mais relevantes envolvem a TE de um dado estado T do ligante para os níveis aceitadores 5D_0 e 5D_1 do Eu^{3+} . Calcular adequadamente

os estados excitados dos ligantes é uma das etapas mais importantes para o entendimento do processo de TE, visto que os níveis aceitadores do íon sofrem o efeito do ambiente químico fracamente [18,19].

Métodos quânticos devem se empregados para a obtenção de informações acerca dos estados excitados dos ligantes [8,20–24]. Neste sentido, a abordagem mais utilizada é a baseada na Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT, do inglês “*Time-Dependent Density Functional Theory*”) [25]. A TDDFT estende as ideias básicas da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”) do estado fundamental [26] para viabilizar o cálculo de excitações eletrônicas bem como de outros fenômenos dependentes do tempo. O modelo semiempírico quântico INDO/S-CIS (do inglês “*Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy-Configuration Interaction Singles*”), o qual é baseada no método de interação de configurações simples [27,28], também tem sido aplicado a extração de informações dos estados excitados dos ligantes.

A literatura dispõe de quatro metodologias que aplicam de modo distinto os dados calculados para os estados excitados no estudo da TE. Estas metodologias foram propostas pelos seguintes pesquisadores: i) de Sá e colaboradores [18], ii) Carneiro Neto e colaboradores [29], iii) Georgieva e colaboradores [30,31] e iv) Beltrán-Leiva e colaboradores [32–34].

Todas essas metodologias estão descritas detalhadamente no **Capítulo 3**, mas, de forma resumida, a abordagem proposta por de Sá e colaboradores fundamenta o estudo teórico da TE em compostos de Ln^{3+} através de um protocolo. A etapa inicial consiste na otimização da geometria do composto estudado, seguida pelo cálculo dos estados excitados S_1 e T_1 (triplete de menor energia). Informações extraídas dos estados excitados são então aplicadas no cálculo das taxas de TE ligante-metal, usando modelos propostos por Malta e colaboradores [35,36]. Por fim, o rendimento quântico de emissão teórico é determinado. Entretanto, nesta metodologia, apenas os níveis aceitadores 5D_4 , 5D_1 e 5D_0 do íon Eu^{3+} são considerados.

Já na abordagem proposta por Carneiro Neto e colaboradores, outros canais de transferência são adicionados com a introdução de mais níveis aceitadores

do íon Ln^{3+} . Além disso, os canais de TE entre todos os níveis aceitadores e doadores são considerados e taxas intraligantes são calculadas. No tratamento de Georgieva e colaboradores, a mudança geométrica do composto (causada pela nova configuração eletrônica após a absorção de energia pelos ligantes) é mais rápida que a TE ligante-metal é levada em consideração na modelagem da TE. Por fim, Beltrán-Leiva e colaboradores utilizam cálculo das taxas de fluoro e fosforescência dos estados singleto e tripleto dos ligantes para interpretar a TE para o Ln^{3+} . Essas duas últimas metodologias não se propõem a calcular taxas de TE ligante-metal, apenas interpretam qualitativamente a possibilidade de TE para justificar a luminescência dos compostos.

1.2. *LUMinescence PACkage* (LUMPAC)

Até meados de 1990, a descoberta de novos compostos luminescentes com lantanídeos se baseava em regras e conceitos gerais, acarretando em descobertas através do empirismo experimental [17]. Entretanto, a implementação de ferramentas matemáticas em *softwares* aliada com a grande quantidade de dados luminescentes experimentais, juntamente com o desenvolvimento conceitos de espectroscopia de lantanídeos, viabilizaram o estudo de compostos com lantanídeos teoricamente [16,37].

Até o ano de 2008, não havia um *software* voltado para o estudo da TE disponível para a comunidade acadêmica. Deu-se então início ao desenvolvimento de um *software* para tal finalidade no Laboratório Pople de Química Computacional (Universidade Federal de Sergipe), o qual foi denominado de LUMPAC (*LUMinescence PACkage*). A primeira versão do LUMPAC foi publicada por Dutra, Freire e Bispo, no qual a metodologia proposta por Sá e colaboradores foi implementada [38]. O LUMPAC consiste em um *software* de fácil uso que permite o cálculo teórico de propriedades luminescentes de complexos de lantanídeo, especialmente compostos contendo o íon Eu^{3+} .

Desde seu lançamento, o LUMPAC já foi aplicado por grupos de pesquisa situados em diversos países. Como exemplo, o programa foi usado para auxiliar na interpretação de propriedades espectroscópicas de compostos de Eu^{3+} que foram utilizados com as mais diversas finalidades: polímeros luminescentes [39–

41], sensores de agrotóxico [42], potencial de aplicação em telas [24,43–49], OLEDs [9,50–54], potencial diodos emissores de luz branca (WLED, do inglês “*White Light Emitting Diode*”) [55–58], marcadores de munição e forense [14,59,60], potenciais corantes em bioimagem e marcadores biológicos [61–68], potenciais nanotermômetros [69], termossensores [70,71], membrana com potencial em aplicação em tratamento de doenças de pele [72], marcador de frescor de alimentos [73], potenciais lasers [74], potenciais enantisseletores [75].

Apesar da importância assumida pelo LUMPAC, é importante destacar que a versão atual conta com alguns aspectos passíveis de melhoramento. Por exemplo, o LUMPAC permite apenas a inclusão de um dado estado excitado singlete e um dado estado tripleto dos ligantes, sendo que há trabalhos na literatura em que mais estados foram incluídos na modelagem da TE. A inclusão de mais estados excitados viabiliza uma descrição teórica mais sofisticada do fenômeno de TE, melhorando assim a descrição das observações experimentais. Em adição, o LUMPAC calcula as taxas de TE ligante-metal considerando alguns poucos estados aceitadores do íon Eu^{3+} . Como consequência, estas limitações impedem que outras metodologias além da proposta por de Sá e colaboradores sejam aplicadas.

Através de informações fornecidas por métodos mecânico-quânticos, como os orbitais moleculares, é possível caracterizar as regiões moleculares mais relevantes para uma dada excitação eletrônica ou mesmo para um certo canal de TE ligante-metal. A versão corrente do LUMPAC não fornece meios para auxiliar o usuário neste quesito. Além disso, esta versão não possibilita o tratamento de múltiplos sistemas de uma só vez com foco em produtividade. O visualizador de moléculas também não permite a personalização da molécula e nem a exportação de imagens com elevada qualidade.

As limitações apontadas na versão atual do LUMPAC, bem como a necessidade de implementar novas interpretações na área da espectroscopia de lantanídeos, motivaram o desenvolvimento de uma nova versão do LUMPAC. Originalmente, o LUMPAC foi programado usando a linguagem de programação C++ a qual, apesar de ser bastante poderosa, apresenta uma longa curva de aprendizado. A nova versão do LUMPAC foi completamente reescrita usando a linguagem Python. A escolha desta linguagem deu-se pelo fato dela seguir em

ascensão no meio acadêmico, além de ser uma linguagem acessível, de natureza aberta e gratuita, sendo compatível com diversos sistemas operacionais e com uma enorme quantidade de bibliotecas. Devido à migração do código, foi possível estender a equipe responsável pela manutenção do LUMPAC.

Deste modo, a codificação do LUMPAC em Python permitiu a implementação de novas funcionalidades como: visualizador da estrutura 3D mais avançado e renderização dos orbitais moleculares das estruturas; possibilidade de escolha de canais específicos que devem ser incluídos no processo de TE; dentre outras funções.

1.3. Objetivos

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo principal desenvolver a segunda versão do pacote computacional LUMPAC e aplicar diferentes tratamentos teóricos usados no processo de TE em complexos de Eu^{3+} com os aperfeiçoamentos do *software*. Como objetivos específicos, destacam-se:

- Implementar novas funcionalidades ao LUMPAC, criando a versão 2.0;
- Estudar as metodologias de Sá e colaboradores, Carneiro Neto e colaboradores, Georgieva e colaboradores, e Beltrán-Leiva e colaboradores, para tratamentos e cálculos de TE em complexos de íons lantanídeos;
- Encontrar pontos convergentes entre as metodologias e assim propor meios de estudá-las através do LUMPAC 2.0;
- Desenvolver trabalhos em colaboração com pesquisadores da área experimental, aplicando as novas ferramentas que serão implementadas no LUMPAC.

O presente trabalho segue a seguinte estrutura: no **Capítulo 2**, está descrita uma revisão do LUMPAC, onde se fez um breve levantamento da sua utilização desde o lançamento em 2014. É salientado em que contexto o programa foi utilizado por meio dos artigos científicos que o citaram. Além disso, as funções do LUMPAC 1.4.1 (versão corrente) são apresentadas. O **Capítulo 3** é dedicado

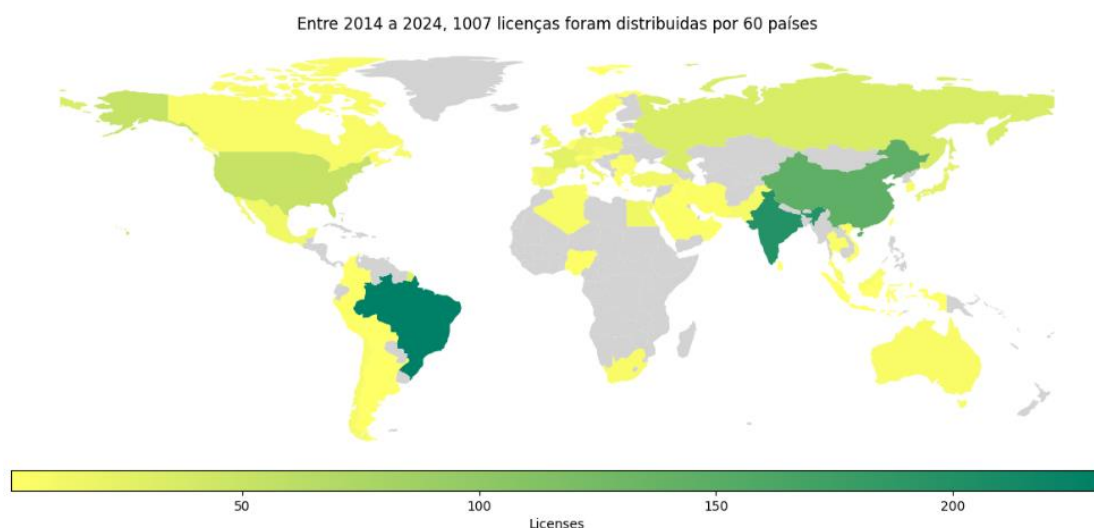
217 à apresentação da fundamentação teórica da espectroscopia do íon Eu^{3+} e do
218 processo de TE ligante-metal. As quatro metodologias mencionadas para o
219 estudo da TE estão detalhadas no **Capítulo 3**. O processo de codificação e os
220 novos recursos disponíveis no programa LUMPAC 2.0 estão apresentados no
221 **Capítulo 4**. Além disso, através de um estudo de caso, a utilização do novo
222 LUMPAC em trabalhos teóricos-experimentais é demonstrada. No **Capítulo 5**
223 estão apresentados o procedimento e os resultados obtidos com a aplicação das
224 quatro metodologias. No **Capítulo 6**, são descritos os trabalhos publicados que
225 motivaram o desenvolvimento e aplicaram os novos recursos do LUMPAC 2.0.
226 Por fim, um tutorial completo do LUMPAC 2.0 está disponibilizado no **Apêndice**.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DO LUMPAC

Neste capítulo estão apresentadas as funções do LUMPAC 1.4.1, a versão mais recente disponibilizada, além das várias aplicações do LUMPAC pela academia baseadas em artigos publicados desde seu lançamento.

O LUMPAC já conta com mais de 1000 licenças distribuídas por mais de 60 diferentes países. Na **Figura 2** é possível observar que a Índia, a China e o Brasil concentram mais de 60% dessas licenças. Depois desses três países, os Estados Unidos e a Rússia aparecem com 53 e 35 licenças, respectivamente. Contudo, não se pode deixar de reconhecer a disseminação do uso do LUMPAC por todo o mundo.

Figura 2. Distribuição de licenças do LUMPAC ao redor do mundo. Dados coletados no dia 25 de abril de 2024.

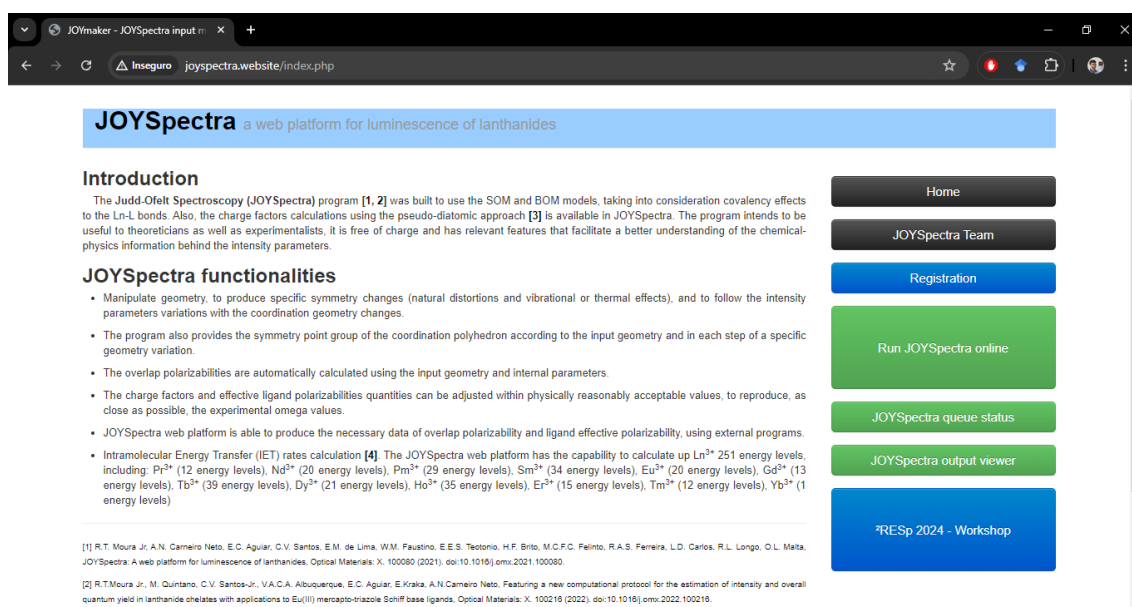


Além disso, o interesse no estudo de propriedades luminescentes de lantanídeos vem crescendo no meio acadêmico na última década. Sabe-se que esse aumento não está diretamente ligado ao uso do programa LUMPAC. Contudo, é perceptível que o pioneirismo do LUMPAC estimulou o desenvolvimento de outros programas com aplicabilidades similares como é o caso do JOYSpectra, JOES e o JOEX.

O JOYSpectra, desenvolvido por Moura et al. [76], foi disponibilizado em 2021. Trata-se de uma plataforma web (**Figura 3**) gratuita que utiliza

fundamentos teóricos e matemáticos semelhantes àqueles utilizados no LUMPAC para o cálculo das propriedades luminescentes de sistemas contendo íons Ln^{3+} . Os usuários da plataforma, a princípio, não precisam ter recursos computacionais próprios, uma vez que os cálculos submetidos à plataforma são executados em dois computadores dedicados e os arquivos de saída são enviados por *e-mail* para o usuário. Entretanto, há a necessidade do fornecimento de vários dados externos, como por exemplo, coordenadas cartesianas do poliedro de coordenação, energia dos estados excitados singleto e tripleto e a distância entre o centro doador e aceitador de energia (R_L). A extração dessas informações demanda certo poder computacional.

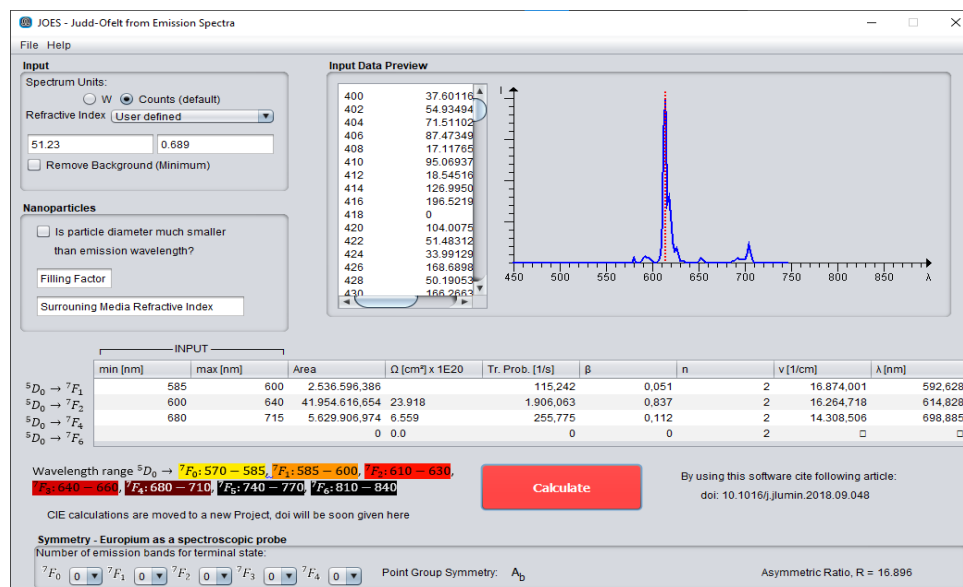
Figura 3. Página inicial do *site* do JOYSpectra, acessada através do link <http://joyspectra.website/index.php> em 05 de julho de 2024.



O JOES (*Judd-Ofelt from Emission Spectra*), desenvolvido em 2019 por Ćirić et al. [77], é um *software* gratuito de código aberto e de fácil manuseio desenvolvido usando a linguagem de programação JAVA. O JOES é focado apenas no cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e de quantidades derivadas do espectro de emissão de sistemas contendo Eu^{3+} , como decaimentos radiativos, tempos de vida, eficiência quântica e de sensibilização. O JOES não é voltado à determinação de propriedades teóricas como taxas de transferência de energia ligante-metal e de rendimento quântico.

A **Figura 4** ilustra a determinação de propriedades fotofísicas de um complexo de Eu^{3+} usando o JOES, a partir de dados experimentais como: tempo de vida de decaimento observado e espectro de emissão.

Figura 4. Interface gráfica do JOES ilustrando a determinação de dados fotofísicos.



O JOEX, desenvolvido por Ćirić, Marciniak e Dramićanin [78], é uma plataforma web (**Figura 5**) que permite o cálculo dos parâmetros de intensidade a partir de dados do espectro de excitação. Trata-se de uma metodologia interessante, pois permite que os parâmetros de intensidade sejam calculados para sistemas que não apresentam o espectro de emissão medido. Para isso, os dados utilizados são referentes às transições $^7F_0 \rightarrow [^5D_4, ^5L_6, ^5D_2 \text{ e } ^5D_1]$, sendo eles: i) os índices de refração do meio para cada comprimento de onda de excitação; ii) baricentros dos comprimentos de onda das transições em nanômetros e; iii) intensidade de cada transição. Os autores explicam que a transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ é constante, servindo de calibração na determinação de Ω_2 ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$), Ω_4 ($^7F_0 \rightarrow ^5D_4$) e Ω_6 ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$). Vale destacar que a versão 2.0 do LUMPAC traz essa metodologia implementada de maneira mais otimizada, em que os baricentros dos comprimentos de onda e as intensidades integradas são determinadas diretamente do espectro de excitação.

296 **Figura 5.** Página da plataforma JOEX, acessada através do link
 297 <https://omasgroup.org/repository/euform.html> em 05 de julho de 2024.

The screenshot shows a web browser window with the URL omasgroup.org/repository/euform.html. The page title is "Judd-Ofelt from Eu^{3+} excitation spectrum". Below the title, it states "The app is under GPLv3 license". The interface is divided into three columns: 1. Refractive index, 2. Barycenter wavelengths [nm], and 3. Integrated Intensities [a.u.]. Each column has four input fields corresponding to different transitions: $n(364 \text{ nm})$, $n(397 \text{ nm})$, $n(465 \text{ nm})$, and $n(526 \text{ nm})$. The second column has input fields for $\lambda(^5\text{D}_0)$, $\lambda(^5\text{L}_6)$, $\lambda(^5\text{D}_2)$, and $\lambda(^5\text{D}_1)$. The third column has input fields for $I(^5\text{D}_0)$, $I(^5\text{L}_6)$, $I(^5\text{D}_2)$, and $I(^5\text{D}_1)$. At the bottom of the form is a green "Calculate" button.

298

299

300 O LUMPAC, de modo indireto, contribuiu para o desenvolvimento e uso
 301 desses outros programas e metodologias pela comunidade científica que estuda
 302 sistemas contendo lantanídeos.

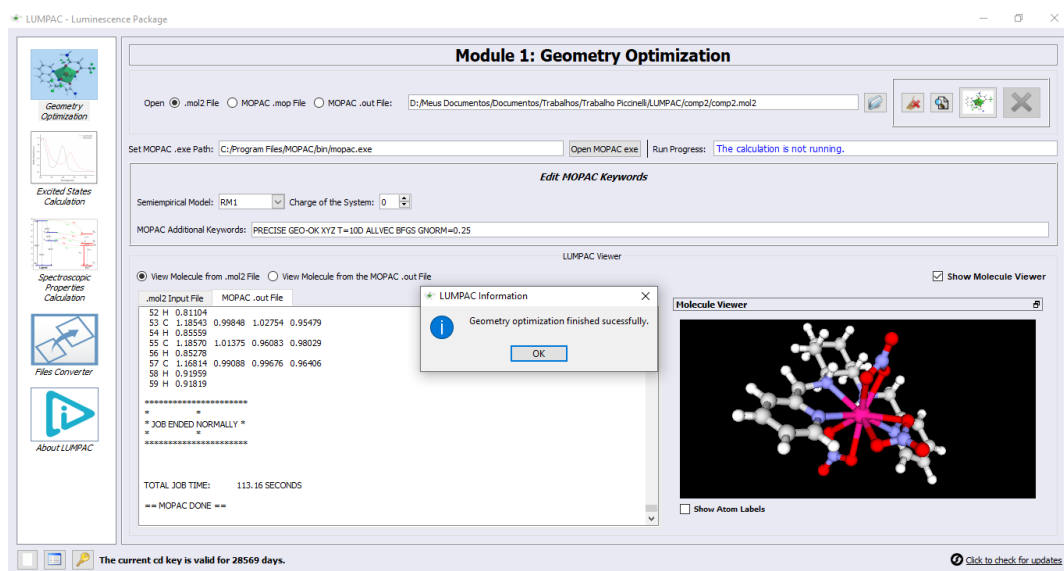
303 2.1. LUMPAC 1.4.1

304 A versão mais recente do LUMPAC conta com diversas funções para o
 305 estudo da luminescência de complexos de íons lantanídeos. As funções e
 306 módulos estão explicados detalhadamente no manual do programa, disponível
 307 no site <https://lumpac.pro.br/>. Resumidamente, o LUMPAC é estruturado em
 308 módulos, os quais têm as seguintes funções:

309 O módulo 1 é responsável pela otimização geométrica, através do *software*
 310 MOPAC (*Molecular Package*) [79] acoplado, sendo possível otimizar as
 311 geometrias usando com modelos semiempíricos (**Figura 6**). É possível otimizar
 312 a geometria de qualquer composto de íons lantanídeos trivalentes que tenham
 313 parâmetros inseridos no RM1 [80] e nos modelos baseados na aproximação
 314 Sparkle: RM1 [81], AM1 [82], PM3 [83], PM6 [84] e PM7 [85].

315 No módulo 2, os estados excitados são calculados com a ajuda do *software*
 316 ORCA [17] (**Figura 7**). É possível executar cálculos para determinar a energia
 317 dos estados excitados singleto e tripleto dos ligantes coordenados através do
 318 modelo semiempírico INDO/S-CIS, por padrão. O módulo permite determinar a
 319 quantidade de orbitais ocupados e virtuais que serão incluídos no procedimento
 320 de interação de configurações simples.

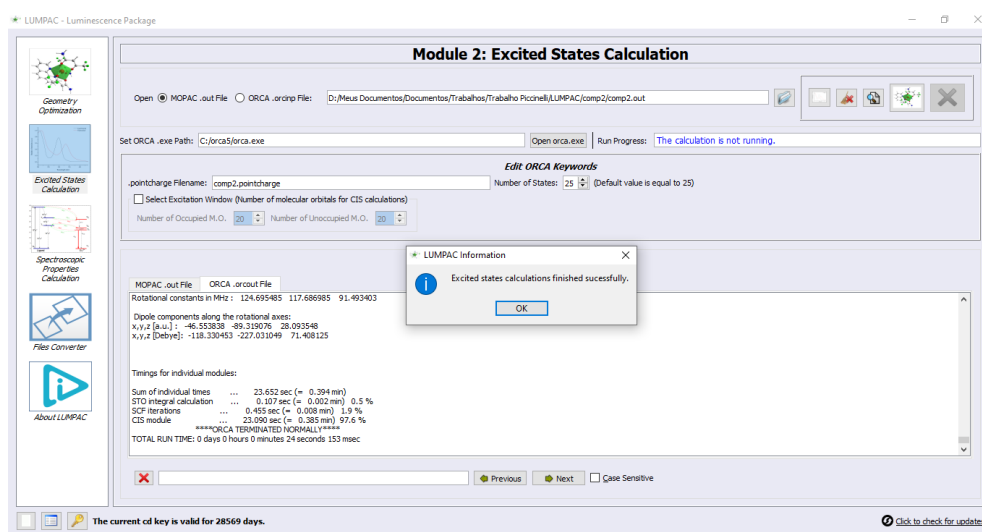
321 **Figura 6.** Módulo 1 do LUMPAC 1.4.1 destinado às otimizações geométricas dos
 322 sistemas estudados.



323

324

325 **Figura 7.** Módulo 2 do LUMPAC 1.4.1, em que é realizado o cálculo dos estados
 326 excitados.



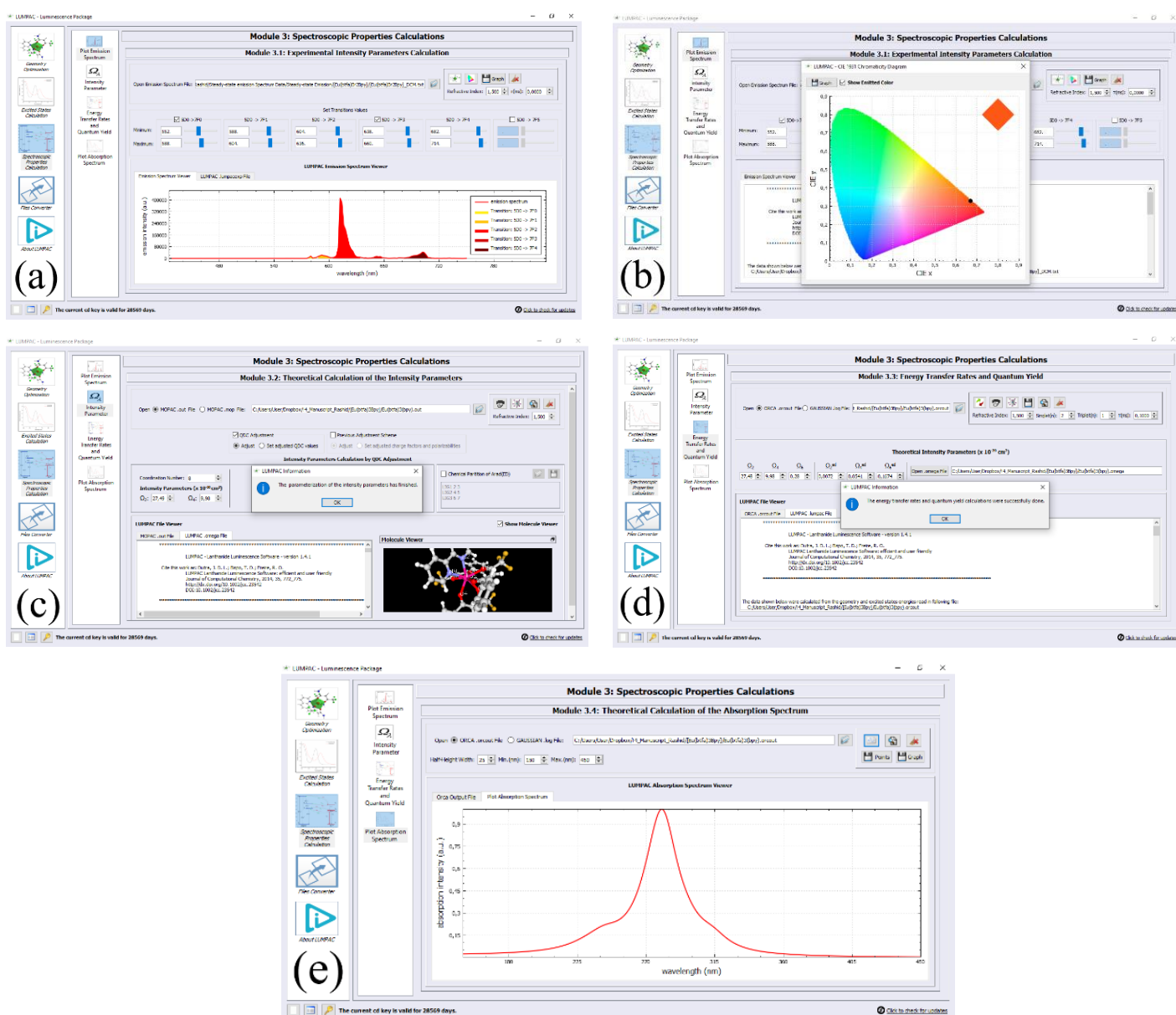
327

328

329 O módulo 3 foi projetado para o cálculo das propriedades espectroscópicas,
 330 sendo dividido em submódulos. O submódulo 3.1 é exclusivo para íons Eu^{3+} ,
 331 através do qual é possível determinar, com a ajuda de dados experimentais, as
 332 seguintes propriedades: parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (JO) Ω_2 e Ω_4 ,
 333 taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}) e, diagrama de
 334 cromaticidade CIE, usando o espectro de emissão e o tempo de vida de emissão
 335 (τ) experimentais do sistema estudado (**Figura 8a e 8b**). No submódulo 3.2, é

possível calcular os parâmetros de JO (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) e A_{rad} teóricos, usando como referência os parâmetros de JO experimentais (**Figura 8c**). O submódulo 3.3 permite o cálculo das taxas de transferência e retrotransferência de energia (W_{ET} e W_{BT} , respectivamente) entre os níveis excitados dos ligantes e os níveis aceitadores do Eu^{3+} (**Figura 8d**). Por fim, no submódulo 3.4 é possível esboçar o espectro de absorção do complexo através dos dados dos estados excitados (**Figura 8e**).

Figura 8. Módulo 3 do LUMPAC e suas divisões, onde são tratados os dados fotofísicos de compostos com Eu^{3+} .



Uma das funcionalidades mais interessantes do LUMPAC é a possibilidade de calcular os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) utilizando somente três parâmetros ajustáveis (Q , D e C) com funções de onda semiempíricas, por meio do modelo QDC [86]. 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_{rad} pode ser dividida em termos dos efeitos dos ligantes [86].

O último módulo é um conversor de diversos arquivos úteis para o LUMPAC. Os módulos 1 e 2 são executados com auxílio de softwares de terceiros, mas livres e gratuitos e, no caso do MOPAC, também aberto desde 2022. Os módulos 3 e 4 são totalmente calculados pelo próprio LUMPAC, em que o módulo 3 utiliza o método proposto por Malta e colaboradores [35,36].

2.2. Principais aplicações do LUMPAC

Desde o lançamento do LUMPAC em 2014, diversos pesquisadores do mundo inteiro fizeram uso do programa para os mais diversos objetivos. A seguir será apresentada uma revisão com o propósito de ilustrar alguns trabalhos que citaram o LUMPAC, desde seu lançamento até agosto de 2023. Para tanto, apenas trabalhos publicados em periódicos foram selecionados. Com o levantamento, será possível notar a gama de áreas e contextos nos quais o LUMPAC foi utilizado no meio acadêmico.

Dentre os mais de 200 artigos que citaram o LUMPAC, há trabalhos em que os autores utilizaram todos ou alguns dos módulos do programa. Por exemplo, Santos *et al.* [87] salientaram o uso do LUMPAC desde o cálculo da geometria do estado fundamental, até o cálculo de todas as propriedades fotofísicas para estudar propriedades luminescentes em filmes finos de estruturas metalorgânicas. Em outros estudos, foram feitos usos pontuais como para a otimização geométrica [73,75,88–91] (módulo 1), para o cálculo dos estados excitados [92,93] (módulo 2) e de taxas de transferência de energia [94,95], de decaimento radiativo e não radiativo [56], rendimento quântico teórico [96,97] (módulo 3) dentre outras quantidades. Vários trabalhos salientaram que o LUMPAC é de fácil compreensão, operação e importante no estudo da transferência de energia em compostos de Eu^{3+} [17,98,99]. A análise dos

trabalhos que citaram o LUMPAC revelou que o cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4 experimentais ou Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 teóricos) consiste na principal finalidade dada ao programa, seguida por, em sequência, pelos seguintes cálculos: A_{rad} e A_{nrad} , e W_{ET} e W_{BT} , eficiência quântica, otimização de geometria, rendimento quântico, estados excitados, diagrama de cromaticidade e parâmetros do modelo *QDC*.

Diversas versões do LUMPAC foram utilizadas nos trabalhos citados, contudo, vários artigos não especificaram qual a versão foi utilizada. A obtenção do diagrama de cromaticidade por coordenadas CIE, a partir do espectro de emissão do composto, foi a última função inserida no LUMPAC, adicionada na versão atual 1.4.1, a qual foi lançada em 2021. Esse pode ser o motivo de ainda não estar sendo utilizada tanto quanto outras funções. Como os parâmetros *QDC*, que ainda são de conhecimento incipiente no meio acadêmico, isso explica a sua pequena exploração nos trabalhos. Em vários trabalhos, a concordância entre os dados calculados com o LUMPAC com os dados experimentais foi salientada, mostrando assim, a acurácia do LUMPAC em diferentes contextos. Diante do exposto, é possível observar a grande serventia do LUMPAC atuando como um dos protagonistas para o estudo teórico da luminescência principalmente em compostos de Eu^{3+} .

CAPÍTULO 3: METODOLOGIAS PARA ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM COMPLEXOS DE Eu^{3+}

3.1. Espectroscopia do íon Eu^{3+}

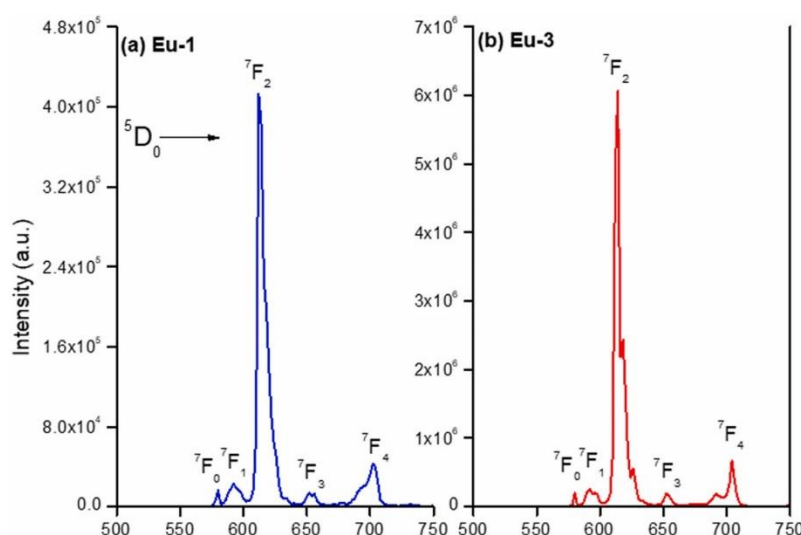
O európio (Eu) é o sétimo elemento da série dos lantanídeos, possuindo 63 elétrons ao total, dos quais 54 estão em camadas fechadas tal qual o xenônio, 2 elétrons no orbital 6s e os 7 elétrons restantes ocupam os orbitais 4f. O íon Eu^{3+} é formado a partir da perda de 2 elétrons do orbital 6s e 1 elétron do orbital 4f, levando à configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$. A configuração eletrônica de valência f^6 fornece 3003 microestados ($2^{2S+1}L_J$). A degenerescência dos microestados é removida a partir de perturbações provocadas pela repulsão eletrônica entre os elétrons 4f, pelo acoplamento spin-órbita e pelo campo cristalino causado pelo ambiente químico. Os microestados do estado fundamental do Eu^{3+} são aqueles pertencentes ao nível 7F_J , com $J = 0-6$. Observando o íon livre, a energia desses níveis varia em 4992 cm^{-1} , do nível de menor (7F_0) ao de maior energia (7F_6). Os níveis excitados de menor energia espectroscopicamente relevantes são 5D_0 (17227 cm^{-1}), 5D_1 (18973 cm^{-1}), 5D_2 (21445 cm^{-1}), 5D_3 (24335 cm^{-1}), 5L_6 (25125 cm^{-1}), 5L_7 (26177 cm^{-1}), 5G_2 (26269 cm^{-1}), 5G_3 (26493 cm^{-1}), 5G_4 (26611 cm^{-1}), 5G_5 e 5G_6 (26642 cm^{-1}), 5L_8 (27095 cm^{-1}), 5D_4 (27583 cm^{-1}), dentre outros [100].

As diversas aplicações que o íon Eu^{3+} apresenta são motivadas por sua luminescência especial. A luminescência é um processo de emissão de luz que depende da natureza química de uma substância e que envolve níveis de energias quantizados. É um fenômeno que ocorre por meio de diversos processos em um material como: i) na fotoluminescência, fótons são absorvidos pelo material e então fótons de menor energia são emitidos; ii) a eletroluminescência envolve transformação de energia elétrica ou campo elétrico em fótons; iii) na quimioluminescência, há emissão de luz através de reações químicas e; iv) na termoluminescência, energia térmica (vibracional) é convertida em fótons. De modo geral, a luminescência pode ser caracterizada por dois mecanismos: fluorescência e fosforescência, no qual o primeiro é um processo rápido de emissão permitido por spin e o segundo é um processo lento proibido por spin [17].

A **Figura 9** mostra dois exemplos ordinários de espectros de emissão de complexos de Eu^{3+} , estudados por Al Busaidi *et al.* [23]. É possível observar que

os decaimentos responsáveis pela luminescência do Eu^{3+} são do tipo $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, em que $J = 0-4$. Entretanto, os decaimentos $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ também participam do processo de luminescência, mas, por limitação dos equipamentos, comumente não é detectada [100]. Os níveis $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$ e $^5\text{D}_3$ raramente atuam como níveis emissores, sendo o nível $^5\text{D}_0$ o principal emissor de radiação [100]. Devido aos níveis de energia do Eu^{3+} não variar significativamente com a mudança de ambiente químico, os comprimentos de onda característicos das transições são relativamente constantes, o que resulta em um espectro típico para o Eu^{3+} .

Figura 9. Espectros de emissão de dois complexos de Eu^{3+} obtidos por Al-Busaidi *et al.* [23].



Fonte: Al-Busaidi *et al.* (2022) [23].

As transições observadas nos espectros de emissão de sistemas com Eu^{3+} são governadas majoritariamente por dipolo elétrico forçado, ou seja, causado pelo efeito do campo ligante que desdobra os níveis $4f$, relaxando a regra de seleção de Laporte [100]. Isto é, são transições eletrônicas em que envolve a inversão de paridade (de par para ímpar ou vice-versa) e segue um padrão linear, influenciado pelo campo ligante que permite essas transições.

As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ com $J = 0, 3$ e 5 são proibidas de acordo com a teoria de Judd-Ofelt, entretanto, ocorrem devido à quebra da regra de seleção de Laporte. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (570–585 nm) é a transição $4f-4f$ de menor largura de banda em espectros de Eu^{3+} devido à sua forte proibição. Uma explicação

para a ocorrência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é a mistura de J , em que uma mistura do estado 7F_0 com estados 7F_J ($J = 2, 4$ e 6) é provocada pelo campo ligante [100]. Outra explicação está na mistura de estados de transferência de carga nas funções de onda da configuração $4f^6$. Os estados de transferência de carga de baixa energia causam efeitos de campo ligantes fortes, que por sua vez aumentam a mistura de J . A presença de $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ está relacionada a uma baixa simetria do poliedro de coordenação ao Eu^{3+} (especialmente C_{nv} , C_n ou C_s) [100].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (640–660 nm) também é fraca no geral, apresentando maiores intensidades em compostos em que há grandes misturas de J e fortes perturbações do campo cristalino [100]. Por fim, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ (740–770 nm) é pouco discutida devido sua dificuldade de obtenção em espectrofluorímetros comuns [100]. Como as demais transições proibidas, apresenta baixa intensidade.

De todas as transições luminescentes do Eu^{3+} , apenas o decaimento $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (585–600 nm) não é governado por dipolo elétrico, sendo, nesse caso, governado por dipolo magnético. As transições por dipolo magnético não dependem do ambiente químico [100]. Assim, tomando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ como referência, é possível estimar os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt a partir do espectro de emissão de compostos de Eu^{3+} . Dependendo da simetria do poliedro, diferentes quantidades de picos estão relacionados à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ [100]. Nos espectros de compostos de Eu^{3+} com centro de inversão e altas simetrias, a intensidade da emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ tende a ser mais acentuada que das demais transições.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610–630 nm), responsável pela luminescência vermelha típica do Eu^{3+} , é a mais influenciada pela simetria do poliedro do Eu^{3+} e pela natureza dos ligantes, quando comparada com as demais transições de dipolo elétrico. Deste modo, esta transição sofre bastante variação do perfil e intensidade, sendo denominada de transição hipersensível. Embora a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ seja permitida para o mecanismo de quadrupolo elétrico, sua intensidade é muito maior que os valores esperados para transições governadas por este mecanismo [100]. O parâmetro de intensidade Ω_2 é determinado por esta transição. Comumente, compostos de Eu^{3+} com ligantes β -dicetonatos têm altas intensidades para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ [8,9,106–108,23,24,54,101–105], os

quais são ligantes que apresentam altas polarizabilidades quando ligados. Outro fator notável para sua maior intensidade deve-se à baixa simetria do ambiente do Eu^{3+} [100]. Por outro lado, quando a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é baixa, a luminescência do composto é dominada pelo decaimento envolvendo outras transições, levando à emissão de outras cores, como o laranja e rosa [109–111].

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (680–710 nm) é permitida pela regra de seleção da teoria de Judd-Ofelt, mas não é governada por quadrupolo. Além disso, como a transição é detectada em um intervalo de comprimentos de onda maiores, pode ocorrer problemas na determinação em vários equipamentos, exigindo correções. É a transição que determina o parâmetro de intensidade Ω_4 e, tal como a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, sofre influência da simetria do ambiente químico do Eu^{3+} além da natureza química dos quelatos, sendo mais intensificada em simetrias D_{4d} [100].

Por fim, semelhante à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (810–840 nm) é pouco discutida por conta da sua dificuldade de obtenção e apresenta baixas intensidades, exceto em situações raras [100].

3.2. Cálculo das Propriedades Espectroscópicas de Complexos de Eu^{3+}

Na literatura existem quatro abordagens bastante conhecidas utilizadas para o estudo teórico do processo de transferência de energia (TE) em sistemas com Eu^{3+} . Tais metodologias estão descritas nas próximas seções. Cada metodologia tem as suas particularidades e o entendimento dos aspectos semelhantes e divergentes relacionados a estas metodologias é de suma importância para o avanço do campo da espectroscopia de lantanídeos.

Como mencionado no **Capítulo 1**, as quatro metodologias estudadas, são: i) de Sá e colaboradores [18] (clássica); ii) Carneiro Neto e colaboradores [29] (generalização dos estados aceitadores); iii) Georgieva e colaboradores [30,31] (relaxação dos estados excitados); iv) Beltrán-Leiva e colaboradores [32–34] (taxas de fluoro e fosforescência). Para as duas primeiras, o procedimento de determinação das taxas de TE e dados fotofísicos é similar. Nesse capítulo, a base teórica dos modelos é descrita.

3.2.1. PARÂMETROS DE INTENSIDADE TEÓRICOS

Os parâmetros de intensidade teóricos podem ser calculados segundo uma notação proposta por Malta e colaboradores [18] da seguinte forma:

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

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

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

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

$$\rho_j \approx 0.05 \left(\frac{R_{\min}}{R_j} \right)^{3.5} \quad (5)$$

$$\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j} \quad (6)$$

A distância entre o átomo j , diretamente ligado ao íon európio (R_j), e suas coordenadas angulares correspondentes (θ_j e ϕ_j) indicam que os parâmetros teóricos de intensidade dependem da estrutura do poliedro de coordenação do complexo. Isso mostra a importância que a geometria inicial assume para a determinação dos parâmetros de intensidade teóricos. $\theta(t, \lambda)$ são constantes para o íon Eu^{3+} , os quais apresentam os seguintes valores estimados com integrais radiais de cálculos Hartree-Fock: $\theta(1, 2) = -0,17$, $\theta(3, 2) = 0,345$, $\theta(3, 4) = 0,18$, $\theta(5, 4) = -0,24$, $\theta(5, 6) = -0,24$, e $\theta(7, 6) = 0,24$ [112]. O termo $\delta_{t, \lambda+1}$ se trata da função delta de Kronecker.

A **Equação (2)** inclui a contribuição dos mecanismos de dipolo elétrico forçado (FED, do inglês “*Forced Electric Dipole*”) e de acoplamento dinâmico (DC, do inglês “*Dynamic Coupling*”). Assim, Ω_{λ}^{FED} é calculado pela **Equação (1)** apenas considerando a parcela $B_{\lambda tp}^{FED}$ da **Equação (2)** Ω_{λ}^{FED} é importante

posteriormente para o cálculo das taxas de TE ligante-metal via o mecanismo multipolar. A variação de energia (ΔE) presente em $B_{\lambda tp}^{FED}$ na **Equação (2)** envolve o baricentro do estado fundamental e o primeiro estado excitado de paridade oposta ($E_{4f} - E_{nl}$) do íon Eu^{3+} , obtido pelo método do denominador da energia média [113].

Os mecanismos FED e DC dependem de γ_p^t (**Equação (3)**) e Γ_p^t (**Equação (4)**), respectivamente. γ_p^t é calculado utilizando o Modelo de Sobreposição Simples (SOM, do inglês “*Simple Overlap Model*”) [113,114] 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 lantanídeo. As grandezas ρ_j e β_j são calculadas usando as **Equações (5) e (6)**.

Para reproduzir os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 experimentais, os Ω_λ teóricos são calculados ajustando os fatores de carga (g_j) e as polarizabilidades (α_j), conforme descrito nas **Equações (7) e (8)**, respectivamente, aplicando o modelo QDC [86]. O modelo QDC propõe que o fator de carga é obtido pela multiplicação do parâmetro ajustável Q pela densidade eletrônica da Sobreposição Diferencial Nula (ZDO, do inglês “*Zero Differential Overlap*”), q_j , de cada átomo j ligado diretamente ao Eu^{3+} . A polarizabilidade α_j é calculada usando a superdeslocalizabilidade eletrofílica (SE_j), com o auxílio dos parâmetros ajustáveis D e C .

$$g_j = Q \cdot q_j \quad (7)$$

$$\alpha_j = SE_j \cdot D + C \quad (8)$$

A densidade eletrônica ZDO e a SE para cada átomo μ da estrutura são calculadas da seguinte forma:

$$q_\mu = 2 \sum_{i'}^{occ} \sum_p^{N_\mu} \left| c_{pi'}^\mu \right|^2 \quad (9)$$

$$SE_{\mu} = 2 \sum_{i'}^{occ.} \sum_p \sum_q \frac{c_{pi'}^{\mu} c_{qi'}^{\mu}}{\varepsilon_{i'}} \quad (10)$$

em que i' se estende 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' .

3.2.2. MODELAGEM DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA LIGANTE-METAL

O modelo de Malta e colaboradores [115] para o cálculo das taxas de TE ligante-metal deriva da regra de ouro de Fermi. O Hamiltoniano leva em consideração a contribuição dos mecanismos de interação coulômbica direta (CI, do inglês “*Coulombic Interaction*”) e de troca (EX, do inglês “*Exchange*”). Considerando apenas a interação CI, a taxa de TE ligante-metal é calculada por:

$$W_{ET}^{CI} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L F}{G(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Lambda_{\lambda} \left\langle \psi' J' \left\| U^{(\lambda)} \right\| \psi J \right\rangle^2 \quad (11)$$

$$\Lambda_{\lambda} = 2\Omega_{\lambda}^{FED} (1-\sigma_1)^2 \left(\frac{1}{R_L^6} \right) + \left\langle r^{\lambda} \right\rangle^2 \left\langle 3 \left\| C^{(\lambda)} \right\| 3 \right\rangle^2 (1-\sigma_{\lambda})^2 \left(\frac{\lambda+1}{(R_L^{\lambda+2})^2} \right) \quad (12)$$

Os elementos de matriz $\left\langle \psi' J' \left\| U^{(\lambda)} \right\| \psi J \right\rangle^2$ fornecem a regra de seleção para o momento angular total J , que é dada por $|\Delta J| \leq 6$ com $|\Delta J| = 2, 4, 6$ ($J = J' = 0$ excluído). Como resultado, as excitações eletrônicas envolvendo os estados $^5D_4 \leftarrow ^7F_0$, $^5G_6 \leftarrow ^7F_0$ e $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ para o Eu^{3+} , por exemplo, são permitidas pelo mecanismo CI. G é a degenerescência do estado inicial do ligante, que se trata da multiplicidade do estado singleto e tripleto. Os operadores tensoriais de Racah ($\left\langle 3 \left\| C^{(\lambda)} \right\| 3 \right\rangle$) são ferramentas matemáticas para descrever propriedades de simetria e têm os seguintes valores para Eu^{3+} : $\left\langle 3 \left\| C^{(2)} \right\| 3 \right\rangle = -1,366$, $\left\langle 3 \left\| C^{(4)} \right\| 3 \right\rangle = 1,128$ e $\left\langle 3 \left\| C^{(6)} \right\| 3 \right\rangle = -1,270$. As integrais radiais ($\left\langle r^{\lambda} \right\rangle$) são valores esperados de distribuição radial eletrônica em orbitais atômicos e para os orbitais $4f$ do Eu^{3+} são $\left\langle r^2 \right\rangle = 0,9175$, $\left\langle r^4 \right\rangle = 2,0200$ e $\left\langle r^6 \right\rangle = 9,0390$ [116]. $(1-\sigma_{\lambda})$ é o fator de

blindagem dos orbitais 5s e 5p nos Ln^{3+} , sendo 0,9, 0,6, 0,139 e 0,1 para $\lambda = 0, 2, 4$ e 6, respectivamente. O termo S_L corresponde à força do dipolo associada à transição entre os estados eletrônicos do ligante, sendo 10^{-35} (e.s.u.)² um valor típico para o estado doador singleto e 10^{-40} (e.s.u.)² para o estado doador tripleto [115].

A contribuição do mecanismo EX para a TE ligante-metal é dada por:

$$W_{ET}^{EX} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2}{R_L^4} \frac{(1-\sigma_0)^2 F}{G(2J+1)} \langle \psi' J' \| S \| \psi J \rangle^2 \sum_m \left\langle \Psi_{N-1} \Pi \left| \sum_j r_j C_0^{(1)}(j) s_{-m}(j) \right| \Psi_{N-1} \Pi^* \right\rangle^2 \quad (13)$$

Do termo $\langle \psi' J' \| S \| \psi J \rangle^2$ deriva 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 $^5D_1 \leftarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \leftarrow ^7F_1$ para o íon Eu^{3+} . $\left\langle \Psi_{N-1} \Pi \left| \sum_j r_j C_0^{(1)}(j) s_{-m}(j) \right| \Psi_{N-1} \Pi^* \right\rangle^2$ é o quadrado do elemento de matriz do operador acoplado de dipolo e de spin, sendo 10^{-36} (e.s.u.)²cm² o valor típico comumente considerado nas estimativas numéricas [117].

As regras de seleção, tanto para W_{ET}^{CI} quanto para W_{ET}^{EX} , estão associadas à excitação eletrônica do Eu^{3+} promovida pela TE dos ligantes. A excitação dos estados de menor energia 7F_0 e 7F_1 do Eu^{3+} tem população térmica de 0,64 e 0,33 a 300 K [118], respectivamente. Além disso, para inclusão da transição $^5D_0 \leftarrow ^7F_0$ nos cálculos, é considerada uma mistura J de 5% entre os estados 7F_0 e 7F_2 , o que permite a transição via mecanismo CI.

O fator de sobreposição espectral (F), presente nas **Equações (11) e (13)**, pode ser aproximado pela expressão:

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_L}\right)^2 \ln 2} \quad (14)$$

Esta expressão leva em conta que a largura de banda à meia altura do ligante ($\gamma_L = 3200 \text{ cm}^{-1}$) é muito maior que a largura das transições $4f-4f$ dos íons Ln^{3+} (γ_{Ln}). Δ é a diferença de energia entre os níveis doador (estados excitados singlete e tripleto do ligante) e aceitador (estados excitados do íon lantanídeo) envolvidos no processo de TE.

Recentemente, Malta e colaboradores aperfeiçoaram o cálculo do termo $(1 - \sigma_0)$, por meio da **Equação (15)**, em um capítulo de livro em que uma revisão crítica e avanços recentes na modelagem da TE intramolecular em quelatos de lantanídeos foram discutidos [119]. A **Equação (15)** foi então implementada no LUMPAC para calcular a taxa de TE via o mecanismo de troca.

$$(1 - \sigma_0) = \rho \left(\frac{R_{\min}}{R_L} \right)^{7/2} \quad (15)$$

$$R_L = \frac{\sum_i c_i^2 R_{Li}}{\sum_i c_i^2} \quad (16)$$

em que ρ é a integral de sobreposição (aproximadamente 0,05) entre os orbitais de valência do íon 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 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_{Li} é a distância do átomo- i ao íon Ln^{3+} . As **Equações (12), (13) e (15)** demonstram a grande dependência de W_{ET}^{CI} e W_{ET}^{EX} com a distância R_L .

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

3.2.3. TAXA DE DECAIMENTO RADIATIVO E RENDIMENTO QUÂNTICO

A taxa de decaimento radiativo teórico (A_{rad}) para o Eu^{3+} é calculada por

$$A_{rad} = \frac{32e^2\pi^3\chi}{3\hbar(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{J=\lambda}]^3 \Omega_{\lambda} \left| \left\langle {}^5D_0 \left\| U^{(\lambda)} \right\| {}^7F_{J=\lambda} \right\rangle \right|^2 + \frac{32\pi^3 n^3 \nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1]^3}{3\hbar} S_{md} \quad (17)$$

em que e é a carga elementar do elétron, $2J+1$ é a degenerescência do estado inicial, neste caso 5D_0 , portanto $J = 0$. χ é o termo de correção do campo local de Lorentz dado por $\chi = n(n^2 + 2)^2 / 9$, sendo n o índice de refração, que depende do meio em que o composto está inserido. $\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]$ são as energias dos baricentros das respectivas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$. A força do dipolo magnético (S_{md}) da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é teoricamente considerada como $9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \text{cm}^2$ [120].

O rendimento quântico de emissão (Q_{Eu}^L) é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo íon Eu^{3+} e o número de fótons absorvidos pelo ligante, como mostrado na **Equação (18)**.

$$Q_{Eu}^L = \frac{A_{rad} \eta_{5D_0}}{\phi \eta_{S_0}} \quad (18)$$

Os termos η_{S_0} e η_{5D_0} correspondem à população energética dos estados S_0 e 5D_0 , respectivamente. ϕ é a taxa de absorção do singlete fundamental ao singlete excitado do ligante em s^{-1} . A população normalizada de um determinado nível j considerado na modelagem de TE, η_j , é obtida a partir de um sistema de equações, aplicando a aproximação do estado estacionário. A população de um dado nível j é calculada por meio da **Equação (19)**.

$$\frac{d\eta_j}{dt} = - \sum_{i \neq j} W_{ji} \eta_j + \sum_{i \neq j} W_{ij} \eta_i \quad (19)$$

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, $i = j$, são, 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 (19)** possa ser resolvido analiticamente.

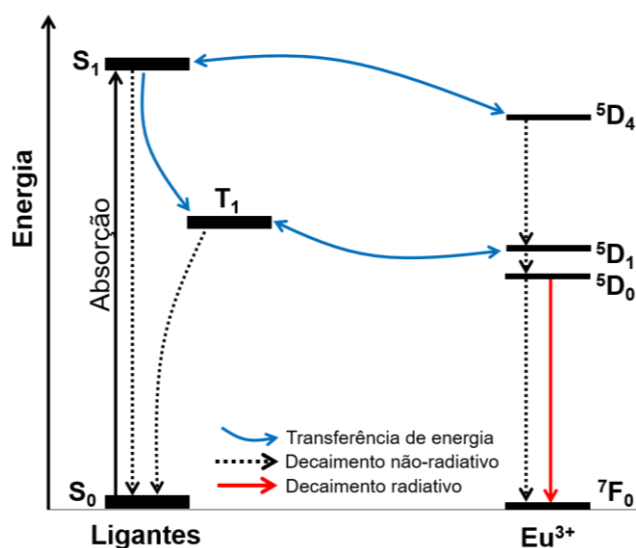
3.3. Metodologias

3.3.1. METODOLOGIA CLÁSSICA (de SÁ E COLABORADORES)

A metodologia proposta por de Sá e colaboradores [18] é baseada nas seguintes etapas: i) otimização da geometria do composto no estado fundamental (S_0); ii) cálculo dos estados excitados singleto e tripleto de menor energia (S_1 e T_1 , respectivamente); iii) cálculo das taxas de TE ligante-metal com os modelos de Malta; por fim, iv) estimativa da população dos níveis de energia envolvidos, possibilitando quantificar o rendimento quântico de emissão teórico [115]. A estrutura dos módulos do LUMPAC obedece a estas etapas ordenadamente.

Nesta modelagem da TE, apenas os estados 5D_4 , 5D_1 e 5D_0 do Eu^{3+} são considerados, sendo $S_1 \rightarrow ^5D_4$ e $T_1 \rightarrow ^5D_1$ os principais canais de TE ligante-metal. Os autores explicam que os canais envolvendo o nível 5D_0 não são interessantes, pois, mesmo com a mistura de J , devido à regra de seleção, sua população não é considerável. Eles sugerem a inclusão dos níveis 5D_2 , 5L_6 , 5G_6 e 5D_4 para contemplar o mecanismo multipolo e do nível 5D_1 para o mecanismo de troca. Os autores consideram valores típicos de 10^8 s^{-1} para a taxa de cruzamento intersistema $S_1 \rightarrow T_1$, de 10^5 s^{-1} para a taxa de decaimento $T_1 \rightarrow S_0$, de 10^6 s^{-1} para $S_1 \rightarrow S_0$ e para o decaimento não radiativo $^5D_1 \rightarrow ^5D_0$. Vale salientar que essa é uma metodologia pioneira e que novas metodologias semelhantes foram desenvolvidas com o tempo, modificando em pontos específicos. Esta metodologia está implementada no LUMPAC, entretanto, há possibilidade de consideração de outros níveis energéticos do Eu^{3+} . A **Figura 10** ilustra um diagrama simplificado de Jablonski representando o processo associado a esta metodologia.

Figura 10. Diagrama de energia de Jablonski para os canais de maior probabilidade de transferência de energia segundo de Sá e colaboradores.

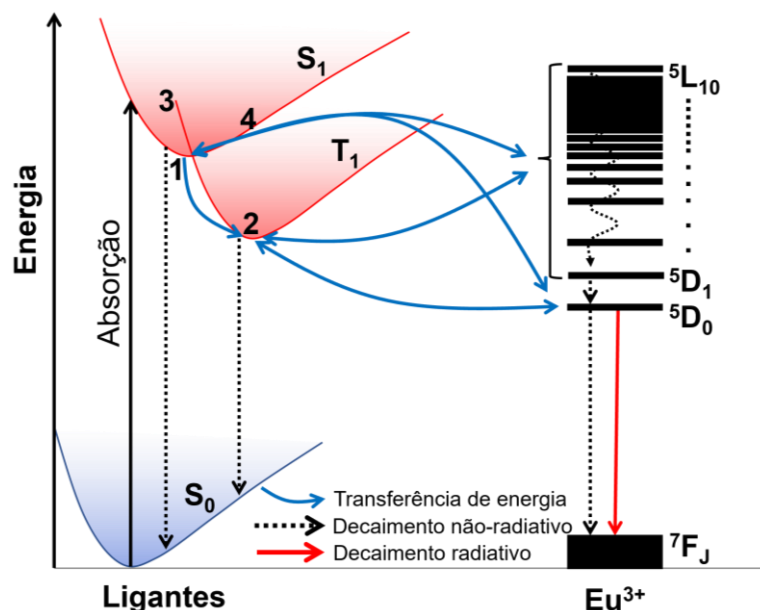


A otimização geométrica no estado fundamental é geralmente realizada utilizando métodos quânticos, garantindo a obtenção da função de onda. Para tal, podem ser utilizados métodos *ab initio*, DFT e semiempíricos. Os estados excitados singlete e tripleto são determinados exclusivamente por métodos quânticos. A terceira e quarta etapas são calculadas usando as abordagens descritas nas seções 3.2.2 e 3.2.3.

3.3.2. METODOLOGIA DA GENERALIZAÇÃO DOS ESTADOS ACEITADORES (CARNEIRO NETO E COLABORADORES)

A abordagem proposta por Carneiro Neto e colaboradores [29] é baseada na metodologia introduzida por de Sá e colaboradores. Contudo, neste tratamento, diversos outros estados excitados do Eu³⁺, além de 5D₄, 5D₁ e 5D₀, são considerados na modelagem da TE (**Figura 11**). Como uma simplificação, todas as taxas de transferência ligante-Eu³⁺ envolvendo os estados excitados do íon, exceto o estado emissor 5D₀, são somadas. Assim, as taxas de TE ligante-metal dos estados S₁ e T₁ para diversos níveis aceitadores do Eu³⁺ são consideradas.

Figura 11. Diagrama de Jablonski assinalando os canais de transferência de energia considerados na metodologia proposta por Carneiro Neto e colaboradores.



Enquanto no tratamento de Sá e colaboradores valores típicos são considerados para as taxas dos decaimentos intraligantes ($S_1 \rightarrow S_0$, $S_1 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow S_0$), na abordagem de Carneiro Neto e colaboradores, essas taxas são determinadas a partir de cálculos TDDFT e utilizando o acoplamento spin-órbita (SOC, do inglês “*Spin-Orbit Coupling*”) para o cálculo das taxas de cruzamento intersistema. A mistura dos estados singleto e tripleto do ligante devido ao acoplamento spin-órbita relaxa a regra de seleção de spin e permite que as transições proibidas por spin ocorram.

Para a determinação do cruzamento intersistema é necessário o cálculo dos estados S_1 e T_1 reorganizados, tal qual feitos na metodologia mostrada na sequência. Assim, são determinadas as energias 1, 2, 3 e 4 presentes na **Figura 11**, em que 1 e 2 são as energias S_1 e T_1 com a geometria do complexo S_1 otimizada e 3 e 4 são as energias S_1 e T_1 com a geometria do estado fundamental. Segundo os autores, estes cálculos demandam bastante poder computacional e apresentam difícil convergência. Nessa metodologia, a taxa de cruzamento intersistema (W_{ISC}) é calculada por meio da estrutura de Marcus-Levich através da **Equação (20)**.

$$W_{ISC} = \frac{4\pi^2}{h} \left| \langle S_1 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle \right|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_M k_B T}} e^{-\frac{(\Delta E_{ST} + \lambda_M)^2}{4\lambda_M k_B T}} \quad (20)$$

A partir dos cálculos de SOC, elemento de matriz de acoplamento spin-órbita dos estados S_1 e T_1 , $\langle S_1 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$, é determinado. ΔE_{ST} é a diferença de energia entre os níveis S_1 e T_1 relaxados em cm^{-1} . A energia de reorganização de Markus (λ_M) é calculada pela **Equação (21)**. Os termos da equação são as energias em cm^{-1} presentes na **Figura 11**.

$$\lambda_M = \frac{[E(4) - E(1)] + [E(3) - E(2)]}{2} \quad (21)$$

As taxas $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow S_0$ são estimadas através do tempo de vida de decaimento radiativo (τ_{rad}) dos níveis S_1 e T_1 , respectivamente. Para tal, é assumido que o tempo de emissão radiativa do nível é inversamente proporcional à taxa de decaimento radiativo. Assim, o tempo de vida é calculado em função da energia do nível S_1 ou T_1 não relaxado e a força do dipolo da excitação, que depende da força de oscilador da transição (f). O cálculo do tempo em segundos é feito através da probabilidade de transição de Einstein (**Equação (22)**), em que a energia é dada em eV e a força de oscilador é adimensional e são obtidos através de cálculos TDDFT.

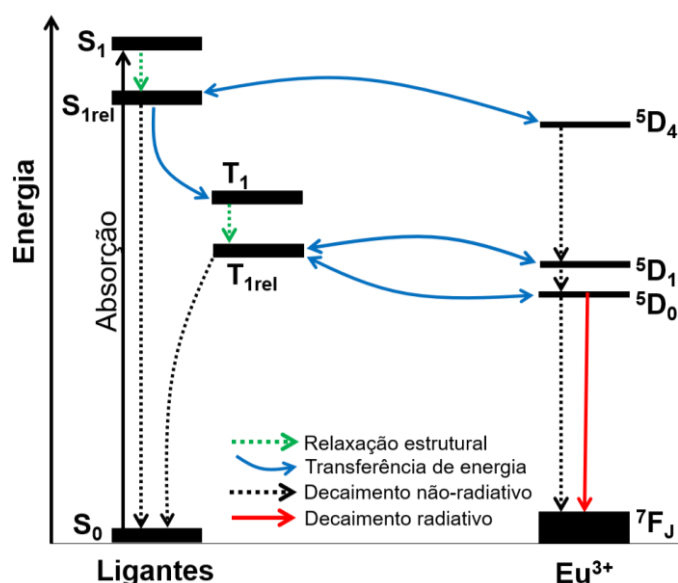
$$\tau_{rad} = \frac{2.305 \times 10^{-8}}{E^2 f} \quad (22)$$

3.3.3. METODOLOGIA DA RELAXAÇÃO DOS ESTADOS (GEORGIEVA E COLABORADORES)

Georgieva e colaboradores [30,31] também propõem um tratamento semelhante aos anteriores. As geometrias de menor energia dos estados excitados são otimizadas individualmente, tal qual no método anterior. Isto é, a relaxação estrutural das geometrias correspondentes aos estados S_1 e T_1 é contemplada neste tratamento. O procedimento é motivado pelo fato de que quando o sistema é promovido do seu estado fundamental (S_0) para estados excitados, o tempo de a estrutura relaxar para a sua nova geometria devido à mudança de configuração eletrônica (10^{-10} – 10^{-14} s) é menor do que o tempo de despopulação energética do estado (10^{-6} – 10^{-10} s). Além disso, o decaimento entre estados de paridades iguais, por exemplo $S_n \rightarrow S_1$, é mais rápido que a

mudança estrutural. Isso implica que, devido à relaxação da geometria, os estados excitados terão energias menores do que quando apenas a geometria do estado fundamental é considerada. Embora Georgieva e colaboradores utilizaram o LUMPAC para estudar as propriedades espectroscópicas dos complexos estudados, as taxas de TE não foram calculadas usando as estruturas dos estados excitados relaxadas. A **Figura 12** ilustra um diagrama de Jablonski simplificado para essa metodologia.

Figura 12. Diagrama de energia de Jablonski que ilustra a modelagem da transferência de energia proposta por Georgieva e colaboradores.



A estimativa dos estados S_{1rel} e T_{1rel} é feita através da diferença entre as energias eletrônicas obtidas através dos cálculos TDDFT com a geometria no estado fundamental e as energias de excitação adiabáticas. A energia de excitação adiabática é determinada como a diferença entre a energia pontual da estrutura otimizada no estado excitado em questão (S_1 ou T_1) e a energia pontual do estado fundamental com a geometria do estado fundamental [121].

Os autores ainda consideram a correção de energia do ponto zero (ZPE, do inglês “Zero-Point Corrected Energy”) na determinação da energia dos estados excitados S_1 e T_1 . A energia do ponto zero é a menor energia que um sistema quântico pode ter, sendo a energia remanescente de vibrações quânticas, mesmo no estado fundamental, em que a energia clássica seria zero. A ZPE é obtida a partir das frequências vibracionais da molécula e é somada à energia

eletrônica calculada a fim de corrigir a energia total da molécula. O cálculo da ZPE de cada estado é dado pela diferença entre a ZPE da geometria do estado em questão (S_1 ou T_1) e a ZPE da geometria fundamental.

3.3.4. METODOLOGIA DA FLUORO E FOSFORESCÊNCIA (BELTRÁN-LEIVA E COLABORADORES)

Para Beltrán-Leiva e colaboradores [32–34], diferentemente das demais abordagens, cálculos quânticos relacionados aos fenômenos radiativos da fluorescência e fosforescência são considerados para estimar taxas de decaimento nos ligantes. Com isso, o mecanismo de TE é interpretado apenas qualitativamente, dado que as taxas de TE não são calculadas.

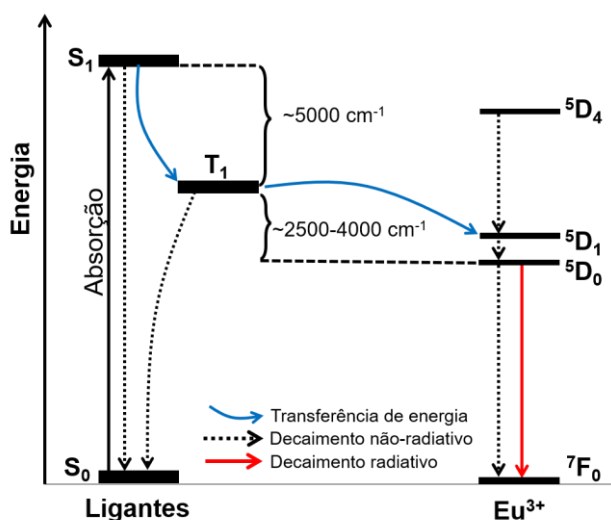
O método é baseado em um esquema de fragmentação do sistema estudado, observando o ligante separadamente do íon Ln^{3+} em questão. Os autores não descartam que há influência da interação dos ligantes com o íon lantanídeo, mas que essa influência é pequena devido à blindagem dos orbitais $4f$. Os cálculos são realizados em duas etapas: i) usando cálculos DFT, os estados S_0 , S_1 e T_1 do ligante antena são otimizados para prever as taxas de absorção e emissão e transições vibracionais. As taxas relacionadas à fluorescência e à fosforescência são calculadas a partir de matrizes hessianas obtidas de cálculos de dinâmica de estados excitados (ESD, do inglês “*Excited States Dynamics*”), a qual possibilita o estudo da evolução temporal de moléculas e materiais em estados excitados.

Em seguida, ii) devido à influência do acoplamento spin-órbita advinda do lantanídeo, o cruzamento intersistema é calculado considerando todo o complexo. Para determinar os estados singleto excitados, cálculos Kohn-Shan restritos (RKS) são considerados, enquanto para o tripleto, são considerados cálculos Kohn-Shan irrestritos (UKS). Entretanto, os autores esclarecem que, para a segunda etapa, são necessários cálculos multiconfiguracionais *ab initio* para uma melhor determinação da função de onda por conta do grande número de estados quase degenerados da configuração $4f$. Por conta da correlação eletrônica, estes estados causam um forte caráter multirreferencial na função de onda de todo sistema. Para esse fim, os autores utilizam cálculos *ab initio* baseados no método do campo autoconsistente do espaço ativo completo

(CASSCF, do inglês “*Complete Active Space Self-Consistent Field*”). O CASSCF consiste em uma extensão do método Hartree-Fock que permite uma descrição mais precisa dos sistemas em que a correlação eletrônica desempenha um papel crucial.

Os autores esclarecem que bons ligantes doadores de energia são aqueles que têm i) diferença de energia entre os estados S_1 e T_1 por volta de 5000 cm^{-1} , em que o ISC é mais eficiente (regra de Reinholdt [122]) e ii) diferença de energia entre T_1 e o estado emissor do íon Ln^{3+} por volta de $\sim 2500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ (regra de Latva [19]). Relatam também que os cálculos podem demandar muito tempo e processamento computacional e, mesmo assim, não fornecerem bons resultados. O diagrama de energia que representa de forma simples a metodologia está disposto na **Figura 13**.

Figura 13. Diagrama de energia ilustrando a modelagem da transferência de energia proposta por Beltrán-Leiva e colaboradores.



Enfim, essa metodologia não aplica os modelos de Malta e colaboradores para estimar as taxas de TE ligante- Eu^{3+} , e nem determina o rendimento e eficiência quântica teóricos. Além disso, das metodologias em questão, é a que mais demanda poder computacional.

CAPÍTULO 4: CODIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DOS NOVOS RECURSOS DO LUMPAC 2.0

Para o início do desenvolvimento do LUMPAC 2.0, inicialmente foi convertida boa parte do código do LUMPAC 1.0 da linguagem de programação C++ para a linguagem Python. A escolha da linguagem Python está atrelada ao fato de ser uma linguagem atual, de fácil manuseio, compatível com os principais sistemas operacionais e com uma enorme quantidade de bibliotecas disponíveis, o que agilizou o processo de desenvolvimento. Embora Python, por ser uma linguagem interpretada, seja bem mais lenta quando comparada à linguagem C++ (uma linguagem compilada), este problema foi contornado com o uso de bibliotecas específicas. Por exemplo, o uso da biblioteca Cython [123] permitiu a execução do código responsável pelo ajuste dos parâmetros de intensidade com velocidade comparável à da versão C++ do LUMPAC.

O ambiente gráfico da primeira versão do LUMPAC foi desenvolvido usando a biblioteca Qt/C++ (<https://www.qt.io/>). Com o auxílio de uma ferramenta disponibilizada pela própria biblioteca, denominada *Qt Designer*, foi possível projetar as janelas facilmente. O código XML gerado pelo *Qt Designer* foi automaticamente convertido para C++ usando outras ferramentas disponibilizadas pela biblioteca Qt. Uma versão da biblioteca Qt está disponível em Python, com o nome *PyQt 5* (<https://pypi.org/project/PyQt5/>). Da mesma forma, o código XML é então convertido para Python, o qual está acessível para ser vinculado ao código principal. No código principal, as funcionalidades de cada elemento gráfico presente em uma dada janela são adicionadas. Deste modo, o projeto do ambiente gráfico pôde ser completamente reaproveitado para o desenvolvimento da segunda versão do LUMPAC. Isto permitiu manter o *layout* na versão 2.0, dado que a primeira versão do LUMPAC já está consolidada entre os usuários. As principais bibliotecas utilizadas para o desenvolvimento do LUMPAC 2.0, juntamente com as correspondentes versões, estão listadas na **Tabela 1**.

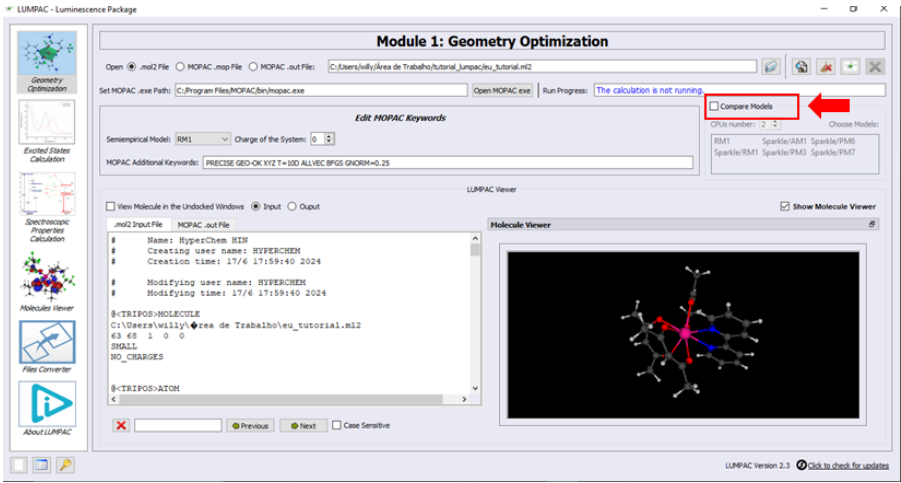
846 **Tabela 1.** Principais bibliotecas e suas respectivas versões utilizadas no
847 desenvolvimento do LUMPAC 2.0.

Biblioteca	Versão	Biblioteca	Versão
colour-science	0.4.4	pillow	10.2.0
Cython	3.0.8	PyQt5	5.15.10
fbs	1.1.2	rmsd	1.5.1
matplotlib	3.6.3	scipy	1.12.0
numpy	1.26.3	vtk	9.3.0

848
849 **4.1. Novos recursos implementados**

850 No módulo 1, foi implementada a função “*Compare Models*” (**Figura 14**), no
851 canto direito superior, através da qual os modelos semiempíricos implementados
852 no MOPAC podem ser selecionados para executar a otimização de geometria.
853 Este procedimento é realizado em paralelo e por meio da opção “*CPU Number*”
854 o usuário especifica a quantidade de núcleos que deve ser disponibilizada para
855 os cálculos.

856
857 **Figura 14.** Módulo 1 do LUMPAC 2.0, com destaque ao recurso “*Compare Models*”
858 “*Models*”.



859
860
861 O recurso “*Compare Models*” compara as geometrias otimizadas com os
862 modelos semiempíricos selecionados em relação à geometria de entrada,
863 usando como métrica a Raiz Quadrada do Desvio Quadrático Médio (RMSD, do
864 inglês “*Root Mean Square Deviation*”). O RMSD fornece o erro entre as posições
865 atômicas de duas estruturas sobrepostas. Este recurso é interessante para
866 sistemas que possuem estrutura cristalográfica e busca-se o modelo
867 semiempírico que melhor descreve a estrutura experimental. Os arquivos de

saída do MOPAC, contendo as estruturas otimizadas, são armazenados em uma pasta chamada “compare_geoms” juntamente com o documento “rmsd.txt”, o qual contém o RMSD relacionado a cada modelo (**Figura 15**).

Figura 15. Exemplo de arquivo “rmsd.txt”, em que foram comparados os modelos RM1 e os Sparkle RM1, AM1, PM3 e PM6 para um complexo de Eu^{3+} hipotético. É possível observar que, neste caso, o RM1 forneceu os menores RMSD.

```
rmsd.txt - Bloco de Notas
Arquivo  Editar  Formatar  Exibir  Ajuda

*****

LUMPAC - Lanthanide Luminescence Software - version 2.3

Cite this work as: Dutra, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O.
LUMPAC Lanthanide Luminescence Software: efficient and user friendly
Journal of Computational Chemistry, 2014, 35, 772-775.
http://dx.doi.org/10.1002/jcc.23542
DOI:10.1002/jcc.23542

*****

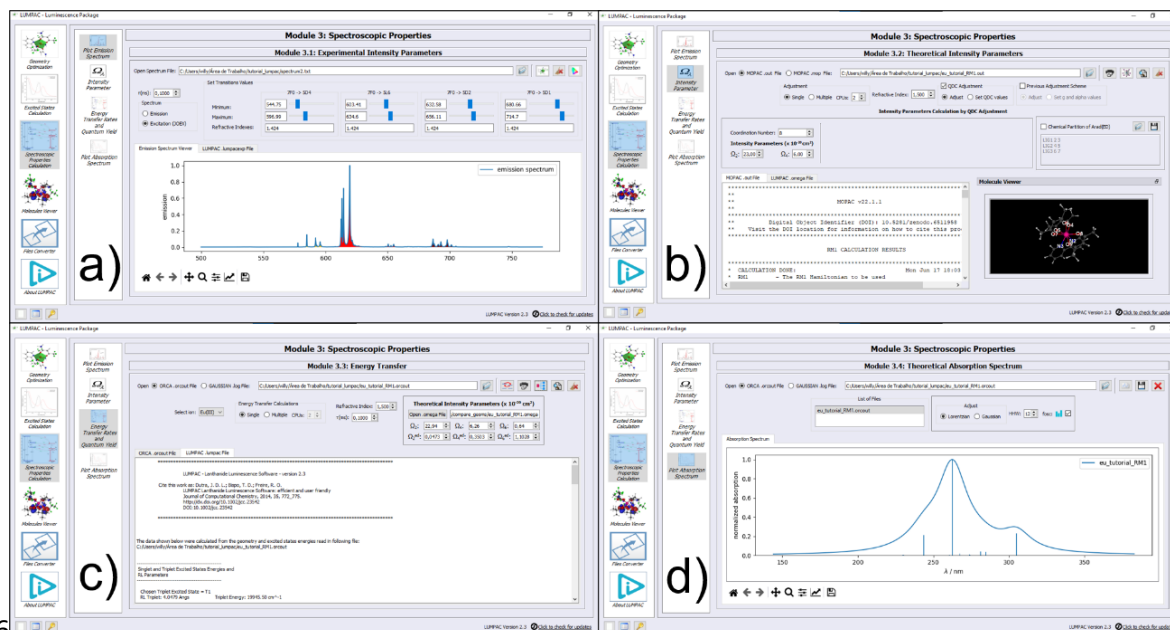
The values of RMSD were calculated considering the geometry read from the following file as reference:
C:/Users/willy/Área de Trabalho/tutorial_lumpac/eu_tutorial.mop

Values of RMSD(angs.)
normal      kabsch
eu_tutorial_RM1      0.9664      0.9657
eu_tutorial_Sparkle-RM1      1.0218      1.0193
eu_tutorial_Sparkle-AM1      1.0575      1.0569
eu_tutorial_Sparkle-PM3      1.0154      1.0127
eu_tutorial_Sparkle-PM6      1.0494      1.0481
```

O módulo 2 não sofreu mudanças significativas na nova versão do LUMPAC, foi apenas adicionada a janela de orbitais 20×20 como padrão, que indica a inclusão dos 20 orbitais moleculares ocupados de menor energia e dos 20 orbitais moleculares virtuais de menor energia no cálculo dos estados excitados usando o modelo INDO/S-CIS implementado no programa ORCA. Caso a opção para definição da janela de excitação não seja marcada, todos os orbitais moleculares ocupados e virtuais serão considerados no cálculo.

O módulo 3, mesmo mantendo suas quatro subdivisões, foi o que mais sofreu melhoramentos. No módulo 3.1, além de permitir a obtenção dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt com o método convencional usando o espectro de emissão, foi adicionada a possibilidade de calculá-los por meio do espectro de excitação de compostos de Eu^{3+} (**Figura 16a**). Esta implementação é baseada na metodologia desenvolvida por Ćirić e colaboradores [78], presente na plataforma *web* JOEX. A novidade do módulo 3.2 consiste na possibilidade de calcular os parâmetros de JO teóricos para múltiplos sistemas de forma paralela (**Figura 16b**).

894 **Figura 16.** Submódulos 3.1 (a), 3.2 (b), 3.3 (c) e 3.4 (d) do programa LUMPAC
 895 2.0.



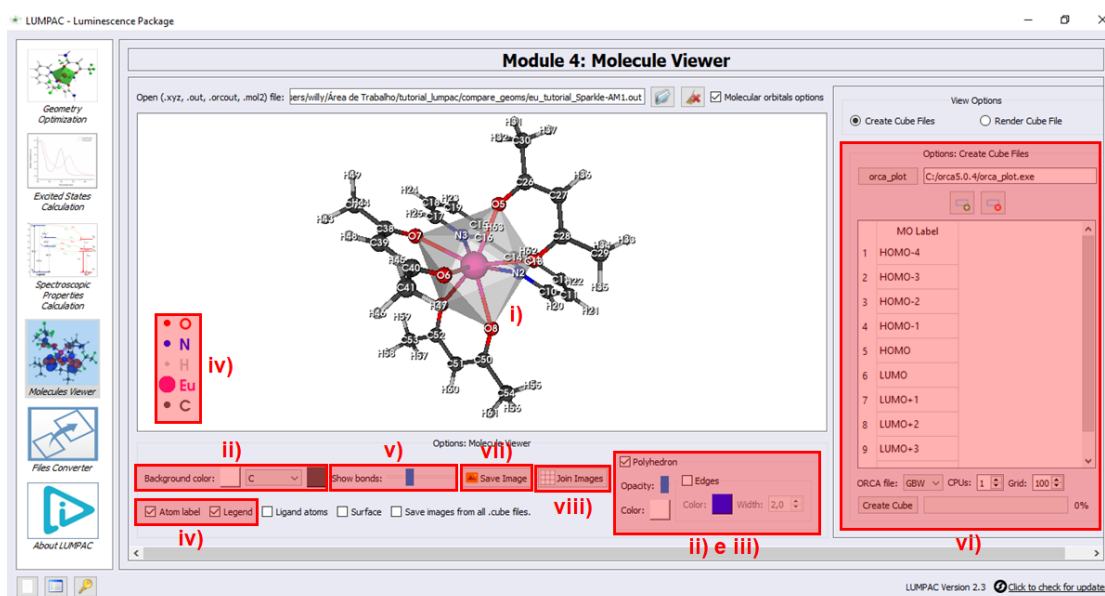
O módulo 3.3, responsável pelos cálculos das propriedades fotofísicas teóricas, é o que recebeu a maior quantidade de novos recursos (Figura 16c). Agora é possível calcular as taxas de transferência de energia para compostos de Tb^{3+} . Também foi adicionada uma função para construção do diagrama de energia de Jablonski automaticamente, destacando os níveis de energias, os canais de transferência e as correspondentes taxas envolvidos na modelagem da transferência de energia (TE). Outras novas implementações presentes no módulo 3.3 são: i) possibilidade de escolha de mais canais de TE ligante- Ln^{3+} ; ii) cálculo das propriedades de forma paralela para vários sistemas; iii) possibilidade de substituição dos valores típicos para algumas variáveis envolvidas nos cálculos, como taxas de absorção e decaimento de energia nos ligantes, taxas de cruzamento intersistema, força do dipolo (S_L) singleto e tripleto, elemento de matriz dos operadores de dipolo e spin acoplados, largura de banda à meia altura do ligante e tolerância de energia entre os níveis aceitadores e doadores de energia; iv) possibilidade de considerar mais níveis de energia do ligantes, além de apenas um singleto e um tripleto; v) caracterização dos estados excitados do ligante em termos de transições eletrônicas.

Por fim, no módulo 3.4, responsável pela geração de espectros de absorção, agora é possível sobrepor vários espectros de absorção teóricos e

destacar a intensidade de cada absorção por meio da correspondente força do oscilador. Adicionalmente, o módulo 3.4 possibilita também a caracterização de determinados estados de acordo com as transições eletrônicas calculadas (Figura 16d).

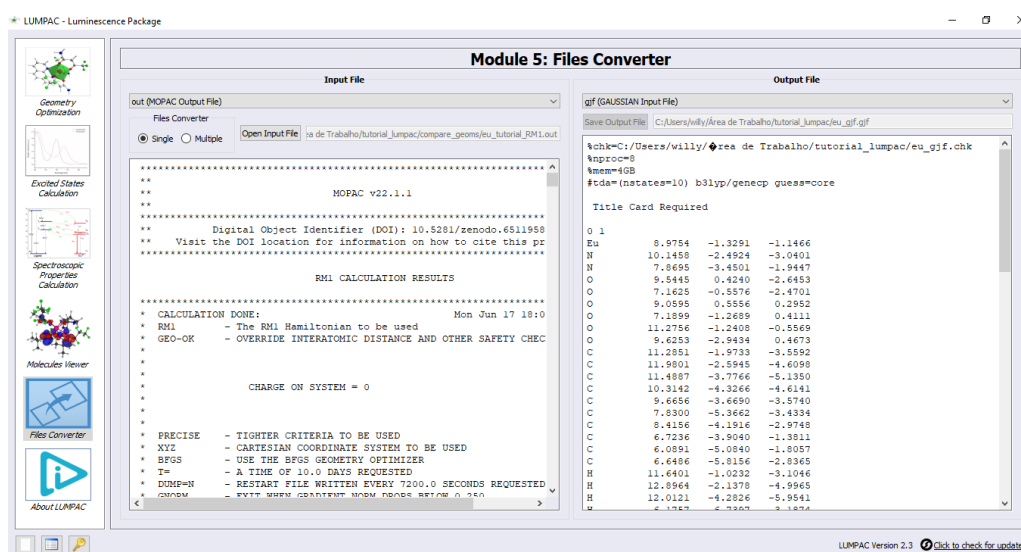
Uma grande novidade do LUMPAC 2.0 é a inclusão do módulo 4 (Figura 17), que tem como função a análise da estrutura e dos orbitais moleculares do sistema, permitindo inclusive a geração de imagens que auxiliem as análises. Nesse módulo é possível renderizar orbitais oriundos do arquivo de saída do programa ORCA, em um primeiro momento. Os recursos implementados no módulo 4 permitem: i) destacar o poliedro de coordenação do Ln^{3+} e possibilidade de observar apenas os átomos do poliedro; ii) alterar a cor do plano de fundo, dos átomos, do poliedro de coordenação, dos vértices do poliedro e dos orbitais moleculares; iii) modificar a opacidade do poliedro e dos orbitais; iv) adicionar rótulo e legenda aos átomos; v) alterar a tolerância da distância entre os átomos para a adição ou não do traço que representa a ligação química; vi) selecionar quais orbitais moleculares devem ser renderizados; vii) salvar a imagem observada em arquivo de formato .png; viii) agrupar várias imagens de orbitais em uma só com suas respectivas legendas.

Figura 17. Módulo 4 do LUMPAC 2.0, com destaque para os recursos disponíveis.



O módulo 5 é um módulo utilitário para criar arquivos do tipo *input-input* ou *output-input* e converter arquivos (**Figura 18**). Este módulo está presente desde a primeira versão do LUMPAC e na versão 2.0 foi implementada a possibilidade de converter vários arquivos simultaneamente. Os novos recursos concentram-se principalmente na geração de arquivos de entrada para o ORCA. Um banco de dados foi inserido no LUMPAC contendo vários potenciais efetivos de caroço (ECP) e funções de base do Grupo Stuttgart/Cologne (<https://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>) para íons lantanídeos. Desta forma, é possível criar arquivos de entrada para cálculos utilizando, por exemplo, as abordagens DFT e TDDFT com o ORCA. Além disso, o LUMPAC 2.0 também suporta a criação de arquivos de entrada para o programa Gaussian, bem como converte arquivos de saída deste programa em diversos formatos.

Figura 18. Utilização do módulo 5 do LUMPAC 2.0 para conversão de um arquivo de saída do MOPAC (.out) para um arquivo de entrada do Gaussian (.gjf).

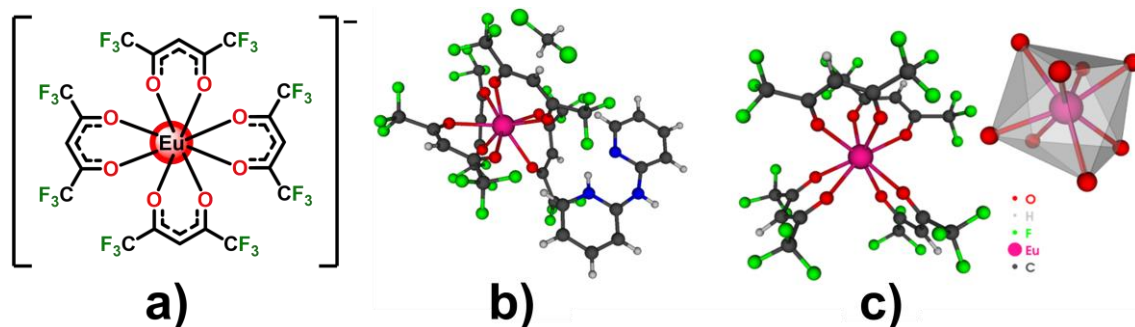


4.2. Aplicações das novas funções

Um complexo de Eu^{3+} sintetizado e caracterizado espectroscopicamente por Ilmi e colaboradores [124] foi escolhido como estudo de caso para ilustrar as funcionalidades e potencialidades do LUMPAC 2.0. O complexo selecionado trata-se do tetraquis $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$ (**Figura 19a**), o qual contém o íon európio coordenado a quatro ligantes β -dicetonato hfaa (hexafluoro-acetilacetionato). A **Figura 19b** mostra a estrutura cristalográfica do complexo estabilizada pelas

moléculas do solvente diclorometano e do contraíon 2,2'-dipiridilamina. As **Figura 19a** e **b** foram geradas a partir do módulo 4 presente no LUMPAC 2.0. Os dados cristalográficos e fotofísicos experimentais foram então utilizados para fins de comparação com as propriedades calculadas por meio de abordagens teóricas implementadas no LUMPAC.

Figura 19. a) Estrutura bidimensional do complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$. **b)** Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$ (código CSD TEJSIO). **c)** Estrutura do complexo modelada com o Sparkle/AM1 e poliedro de coordenação correspondente.



A estrutura cristalográfica foi utilizada como entrada nos cálculos de modelagem estrutural usando diferentes modelos semiempíricos implementados no programa MOPAC 22.0.1 [79]. Antes da execução do cálculo de otimização estrutural, as moléculas do solvente e do contraíon foram removidas e para compensar a ausência do contraíon, a carga -1 foi atribuída ao complexo. Através do novo recurso adicionado ao módulo 1 do LUMPAC, todos os cálculos foram executados em paralelo.

Ao término da modelagem, o LUMPAC forneceu os RMSD que estão exibidos na **Tabela 2**, usando a estrutura experimental como referência. O menor RMSD corresponde à estrutura otimizada com o modelo Sparkle/AM1, sendo, portanto, o modelo que melhor descreveu a estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$. A **Figura 19b** ilustra a estrutura otimizada com o modelo Sparkle/AM1, bem como destaca o poliedro de coordenação do complexo, sendo ambas as representações gráficas fornecidas pelo módulo 4 do LUMPAC. As distâncias de ligação Eu-O experimentais estão no intervalo de 2,359(5) – 2,467(5) Å [124], enquanto as distâncias teóricas variam no intervalo 2,3944 – 2,3978 Å. Deste

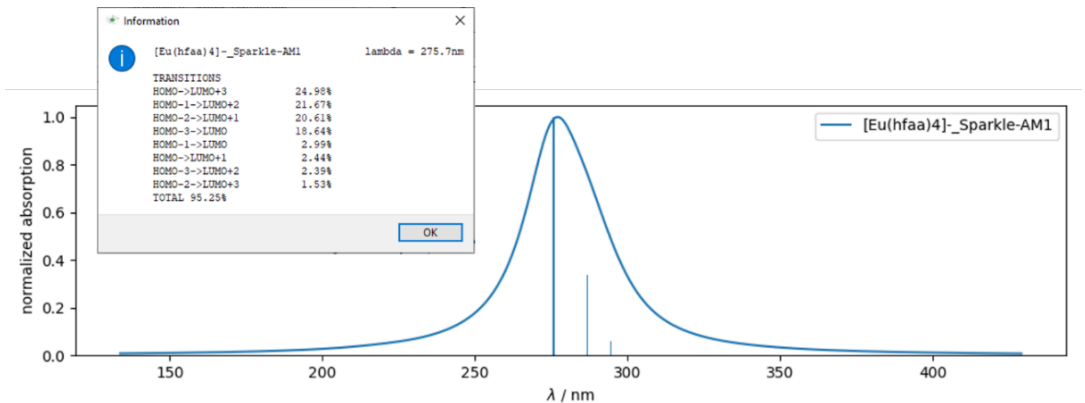
modo, a estrutura Sparkle/AM1 foi utilizada para o estudo das propriedades espectroscópicas adiantes.

Tabela 2. RMSD calculados entre a estrutura cristalográfica do complexo [Eu(hfaa)₄]⁻ e a estrutura otimizada com diferentes modelos semiempíricos implementados no MOPAC, usando o módulo 1 do LUMPAC 2.0.

		RMSD (Å)				
Complexo	RM1	Modelo Sparkle				
		RM1	AM1	PM3	PM6	PM7
[Eu(hfaa) ₄] ⁻	1,4443	1,3332	0,9271	1,0718	0,9763	1,2694

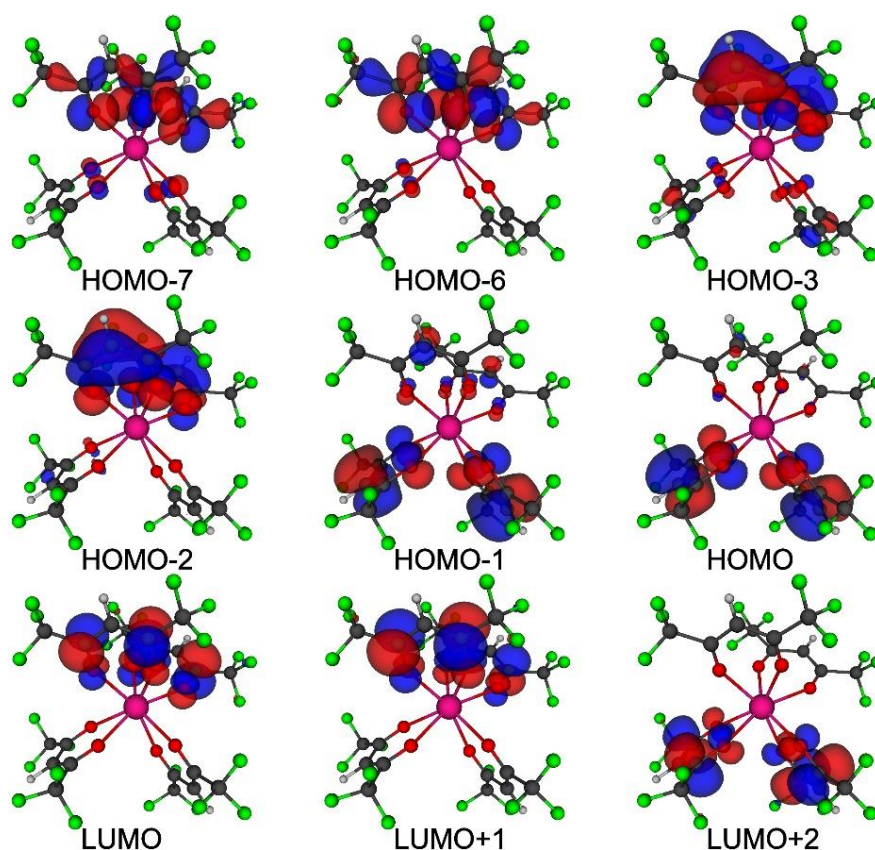
Utilizando o módulo 2 do LUMPAC, os estados excitados singlete e tripleto centrados nos ligantes foram calculados com o modelo INDO/S-CIS [28,125] implementado no programa ORCA [126]. Neste procedimento, o íon lantanídeo é substituído por uma carga pontual +3e. A **Figura 20** ilustra o espectro de absorção gerado pelo módulo 3.4 do LUMPAC. Este novo recurso permite explicitar as forças de oscilador na forma de barras estreitas e viabiliza o ajuste espectral por meio de funções Gaussiana ou Lorentziana. Além disso, ao clicar nas barras que representam a intensidade das forças do oscilador, é possível observar as transições eletrônicas que mais contribuem para a composição de uma dada banda de absorção (**Figura 20**).

Figura 20. Espectro de absorção teórico do complexo [Eu(hfaa)₄]⁻ calculado com o modelo INDO/S-CIS, usando a geometria Sparkle/AM1. A janela mostra as transições eletrônicas que mais contribuem para a composição do estado excitado singlete correspondente.



O espectro de absorção experimental revela a presença de uma banda de absorção larga na região de 300 nm. A **Figura 20** indica que o espectro previsto pelo modelo INDO/S-CIS fornece um comprimento de onda máximo em 275,7 nm. As transições eletrônicas mais relevantes para a composição desta banda são HOMO→LUMO+3, HOMO-1→LUMO+2, HOMO-2→LUMO+1 e HOMO-3→LUMO. Adicionalmente, o LUMPAC fornece o percentual de contribuição de cada transição eletrônica. Com a ajuda do módulo 4, é possível visualizar e obter as imagens referentes à representação gráfica dos orbitais moleculares calculados com o INDO/S-CIS usando o programa ORCA (**Figura 21**). Dado que os orbitais moleculares envolvidos nas transições apresentam caráter π , as transições mais relevantes para a composição da banda de absorção mais intensa são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Figura 21. Orbitais moleculares selecionados calculados com o modelo INDO/S-CIS gerados com o LUMPAC 2.0.



Na modelagem da TE de um dado complexo de lantanídeo, um procedimento importante consiste no cálculo teórico dos parâmetros de Judd-

Ofelt (Ω_λ). Por meio deste procedimento, a contribuição do dipolo elétrico para os Ω_λ ($\Omega_\lambda^{\text{FED}}$) é calculada e assim a taxa de TE devido ao mecanismo multipolar pode então ser determinada [112]. Os parâmetros de intensidade experimentais publicados por Ilmi e colaboradores foram obtidos através do espectro de emissão do complexo e considerados como referência no processo de ajuste usando o modelo QDC implementado no LUMPAC [86]. Como já mencionado, o cálculo teórico dos parâmetros de intensidade é realizado com o módulo 3.2 do LUMPAC. Em seguida, as taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) teóricos foram calculados usando o módulo 3.3. É importante destacar que a A_{nrad} foi quantificada com o auxílio do tempo de vida experimental determinado por Ilmi e colaboradores. Os dados fotofísicos estão mostrados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Dados fotofísicos experimentais e teóricos do complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$.

$[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$	Ω_2 (Ω_2^{FED})	Ω_4 (Ω_4^{FED})	Ω_6 (Ω_6^{FED})	A_{rad}	A_{nrad}	τ_{obs}	η	q
	$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$			s^{-1}		μs	$\%$	
Experimental	22,02	6,93	-	844,35	64,74	1010	92,88	60,00
Teórico	22,01 (0,0063)	6,94 (0,0334)	0,27 (0,0894)	815,15	174,94	-	82,33	82,01

A caracterização dos estados singleto e tripleto de menor energia, S_1 e T_1 , respectivamente, está mostrada na **Tabela 4**. As energias de S_1 e T_1 são comuns para ligantes β -dicetonatos, os quais favorecem bastante a TE em compostos de Eu^{3+} . Além disso, as distâncias entre o centro doador e aceitador de energia (R_L) são relativamente baixas pois os ligantes são pouco volumosos, contribuindo adicionalmente para a eficiência do processo de transferência.

A **Tabela 4** mostra que as transições eletrônicas envolvidas com o estado S_1 estão centradas principalmente nos orbitais HOMO-7, HOMO-6, LUMO e LUMO+1. Já para T_1 , os orbitais de maior contribuição são HOMO, HOMO-1, LUMO+2 e LUMO+3. A análise da **Figura 21** mostra que os orbitais moleculares envolvidos na composição de S_1 estão centrados em uma mesma região dos ligantes β -dicetonatos. Isso é observado também para T_1 , porém ligantes diferentes daqueles para S_1 estão envolvidos.

Tabela 4. Energia, R_L e transições eletrônicas de maiores contribuições para os estados excitados singleto e tripleto de menor energia do complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$.

Complexo	Estado	Energia (cm ⁻¹)	R_L (Å)	Maior contribuição	Total
$[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$	S_1	28239,90	3,3684	HOMO-7 → LUMO (35,03%) HOMO-6 → LUMO (27,74%) HOMO-7 → LUMO+1 (15,85%) HOMO-6 → LUMO+1 (12,17%)	90,78%
	T_1	19333,70	3,3030	HOMO → LUMO+2 (33,69%) HOMO-1 → LUMO+2 (29,57%) HOMO-1 → LUMO+3 (18,33%) HOMO → LUMO+3 (11,30%)	92,89%

1066

1067 Com a nova versão do LUMPAC, é possível selecionar diversos canais de
 1068 transferência através de diferentes excitações partindo dos níveis fundamentais
 1069 7F_0 e 7F_1 do íon Eu^{3+} . A **Tabela 5** lista 120 taxas envolvidas no processo de TE,
 1070 envolvendo os seguintes níveis aceitadores para o íon Eu^{3+} disponíveis no
 1071 LUMPAC 2.0: 5D_0 , 5D_1 , 5D_3 , 5D_4 , 5L_6 , 5L_7 , 5G_2 , 5G_3 , 5G_5 e 5G_6 . A diferença de
 1072 energia entre estes níveis e os estados S_1 e T_1 (Δ) demonstram que, para o
 1073 estado T_1 , apenas os canais de transferência envolvendo os estados 5D_0 e 5D_1
 1074 têm energias menores que o nível doador, favorecendo a TE. Este fato é
 1075 corroborado pelos valores de taxas de transferência de energia (W_{ET}), o qual é
 1076 dado pela soma das taxas de transferência de energia do mecanismo multipolar
 1077 (W_{ET}^{IC}) e de troca (W_{ET}^{EX}), maiores que as taxas de retrotransferência de energia
 1078 (W_{BT}). Deste modo, a eficiência da TE do sistema é aumentada, pois a energia
 1079 é direcionada para os estados 5D_1 e 5D_0 (estado emissor), o que dificulta a perda
 1080 de energia por outras vias. Além disso, para vários autores, os canais mais
 1081 eficientes para a luminescência de compostos de Eu^{3+} são $T_1 \rightarrow ^5D_{0,1}$ [8,108,127–
 1082 130]. Todos os níveis aceitadores têm energias menores que S_1 e nesses canais,
 1083 todas taxas W_{ET} são maiores que W_{BT} , incluindo canais de alta energia, o que
 1084 também garante a população de T_1 , devido a suas altas W_{BT} com níveis
 1085 aceitadores de maior energia. Esses dados condizem com o rendimento
 1086 quântico observado em $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$.

1087

Tabela 5. Taxas de transferência (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) de energia, para cada canal de transferência e correspondente diferença de energia entre nível doador e aceitador de energia (Δ) para o complexo $[Eu(hfaa)_4]^-$.

Canal		Δ (cm ⁻¹)	W_{ET}^{IC} (s ⁻¹)	W_{ET}^{EX} (s ⁻¹)	W_{ET} (s ⁻¹)	W_{BT} (s ⁻¹)
Doador	Aceitador					
T ₁	⁷ F ₀ → ⁵ D ₀	2040,70	$5,42 \times 10^1$	0,00	$5,42 \times 10^1$	$3,04 \times 10^{-3}$
	⁷ F ₀ → ⁵ D ₁	306,70	0,00	$1,71 \times 10^9$	$1,71 \times 10^9$	$3,92 \times 10^8$
	⁷ F ₀ → ⁵ L ₆	-5991,30	$5,59 \times 10^{-1}$	0,00	$5,59 \times 10^{-1}$	$1,68 \times 10^{12}$
	⁷ F ₀ → ⁵ G ₆	-7418,30	$3,85 \times 10^{-2}$	0,00	$3,85 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{14}$
	⁷ F ₀ → ⁵ D ₄	-8252,30	$2,10 \times 10^{-1}$	0,00	$2,10 \times 10^{-1}$	$3,24 \times 10^{16}$
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₀	2412,70	0,00	$7,76 \times 10^9$	$7,76 \times 10^9$	$7,32 \times 10^4$
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₁	678,70	$3,71 \times 10^3$	$8,84 \times 10^5$	$8,87 \times 10^5$	$3,42 \times 10^4$
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₂	-1777,30	0,00	$7,24 \times 10^7$	$7,24 \times 10^7$	$3,64 \times 10^{11}$
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₃	-4649,30	$6,67 \times 10^1$	0,00	$6,67 \times 10^1$	$3,22 \times 10^{11}$
	⁷ F ₁ → ⁵ L ₆	-5619,30	$2,27 \times 10^{-1}$	0,00	$2,27 \times 10^{-1}$	$1,15 \times 10^{11}$
	⁷ F ₁ → ⁵ L ₇	-6651,30	$1,71 \times 10^{-1}$	0,00	$1,71 \times 10^{-1}$	$1,22 \times 10^{13}$
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₂	-6686,30	0,00	$1,32 \times 10^7$	$1,32 \times 10^7$	$1,12 \times 10^{21}$
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₃	-6916,30	6,26	0,00	6,26	$1,59 \times 10^{15}$
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₆	-7046,30	$3,05 \times 10^{-2}$	0,00	$3,05 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{13}$
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₅	-7057,30	$1,94 \times 10^{-1}$	0,00	$1,94 \times 10^{-1}$	$9,70 \times 10^{13}$
S ₁	⁷ F ₀ → ⁵ D ₀	10946,90	$7,02 \times 10^3$	0,00	$7,02 \times 10^3$	$1,11 \times 10^{-19}$
	⁷ F ₀ → ⁵ D ₁	9212,90	0,00	$5,27 \times 10^6$	$5,27 \times 10^6$	$3,41 \times 10^{-13}$
	⁷ F ₀ → ⁵ L ₆	2914,90	$7,77 \times 10^5$	0,00	$7,77 \times 10^5$	$6,59 \times 10^{-1}$
	⁷ F ₀ → ⁵ G ₆	1487,90	$2,84 \times 10^5$	0,00	$2,84 \times 10^5$	$2,26 \times 10^2$
	⁷ F ₀ → ⁵ D ₄	653,90	$4,23 \times 10^6$	0,00	$4,23 \times 10^6$	$1,84 \times 10^5$
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₀	11318,90	0,00	$2,05 \times 10^6$	$2,05 \times 10^6$	$5,44 \times 10^{-18}$
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₁	9584,90	$2,36 \times 10^6$	$1,77 \times 10^3$	$2,36 \times 10^6$	$2,57 \times 10^{-14}$
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₂	7128,90	0,00	$2,56 \times 10^6$	$2,56 \times 10^6$	$3,62 \times 10^{-9}$
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₃	4256,90	$2,14 \times 10^7$	0,00	$2,14 \times 10^7$	$2,92 \times 10^{-2}$
	⁷ F ₁ → ⁵ L ₆	3286,90	$2,05 \times 10^5$	0,00	$2,05 \times 10^5$	$2,92 \times 10^{-2}$
	⁷ F ₁ → ⁵ L ₇	2254,90	$5,14 \times 10^5$	0,00	$5,14 \times 10^5$	$1,03 \times 10^1$
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₂	2219,90	0,00	$1,45 \times 10^8$	$1,45 \times 10^8$	$3,45 \times 10^3$
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₃	1989,90	$2,84 \times 10^7$	0,00	$2,84 \times 10^7$	$2,03 \times 10^3$
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₆	1859,90	$1,46 \times 10^5$	0,00	$1,46 \times 10^5$	$1,95 \times 10^1$
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₅	1848,90	$9,53 \times 10^5$	0,00	$9,53 \times 10^5$	$1,34 \times 10^2$

1091

1092 Para o cálculo do rendimento quântico, as seguintes taxas padrão referentes
 1093 aos decaimentos envolvendo os estados centrados ligantes foram utilizadas:
 1094 S₁→S₀ (10⁶ s⁻¹), S₁→T₁ (10⁸ s⁻¹) e T₁→S₀ (10⁵ s⁻¹). Contudo, a nova versão do
 1095 LUMPAC fornece uma interface bastante amigável através da qual estes valores
 1096 de taxa podem ser alterados com a finalidade de, por exemplo, reproduzir o
 1097 rendimento quântico experimental. Além disso, este recurso permite a inclusão
 1098 de outros estados dos ligantes diferentes dos considerados por padrão (S₁ e T₁).

No trabalho de Ilimi e colaboradores, um complexo de Tb^{3+} correlato a $[Eu(hfaa)_4]^-$ também foi estudado. A título de demonstração, as taxas de TE envolvendo o complexo $[Tb(hfaa)_4]^-$ também foram calculadas (**Tabela 6**). O complexo $[Tb(hfaa)_4]^-$ não apresenta estrutura cristalográfica então, para a otimização geométrica, a estrutura Sparkle/PM6 do complexo $[Eu(hfaa)_4]^-$ foi utilizada como partida e o átomo de Eu foi substituído pelo Tb. O modelo usado para o cálculo dos estados excitados também foi o INDO/S-CIS. A **Tabela 6** lista 220 taxas envolvendo os seguintes níveis aceitadores do íon Tb^{3+} que estão disponíveis no LUMPAC 2.0: 5D_3 , 5D_4 , 5F_5 , 5G_4 , 5G_5 , 5G_6 , 5H_5 , 5H_6 , 5H_7 , 5L_6 e $^5L_{10}$, sendo que para o íon Tb^{3+} , 5D_4 é o nível emissor. Os valores de Δ mostram que, para o estado T_1 , apenas o canal de transferência envolvendo a transição $^7F_5 \rightarrow ^5D_4$ tem energia menor que o nível doador. Nesse canal, a taxa W_{ET} ($1,52 \times 10^9 s^{-1}$) é cerca de 10^2 vezes maior que W_{BT} ($2,18 \times 10^7 s^{-1}$). Entretanto, devido à alta W_{BT} em comparação com W_{ET} nos demais canais de transferência, o rendimento e eficiência quântica experimentais e teóricos do complexo $[Tb(hfaa)_4]^-$ é justificável, em torno de 3,8% e 4,8%, respectivamente.

Tabela 6. Taxas de transferência (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) de energia, para cada canal de transferência e correspondente diferença de energia entre nível doador e aceitador de energia (Δ) para o complexo $[Tb(hfaa)_4]^-$.

Canal		Δ (cm ⁻¹)	W_{ET}^{IC} (s ⁻¹)	W_{ET}^{EX} (s ⁻¹)	W_{ET} (s ⁻¹)	W_{BT} (s ⁻¹)
Doador	Aceitador					
T_1	$^7F_6 \rightarrow ^5L_6$	-10388,60	0,00	$1,63 \times 10^5$	$1,63 \times 10^5$	$7,07 \times 10^{26}$
	$^7F_6 \rightarrow ^5H_7$	-12097,60	0,00	$1,26 \times 10^4$	$1,26 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{29}$
	$^7F_6 \rightarrow ^5H_6$	-13609,60	0,00	$9,18 \times 10^3$	$9,18 \times 10^3$	$2,04 \times 10^{32}$
	$^7F_6 \rightarrow ^5H_5$	-14485,60	0,00	$2,38 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-5}$	$3,53 \times 10^{25}$
	$^7F_6 \rightarrow ^5F_5$	-15652,60	0,00	$4,40 \times 10^2$	$4,40 \times 10^2$	$1,76 \times 10^{35}$
	$^7F_6 \rightarrow ^5D_4$	-1162,60	$1,64 \times 10^3$	0,00	$1,64 \times 10^3$	$4,32 \times 10^5$
	$^7F_6 \rightarrow ^5D_3$	-6954,60	$2,63 \times 10^{-1}$	0,00	$2,63 \times 10^{-1}$	$8,05 \times 10^{13}$
	$^7F_6 \rightarrow ^5G_6$	-7141,60	$8,03 \times 10^1$	$4,23 \times 10^8$	$4,23 \times 10^8$	$3,17 \times 10^{23}$
	$^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$	-7689,60	$2,94 \times 10^{-1}$	0,00	$2,94 \times 10^{-1}$	$3,05 \times 10^{15}$
	$^7F_6 \rightarrow ^5G_5$	-8485,60	$1,75 \times 10^1$	$8,65 \times 10^6$	$8,65 \times 10^6$	$4,09 \times 10^{24}$
	$^7F_6 \rightarrow ^5G_4$	-9005,60	1,01	0,00	1,01	$5,79 \times 10^{18}$
	$^7F_5 \rightarrow ^5L_6$	-8340,60	0,00	$2,75 \times 10^5$	$2,75 \times 10^5$	$6,48 \times 10^{22}$
	$^7F_5 \rightarrow ^5H_7$	-10049,60	0,00	0,00	0,00	0,00
	$^7F_5 \rightarrow ^5H_6$	-11561,60	0,00	$3,49 \times 10^4$	$3,49 \times 10^4$	$4,21 \times 10^{28}$
	$^7F_5 \rightarrow ^5H_5$	-12437,60	0,00	$1,30 \times 10^5$	$1,30 \times 10^5$	$1,05 \times 10^{31}$
	$^7F_5 \rightarrow ^5F_5$	-13604,60	0,00	$2,34 \times 10^4$	$2,34 \times 10^4$	$5,07 \times 10^{32}$
	$^7F_5 \rightarrow ^5D_4$	885,40	$2,66 \times 10^4$	$1,52 \times 10^9$	$1,52 \times 10^9$	$2,18 \times 10^7$
	$^7F_5 \rightarrow ^5D_3$	-4906,60	$2,77 \times 10^2$	0,00	$2,77 \times 10^2$	$4,59 \times 10^{12}$

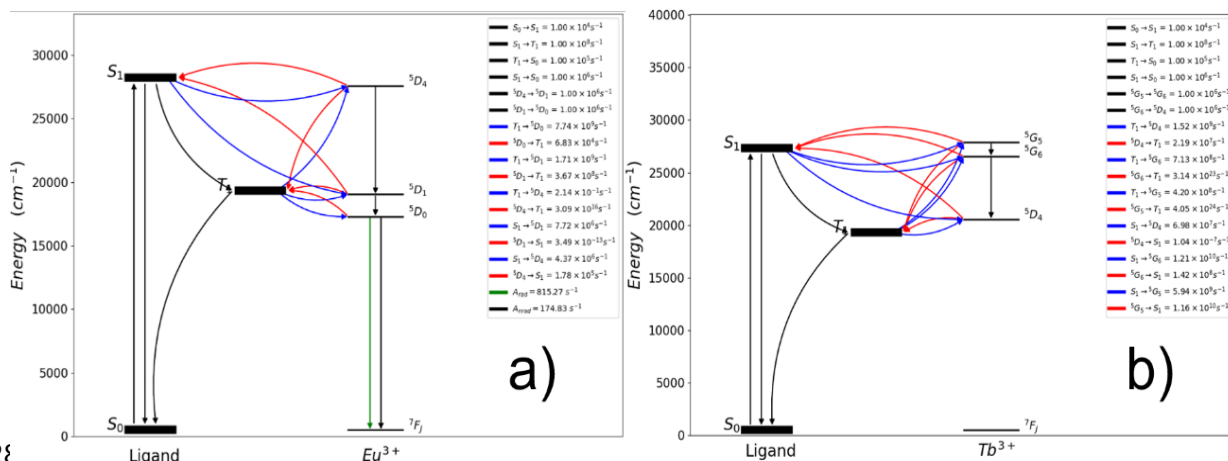
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5G_6$	-5093,60	$1,00 \times 10^3$	$2,88 \times 10^8$	$2,88 \times 10^8$	$1,17 \times 10^{19}$
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5L_{10}$	-5641,60	$3,69 \times 10^{-2}$	0,00	$3,69 \times 10^{-2}$	$2,08 \times 10^{10}$
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5G_5$	-6437,60	$1,10 \times 10^1$	$4,10 \times 10^8$	$4,10 \times 10^8$	$1,05 \times 10^{22}$
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5G_4$	-6957,60	$4,11 \times 10^1$	$4,02 \times 10^7$	$4,02 \times 10^7$	$1,25 \times 10^{22}$
S ₁	${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_6$	-2358,30	0,00	$1,12 \times 10^8$	$1,12 \times 10^8$	$9,13 \times 10^{12}$
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_7$	-4067,30	0,00	$5,26 \times 10^7$	$5,26 \times 10^7$	$1,56 \times 10^{16}$
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_6$	-5579,30	0,00	$1,88 \times 10^8$	$1,88 \times 10^8$	$7,85 \times 10^{19}$
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_5$	-6455,30	0,00	1,23	1,23	$3,42 \times 10^{13}$
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5F_5$	-7622,30	0,00	$7,75 \times 10^7$	$7,75 \times 10^7$	$5,83 \times 10^{23}$
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$	6867,70	$2,12 \times 10^7$	0,00	$2,12 \times 10^7$	$1,05 \times 10^{-7}$
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$	1075,70	$1,42 \times 10^6$	0,00	$1,42 \times 10^6$	$8,14 \times 10^3$
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$	888,70	$5,66 \times 10^8$	$9,49 \times 10^9$	$1,01 \times 10^{10}$	$1,42 \times 10^8$
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$	340,70	$3,28 \times 10^6$	0,00	$3,28 \times 10^6$	$6,40 \times 10^5$
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$	-455,30	$5,09 \times 10^8$	$8,00 \times 10^8$	$1,31 \times 10^9$	$1,16 \times 10^{10}$
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_4$	-975,30	$5,08 \times 10^7$	0,00	$5,08 \times 10^7$	$5,46 \times 10^9$
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5L_6$	-310,30	0,00	$2,18 \times 10^7$	$2,18 \times 10^7$	$9,67 \times 10^7$
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5H_7$	-2019,30	0,00	0,00	0,00	0,00
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5H_6$	-3531,30	0,00	$8,26 \times 10^7$	$8,26 \times 10^7$	$1,87 \times 10^{15}$
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5H_5$	-4407,30	0,00	$7,73 \times 10^8$	$7,73 \times 10^8$	$1,17 \times 10^{18}$
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5F_5$	-5574,30	0,00	$4,76 \times 10^8$	$4,76 \times 10^8$	$1,94 \times 10^{20}$
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5D_4$	8915,70	$3,98 \times 10^7$	$7,21 \times 10^6$	$4,70 \times 10^7$	$1,27 \times 10^{-11}$
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5D_3$	3123,70	$1,85 \times 10^8$	0,00	$1,85 \times 10^8$	$5,76 \times 10^1$
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5G_6$	2936,70	$8,18 \times 10^8$	$7,45 \times 10^8$	$1,56 \times 10^9$	$1,19 \times 10^3$
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5L_{10}$	2388,70	$4,69 \times 10^4$	0,00	$4,69 \times 10^4$	$4,96 \times 10^{-1}$
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5G_5$	1592,70	$3,70 \times 10^7$	$4,38 \times 10^9$	$4,41 \times 10^9$	$2,13 \times 10^6$
	${}^7F_5 \rightarrow {}^5G_4$	1072,70	$2,40 \times 10^8$	$7,43 \times 10^8$	$9,82 \times 10^8$	$5,73 \times 10^6$

1119

1120 Uma maneira de observar graficamente os canais de TE envolvidos na
1121 modelagem, é através do diagrama de Jablonski. A **Figura 22** ilustra os
1122 diagramas representativos fornecidos pelo LUMPAC 2.0, mostrando os canais
1123 de transferência juntamente com as taxas de TE ligante-metal consideradas para
1124 os complexos [Eu(hfaa)₄]⁻ e [Tb(hfaa)₄]⁻.

1125

1126 **Figura 22.** Diagramas de Jablonski simplificados dos complexos **a)** $[\text{Eu}(\text{hfaa})_4]^-$
 1127 e **b)** $[\text{Tb}(\text{hfaa})_4]^-$ obtidos com o LUMPAC 2.0.



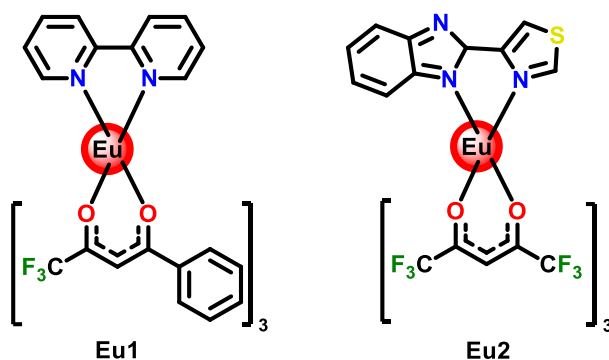
1128
 1129
 1130 Mais detalhes sobre as novas funcionalidades do LUMPAC 2.0 está no
 1131 **APÊNDICE**, onde foi desenvolvido um tutorial completo do programa.

CAPÍTULO 5: APLICAÇÃO DAS METODOLOGIAS

5.1. Sistemas estudados

De modo a melhorar a compreensão acerca das metodologias discutidas no **Capítulo 3** para a modelagem da transferência de energia (TE), dois complexos de Eu^{3+} foram selecionados: Eu1 [23] e Eu2 [9] (**Figura 23**). Estes complexos foram estudados em dois trabalhos de colaboração teórico e experimental entre nosso grupo de pesquisa e pesquisadores da *Sultan Qaboos University*, do Sultanato de Omã, liderados pelo professor Dr. Muhammad Khan.

Figura 23. Complexos de Eu^{3+} utilizados para aplicação das diferentes modelagens da transferência de energia.



Fonte: adaptado de Idris Juma Al-Busaidi *et al.* (2022) [23] e de Rashid Ilmi *et al.* (2022) [9].

Devido ao grande caráter iônico da ligação envolvendo os íons Ln^{3+} , a simetria do poliedro de coordenação do complexo depende majoritariamente do efeito estérico dos ligantes. Isso leva à possibilidade de o poliedro de coordenação possuir variadas geometrias.

Em ambos os complexos, ligantes β-dicetonatos com diferentes substituintes estão presentes: 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (btfa), em Eu1 e 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetilacetona (hfac), em Eu2. As β-dicetonas são os principais ligantes antenas utilizados para a obtenção de complexos luminescentes de lantanídeos devido a sua fácil síntese, alta absorvidade molar (ótimo cromóforo) e formação de complexos estáveis [8]. Além disso, as β-dicetonas são moléculas pouco volumosas geralmente, o que ajuda a diminuir a distância do centro doador ao centro aceitador de energia (R_L) no processo de

TE ligante-metal. Devido à perda do hidrogênio no carbono α , cada ligante β -dicetonato possui carga -1 e, como cada complexo possui três ligantes β -dicetonatos, juntamente com a carga do Eu^{3+} , o complexo é neutralizado. Assim, como todos os ligantes auxiliares (aqueles que não são β -dicetonatos) são neutros, por extensão, os complexos Eu1 e Eu2 são neutros. O fato do complexo ser neutro facilita a sua obtenção e manuseio.

Mesmo as β -dicetonas sendo ligantes eficientes na sensibilização dos íons Ln^{3+} , utilizar apenas essa espécie química, além de não resultar em um composto neutro, não garante rendimentos quânticos superiores a 60% para o íon Eu^{3+} e 6% para Sm^{3+} e Tb^{3+} [124], como visto no estudo de caso do **Capítulo 4**. Assim, grande parte dos complexos de Eu^{3+} eficientes e de fácil obtenção são tris- β -dicetonas com ligantes auxiliares.

Os ligantes auxiliares são utilizados para completar a coordenação do íon central. Além de absorverem energia, desempenham o papel de proteger o íon da coordenação de moléculas do solvente, evitando perdas da energia absorvida para o meio externo. O ligante auxiliar do complexo Eu1 é a bipyridina, um ligante bidentado e pouco volumoso, além de ser uma molécula comum e com alta conjugação de elétrons π . Já o ligante auxiliar de Eu2 é o tiabendazol, que também proporciona grande conjugação π . O tiabendazol, por exemplo, já foi estudado em trabalhos com marcadores de munição luminescentes [13]. Ambos os ligantes auxiliares de Eu1 e Eu2 são nitrogenados, os quais são comprovadamente eficientes nesse papel. Como todos os ligantes apresentam uma alta ou total conjugação eletrônica, a absorção de energia ocorre mais facilmente e, conseqüentemente, a probabilidade de transferência para o Eu^{3+} é aumentada.

Outros dez complexos foram inicialmente considerados para o estudo. Entretanto, para uma análise mais aprofundada utilizando as quatro metodologias, o que rende uma grande quantidade de informações, apenas os complexos Eu1 e Eu2 foram selecionados. Outro critério de escolha se deve especialmente ao fato de Eu1 e Eu2 serem complexos com poucos átomos quando comparados aos demais, fornecendo maior probabilidade de convergência das funções de onda e menor tempo de cálculo. Isso leva a uma menor susceptibilidade a interrupções dos cálculos devido a quedas de energia

elétrica, as quais afetam os computadores do laboratório regularmente. Além disso, Eu1 e Eu2 possibilitaram o estudo envolvendo as metodologias da relaxação dos estados excitados e dos processos de fluoro e fosforescência. Já para outros complexos, ocorreram problemas de convergência dos cálculos.

5.2. Otimização geométrica e cálculo dos estados excitados

A otimização geométrica do sistema é uma etapa crucial para o cálculo das demais propriedades. A geometria de cada complexo foi otimizada por meio de métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [131] usando o funcional híbrido PBE0 [132], também denominado de PBE1PBE, juntamente com a base TZVP. A estrutura eletrônica do Eu^{3+} foi tratada com o potencial efetivo de caroço (ECP, do inglês “*Effective Core Potential*”) MWB52 [133]. A base TZVP considera a estrutura eletrônica (5s1p)/[3s1p] para o átomo de hidrogênio, (11s6p1d)/[5s3p1d] para o carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor e (14s9p1d)/[5s4p1d] para o enxofre. Uma base maior (def2-TZVPPD) também foi testada nos cálculos DFT, mas os cálculos chegaram a convergir. O ECP MWB52 considera o átomo de európio com 52 elétrons no caroço e os 11 elétrons de valência são descritos por (7s6p5d)/[5s4p3d]. As respectivas estruturas cristalográficas dos complexos Eu1 e Eu2 foram utilizadas como estrutura inicial nos cálculos DFT.

Como mencionado no **Capítulo 3**, algumas metodologias recomendam a aplicação de métodos *ab initio* multirreferenciais e a inclusão do acoplamento spin-órbita no cálculo dos estados excitados dos ligantes. Entretanto, dado o alto custo computacional que essas metodologias demandam, os métodos DFT foram escolhidos para manter a isonomia entre as abordagens de modelagem da TE.

Os estados excitados singleto e tripleto dos ligantes foram calculados através da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT), com os funcionais híbridos PBE1PBE e CAM-B3LYP. Dois funcionais diferentes foram selecionados a fim de avaliar possíveis diferenças das propriedades espectroscópicas obtidas com os diferentes funcionais. Nestes cálculos, o ECP MWB52 foi usado para representar a estrutura eletrônica do európio e a função de base SVP [134] foi considerada para os demais átomos. A escolha de uma

função de base com menos componentes foi motivada para reduzir o tempo de cálculo em algumas etapas. 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.

Todos os cálculos DFT foram executados no *software* ORCA 5.0.3, instalado no *cluster* de computadores do Laboratório de Química Computacional Pople. Cada um dos 12 computadores contém de 20 a 40 processadores, com capacidade de memória RAM que varia de 16 a 48 GB. Mesmo usando vários processadores em paralelo, cálculos com métodos DFT podem demandar muito tempo para serem finalizados. O tempo de execução do cálculo está relacionado à combinação funcional da densidade/função de base empregada, ao tamanho da estrutura e ao poder computacional disponível.

5.3. Procedimento das metodologias

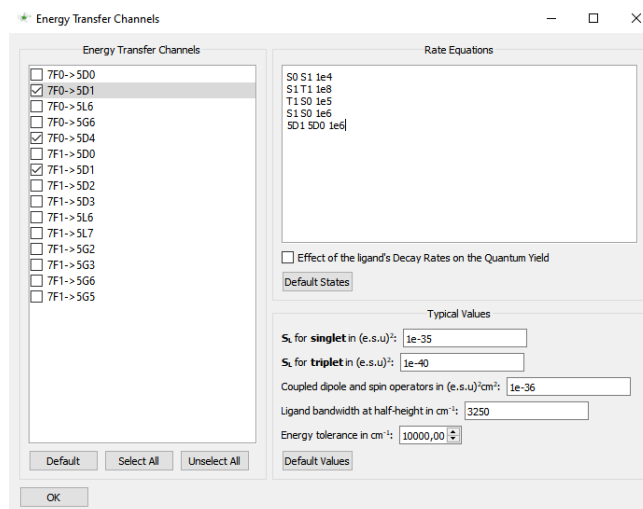
5.3.1. METODOLOGIA CLÁSSICA

A metodologia clássica é a mais simples dentre as estudadas, pois necessita apenas da geometria otimizada do complexo no estado fundamental e dos estados excitados S_1 e T_1 calculados para esta geometria. Com ajuda do LUMPAC 2.0, as taxas de TE ligante-metal e demais dados fotofísicos são determinados no módulo 3.

A função de onda no estado fundamental para o ajuste dos parâmetros de Judd-Ofelt teóricos foi obtida através de um cálculo semiempírico RM1. Testes mostraram que o uso de funções de onda providas de cálculos DFT não levam a bons ajustes dos parâmetros de intensidade.

Nesta metodologia a interação dos níveis S_1 e T_1 com o nível 5D_0 não é contabilizada. Assim, a fim de calcular o rendimento quântico teórico (**Equação (18)**), o estado 5D_0 é populado através do decaimento não radiativo advindo do estado 5D_1 . Para aplicar este procedimento no LUMPAC 2.0, a fim de calcular as taxas de transferência e o rendimento quântico, deve-se considerar as especificações mostradas na **Figura 24**.

Figura 24. Canais de transferência de energia e taxas intraligantes utilizadas para aplicação da metodologia clássica no LUMPAC 2.0.

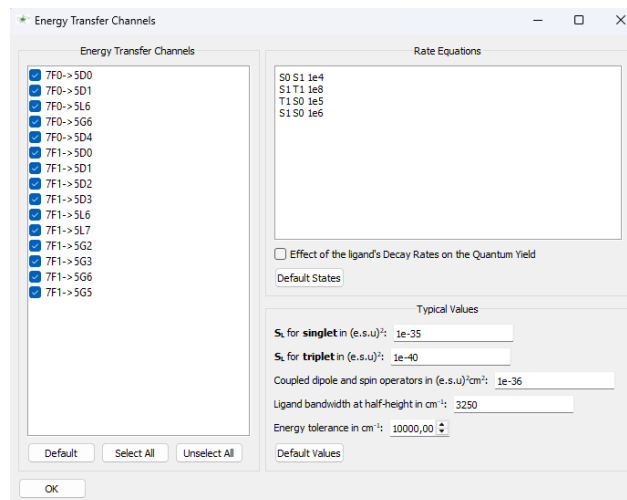


5.3.2. METODOLOGIA DA GENERALIZAÇÃO DOS ESTADOS EXCITADOS

Como mencionado anteriormente, a diferença desta metodologia para a clássica é que canais de transferência contemplando os estados S_1 e T_1 e todos os níveis aceitadores do íon Eu^{3+} são incluídos na modelagem do processo de TE. Os níveis aceitadores que estão disponíveis no LUMPAC são: 5D_1 , 5D_2 , 5D_3 , 5D_4 , 5L_6 , 5L_7 , 5G_2 , 5G_3 , 5G_5 , 5G_6 e o estado emissor 5D_0 .

Embora o procedimento aplique cálculos TDDFT com acoplamento spin-órbita para determinar as taxas de decaimento não radiativo entre os estados energéticos dos ligantes, devido ao elevado custo computacional, os valores típicos dessas taxas presentes no LUMPAC foram considerados na estimativa do rendimento quântico. Deste modo, os resultados DFT/TDDFT considerados nas estimativas numéricas das taxas de TE com a metodologia clássica também foram considerados na metodologia da generalização dos estados excitados.

Figura 25. Canais de transferência de energia e taxas intraligantes utilizadas na aplicação da metodologia da generalização dos estados excitados no LUMPAC 2.0.



5.3.3. METODOLOGIA DA RELAXAÇÃO DOS ESTADOS

Os resultados DFT/TDDFT aplicados no estudo das duas metodologias citadas anteriormente foram aproveitados no estudo da metodologia da relaxação dos estados excitados. Entretanto, cálculos TDDFT com mesmo nível de teoria foram executados para otimizar a geometria dos estados excitados S_1 (considerando a geometria fundamental S_0 como estrutura de partida) e T_1 (a partir da geometria otimizada S_1). Para a determinação da ZPE, as frequências vibracionais das estruturas do estado fundamental (S_0) e dos estados excitados S_1 e T_1 foram calculadas. Em todos os cálculos é importante atentar à utilização do mesmo nível de teoria DFT.

5.3.4. METODOLOGIA DA FLUORO E FOSFORESCÊNCIA

Segundo os autores dessa metodologia, é necessário que os ligantes sejam estudados individualmente em razão do alto custo computacional relacionado. Inicialmente, usando informações dos estados excitados singleto, os ligantes que mais participam do processo de absorção de energia são selecionados. Entretanto, para os complexos estudados, tanto os ligantes β -dicetonatos quanto os ligantes auxiliares contribuem para o processo de absorção, impedindo a fragmentação dos complexos, o que poderia agilizar a execução dos cálculos. Portanto, a metodologia foi aplicada ao complexo completo. Além disso, os autores recomendam a utilização de cálculos *ab initio* principalmente para a

determinação da energia dos estados excitados, das taxas de fluorescência, de fosforescência e do cruzamento intersistema. Entretanto, devido ao elevado custo computacional associado, o método DFT foi aplicado para esse fim.

Deste modo, a partir das geometrias otimizadas com DFT, fez-se a otimização do estado fundamental novamente, mas incluindo o cálculo das frequências vibracionais. Essa etapa é importante para a obtenção da matriz hessiana, da qual o método de dinâmica dos estados excitados implementado no ORCA depende. Com a nova estrutura otimizada, o mesmo procedimento foi aplicado para determinar as frequências vibracionais das estruturas S_1 e T_1 otimizadas. Em seguida, as taxas dos decaimentos $S_1 \rightarrow S_0$ (fluorescência) e $T_1 \rightarrow S_0$ (fosforescência) foram calculadas usando o método da dinâmica dos estados excitados. Usando também as estruturas S_1 e T_1 otimizadas juntamente com as correspondentes matrizes hessianas, a taxa de cruzamento intersistema $S_1 \rightarrow T_1$ para cada complexo foi estimada. Com base no valor dessas taxas, o complexo será então qualitativamente avaliado como sendo potencialmente luminescente ou não.

5.4. Resultados das abordagens

As propriedades espectroscópicas dos complexos Eu1 e Eu2 determinadas experimentalmente serão comparadas com aquelas obtidas pelas diferentes metodologias. Os dados fotofísicos são úteis especialmente para as metodologias clássicas e da generalização dos estados excitados, que se propõem a quantificar o rendimento quântico e eficiência quântica teórica. Alguns dados experimentais estão dispostos na **Tabela 7**.

Tabela 7. Dados experimentais dos complexos Eu1 [23] e Eu2 [9].

Propriedade espectroscópica	Eu1	Eu2	Propriedade espectroscópica	Eu1	Eu2
$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	30,25	24,57	η (%)	90,45	76,87
$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	9,91	7,25	q (%)	63,00	47,00
$\tau_{\text{obs}} (\mu\text{s})$	926,91	977,81	η_{sens} (%)	69,65	61,14
$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	975,76	786,18	n^*	1,424	1,424
$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	102,99	236,52			

*Índice de refração do solvente diclorometano utilizado.

A representação gráfica das estruturas tridimensionais dos complexos Eu1 e Eu2 otimizados com DFT PBE1PBE/TZVP/MWB52 foram obtidas com o LUMPAC 2.0 (**Figura 26**). Visualmente, há certa semelhança entre os poliedros de coordenação dos complexos. Entretanto, o RMSD entre os poliedros aponta para um erro de 2,1021 Å. As coordenadas esféricas dos poliedros de coordenação dos complexos estão na **Tabela 8**.

Figura 26. Estruturas dos complexos Eu1 e Eu2 otimizadas com PBE1PBE/TZVP/MWB52 obtidas com o LUMPAC 2.0.

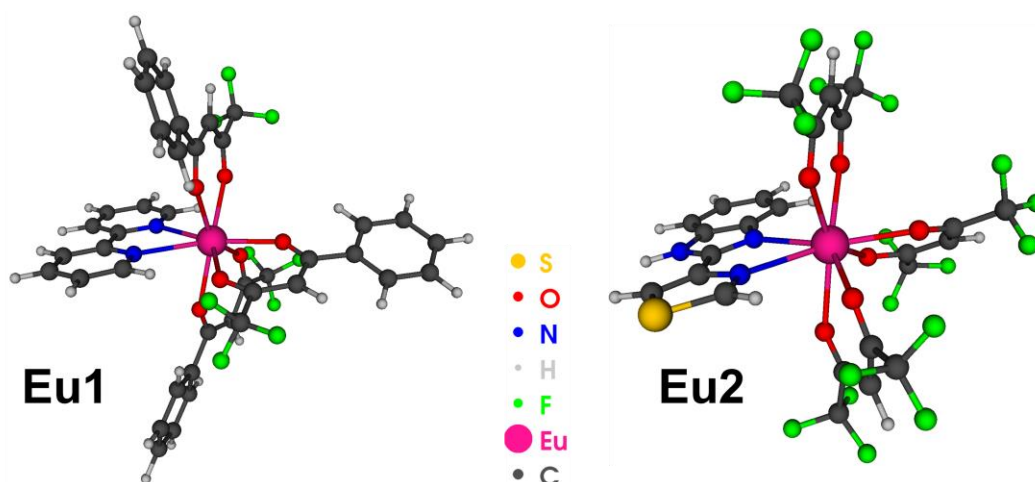


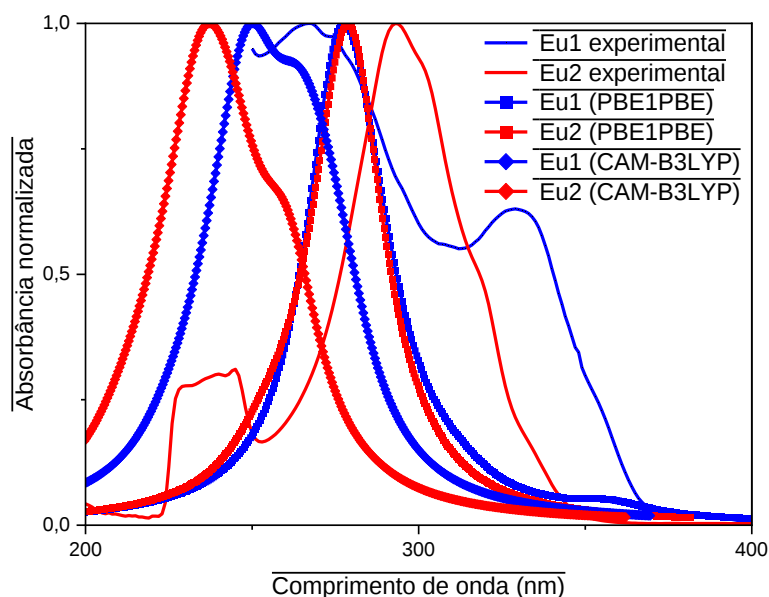
Tabela 8. Coordenadas esféricas dos poliedros de coordenação dos complexos Eu1 e Eu2 otimizados com DFT PBE1PBE/TZVP/MWB52.

Eu1				Eu2			
Átomo	R	θ	φ	Átomo	R	θ	φ
N	2,6426	60,835	282,583	N	2,5873	111,655	123,835
N	2,6476	79,344	345,105	N	2,6579	158,472	195,337
O	2,4043	143,993	298,965	O	2,4192	124,842	26,119
O	2,3959	107,190	219,875	O	2,4277	115,979	302,922
O	2,3786	112,463	134,104	O	2,3823	87,350	222,710
O	2,4023	123,360	53,162	O	2,4387	39,518	161,309
O	2,4027	46,894	63,545	O	2,4046	58,378	56,111
O	2,3999	36,887	181,610	O	2,3787	40,421	317,747

Os espectros de absorção eletrônica dos complexos Eu1 e Eu2 tanto experimentais quanto teóricos estão dispostos na **Figura 27**. Coincidentemente, os espectros teóricos de Eu1 e Eu2 calculados com PBE1PBE são bastante semelhantes. Os espectros calculados com CAM-B3LYP estão majoritariamente em regiões de menores comprimentos de onda quando comparados com os

calculados com PBE1PBE. Além disso, os espectros de Eu1 e Eu2 calculados com CAM-B3LYP apresentam perfis parecidos, mas com deslocamento do espectro de Eu2 para menores comprimentos de onda.

Figura 27. Espectros de absorção experimentais e teóricos dos complexos Eu1 e Eu2 calculados com os funcionais PBE1PBE e CAM-B3LYP, usando a função de base SVP e o ECP MWB52.



5.4.1. METODOLOGIA CLÁSSICA

As energias S_1 e T_1 com seus respectivos R_L , juntamente com os orbitais mais relevantes para formação dos estados em ambos os complexos, estão listados na **Tabela 9**. É possível observar que as energias T_1 dos complexos são praticamente semelhantes (22638,10 e 22881,40 cm^{-1} para Eu1 e Eu2, respectivamente). Em contrapartida, as energias S_1 apresentaram diferenças maiores. Outro ponto a salientar é que os estados S_1 são formados majoritariamente pela transição HOMO→LUMO, enquanto os estados T_1 são descritos por mais transições eletrônicas.

Tabela 9. Estados singlete (S_1) e tripleto (T_1) de menor energia, distância R_L e transições eletrônicas mais importantes para a formação de S_1 e T_1 calculados com a abordagem TDDFT PBE1PBE/SVP/MWB52.

Complexo	Estado	Energia (cm ⁻¹)	R_L (Å)	Transições mais importantes	Total
Eu1	S_1	27549,60	3,9966	HOMO→LUMO (91,17%) HOMO-2→LUMO (5,41%)	96,58%
	T_1	22638,10	4,2801	HOMO→LUMO+1 (43,25%) HOMO-2→LUMO+3 (17,57%) HOMO→LUMO+2 (12,15%) HOMO-2→LUMO+2 (7,06%)	80,03%
Eu2	S_1	32620,70	4,3775	HOMO→LUMO (93,66%)	93,66%
	T_1	22881,40	3,1741	HOMO→LUMO+1 (41,51%) HOMO→LUMO+3 (19,23%) HOMO-3→LUMO+3 (14,86%) HOMO-4→LUMO+3 (6,27%) HOMO→LUMO+2 (5,02%)	86,88%

1364

1365 A fim de entender melhor a determinação do R_L dos complexos, os orbitais
 1366 envolvidos nas transições eletrônicas foram renderizados (**Figura 28**). A
 1367 transição HOMO→LUMO em ambos os complexos ocorrem partindo das β -
 1368 dicetonas para os ligantes auxiliares. A densidade eletrônica dos orbitais HOMO
 1369 concentra-se nos oxigênios ligantes das β -dicetonas. Isso explica as
 1370 semelhantes R_L entre os estados S_1 de Eu1 e Eu2. A grande diferença entre as
 1371 distâncias R_L dos estados T_1 está atrelada às transições envolverem
 1372 majoritariamente os ligantes β -dicetonatos. Como os ligantes btfa do Eu1 são
 1373 significativamente maiores que os ligantes hfac de Eu2, a distância entre o centro
 1374 doador (ligantes btfa) e aceitador (Eu^{3+}) de energia é maior.

1375 Vale salientar que apesar do foco desta metodologia ser a busca do
 1376 rendimento quântico teórico, o LUMPAC 2.0 contém recursos que permitem o
 1377 aprofundamento de todo o fenômeno. As taxas de transferência e
 1378 retrotransferência de energia ligante- Eu^{3+} estão dispostas na **Tabela 10**. Nos
 1379 dois complexos, todas as taxas de transferência de energia (W_{ET}) são maiores
 1380 que as taxas de retrotransferência (W_{BT}), sugerindo alta população dos níveis
 1381 aceptadores do Eu^{3+} . Para ambos os complexos, as maiores W_{ET} são para o
 1382 canal $T_1 \rightarrow [{}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1]$, indicando a alta população do estado 5D_1 . Como resultado,
 1383 a probabilidade de população energética do estado emissor 5D_0 é aumentada.
 1384 Qualitativamente, segundo as taxas, pode-se sugerir que a alta população dos
 1385 níveis emissores dos complexos leva a uma eficiente luminescência.

Figura 28. Orbitais mais importantes para a formação dos estados S_1 e T_1 calculados com o método TDDFT PBE1PBE/SVP/MWB52 e obtidos com o LUMPAC 2.0.

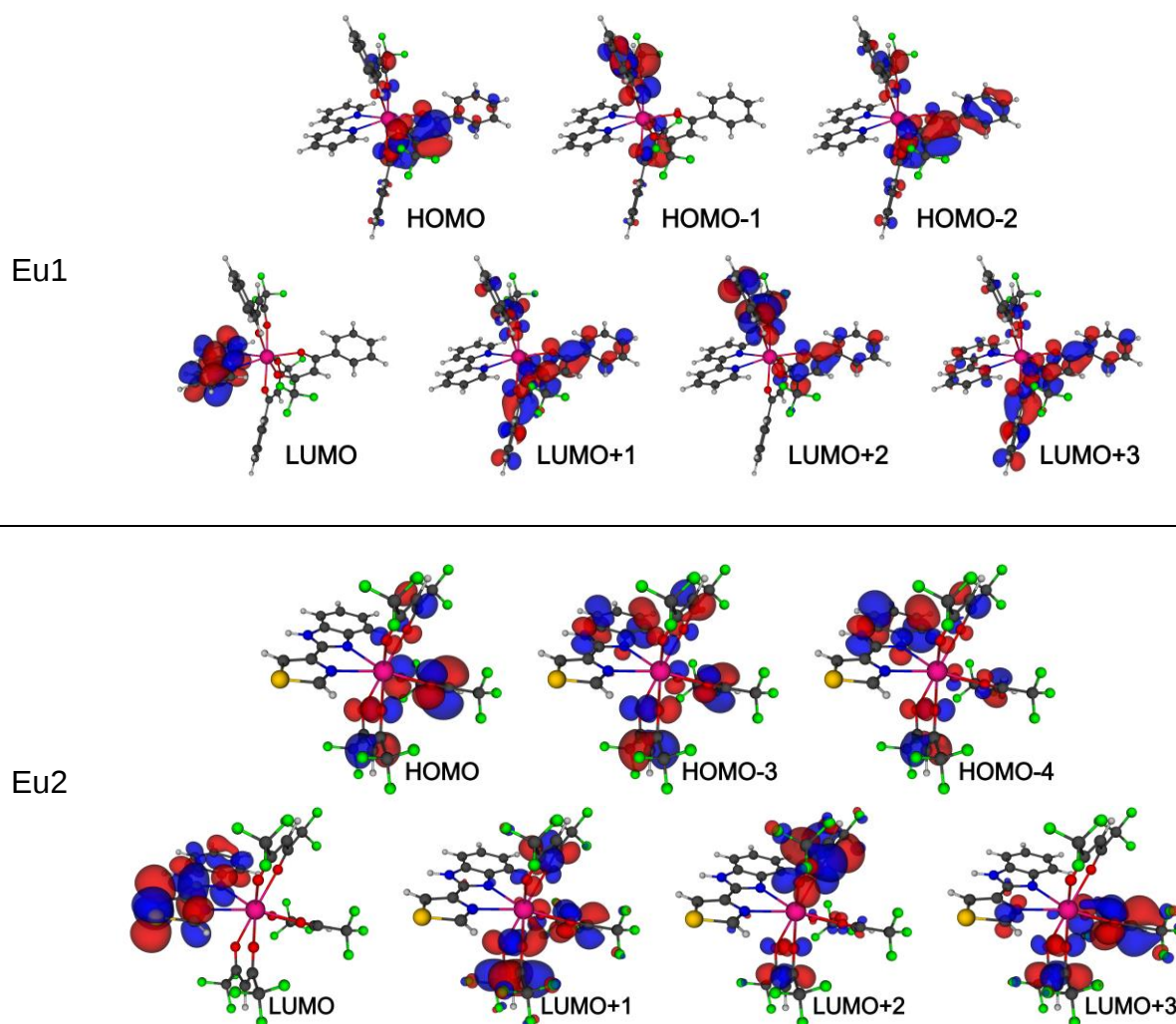


Tabela 10. Taxas de transferência e retrotransferência de energia e diferença de energia entre os níveis doadores e aceptores de energia (Δ) calculadas considerando os canais propostos pela metodologia clássica calculadas com os dados TDDFT PBE1PBE/SVP/MWB52.

Complexo	Canal		Δ (cm ⁻¹)	W_{ET} (s ⁻¹)	W_{BT} (s ⁻¹)
	Doador	Aceptor			
Eu1	S_1	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	-36,40	$5,96 \times 10^5$	$7,10 \times 10^5$
	T_1	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	3611,10	$4,03 \times 10^7$	$1,21 \times 10^0$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	3983,10	$1,79 \times 10^4$	$9,06 \times 10^{-5}$
Eu2	S_1	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	5034,70	$3,59 \times 10^4$	$1,17 \times 10^{-6}$
	T_1	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	3854,40	$9,58 \times 10^8$	$8,98 \times 10^0$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	4226,40	$4,19 \times 10^5$	$6,60 \times 10^{-4}$

Com as taxas calculadas e os parâmetros de Judd-Ofelt ajustados, os dados fotofísicos teóricos contidos na **Tabela 11** foram calculados. A comparação entre

os dados teóricos e experimentais (**Tabela 7**) revela que os valores são concordantes, exceto o rendimento quântico e, conseqüentemente, a eficiência de sensibilização. É justamente a determinação do rendimento quântico a maior problemática dessa metodologia. A explicação é que, devido às taxas de decaimento intraligantes serem fixas, especialmente $T_1 \rightarrow S_0$ em $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, taxas envolvendo o canal $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ maiores que esse valor (o caso para Eu1 e Eu2) terão prioridade durante a despopulação de T_1 . Isso leva aos estados aceptores do Eu^{3+} serem totalmente populados, diminuindo as perdas de energias durante o processo de TE. Desta forma, o rendimento quântico assume valores muito próximos aos da eficiência quântica. Por essa razão, a eficiência de sensibilização comumente chega próximo a 100%.

Tabela 11. Dados fotofísicos teóricos calculados com o LUMPAC 2.0.

Dado teórico	Eu1	Eu2
$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	30,23	24,57
$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	10,03	7,25
$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,49	0,24
$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	945,62	764,67
$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	133,25	258,04
$\eta (\%)$	87,65	74,77
$q (\%)$	86,68	74,03
$\eta_{\text{sens}} (\%)$	98,89	99,01

Com a versão 2.0 do LUMPAC, as taxas intraligantes (inclusive de $T_1 \rightarrow S_0$) podem ser variadas a fim de obter o rendimento quântico como uma função das taxas de decaimento intraligantes. Assim, alguns valores de taxa de decaimento intraligantes podem ser sugeridos para estimar um rendimento quântico mais concordante com o experimental. Por exemplo, o aumento da taxa de decaimento $T_1 \rightarrow S_0$ para $2,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ fornece 63,99% e 73,01%, respectivamente, para o rendimento quântico e eficiência de sensibilização para Eu1. Em relação a Eu2, o aumento da taxa $T_1 \rightarrow S_0$ para $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ e da taxa $S_1 \rightarrow S_0$ para $5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ resulta em um rendimento quântico de 43,74% e em uma eficiência de sensibilização igual a 58,49%. Ou seja, o refinamento da metodologia está na determinação das taxas intraligantes, seja de maneira experimental ou teórica.

Utilizando o funcional CAM-B3LYP, as energias para os estados S_1 e T_1 (**Tabela 12**) são superestimadas quando comparadas com as energias obtidas

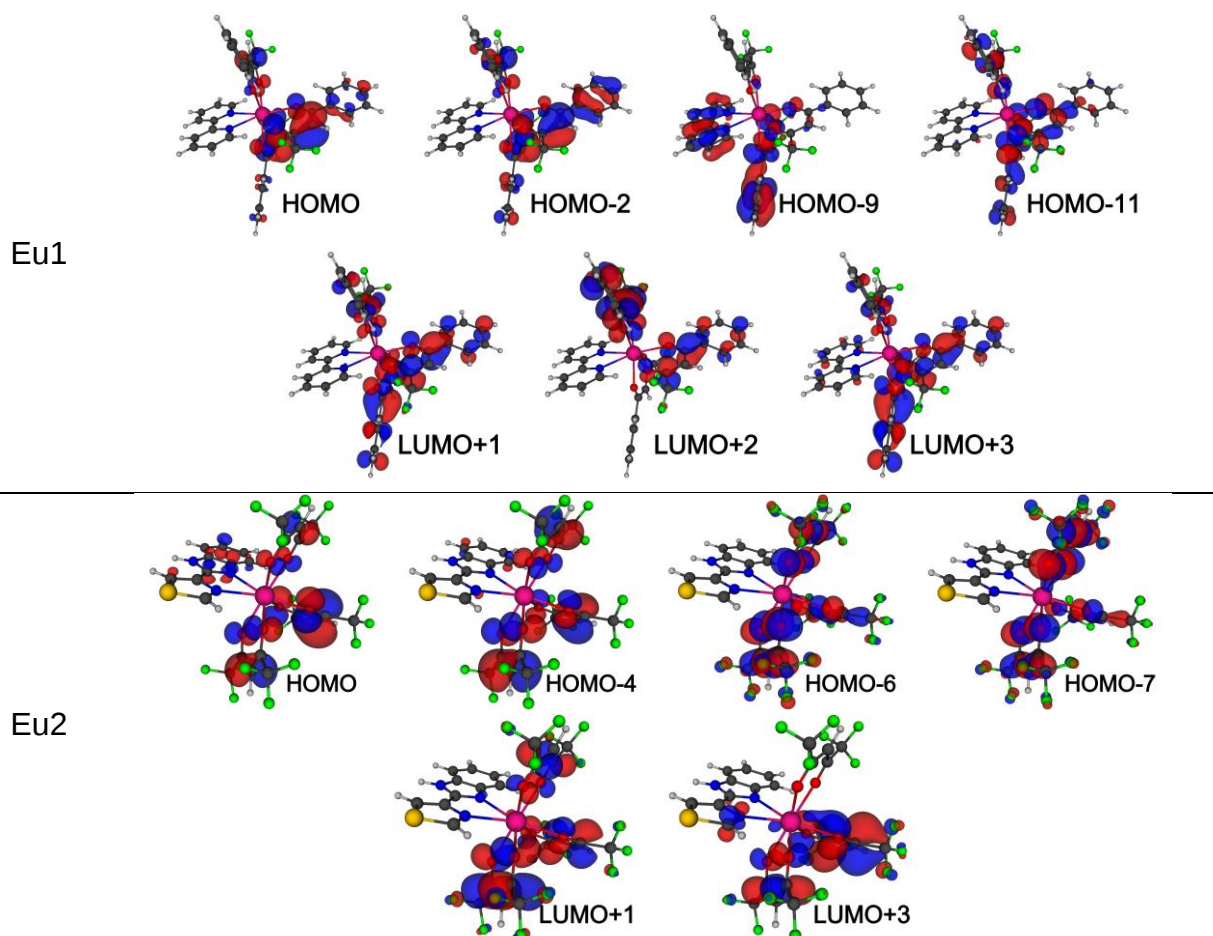
para o funcional PBE1PBE. É comum que estados excitados calculados com CAM-B3LYP apresentem energias maiores que os funcionais PBE1PBE e B3LYP. Além disso, com CAM-B3LYP, as transições eletrônicas que descrevem os níveis S_1 e T_1 são diferentes, variando os orbitais HOMO, HOMO-2, HOMO-9, HOMO-11, LUMO+1, LUMO+2 e LUMO+3 para Eu1 e HOMO, HOMO, HOMO-4, HOMO-6, HOMO-7, LUMO+1 e LUMO+3 para Eu2.

Tabela 12. Energias singleto e tripleto de menores energias, seus R_L e transições eletrônicas mais importantes na formação do estado calculadas com CAM-B3LYP.

Complexo	Estado	Energia (cm ⁻¹)	R_L (Å)	Transições mais importantes	Total
Eu1	S_1	33958,60	4,0657	HOMO-9→LUMO+3 (15,21%) HOMO-9→LUMO+1 (14,55%) HOMO-11→LUMO+3 (14,02%) HOMO-11→LUMO+1 (12,41%)	56,19%
	T_1	23234,00	4,2366	HOMO→LUMO+1 (35,02%) HOMO-2→LUMO+3 (16,87%) HOMO→LUMO+2 (13,57%) HOMO-2→LUMO+2 (8,72%)	74,18%
Eu2	S_1	34826,30	3,1549	HOMO-6→LUMO+1 (42,56%) HOMO-7→LUMO+1 (18,16%) HOMO-6→LUMO+3 (9,53%) HOMO-7→LUMO+3 (8,16%)	78,41%
	T_1	22953,40	3,2143	HOMO→LUMO+1 (31,71%) HOMO-4→LUMO+3 (23,67%) HOMO→LUMO+3 (22,69%)	78,07%

Em ambos os complexos, a maior parte das transições eletrônicas ocorrem nos ligantes β -dicetonatos (**Figura 29**). As R_L dos estados S_1 e T_1 de Eu2 são menores que Eu1 devido aos orbitais estarem presentes quase que exclusivamente nos ligantes hfac, que são menores que as btfa de Eu1. Embora com resultados de energias diferentes, ambos funcionais híbridos revelam que as β -dicetonas desempenham papel mais relevante durante a absorção de energia tanto para S_1 quanto para T_1 .

1443 **Figura 29.** Orbitais mais importantes para a formação dos estados singlete
 1444 excitado e tripleto de menores energias calculadas com TDDFT CAM-
 1445 B3LYP/SVP/MWB52 e obtidos com o LUMPAC 2.0



1446

1447 As taxas de transferência de energia foram calculadas e estão dispostas na
 1448 **Tabela 13.** Mesmo com as maiores energias, as taxas calculadas com os
 1449 resultados CAM-B3LYP são semelhantes àquelas estimadas usando os dados
 1450 PBE1PBE. Tanto S_1 quanto T_1 , nos dois complexos, têm energias superiores aos
 1451 níveis aceitadores do Eu^{3+} envolvidos nos canais selecionados, variando de
 1452 3926,40 a 7240,30 cm^{-1} .

1453

Tabela 13. Taxas de transferência e retrotransferência de energia e diferença de energia entre os níveis doadores e aceitadores de energia (Δ) calculadas para os canais propostos pela metodologia clássica usando os dados TDDFT CAM-B3LYP/SVP/MWB52.

Complexo	Canal		Δ (cm ⁻¹)	W_{ET} (s ⁻¹)	W_{BT} (s ⁻¹)
	Doador	Aceptor			
Eu1	S ₁	⁷ F ₀ → ⁵ D ₄	6372,60	$3,40 \times 10^4$	$1,82 \times 10^{-9}$
	T ₁	⁷ F ₀ → ⁵ D ₁	4207,00	$3,32 \times 10^7$	$5,73 \times 10^{-2}$
		⁷ F ₁ → ⁵ D ₁	4579,00	$1,43 \times 10^4$	$4,16 \times 10^{-6}$
Eu2	S ₁	⁷ F ₀ → ⁵ D ₄	7240,30	$3,06 \times 10^5$	$2,54 \times 10^{-10}$
	T ₁	⁷ F ₀ → ⁵ D ₁	3926,40	$8,04 \times 10^8$	$5,33 \times 10^0$
		⁷ F ₁ → ⁵ D ₁	4298,40	$3,50 \times 10^5$	$3,91 \times 10^{-5}$

Como os parâmetros de Judd-Ofelt ajustados dependem diretamente da geometria do composto, os valores utilizados para calcular as propriedades fotofísicas são os mesmos presentes **Tabela 11**. Assim, outros dados que não dependem das taxas de TE são idênticos: A_{rad} , A_{nrad} e eficiência quântica. Portanto, apenas o rendimento quântico e, por extensão, a eficiência de sensibilização variam com as taxas de TE. Entretanto, como as taxas são bastante semelhantes, os rendimentos teóricos são parecidos aos obtidos com os dados PBE1PBE: 86,44% para Eu1 e 74,02% para Eu2. Novamente, a obtenção de rendimentos teóricos mais concordantes aos experimentais dependem de um ajuste das taxas intraligantes.

5.4.2. METODOLOGIA DA GENERALIZAÇÃO DOS ESTADOS EXCITADOS

Para essa metodologia, a análise dos complexos estudados é feita de maneira semelhante à clássica. Como as taxas intraligantes não foram calculadas com a abordagem SOC-TDDFT, as mesmas taxas intraligantes utilizadas na metodologia anterior foram aproveitadas. Entretanto, se estas taxas forem calculadas ou mesmo medidas experimentalmente, elas podem ser inseridas na janela *Energy Transfer Channels*, no módulo 3.3 do LUMPAC 2.0, como mostrado na **Figura 25**. Para cada complexo e método, 120 taxas distribuídas entre 30 canais de TE S₁, T₁ → Eu³⁺ foram calculadas. As taxas foram analisadas considerando a contribuição pelas interações coulômbicas, de troca e suas somas, além da retrotransferência de energia.

A **Tabela 14** mostra as taxas calculadas com o método PBE1PBE para o complexo Eu1. Devido a uma maior quantidade de canais, esse tratamento leva

a possibilidade de identificar os principais canais de TE ligante-Eu³⁺. Nesse caso, o principal canal de transferência é $T_1 \rightarrow [^7F_1 \rightarrow ^5D_0]$ ($7,35 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$), o que demonstra a importância do nível 5D_0 do Eu³⁺ para a modelagem do processo de TE, o qual não é considerado na metodologia clássica. Devido à maior taxa, a população do nível emissor tende a ser maior, o que aumenta a eficiência do processo de excitação do Eu³⁺. Em um panorama geral, a soma das taxas de TE dos canais envolvendo S_1 (W_{ET}^S) é $4,81 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, enquanto a retrotransferência (W_{BT}^S) é de $7,50 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Ou seja, o nível S_1 tende a popular os níveis aceitadores do Eu³⁺. Já os canais com nível T_1 e 5D_0 somam taxas de ($W_{ET}^{T'}$) $7,35 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, justamente a W_{ET} do canal $T_1 \rightarrow [^7F_1 \rightarrow ^5D_0]$, enquanto a taxa de retrotransferência ($W_{BT}^{T'}$) é aproximadamente $9,09 \times 10^{-5}$, também com contribuição majoritária de $T_1 \rightarrow [^7F_1 \rightarrow ^5D_0]$. Embora $T_1 \rightarrow [^7F_1 \rightarrow ^5D_0]$ apresente maior retrotransferência que $T_1 \rightarrow [^7F_0 \rightarrow ^5D_0]$, a taxa de retrotransferência ainda é cerca de 10^{12} vezes menor que a taxa de TE. A soma das demais W_{ET} envolvendo T_1 (W_{ET}^T) é $5,10 \times 10^7$, sendo a retrotransferência (W_{BT}^T) igual a $7,18 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, governada pelo canal $T_1 \rightarrow [^7F_1 \rightarrow ^5G_2]$. Visto que $W_{ET}^{T'}$ é maior que W_{ET}^T e que $W_{BT}^{T'}$ é menor que W_{BT}^T , é possível constatar a importância dos canais de TE envolvendo T_1 e 5D_0 .

Tabela 14. Canais e taxas de transferência de energia por interações coulômbica (W_{ET}^{IC}), de troca (W_{ET}^{EX}) e total (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) do complexo Eu1 calculados com dados TDDFT PBE1PBE.

	Canal	Δ	W_{ET}^{IC}	W_{ET}^{EX}	W_{ET}	W_{BT}	
	Doador	Aceitador	(cm ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	
S ₁		⁷ F ₀ → ⁵ D ₀	10256,60	$4,67 \times 10^3$	$0,00 \times 10^0$	$4,67 \times 10^3$	$2,03 \times 10^{-18}$
		⁷ F ₀ → ⁵ D ₁	8522,60	$0,00 \times 10^0$	$1,71 \times 10^6$	$1,71 \times 10^6$	$3,04 \times 10^{-12}$
		⁷ F ₀ → ⁵ L ₆	2224,60	$7,52 \times 10^5$	$0,00 \times 10^0$	$7,52 \times 10^5$	$1,75 \times 10^1$
		⁷ F ₀ → ⁵ G ₆	797,60	$2,41 \times 10^5$	$0,00 \times 10^0$	$2,41 \times 10^5$	$5,26 \times 10^3$
		⁷ F ₀ → ⁵ D ₄	-36,40	$5,96 \times 10^5$	$0,00 \times 10^0$	$5,96 \times 10^5$	$7,10 \times 10^5$
		⁷ F ₁ → ⁵ D ₀	10628,60	$0,00 \times 10^0$	$8,05 \times 10^5$	$8,05 \times 10^5$	$5,86 \times 10^{-17}$
		⁷ F ₁ → ⁵ D ₁	8894,60	$1,39 \times 10^6$	$5,94 \times 10^2$	$1,39 \times 10^6$	$4,14 \times 10^{-13}$
		⁷ F ₁ → ⁵ D ₂	6438,60	$0,00 \times 10^0$	$6,88 \times 10^5$	$6,88 \times 10^5$	$2,67 \times 10^{-8}$
		⁷ F ₁ → ⁵ D ₃	3566,60	$7,62 \times 10^6$	$0,00 \times 10^0$	$7,62 \times 10^6$	$2,84 \times 10^{-1}$
		⁷ F ₁ → ⁵ L ₆	2596,60	$2,05 \times 10^5$	$0,00 \times 10^0$	$2,05 \times 10^5$	$8,00 \times 10^{-1}$
		⁷ F ₁ → ⁵ L ₇	1564,60	$4,68 \times 10^5$	$0,00 \times 10^0$	$4,68 \times 10^5$	$2,58 \times 10^2$
		⁷ F ₁ → ⁵ G ₂	1529,60	$0,00 \times 10^0$	$2,50 \times 10^7$	$2,50 \times 10^7$	$1,63 \times 10^4$
		⁷ F ₁ → ⁵ G ₃	1299,60	$8,05 \times 10^6$	$0,00 \times 10^0$	$8,05 \times 10^6$	$1,58 \times 10^4$
		⁷ F ₁ → ⁵ G ₆	1169,60	$1,28 \times 10^5$	$0,00 \times 10^0$	$1,28 \times 10^5$	$4,70 \times 10^2$
		⁷ F ₁ → ⁵ G ₅	1158,60	$4,52 \times 10^5$	$0,00 \times 10^0$	$4,52 \times 10^5$	$1,74 \times 10^3$
T ₁		⁷ F ₀ → ⁵ D ₀	5345,10	$1,37 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$1,37 \times 10^0$	$1,01 \times 10^{-11}$
		⁷ F ₀ → ⁵ D ₁	3611,10	$0,00 \times 10^0$	$4,03 \times 10^7$	$4,03 \times 10^7$	$1,21 \times 10^0$
		⁷ F ₀ → ⁵ L ₆	-2686,90	$1,39 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$1,39 \times 10^0$	$5,48 \times 10^5$
		⁷ F ₀ → ⁵ G ₆	-4113,90	$1,77 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$1,77 \times 10^{-1}$	$6,57 \times 10^7$
		⁷ F ₀ → ⁵ D ₄	-4947,90	$1,81 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$1,81 \times 10^{-1}$	$3,66 \times 10^9$
		⁷ F ₁ → ⁵ D ₀	5717,10	$0,00 \times 10^0$	$7,35 \times 10^7$	$7,35 \times 10^7$	$9,09 \times 10^{-5}$
		⁷ F ₁ → ⁵ D ₁	3983,10	$1,70 \times 10^2$	$1,77 \times 10^4$	$1,79 \times 10^4$	$9,06 \times 10^{-5}$
		⁷ F ₁ → ⁵ D ₂	1527,10	$0,00 \times 10^0$	$4,22 \times 10^6$	$4,22 \times 10^6$	$2,78 \times 10^3$
		⁷ F ₁ → ⁵ D ₃	-1344,90	$2,99 \times 10^1$	$0,00 \times 10^0$	$2,99 \times 10^1$	$1,89 \times 10^4$
		⁷ F ₁ → ⁵ L ₆	-2314,90	$4,81 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$4,81 \times 10^{-1}$	$3,19 \times 10^4$
		⁷ F ₁ → ⁵ L ₇	-3346,90	$5,65 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$5,65 \times 10^{-1}$	$5,28 \times 10^6$
		⁷ F ₁ → ⁵ G ₂	-3381,90	$0,00 \times 10^0$	$6,49 \times 10^6$	$6,49 \times 10^6$	$7,18 \times 10^{13}$
		⁷ F ₁ → ⁵ G ₃	-3611,90	$7,29 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$7,29 \times 10^0$	$2,43 \times 10^8$
		⁷ F ₁ → ⁵ G ₆	-3741,90	$1,20 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$1,20 \times 10^{-1}$	$7,45 \times 10^6$
		⁷ F ₁ → ⁵ G ₅	-3752,90	$3,97 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$3,97 \times 10^{-1}$	$2,60 \times 10^7$

1503

1504 As taxas de Eu2 calculadas com PBE1PBE estão dispostas na **Tabela 15**.

1505 Tal como no caso anterior, o principal canal de transferência é T₁→[⁷F₁→⁵D₀],

1506 mas com uma taxa ainda maior, de $1,64 \times 10^9$ s⁻¹. Para Eu2, W_{ET}^S é de $1,03 \times 10^6$

1507 s⁻¹, enquanto W_{BT}^S é $1,20 \times 10^{-6}$ s⁻¹. Tal como no complexo Eu1, W_{ET}^S se sobressai

1508 a W_{BT}^S , dessa vez, em cerca de 10¹² vezes, sugerindo a forte atuação de S₁ no

1509 processo de TE. Analisando os canais envolvendo T₁ e ⁵D₀, novamente

1510 T₁→[⁷F₁→⁵D₀] se destaca, ditando os valores de $W_{ET}^{T'}$ ($1,64 \times 10^9$

1511 s⁻¹) e $W_{BT}^{T'}$ ($6,30 \times 10^{-4}$ s⁻¹). Por fim, W_{ET}^T de Eu2 é $1,26 \times 10^9$ s⁻¹, sendo W_{BT}^T de Eu2

1512 igual a $6,65 \times 10^{14}$ s⁻¹ e governada pelo canal T₁→[⁷F₁→⁵G₂], tal como em Eu1.

1513 Embora $W_{ET}^{T'}$ e W_{ET}^T sejam bastante semelhantes, é indiscutível que o canal
 1514 $T_1 \rightarrow [^7F_1 \rightarrow ^5D_0]$ exerce maior protagonismo para a TE em Eu2.

1515

1516 **Tabela 15.** Canais e taxas de transferência de energia por interações coulômbica
 1517 (W_{ET}^{IC}), de troca (W_{ET}^{EX}) e total (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) do complexo
 1518 Eu2 estimados com dados TDDFT PBE1PBE.

	Canal	Δ	W_{ET}^{IC}	W_{ET}^{EX}	W_{ET}	W_{BT}
	Doador Aceitador	(cm ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)
S ₁	$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	15327,70	$4,52 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$4,52 \times 10^{-1}$	$5,37 \times 10^{-33}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	3593,70	$0,00 \times 10^0$	$4,00 \times 10^2$	$4,00 \times 10^2$	$1,95 \times 10^{-26}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$	7295,70	$2,52 \times 10^3$	$0,00 \times 10^0$	$2,52 \times 10^3$	$1,61 \times 10^{-12}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5G_6$	5868,70	$2,09 \times 10^3$	$0,00 \times 10^0$	$2,09 \times 10^3$	$1,25 \times 10^{-9}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_4$	5034,70	$3,59 \times 10^4$	$0,00 \times 10^0$	$3,59 \times 10^4$	$1,17 \times 10^{-6}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_0$	15699,70	$0,00 \times 10^0$	$4,63 \times 10^1$	$4,63 \times 10^1$	$9,24 \times 10^{-32}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_1$	13965,70	$3,33 \times 10^2$	$1,08 \times 10^{-1}$	$3,33 \times 10^2$	$2,72 \times 10^{-27}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_2$	11509,70	$0,00 \times 10^0$	$6,44 \times 10^2$	$6,44 \times 10^2$	$6,85 \times 10^{-22}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_3$	8637,70	$6,28 \times 10^4$	$0,00 \times 10^0$	$6,28 \times 10^4$	$6,42 \times 10^{-14}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5L_6$	7667,70	$5,37 \times 10^2$	$0,00 \times 10^0$	$5,37 \times 10^2$	$5,75 \times 10^{-14}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5L_7$	6635,70	$2,44 \times 10^3$	$0,00 \times 10^0$	$2,44 \times 10^3$	$3,68 \times 10^{-11}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_2$	6600,70	$0,00 \times 10^0$	$6,15 \times 10^5$	$6,15 \times 10^5$	$1,10 \times 10^{-8}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_3$	6370,70	$2,98 \times 10^5$	$0,00 \times 10^0$	$2,98 \times 10^5$	$1,60 \times 10^{-8}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_6$	6240,70	$8,69 \times 10^2$	$0,00 \times 10^0$	$8,69 \times 10^2$	$8,72 \times 10^{-11}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_5$	6229,70	$4,79 \times 10^3$	$0,00 \times 10^0$	$4,79 \times 10^3$	$5,07 \times 10^{-10}$
T ₁	$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	5588,40	$1,26 \times 10^1$	$0,00 \times 10^0$	$1,26 \times 10^1$	$2,89 \times 10^{-11}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	3854,40	$0,00 \times 10^0$	$9,58 \times 10^8$	$9,58 \times 10^8$	$8,98 \times 10^0$
	$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$	-2443,60	$6,81 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$6,81 \times 10^0$	$8,38 \times 10^5$
	$^7F_0 \rightarrow ^5G_6$	-3870,60	$9,12 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$9,12 \times 10^{-1}$	$1,05 \times 10^8$
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_4$	-4704,60	$6,92 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$6,92 \times 10^0$	$4,35 \times 10^{10}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_0$	5960,40	$0,00 \times 10^0$	$1,64 \times 10^9$	$1,64 \times 10^9$	$6,30 \times 10^{-4}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_1$	4226,40	$1,63 \times 10^3$	$4,17 \times 10^5$	$4,19 \times 10^5$	$6,60 \times 10^{-4}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_2$	1770,40	$0,00 \times 10^0$	$1,07 \times 10^8$	$1,07 \times 10^8$	$2,20 \times 10^4$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_3$	-1101,60	$3,53 \times 10^2$	$0,00 \times 10^0$	$3,53 \times 10^2$	$6,95 \times 10^4$
	$^7F_1 \rightarrow ^5L_6$	-2071,60	$2,33 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$2,33 \times 10^0$	$4,82 \times 10^4$
	$^7F_1 \rightarrow ^5L_7$	-3103,60	$2,83 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$2,83 \times 10^0$	$8,25 \times 10^6$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_2$	-3138,60	$0,00 \times 10^0$	$1,93 \times 10^8$	$1,93 \times 10^8$	$6,65 \times 10^{14}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_3$	-3368,60	$9,58 \times 10^1$	$0,00 \times 10^0$	$9,58 \times 10^1$	$9,95 \times 10^8$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_6$	-3498,60	$6,09 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$6,09 \times 10^{-1}$	$1,18 \times 10^7$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_5$	-3509,60	$3,76 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$3,76 \times 10^0$	$7,67 \times 10^7$

1519

1520 As taxas de TE do complexo Eu1 calculadas usando os dados obtidos com
 1521 o método CAM-B3LYP estão disponíveis na **Tabela 16**. Novamente, o canal com
 1522 a maior taxa é $T_1 \rightarrow [^7F_1 \rightarrow ^5D_0]$ ($5,14 \times 10^7$ s⁻¹), levemente abaixo do valor obtido
 1523 para o mesmo canal de Eu1 usando os dados PBE1PBE ($7,35 \times 10^7$ s⁻¹). Também
 1524 como as análises anteriores, $T_1 \rightarrow [^7F_1 \rightarrow ^5D_0]$ é protagonista na determinação de
 1525 $W_{ET}^{T'}$ e $W_{BT}^{T'}$ ($3,65 \times 10^{-6}$ s⁻¹). As taxas W_{ET}^T e W_{BT}^T são, respectivamente, $4,65 \times 10^7$

1526 e $5,87 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. As características das taxas são semelhantes às calculadas
 1527 anteriormente. Já W_{ET}^S e W_{BT}^S são, respectivamente $6,38 \times 10^5$ e $1,85 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$, o
 1528 que destoa dos valores obtidos com as informações PBE1PBE, em que as taxas
 1529 W_{ET}^S e W_{BT}^S são maiores. Isso ocorre devido à energia S_1 calculada com CAM-
 1530 B3LYP ($33958,60 \text{ cm}^{-1}$) ser 6409 cm^{-1} maior à calculada com PBE1PBE
 1531 ($27549,60 \text{ cm}^{-1}$). Isso garante que o nível S_1 seja mais energético que todos os
 1532 níveis aceitadores do Eu^{3+} , minimizando W_{BT} , mas também prejudicando W_{ET} .

1533

1534 **Tabela 16.** Canais e taxas de transferência de energia por interações coulômbica
 1535 (W_{ET}^{IC}), de troca (W_{ET}^{EX}) e total (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) do complexo
 1536 Eu1 calculados com os dados TDDFT CAM-B3LYP.

	Canal	Δ	W_{ET}^{IC}	W_{ET}^{EX}	W_{ET}	W_{BT}
	Doador Aceitador	(cm^{-1})	(s^{-1})	(s^{-1})	(s^{-1})	(s^{-1})
S_1	$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	16665,60	$4,93 \times 10^{-2}$	$0,00 \times 10^0$	$4,93 \times 10^{-2}$	$9,56 \times 10^{-37}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	14931,60	$0,00 \times 10^0$	$7,38 \times 10^1$	$7,38 \times 10^1$	$5,86 \times 10^{-30}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$	8633,60	$6,98 \times 10^3$	$0,00 \times 10^0$	$6,98 \times 10^3$	$7,27 \times 10^{-15}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5G_6$	7206,60	$7,44 \times 10^3$	$0,00 \times 10^0$	$7,44 \times 10^3$	$7,27 \times 10^{-12}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_4$	6372,60	$3,40 \times 10^4$	$0,00 \times 10^0$	$3,40 \times 10^4$	$1,82 \times 10^{-9}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_0$	17037,60	$0,00 \times 10^0$	$5,90 \times 10^0$	$5,90 \times 10^0$	$1,92 \times 10^{-35}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_1$	15303,60	$4,61 \times 10^1$	$1,87 \times 10^{-2}$	$4,61 \times 10^1$	$6,15 \times 10^{-31}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_2$	12847,60	$0,00 \times 10^0$	$1,71 \times 10^2$	$1,71 \times 10^2$	$2,97 \times 10^{-25}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_3$	9975,60	$2,23 \times 10^4$	$0,00 \times 10^0$	$2,23 \times 10^4$	$3,72 \times 10^{-17}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5L_6$	9005,60	$1,39 \times 10^3$	$0,00 \times 10^0$	$1,39 \times 10^3$	$2,43 \times 10^{-16}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5L_7$	7973,60	$7,58 \times 10^3$	$0,00 \times 10^0$	$7,58 \times 10^3$	$1,87 \times 10^{-13}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_2$	7938,60	$0,00 \times 10^0$	$3,87 \times 10^5$	$3,87 \times 10^5$	$1,13 \times 10^{-11}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_3$	7708,60	$1,58 \times 10^5$	$0,00 \times 10^0$	$1,58 \times 10^5$	$1,39 \times 10^{-11}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_6$	7578,60	$2,89 \times 10^3$	$0,00 \times 10^0$	$2,89 \times 10^3$	$4,74 \times 10^{-13}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_5$	7567,60	$1,01 \times 10^4$	$0,00 \times 10^0$	$1,01 \times 10^4$	$1,75 \times 10^{-12}$
T_1	$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	5941,00	$9,59 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$9,59 \times 10^{-1}$	$4,05 \times 10^{-13}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	4207,00	$0,00 \times 10^0$	$3,32 \times 10^7$	$3,32 \times 10^7$	$5,73 \times 10^{-2}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$	-2091,00	$1,78 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$1,78 \times 10^0$	$4,04 \times 10^4$
	$^7F_0 \rightarrow ^5G_6$	-3518,00	$2,55 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$2,55 \times 10^{-1}$	$5,42 \times 10^6$
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_4$	-4352,00	$2,93 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$2,93 \times 10^{-1}$	$3,40 \times 10^8$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_0$	6313,00	$0,00 \times 10^0$	$5,14 \times 10^7$	$5,14 \times 10^7$	$3,65 \times 10^{-6}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_1$	4579,00	$1,32 \times 10^2$	$1,42 \times 10^4$	$1,43 \times 10^4$	$4,16 \times 10^{-6}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_2$	2123,00	$0,00 \times 10^0$	$4,09 \times 10^6$	$4,09 \times 10^6$	$1,55 \times 10^2$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_3$	-749,00	$3,52 \times 10^1$	$0,00 \times 10^0$	$3,52 \times 10^1$	$1,28 \times 10^3$
	$^7F_1 \rightarrow ^5L_6$	-1719,00	$6,00 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$6,00 \times 10^{-1}$	$2,29 \times 10^3$
	$^7F_1 \rightarrow ^5L_7$	-2751,00	$7,65 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$7,65 \times 10^{-1}$	$4,11 \times 10^5$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_2$	-2786,00	$0,00 \times 10^0$	$9,24 \times 10^6$	$9,24 \times 10^6$	$5,87 \times 10^{12}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_3$	-3016,00	$1,03 \times 10^1$	$0,00 \times 10^0$	$1,03 \times 10^1$	$1,96 \times 10^7$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_6$	-3146,00	$1,67 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$1,67 \times 10^{-1}$	$5,97 \times 10^5$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_5$	-3157,00	$5,58 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$5,58 \times 10^{-1}$	$2,10 \times 10^6$

1537

Por fim, as taxas do complexo Eu2 calculadas com os dados CAM-B3LYP estão mostradas na **Tabela 17**. Novamente, o canal $T_1 \rightarrow [^7F_1 \rightarrow ^5D_0]$ possui a maior W_{ET} ($1,35 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$), representando praticamente toda $W_{ET}^{T'}$, além de $W_{BT}^{T'}$ ($3,67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). W_{ET}^T e W_{BT}^T são, respectivamente, $1,07 \times 10^9$ e $4,22 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, os quais se aproximam bastante ao tratamento de Eu2 com PBE1PBE. Já W_{ET}^S e W_{BT}^S são $3,36 \times 10^6$ e $2,56 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. De maneira semelhante às demais análises, as taxas apontam uma alta população do nível emissor do Eu^{3+} no complexo Eu2, sugerindo uma luminescência eficiente.

Tabela 17. Canais e taxas de transferência de energia por interações coulômbica (W_{ET}^{IC}), de troca (W_{ET}^{EX}) e total (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) do complexo Eu2 calculados com os dados TDDFT CAM-B3LYP.

	Canal Doador Aceitador	Δ (cm^{-1})	W_{ET}^{IC} (s^{-1})	W_{ET}^{EX} (s^{-1})	W_{ET} (s^{-1})	W_{BT} (s^{-1})
S ₁	$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	17533,30	$5,34 \times 10^{-2}$	$0,00 \times 10^0$	$5,34 \times 10^{-2}$	$1,62 \times 10^{-38}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	15799,30	$0,00 \times 10^0$	$2,09 \times 10^2$	$2,09 \times 10^2$	$2,58 \times 10^{-31}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$	9501,30	$8,83 \times 10^3$	$0,00 \times 10^0$	$8,83 \times 10^3$	$1,43 \times 10^{-16}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5G_6$	8074,30	$1,11 \times 10^4$	$0,00 \times 10^0$	$1,11 \times 10^4$	$1,69 \times 10^{-13}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_4$	7240,30	$3,06 \times 10^5$	$0,00 \times 10^0$	$3,06 \times 10^5$	$2,54 \times 10^{-10}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_0$	17905,30	$0,00 \times 10^0$	$1,31 \times 10^1$	$1,31 \times 10^1$	$6,67 \times 10^{-37}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_1$	16171,30	$5,84 \times 10^1$	$5,08 \times 10^{-2}$	$5,84 \times 10^1$	$1,21 \times 10^{-32}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_2$	13715,30	$0,00 \times 10^0$	$6,13 \times 10^2$	$6,13 \times 10^2$	$1,66 \times 10^{-26}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_3$	10843,30	$5,37 \times 10^4$	$0,00 \times 10^0$	$5,37 \times 10^4$	$1,40 \times 10^{-18}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5L_6$	9873,30	$1,69 \times 10^3$	$0,00 \times 10^0$	$1,69 \times 10^3$	$4,60 \times 10^{-18}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5L_7$	8841,30	$1,03 \times 10^4$	$0,00 \times 10^0$	$1,03 \times 10^4$	$3,97 \times 10^{-15}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_2$	8806,30	$0,00 \times 10^0$	$2,43 \times 10^6$	$2,43 \times 10^6$	$1,10 \times 10^{-12}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_3$	8576,30	$5,10 \times 10^5$	$0,00 \times 10^0$	$5,10 \times 10^5$	$7,00 \times 10^{-13}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_6$	8446,30	$4,13 \times 10^3$	$0,00 \times 10^0$	$4,13 \times 10^3$	$1,05 \times 10^{-14}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_5$	8435,30	$2,57 \times 10^4$	$0,00 \times 10^0$	$2,57 \times 10^4$	$6,92 \times 10^{-14}$
T ₁	$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	5660,40	$1,08 \times 10^1$	$0,00 \times 10^0$	$1,08 \times 10^1$	$1,76 \times 10^{-11}$
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	3926,40	$0,00 \times 10^0$	$8,04 \times 10^8$	$8,04 \times 10^8$	$5,33 \times 10^0$
	$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$	-2371,60	$5,82 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$5,82 \times 10^0$	$5,06 \times 10^5$
	$^7F_0 \rightarrow ^5G_6$	-3798,60	$7,89 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$7,89 \times 10^{-1}$	$6,44 \times 10^7$
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_4$	-4632,60	$6,22 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$6,22 \times 10^0$	$2,77 \times 10^{10}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_0$	6032,40	$0,00 \times 10^0$	$1,35 \times 10^9$	$1,35 \times 10^9$	$3,67 \times 10^{-4}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_1$	4298,40	$1,41 \times 10^3$	$3,49 \times 10^5$	$3,50 \times 10^5$	$3,91 \times 10^{-4}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_2$	1842,40	$0,00 \times 10^0$	$9,18 \times 10^7$	$9,18 \times 10^7$	$1,34 \times 10^4$
	$^7F_1 \rightarrow ^5D_3$	-1029,60	$3,21 \times 10^2$	$0,00 \times 10^0$	$3,21 \times 10^2$	$4,48 \times 10^4$
	$^7F_1 \rightarrow ^5L_6$	-1999,60	$1,99 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$1,99 \times 10^0$	$2,90 \times 10^4$
	$^7F_1 \rightarrow ^5L_7$	-3031,60	$2,43 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$2,43 \times 10^0$	$5,02 \times 10^6$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_2$	-3066,60	$0,00 \times 10^0$	$1,73 \times 10^8$	$1,73 \times 10^8$	$4,22 \times 10^{14}$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_3$	-3296,60	$8,89 \times 10^1$	$0,00 \times 10^0$	$8,89 \times 10^1$	$6,54 \times 10^8$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_6$	-3426,60	$5,25 \times 10^{-1}$	$0,00 \times 10^0$	$5,25 \times 10^{-1}$	$7,20 \times 10^6$
	$^7F_1 \rightarrow ^5G_5$	-3437,60	$3,29 \times 10^0$	$0,00 \times 10^0$	$3,29 \times 10^0$	$4,76 \times 10^7$

A análise das taxas de Eu1 e Eu2 calculadas tanto com os funcionais PBE1PBE e CAM-B3LYP sugere que a população energética dos estados aceitadores do Eu^{3+} é alta, especialmente a população do estado emissor $^5\text{D}_0$. Como já mencionado, este fato indica que a luminescência de ambos os complexos ocorre de forma eficiente. Entretanto, o rendimento quântico teórico de cada complexo calculado é semelhante ao obtido com a metodologia clássica (**Tabela 18**). Isso ocorre devido ao uso das taxas intraligantes padrão do LUMPAC que, provavelmente, não são adequadas à modelagem dos complexos Eu1 e Eu2. Especialmente a taxa de decaimento $T_1 \rightarrow S_0$ da ordem de 10^5 s^{-1} , resultando no mesmo fenômeno já discutido para a metodologia anterior. Em razão disso, a determinação das taxas intraligantes, experimentais ou teóricas, pode viabilizar uma modelagem mais acurada.

Tabela 18. Rendimentos quânticos teóricos (q) calculados a partir da metodologia da generalização dos estados aceitadores.

Funcional híbrido	PBE1PBE		CAM-B3LYP	
Complexo	Eu1	Eu2	Eu1	Eu2
q (%)	86,99	74,13	86,66	74,05

5.4.3. METODOLOGIA DA RELAXAÇÃO DOS ESTADOS

Vale ressaltar que, ao contrário das metodologias anteriores, as taxas de TE ligante- Eu^{3+} não são calculadas e todos os cálculos foram feitos com um mesmo nível de teoria. Ou seja, para os dados com PBE1PBE, todos os cálculos foram feitos com PBE1PBE/SVP/MWB52, inclusive a nova otimização geométrica. Devido a isso, as energias eletrônicas iniciais de S_1 e T_1 variaram ligeiramente em relação às utilizadas nas metodologias anteriores, sendo de 265,3 e 1006,1 cm^{-1} a variação de S_1 e T_1 de Eu1, respectivamente, e de 72,0 e 179,3 cm^{-1} as correspondentes variações para o complexo Eu2.

As energias obtidas utilizando o funcional híbrido PBE1PBE estão dispostas na

Tabela 19. Vale lembrar que para a determinação das energias relaxadas, a energia eletrônica inicial é subtraída pela energia adiabática e depois, somada com a ZPE para obter a energia final. As energias adiabáticas variam bastante entre os complexos: cerca de 3000 cm^{-1} para Eu1 e por volta de 23000 cm^{-1} para Eu2. Devido às energias adiabáticas de Eu1 serem bem menores que as

energias eletrônicas, as energias relaxadas são coerentes. Entretanto, para o complexo Eu2, as energias adiabáticas chegam a superar as energias eletrônicas em T_1 , levando a uma energia relaxada negativa ($-617,66 \text{ cm}^{-1}$) e energia $S_{1\text{rel}}$ muito baixa ($9707,30 \text{ cm}^{-1}$). Deste modo, a metodologia não se mostrou adequada para Eu2.

Tabela 19. Energias (cm^{-1}) de S_1 e T_1 , adiabática, ZPE e final de $S_{1\text{rel}}$ e $T_{1\text{rel}}$ calculadas com PBE1PBE/SVP/MWB52.

Complexo	Estado	Energia eletrônica	Energia adiabática	Energia relaxada	ZPE	Energia final
Eu1	S_1	27284,30	3038,48	24245,82	7647,78	31893,60
	T_1	21632,00	2961,36	18670,64	7693,72	26364,36
Eu2	S_1	32692,70	22985,40	9707,30	4832,20	14539,50
	T_1	22702,10	23319,76	-617,66	4753,84	4136,18

As ZPE para Eu1 são em torno de 7670 cm^{-1} , enquanto para Eu2 é cerca de 4790 cm^{-1} . As energias finais mostram que, para Eu1, $S_{1\text{rel}}$ assume quase 32000 cm^{-1} , enquanto $T_{1\text{rel}}$ é igual a $26364,36 \text{ cm}^{-1}$. Isso revela que o estado $T_{1\text{rel}}$ está excessivamente acima dos estados aceitadores de energia do Eu^{3+} , prejudicando a correspondente população energética e, conseqüentemente, a luminescência. Por outro lado, as energias finais de Eu2 são extremamente baixas, impossibilitando a ocorrência de populações significativas ao Eu^{3+} .

O mesmo tratamento foi feito para energias calculadas com o funcional híbrido CAM-B3LYP (**Tabela 20**). As energias eletrônicas calculadas com a geometria CAM-B3LYP/SVP pouco destoam das calculadas com a geometria PBE1PBE/TZVP, variando de $112,9$ e $112,5 \text{ cm}^{-1}$ para os estados S_1 e T_1 de Eu1, respectivamente, sendo de $497,6$ e $245,9 \text{ cm}^{-1}$ as respectivas energias para Eu2. As energias adiabáticas obtidas são levemente menores que as energias eletrônicas, o que gerou baixas energias relaxadas: $4411,28$ e $4265,40 \text{ cm}^{-1}$ para $S_{1\text{rel}}$ e $1502,59$ e $1618,44 \text{ cm}^{-1}$ para $T_{1\text{rel}}$ de Eu1 e Eu2, respectivamente.

Tabela 20. Energias (cm^{-1}) de S_1 e T_1 , adiabáticas, ZPE e finais de $S_{1\text{rel}}$ e $T_{1\text{rel}}$ calculadas com CAM-B3LYP/SVP/MWB52.

Complexo	Estado	Energia eletrônica	Energia adiabática	Energia relaxada	ZPE	Energia final
Eu1	S_1	33845,70	29434,42	4411,28	-430,46	3980,82
	T_1	23121,50	21618,91	1502,59	$1,03 \times 10^8$	$1,03 \times 10^8$
Eu2	S_1	34328,70	30063,30	4265,40	455,96	4721,36
	T_1	22707,50	21089,06	1618,44	461,04	2079,48

1609

1610 As ZPE do Eu1 se apresentaram demasiadamente destoantes, desde um
 1611 valor negativo para S_1 ($-430,46 \text{ cm}^{-1}$) a um valor extremamente alto para T_1
 1612 ($1,03 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$). Já em Eu2, as energias são mais consistentes entre os níveis.
 1613 Entretanto, as energias finais para ambos os complexos revelam que a
 1614 metodologia não é ideal para os estudos de ambos complexos a partir de dados
 1615 CAM-B3LYP.

1616 5.4.4. METODOLOGIA DA FLUORO E FOSFORESCÊNCIA

1617 As energias S_1 e T_1 obtidas com os cálculos de fluorescência e
 1618 fosforescência, considerando o complexo completo, estão dispostos na **Tabela**
 1619 **21**, juntamente com as taxas de decaimento fluorescente ($S_1 \rightarrow S_0$), fosforescente
 1620 ($T_1 \rightarrow S_0$) e cruzamento intersistema ($S_1 \rightarrow T_1$). Os valores de cruzamento
 1621 intersistema (ISC) são obtidos através da soma das taxas envolvendo S_1 para
 1622 os três estados T_1 , devido à multiplicidade tripleto (número quântico $M_s = -1, 0$ e
 1623 1). Para Eu1, as taxas de T_1^{-1} , T_1^0 e T_1^1 em s^{-1} são $1,18 \times 10^7$, $5,07 \times 10^6$ e
 1624 $3,76 \times 10^6$. Para Eu2, os correspondentes valores em s^{-1} são $3,49 \times 10^{11}$, $3,84 \times 10^{12}$
 1625 e $4,26 \times 10^7$. A **Tabela 21** lista a soma desses valores para cada ISC.

1626

Tabela 21. Energias dos estados S_1 e T_1 , juntamente com as taxas de decaimento de fluorescência, fosforescência e cruzamento intersistema.

Complexo	Decaimento	Energia (cm^{-1})	Taxa de decaimento (s^{-1})
Eu1	$S_1 \rightarrow S_0$	19127,55	$7,24 \times 10^3$
	$T_1 \rightarrow S_0$	20849,73	$1,21 \times 10^6$
	$S_1 \rightarrow T_1$	-1722,18	$2,06 \times 10^7$
Eu2	$S_1 \rightarrow S_0$	28638,59	$6,63 \times 10^7$
	$T_1 \rightarrow S_0$	20986,87	$1,06 \times 10^8$
	$S_1 \rightarrow T_1$	7651,72	$4,19 \times 10^{12}$

1629

Dentre as energias obtidas, a energia S_1 de Eu1 é a mais anômala, sendo menor que a energia T_1 . Isso mostra que o tratamento considerando o complexo completo não é adequada para Eu1. Entretanto, as energias de Eu2 são mais condizentes, embora sejam subestimadas quando comparadas às obtidas para os métodos clássico e da generalização dos estados. Mesmo assim, a metodologia consegue salienta que o complexo Eu2 é provavelmente luminescente. As taxas de fluorescência, fosforescência e ISC também apontam a luminescência. A taxa de ISC é cerca de dez mil vezes maior que as demais taxas envolvidas entre os ligantes ($4,19 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$), sugerindo alta população do nível T_1 . Tal resultado demonstra que essa metodologia, considerando os resultados DFT, pode ser viável.

Originalmente, os autores da metodologia salientam que o ligante envolvido na TE deve ser estudado inicialmente isolado para o cálculo da taxa de fluorescência e fosforescência. Posteriormente, o ISC é então calculado com o SOC para o complexo com o íon lantanídeo. Contudo, esse procedimento encontra empecilhos quando mais de um ligante é importante nesse processo, o que é o caso de Eu1 e Eu2, em que os ligantes auxiliares e β -dicetonatos são relevantes para a sensibilização do Eu^{3+} . Desta forma, uma questão que surge é qual o ligante que deve ser considerado no cálculo das taxas de fosforescência e fluorescência e energias S_1 e T_1 para a determinação de ISC.

A fim de investigar esse processo, os ligantes de Eu1 e Eu2 foram estudados isoladamente. As energias S_1 e T_1 assim como suas respectivas taxas de decaimento foram calculadas (**Tabela 22**). O ISC também foi calculado para comparar com o efeito sem o íon pesado. Para o complexo Eu1, valores de ISC da btfa são $7,87 \times 10^6$, $4,47 \times 10^7$ e $7,87 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, enquanto para a bipyridina os respectivos valores são $3,48 \times 10^8$, $1,08 \times 10^8$ e $3,48 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Já para Eu2, as taxas de ISC da hfac são $3,58 \times 10^{10}$, $2,09 \times 10^{10}$ e $3,58 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, enquanto os correspondentes valores para o tiabendazol são $3,06 \times 10^6$, $1,17 \times 10^7$ e $3,06 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 22. Energias S_1 e T_1 e taxas de decaimento dos ligantes isolados dos complexos Eu1 e Eu2.

Complexo	Ligante	Decaimento	Energia (cm ⁻¹)	Taxa de decaimento (s ⁻¹)
Eu1	btfa	$S_1 \rightarrow S_0$	20942,30	$6,66 \times 10^4$
		$T_1 \rightarrow S_0$	14031,45	$2,53 \times 10^4$
		$S_1 \rightarrow T_1$	6910,85	$6,04 \times 10^7$
	Bipiridina	$S_1 \rightarrow S_0$	27612,37	$1,16 \times 10^9$
		$T_1 \rightarrow S_0$	24328,47	$1,68 \times 10^6$
		$S_1 \rightarrow T_1$	3283,90	$8,04 \times 10^8$
Eu2	hfac	$S_1 \rightarrow S_0$	26484,23	$2,04 \times 10^4$
		$T_1 \rightarrow S_0$	20712,14	$1,24 \times 10^5$
		$S_1 \rightarrow T_1$	5772,10	$9,24 \times 10^{10}$
	tiabendazol	$S_1 \rightarrow S_0$	33884,94	$1,76 \times 10^8$
		$T_1 \rightarrow S_0$	21639,24	$3,24 \times 10^7$
		$S_1 \rightarrow T_1$	12245,70	$1,78 \times 10^7$

A energia S_1 obtida para o complexo Eu1 completo é destoante das energias de S_1 para os ligantes separadamente. As energias envolvendo os diferentes ligantes em um mesmo complexo variam significativamente, dificultando a modelagem em relação ao procedimento em que apenas um ligante é considerado. Assim, o cálculo das taxas de ISC se torna um problema durante a escolha de qual ligante exerce o papel mais importante na TE.

O ligante btfa do complexo Eu1 apresenta energias S_1 e T_1 (20942,30 e 14031,45 cm⁻¹, respectivamente) muito abaixo das energias típicas para β -dicetonas (da ordem de 20000 cm⁻¹). Embora a taxa de ISC seja a maior dentre as taxas do ligante btfa, com essas energias de S_1 e T_1 , a luminescência do Eu1 estaria comprometida de acordo com a regra de Latva, pois a energia T_1 é muito abaixo da energia do estado 5D_0 do Eu³⁺ (17227 cm⁻¹). Além disso, segundo a regra de Reinhoudt, como a diferença de energia entre os estados S_1 e T_1 (6910,85 cm⁻¹) é bem maior que 4500 cm⁻¹, o cruzamento intersistema não é favorável. Por outro lado, os dados mostram que a bipiridina é um potencial sensibilizador do Eu³⁺, levando em conta a regra de Reinhoudt (3283,90 cm⁻¹), embora viole a regra de Latva (energia T_1 de 24328,47 cm⁻¹) e possua a taxa de fluorescência como a maior dentre as demais. Portanto, esses dados não apontam alta luminescência, indo de encontro à eficiência quântica experimental de 90,45% e ao rendimento quântico de 63,00% de Eu1 (Tabela 7).

Já para Eu2, as energias dos ligantes hfac e tiabendazol são condizentes com as energias calculadas para o complexo completo. A hfac apresenta energias T_1 e S_1 mais semelhantes com o esperado para β -dicetonas no geral. Embora ambos os ligantes não se encaixem na regra de Reinhout, eles possuem energias e taxas intraligantes que podem ser interpretadas como características de bons doadores de energia. As energias T_1 de hfac e tiabendazol (20712,14 e 21639,24 cm^{-1} , respectivamente) indicam que ambos são potenciais sensibilizadores do nível 5D_0 do Eu^{3+} . Embora a taxa de fluorescência do tiabendazol ($1,76 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) seja cerca de dez vezes maior que a taxa de fosforescência e de ISC ($3,24 \times 10^7$ e $1,78 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, respectivamente), a taxa de ISC da hfac ($9,24 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) é cerca de cem mil vezes maior que sua taxa de fosforescência ($1,24 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) e um milhão de vezes maior que a taxa de fluorescência ($2,04 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$), sugerindo alta população do estado T_1 . Tais dados apontam que o complexo Eu2 é luminescente, o que condiz com os dados experimentais de eficiência quântica (76,87%) e rendimento quântico (47,00%). Os cálculos com CAM-B3LYP não chegaram a convergir totalmente para essa metodologia.

5.5. Visão geral dos resultados das metodologias

No geral, as metodologias indicam a luminescência de ambos os complexos, exceto quando os dados são perceptivelmente incoerentes. Ou seja, é possível estudar a luminescência dos complexos com cada metodologia individualmente. Os cálculos DFT das primeiras metodologias mostrou-se coerente em todos os ensaios, enquanto das duas últimas, algumas etapas foram problemáticas para diferentes cálculos, levando a energias S_1 e T_1 excessivamente baixas ou altas.

O custo computacional da metodologia clássica é o menor dentre as estudadas. Os cálculos TDDFT para a determinação das energias S_1 e T_1 são feitos em questão de frações ou unidades de horas, executando os cálculos em paralelo. A metodologia da generalização dos estados também utiliza os mesmos resultados TDDFT que a clássica, entretanto, para a determinação das taxas intraligantes, cálculos mais pesados e de difícil convergência são necessários. Na metodologia da relaxação dos estados excitados, são necessários diversos cálculos diferentes para cada complexo, que somados podem ultrapassar uma semana de cálculos ininterruptos. A metodologia mais

custosa é a última, em que os cálculos ESD dependem de diversos cálculos de frequências vibracionais e de otimizações geométricas, chegando a seis cálculos diferentes para cada complexo que, somados, atingem mais de dois meses para serem efetuados. Vale salientar que, exceto para a metodologia clássica, a não convergência dos cálculos é uma problemática das metodologias.

As metodologias clássica e da generalização dos estados, de maneira qualitativa, sugerem a alta luminescência de ambos os complexos, independentemente do funcional híbrido DFT utilizado. Entretanto, utilizando as taxas intraligantes padrão, os valores de rendimento quântico teórico e de eficiência de sensibilização podem ser prejudicados. Assim, para complexos altamente luminescentes, a determinação das taxas intraligantes pode ser necessária nessas metodologias. Duas das metodologias estudadas se comprometem a calcular taxas intraligantes: abordagem da generalização dos estados e da fluoro e fosforescência. Ou seja, a junção das abordagens pode ser feita a fim de complementar suas deficiências, como a utilização das taxas obtidas pela fluoro e fosforescência para determinar o rendimento quântico teórico nas metodologias clássica e generalização dos estados.

Exceto para os cálculos PBE1PBE do complexo Eu1, a metodologia da relaxação dos estados excitados mostrou-se problemática na coerência das energias S_{1rel} e T_{1rel} . Isso comprometeu a utilização da metodologia nos complexos estudados.

A aplicação das taxas intraligantes ESD nas metodologias clássicas e generalização dos estados, utilizando os resultados PBE1PBE, forneceu os rendimentos quânticos teóricos que estão exibidos na **Tabela 23**. Como as taxas obtidas para o complexo Eu1 surgem a partir de energias contraditórias (T_1 com energia maior que S_1 nesse tratamento), as taxas $T_{1,S_1 \rightarrow S_0}$ são bem menores que as taxas $T_{1 \rightarrow Eu^{3+}}$ calculadas, levando a resultados semelhantes quando as taxas padrão são utilizadas. Esse cenário é levemente diferente para Eu2 em que, especialmente na metodologia clássica, houve uma singela diminuição do rendimento quântico teórico, se aproximando aos valores experimentais quando comparado com os demais resultados.

Tabela 23. Rendimento quântico (q) e eficiência quântica (η) teóricos calculados com os métodos clássicos e da generalização dos estados utilizando as taxas intraligantes da metodologia da fluoro e fosforenescência calculados com PBE1PBE/ESD, comparados com os dados experimentais.

Metodologia	Clássica		Gen. dos estados		Experimental	
Complexo	Eu1	Eu2	Eu1	Eu2	Eu1	Eu2
q (%)	86,21	64,89	87,18	70,76	63,00	47,00
η (%)	98,36	86,78	99,46	94,63	69,65	61,14

A junção dessas metodologias ainda carece de mais refinamentos e testes, mas pode ser uma opção para a determinação mais acurada do rendimento quântico utilizando dados teóricos. Além disso, a consideração de outros aspectos pode ser necessária, como a inserção de mais estados doadores de energia dos ligantes.

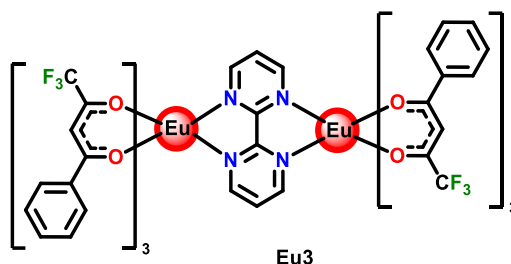
No ano de 2020, dois trabalhos foram publicados que, além da aplicação do LUMPAC 1.4.1, algumas das novas funções que estão implementadas no LUMPAC 2.0 foram desenvolvidas na forma de um código utilitário usando a linguagem Python e aplicadas nos trabalhos. No trabalho “*Bright and efficient red emitting electroluminescent devices fabricated from ternary europium complexes*” [8] as propriedades fotofísicas de dois complexos (**Figura 30**) foram calculadas usando métodos baseados na DFT/TDDFT. Como o nosso grupo até então não havia aplicado tais métodos, o primeiro código desenvolvido em Python foi destinado à criação de arquivos de entrada para cálculos DFT/TDDFT com o ORCA.

Os autores observaram que, embora as energias T_1 calculadas com o método CAM-B3LYP/SVP/MWB52 variassem pouco entre os complexos, a análise dos orbitais moleculares relacionados a T_1 mostrou o envolvimento de diferentes regiões moleculares. Para Eu1, os orbitais envolvidos nas transições

são HOMO-1, HOMO, LUMO+1 e LUMO+3, enquanto que para Eu2, os orbitais são HOMO-4, HOMO-2, LUMO, LUMO+1 e LUMO+10. Além disso, através do estudo dos orbitais de transição natural (NTOs, do inglês “*Natural Transition Orbitals*”), os quais ilustram de maneira qualitativa os orbitais mais influentes para um dado estado singleto, foi possível descrever as regiões moleculares mais relevantes para as absorções observada no espectro teórico. A análise revelou que as bandas mais intensas foram do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e que estavam centradas majoritariamente nos ligantes β -dicetonatos para ambos os complexos.

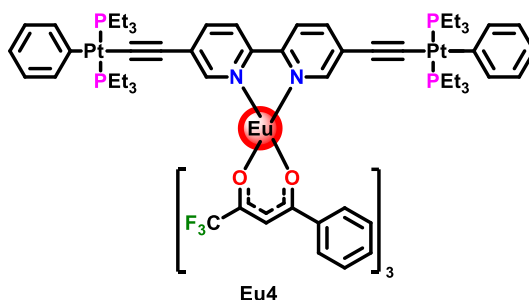
No segundo trabalho publicado em 2020, intitulado “*Monochromatic red electroluminescence from a homodinuclear europium(III) complex of a β -diketone tethered by 2,20 -bipyrimidine*” [101], o complexo Eu3 (**Figura 31**) foi estudado. Mais uma vez, as imagens dos NTOs foram obtidas com a abordagem TDDFT CAM-B3LYP/SVP/MWB52 para as duas bandas de absorção mais intensas do complexo. As figuras revelaram que, novamente, os ligantes β -dicetonatos desempenharam um papel mais importante no processo de absorção de energia. Neste trabalho, a contribuição dos ligantes neutros e do ligante auxiliar foi incluída na modelagem da transferência de energia (TE) para explicar o rendimento quântico experimental. Com a ajuda das figuras dos orbitais que mais favorecem a formação dos estados tripleto, constatou-se que T_1 (22531,3 cm^{-1}) está centrado nas β -dicetonas e que apenas T_{12} (29938,1 cm^{-1}) é o estado de menor energia tripleto que possui grande contribuição do ligante auxiliar. Desta forma, apesar das taxas de transferência ter sido calculadas com o LUMPAC 1.4.1, foi necessário desenvolver um código utilitário em Python para resolver o sistema de equações de taxa incluindo T_{12} além de T_1 . Tal tratamento forneceu um valor de rendimento quântico teórico em concordância com o experimental. Na verdade, ainda não estava claro que o embrião do LUMPAC 2.0 estava germinando.

Figura 31. Complexo Eu₃ estudado teoricamente por nosso grupo em colaboração no trabalho publicado por Rashid Ilmi *et al.* (2020) [101].



Em 2021, foram três publicações, iniciando pelo trabalho “*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*” [24], em que o complexo Eu₄ (**Figura 32**) foi estudado. Foi observado que o complexo apresentou dupla emissão de luz (vermelha e verde) quando excitado em comprimentos de onda diferentes (345 nm e 464 nm, respectivamente). Os autores concluíram que a emissão vermelha estava atrelada ao Eu³⁺, enquanto a emissão verde tratava-se de emissão residual do ligante auxiliar. Para explicar estas observações, dois estados tripleto foram considerados para contemplar a participação das β-dicetonas e do ligante auxiliar. Os resultados CAM-B3LYP apontaram a transição HOMO→LUMO como a mais importante para a formação de S₁ (29577,5 cm⁻¹) e de T₁ (20442,2 cm⁻¹). A análise dos orbitais assinalou que esta transição estava no ligante auxiliar. Adicionalmente, foi notado que o estado T₂ (22664,2 cm⁻¹) é o estado tripleto de menor energia com participação majoritária das β-dicetonas. O estudo da TE, incluindo T₁ e T₂, mostrou que T₂ é o estado mais importante para a excitação do íon Eu³⁺. O valor considerável de retrotransferência de T₁ através do canal T₁←⁵D₁ justificou a população dos estados excitados do ligante auxiliar e seu decaimento radiativo interno na coloração verde.

Figura 32. Complexo Eu4 estudado por nosso grupo em trabalho publicado por Idris Juma Al-Busaidi *et al.* (2021) [24].

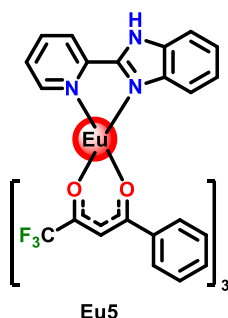


Apesar da análise dos orbitais consistir em uma ferramenta interessante para a caracterização de um dado estado excitado, selecionar e gerar as imagens dos orbitais de interesse é bastante laborioso. A geração da imagem dos orbitais moleculares nos trabalhos citados foi realizado com o programa Avogadro [135]. Para facilitar o processo de análise dos orbitais, deu-se início à codificação de vários recursos que estão implementados no módulo 4 do LUMPAC 2.0.

O código responsável pela geração dos orbitais foi aplicado no trabalho intitulado “*A tris β -diketonate europium(III) complex based OLED fabricated by thermal evaporation method displaying efficient bright red emission*” [102], agilizando a análise dos orbitais. Neste trabalho, o complexo Eu5 (**Figura 33**) foi estudado e cálculos TDDFT CAM-B3LYP/SVP/MWB52 indicaram que os orbitais mais relevantes para as principais absorções eletrônicas do complexo variam de HOMO-4 a LUMO+3. As figuras dos orbitais revelaram que as excitações ocorrem tanto no ligante auxiliar quanto nos ligantes β -dicetonatos, sendo transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. A análise dos orbitais também revelou que os estados T_1 , T_2 e T_3 são praticamente degenerados (22972, 23054 e 23170 cm^{-1} , respectivamente) e estavam concentradas nos ligantes β -dicetonatos. Por outro lado, o estado T_4 (26354 cm^{-1}) contou majoritariamente com a contribuição do ligante auxiliar. Como os estados tripleto centrados nos β -dicetonatos são praticamente degenerados, o estudo da TE envolveu apenas os estados T_1 e T_4 . Diferentemente dos trabalhos anteriores, todos os canais de transferência possíveis entre os níveis doadores S_1 (35903 cm^{-1}), T_1 e T_4 e os níveis aceitadores 5D_4 , 5D_1 e 5D_0 foram considerados. Por meio do ajuste das taxas de decaimento dos estados dos ligantes, usando um novo recurso inserido no

código que resolve o sistema de equações de taxa, o rendimento quântico do complexo foi devidamente reproduzido.

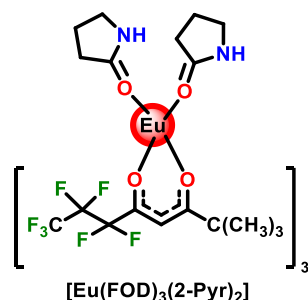
Figura 33. Complexo Eu5 estudado por nosso grupo em trabalho publicado por Rashid Ilmi *et al.* (2021) [102].



Deste modo, o desenvolvimento de códigos com a finalidade de: i) criar arquivos de entrada para cálculos DFT/TDDFT com o ORCA; ii) caracterizar os estados excitados através do tratamento dos resultados INDO/S-CIS e TDDFT obtidos com o ORCA; iii) generalizar a modelagem da TE por meio da inclusão de diversos estados dos ligantes e de vários estados excitados do íon Eu^{3+} , e; iv) visualizar a estrutura e os orbitais moleculares de modo fácil, indicaram claramente o nascimento do LUMPAC 2.0.

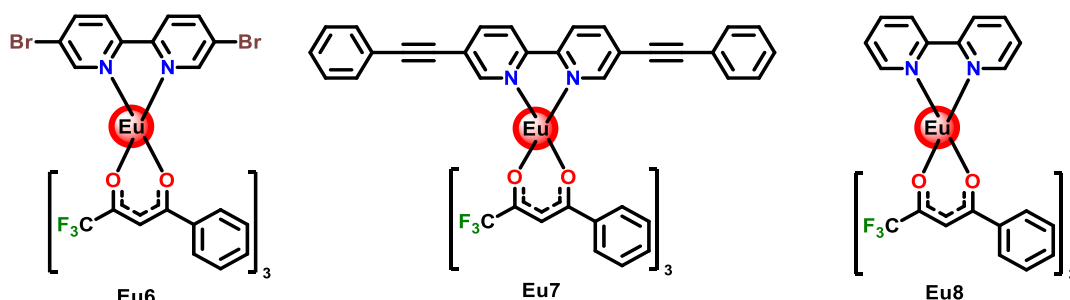
No trabalho “*Theoretical and experimental spectroscopic investigation of new Eu(III)-FOD complex containing 2-pyrrolidone ligand*” [136] publicado em 2021, as propriedades espectroscópicas do complexo $[\text{Eu}(\text{FOD})_3(2\text{-Pyr})_2]$ (FOD = 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octadionato e 2-Pyr = 2-pirrolidona) foram estudadas com uma versão em fase de desenvolvimento do LUMPAC 2.0. O Eu^{3+} está coordenado a três β -dicetonas e dois ligantes auxiliares monodentados (**Figura 34**). A função de destacar o poliedro de coordenação juntamente com a legenda dos átomos foi implementada e aplicada para observar claramente o formato do poliedro do composto. A análise dos orbitais moleculares revelou que os ligantes β -dicetonatos são os mais importantes para a composição de T_1 . Os autores notaram que os ligantes auxiliares não desempenharam papel crucial no processo de TE. Assim, o estudo da TE incluiu apenas os canais $S_1 \rightarrow {}^5D_4$ e $T_1 \rightarrow {}^5D_{1,0}$.

Figura 34. Complexo $[\text{Eu}(\text{FOD})_3(2\text{-Pyr})_2]$ estudado por nosso grupo em trabalho publicado por Alex Santos Borges *et al.* (2021) [136].



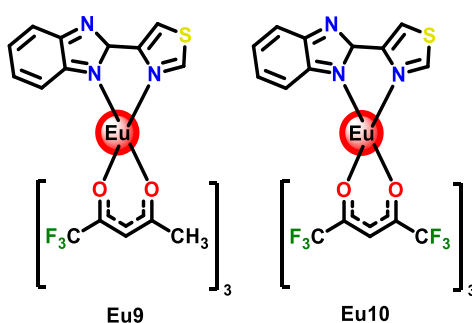
Em 2022, dois trabalhos foram publicados. No trabalho intitulado “*Synthesis and photophysical properties of ternary β -diketonate europium (III) complexes incorporating bipyridine and its derivatives*” [23], os complexos Eu6, Eu7 e Eu8 (**Figura 35**) foram explorados. A análise dos NTOs com os resultados TDDFT CAM-B3LYP/SVP/MWB52 mostrou que as transições mais importantes para o processo de absorção ocorreram em orbitais centrados tanto nas β -dicetonas quanto nos ligantes auxiliares para todos os complexos. O estudo revelou que a energia T_1 de Eu6 e Eu8 não mudaram significativamente, sugerindo que a presença dos átomos de Br não interferiu na estrutura eletrônica do complexo Eu6. Entretanto, Eu7 apresentou energia T_1 menor devido à alta conjugação do ligante auxiliar, o qual foi relevante para composição do estado. Assim, para o estudo da TE, apenas T_1 foi considerado para Eu6 e Eu8 dado que as análises revelaram a contribuição de ambos os ligantes, enquanto os estados T_1 e T_2 foram considerados para o Eu7, pois apresentaram contribuição majoritária dos ligantes neutro e β -dicetonatos, respectivamente.

Figura 35. Complexos estudados por nosso grupo em trabalho publicado por Idris Juma Al-Busaidi *et al.* (2022) [23].



O trabalho “*Single component white-OLEDs derived from tris (β -diketonato) europium(III) complexes bearing the large bite angle N^N 2-(4-thiazolyl)benzimidazole ligand*” [9] seguiu na mesma linha dos trabalhos anteriores e os complexos Eu9 e Eu10 (**Figura 36**) foram estudados. A análise dos orbitais que mais importantes para os estados tripleto revelou que devido a maior densidade eletrônica nos ligantes β -diketonatos em Eu10, causada pela maior quantidade de átomos de F, o ligante auxiliar não contribui com os três estados tripleto de menor energia. Como T_1 , T_2 e T_3 foram praticamente degenerados, apenas T_1 foi utilizado para considerar a contribuição dos β -diketonatos no processo de TE. A inclusão de T_4 permitiu a inclusão do ligante auxiliar no tratamento. Por outro lado, para Eu9, apenas o estado T_1 foi considerado, visto que apresentou participação de todos os ligantes. Por fim, esse foi o primeiro trabalho publicado por nosso grupo em que outros estados aceitadores além 5D_0 , 5D_1 e 5D_4 do íon Eu^{3+} foram contemplados nos cálculos.

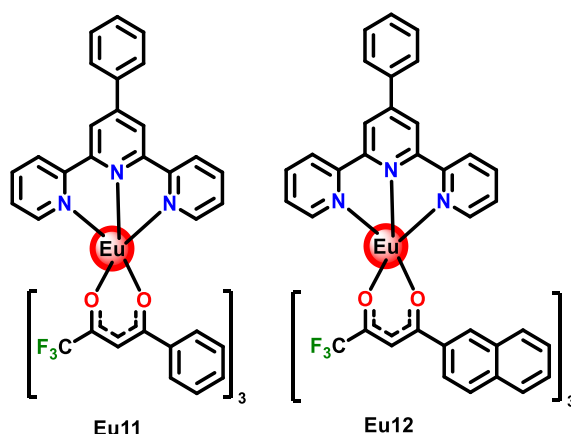
Figura 36. Complexos Eu9 e Eu10 estudados por nosso grupo em trabalho publicado por Rashid Ilmi *et al.* (2022) [9].



O trabalho “*Efficient Red Organic Light Emitting Diodes of Nona Coordinate Europium Tris(β -Diketonato) Complexes Bearing 4'-Phenyl-2,2':6',2''-Terpyridine*” [103] foi publicado em 2023 e a luminescência dos complexos Eu11 e Eu12 (**Figura 37**) foi estudada. As imagens tridimensionais dos complexos juntamente com os poliedros de coordenação permitiram uma melhor visualização do poliedro prismático esférico trigonal tricarpado distorcido (grupo pontual D_{3h}) de Eu11 e antiprismático quadrado cargado esférico distorcido (grupo pontual C_{4v}) de Eu12. Os espectros de absorção experimentais e teóricos para ambos os complexos foram bastante similares. As figuras dos NTOs referentes às transições eletrônicas, calculadas com CAM-

B3LYP/TZVP/MWB52, das três bandas de absorção mais intensas mostraram a relevância de todos os ligantes. Além disso, os ligantes auxiliares são mais relevantes para a composição das bandas em menores comprimentos de onda. Já os β -dicetonatos desempenharam papel mais crucial para as bandas de maiores comprimentos de onda. Para formação de T_1 , ambos os ligantes se mostraram relevantes. Assim, o estudo da TE foi feito com os níveis doadores S_1 e T_1 dos ligantes. Tal como no trabalho antecessor, vários níveis aceitadores do Eu^{3+} foram considerados.

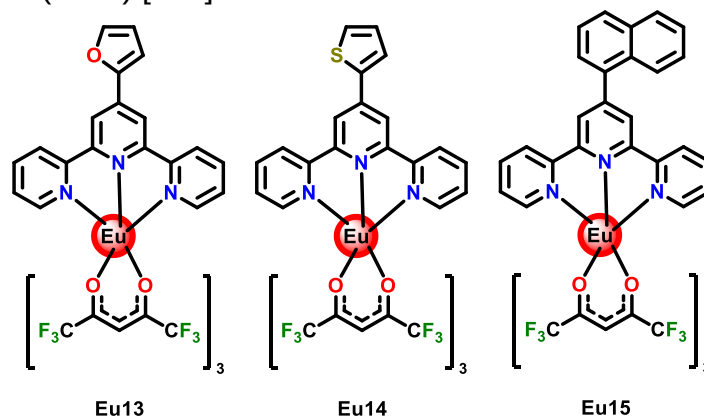
Figura 37. Complexos Eu11 e Eu12 que foram estudados por nosso grupo em trabalho publicado por Rashid IImi *et al.* (2023) [103].



O estudo intitulado “*Highly Efficient Red-Emitting OLEDs Prepared from Nona-Coordinated Europium(III) Complexes*” [137], publicado em 2024, estendeu as ideias dos seus antecessores. Três complexos nonacoordenados da mesma classe que os anteriores, foram estudados: Eu13, Eu14 e Eu15 (**Figura 38**). Os poliedros de todos os complexos possuíam geometria antiprisma quadrada com tampa esférica, com simetria ideal C_{4v} . Justamente por suas similaridades, os espectros de absorção teóricos dos complexos calculados com CAM-B3LYP/TZVP/MWB52 foram semelhantes, com Eu15 exibindo um pequeno deslocamento para o azul. Os NTOs mostraram que em todos os complexos há contribuição de todos os ligantes para as excitações eletrônicas. Os complexos Eu13 e Eu14 apresentaram estruturas eletrônicas semelhantes, em que os β -dicetonatos foram mais proeminentes. Já para Eu15, as principais transições ocorreram majoritariamente no ligante neutro NapTerPy, explicando o deslocamento observado para o azul nos espectros de absorção teórico e

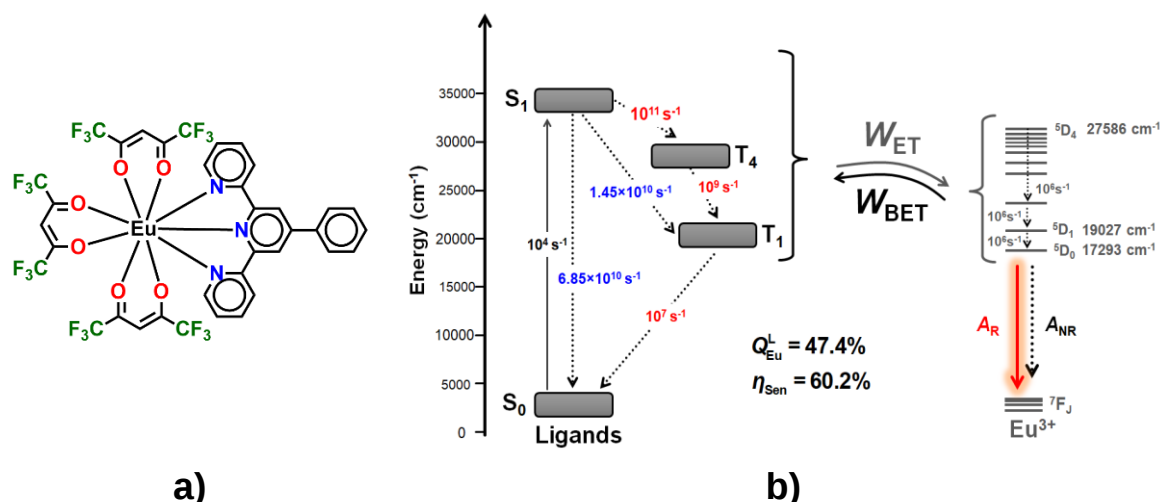
experimental. Assim, apenas os estados S_1 e T_1 foram considerados para estudar a TE em todos os complexos, além de diversos estados aceitadores do Eu^{3+} . Os estados T_1 dos complexos apresentaram altas taxas de transferência para os estados 5D_1 e 5D_0 . Já o estado S_1 favoreceu a população eletrônica dos estados 5G_2 e 5G_3 do Eu^{3+} .

Figura 38. Complexos estudados por nosso grupo em trabalho publicado por Rashid Ilmi *et al.* (2024) [137].



No trabalho “*Deciphering intersystem crossing and energy transfer mechanisms in a nonacoordinated ternary europium(iii) complex: a combined spectroscopic and theoretical study*”, recentemente publicado, o complexo Eu16, mostrado na **Figura 39**, foi estudado [138]. Em razão da fase avançada de desenvolvimento do LUMPAC 2.0, a aplicação de todas as novas implementações foi oportuna neste trabalho. Vários funcionais da densidade foram testados, em conjunto com a função de base TZVP e o ECP MWB52, quanto à previsão teórica do espectro de absorção. O funcional PBE1PBE foi aquele que forneceu um espectro mais concordante ao experimental. Para as duas bandas mais intensas, a análise NTO mostrou que o ligante auxiliar contribuiu majoritariamente para a absorção no menor comprimento de onda, enquanto os ligantes β -dicetonatos foram mais relevantes para a absorção no maior comprimento de onda. Essas observações concordaram com os espectros experimentais obtidos para os ligantes separadamente.

Figura 39. a) Estrutura do complexo Eu16 estudado e **b)** diagrama de Jablonski do complexo, destacando em azul as taxas ajustadas e em vermelho as taxas parametrizadas.



a)

b)

Fonte: Adaptado de Houda Al-Sharji *et al.* (2024) [138].

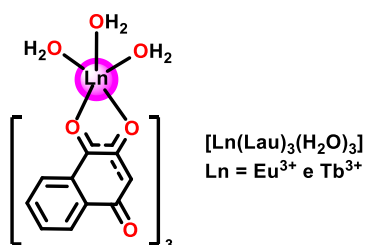
Esse trabalho traz uma abordagem diferencial devido aos decaimentos não radiativos $S_1 \rightarrow S_0$ e $S_1 \rightarrow T_1$ terem sido determinados experimentalmente ($6,85 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ e $1,45 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, respectivamente) através da espectroscopia de absorção transiente ultrarrápida. Isto possibilitou o estudo das demais taxas de decaimento e cruzamento intersistema em função das taxas experimentais. Para isso, o LUMPAC 2.0 aplicado na parametrização das taxas desconhecidas. Foi possível identificar a necessidade da inclusão de mais um estado tripleto. Além do T_1 centrado nos ligantes β -dicetonatos, o estado T_4 centrado no ligante auxiliar também foi incluído na modelagem da TE.

Simplificadamente, o esquema de TE postulado para o complexo estudado ocorreu da seguinte forma: $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_4 \rightarrow T_1 \rightarrow \text{Eu(III)}$. Deste modo, um papel importante para o ligante neutro no processo de TE foi destacado, além de evitar que moléculas do solvente sejam coordenadas ao centro metálico. O ajuste das taxas dos decaimentos $S_1 \rightarrow T_4$, $T_4 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow S_0$ possibilitou determinar valores ótimos de taxas para o sistema de modo a reproduzir o rendimento quântico teórico. A **Figura 39b** mostra o diagrama de Jablonski utilizado para ilustrar o mecanismo de TE com as taxas parametrizadas destacadas em vermelho e as taxas obtidas experimentalmente em azul.

O trabalho *"Insights of Europium and Terbium(III) complexes containing Lawsonsone ligand: Synthesis, Characterization and Biomolecules Studies"* foi recentemente submetido à revista Journal of Molecular Structure. Nesse estudo foi feita uma investigação sobre a não luminescência de dois complexos de Eu^{3+}

e Tb^{3+} ligados a ligantes lausonas (Lau), $[\text{Eu}(\text{Lau})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $[\text{Tb}(\text{Lau})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**Figura 40**). Devido à não possibilidade de determinação de dados de fotofísicos, valores quantitativos experimentais não foram determinados, como eficiência e rendimento quântico. Assim, o tratamento executado é totalmente teórico. As geometrias otimizadas dos complexos foram obtidas com DFT PBE1PBE/TZVP com o efeito implícito do solvente dimetilsulfóxido (DMSO). Os ECPs utilizados foram o MWB52 para Eu^{3+} e MWB54 para Tb^{3+} . Os estados excitados foram calculados com o mesmo nível de teoria com TDDFT, exceto pelo funcional híbrido, utilizando CAM-B3LYP.

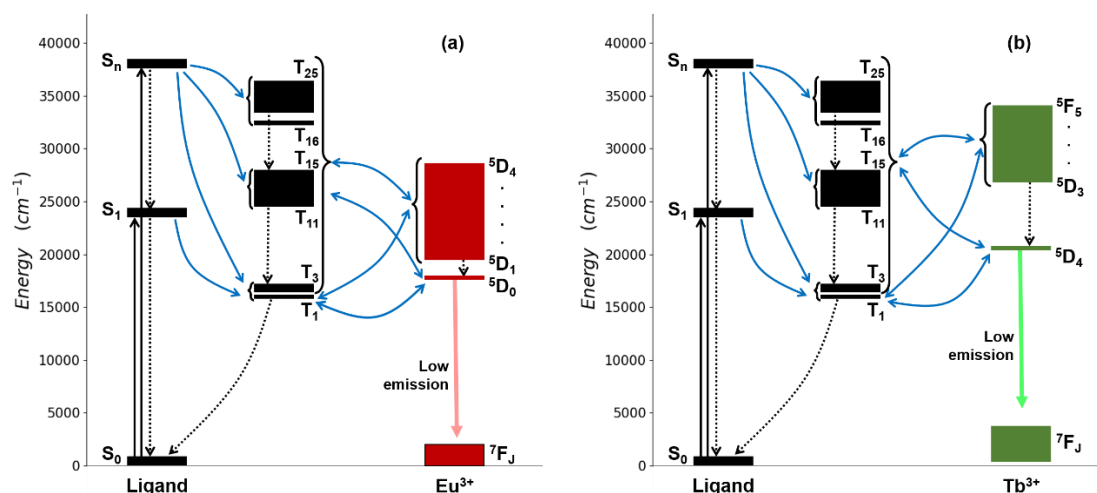
Figura 40. Complexos pouco luminescentes com ligantes lausonas estudados.



As propriedades espectroscópicas dos ligantes são semelhantes em ambos os complexos, visto que a diferença prática dos íons lantanídeos durante a otimização geométrica e absorção de energia é ínfima. Assim, foi constatado que as lausonas são protagonistas na absorção e TE. As energias T_1 de ambos complexos (por volta de 15840 cm^{-1}) são bem menores que a energia dos níveis emissores dos íons Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$, 17293 cm^{-1}) e Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$, 20568 cm^{-1}), indicando a pouca população energética desses estados. Assim, foi feito um estudo inédito considerando os estados S_1 , os singletos com maior força de oscilador (S_n) e 25 estados tripletos de menor energia, a fim de investigar as taxas entre os níveis dos ligantes aos níveis aceptores dos íons Ln^{3+} . Foram considerados todos os estados aceptores dos íons disponíveis no LUMPAC e os níveis emissores do Eu^{3+} e Tb^{3+} foram tratados separadamente, enquanto as taxas para os demais níveis aceitadores foram somadas. Em todos os canais envolvendo T_1 , W_{BT} acarretou exponencialmente maior que W_{ET} . Os principais canais mais eficientes envolveram os estados S_1 por possuir energias levemente acima dos níveis aceitadores (cerca de 23800 cm^{-1}). A contribuição dos outros 24 estados tripletos é semelhante à T_1 , isto é, W_{ET} são menores que W_{BT} . Além disso, foi observado

que o aumento gradual das energias tripleto provoca uma redução em sua contribuição tanto para W_{ET} quanto W_{BT} . Como consequência da alta retrotransferência envolvendo os níveis tripleto de menor energia, a população dos níveis emissores dos íons lantanídeos é prejudicada, impedindo a luminescência eficiente. A **Figura 41** traz diagramas que esquematizam o tratamento tomado nesse estudo.

Figura 41. Diagramas de energia de Jablonski do tratamento adotado para o estudo dos complexos a) $[Eu(Lau)_3(H_2O)_3]$ e b) $[Tb(Lau)_3(H_2O)_3]$.



Por fim, o trabalho intitulado “*LUMPAC 2.0 – Bridging Theory and Experiment in the Study of Luminescent Systems*” está em processo de submissão, através do qual os novos recursos do LUMPAC 2.0 serão divulgados para toda a comunidade acadêmica, além da disponibilização da sua versão beta do programa.

CONCLUSÕES

O estudo da luminescência em complexos de Ln^{3+} está bastante atrelado à investigação do processo de transferência de energia (TE) ligante-metal. Para isso, diversas ferramentas teóricas podem ser utilizadas. Nesse trabalho, o recém desenvolvido LUMPAC 2.0 foi apresentado. Esta versão estende os recursos disponíveis na primeira versão do programa. A nova versão conta com vários aprimoramentos como a possibilidade de inclusão de mais canais de TE através da possibilidade de selecionar mais níveis doadores dos ligantes e aceptores do metal. Além disso, o cálculo das taxas de TE não se limita apenas aos compostos de Eu^{3+} , na versão 2.0 é possível estimar essas taxas também para compostos de Tb^{3+} .

A renderização e edição dos orbitais é uma das principais ferramentas disponíveis no LUMPAC 2.0, sendo importante para a identificação das regiões moleculares mais relevantes no processo de TE.

Vale ressaltar que a nova versão do LUMPAC foi desenvolvida usando a linguagem Python, o que facilitou a codificação das novas ferramentas. Além disso, a equipe de desenvolvimento do programa pode ser aumentada, visto a acessibilidade de Python.

Através do LUMPAC 2.0, é possível fazer a junção das metodologias clássicas, da generalização dos estados e da fluoro e fosforescência a partir da utilização das taxas intraligantes obtidas dessa última. Dessa forma, é possível obter resultados quantitativos de rendimento quântico teórico mais condizente com os dados experimentais.

Ao longo do desenvolvimento do LUMPAC 2.0, trabalhos foram publicados em revistas especializadas nos quais as novas ferramentas já foram utilizadas. Onze trabalhos já foram publicados/submetidos por membros do nosso grupo de pesquisa, destacando a aplicação direta das novas funcionalidades. Isso ilustra que as ferramentas passaram por um processo de validação antes de serem implementadas ao LUMPAC 2.0.

2101 **PERSPECTIVAS DO TRABALHO**

- 2102 • Prosseguir com o desenvolvimento do LUMPAC, inserindo mais
2103 ferramentas, abrangendo sua utilização.
- 2104 • Publicar o artigo científico do LUMPAC 2.0 em um periódico internacional.
- 2105 • Disponibilizar a versão beta do programa para toda a comunidade
2106 acadêmica.
- 2107 • Aplicar o LUMPAC 2.0 em trabalhos de colaboração teórico-experimental a
2108 fim de estudar mais complexos de Eu^{3+} e estender os métodos implementados
2109 no LUMPAC para outros íons Ln^{3+} .
- 2110 • Aplicar as diferentes modelagens de transferência de energia em novos
2111 sistemas usando o LUMPAC 2.0 para aprofundar os estudos sobre
2112 luminescência de complexos de Eu^{3+} .

REFERÊNCIAS

- [1] Bünzli JCG. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. *Chem Rev* 2010;110:2729–55. <https://doi.org/10.1021/cr900362e>.
- [2] Van Vleck JH. The puzzle of rare-earth spectra in solids. *J Phys Chem* 1937;41:67–80. <https://doi.org/10.1021/j150379a006>.
- [3] Broer LJF, Gorter CJ, Hoogschagen J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. *Physica* 1945;11:231–50. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(45\)80009-5](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(45)80009-5).
- [4] Weissman SI. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium. *J Chem Phys* 1942;10:214–7. <https://doi.org/10.1063/1.1723709>.
- [5] Lehn J -M. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. *Angew Chemie Int Ed English* 1990;29:1304–19. <https://doi.org/10.1002/anie.199013041>.
- [6] Judd BR. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys Rev* 1962;127:750–61. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>.
- [7] Ofelt GS. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J Chem Phys* 1962;37:511–20.
- [8] Khan MS, Ilmi R, Sun W, Dutra JDL, Oliveira WF, Zhou L, et al. Bright and efficient red emitting electroluminescent devices fabricated from ternary europium complexes. *J Mater Chem C* 2020;8:5600–12. <https://doi.org/10.1039/d0tc00749h>.
- [9] Ilmi R, Yin J, Dutra JDL, Al Rasbi NK, Oliveira WF, Zhou L, et al. Single component white-OLEDs derived from tris(β -diketonato) europium(iii) complexes bearing the large bite angle N^N 2-(4-thiazolyl)benzimidazole ligand. *Dalt Trans* 2022;51:14228–42. <https://doi.org/10.1039/d2dt01873j>.
- [10] Koshelev DS, Chikineva TY, Kozhevnikova (Khudoleeva) VY, Medvedko A V., Vashchenko AA, Goloveshkin AS, et al. On the design of new europium

- heteroaromatic carboxylates for OLED application. *Dye Pigment* 2019;170:107604. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107604>.
- [11] Sun L, Qiu Y, Liu T, Peng H, Deng W, Wang Z, et al. Visible-light sensitized sol-gel-based lanthanide complexes (Sm, Yb, Nd, Er, Pr, Ho, Tm): Microstructure, photoluminescence study, and thermostability. *RSC Adv* 2013;3:26367–75. <https://doi.org/10.1039/c3ra45202f>.
- [12] Van Der Voort DD, Maes NCJ, Lamberts T, Sweep AM, Van De Water W, Kunnen RPJ, et al. Lanthanide-based laser-induced phosphorescence for spray diagnostics. *Rev Sci Instrum* 2016;87. <https://doi.org/10.1063/1.4943224>.
- [13] Filho EV, de Sousa Filho PC, Serra OA, Weber IT, Lucena MAM, Luz PP. New luminescent lanthanide-based coordination compounds: Synthesis, studies of optical properties and application as marker for gunshot residues. *J Lumin* 2018;202:89–96. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.012>.
- [14] Júnior JCA, Dos Santos GL, Colaço M V., Barroso RC, Ferreira FF, Dos Santos M V., et al. New EuIII Pyromellitic Metal-Organic Framework of Intense Red-Orange Luminescence and High Thermal Stability for Marking in Gunshot Residues. *J Phys Chem C* 2020;124:9996–10006. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01374>.
- [15] Harshey A, Das T, Srivastava A. Analytical contributions of lanthanide based metal-organic frame works as luminescent markers: Recent trends in gunshot residue analysis. *Microchem J* 2020;154. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104597>.
- [16] Tanner PA, Zhou L, Duan C, Wong KL. Misconceptions in electronic energy transfer: bridging the gap between chemistry and physics. *Chem Soc Rev* 2018;47:5234–65. <https://doi.org/10.1039/c8cs00002f>.
- [17] Bünzli JCG. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord Chem Rev* 2015;293–294:19–47. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>.
- [18] De Sá GF, Malta OL, De Mello Donegá C, Simas AM, Longo RL, Santa-

- 2174 Cruz PA, et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent
2175 lanthanide coordination complexes. *Coord Chem Rev* 2000;196:165–95.
2176 [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00054-5).
- 2177 [19] Latva M, Takalob H, Mikkala VM, Matachescu C, Rodríguez-Ubis JC,
2178 Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the
2179 ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J Lumin*
2180 1997;75:149–69. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0).
- 2181 [20] Lee JC, Jeong YK, Kim JM, Kang JG. Sensitized luminescence of Eu(III)
2182 complexes with Schiff-base and 1,10-phenanthroline: Role of Schiff-base
2183 as a sensitizer. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc*
2184 2014;124:256–64. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.12.117>.
- 2185 [21] Freidzon AY, Scherbinin A V., Bagaturyants AA, Alfimov M V. Ab initio
2186 study of phosphorescent emitters based on rare-earth complexes with
2187 organic ligands for organic electroluminescent devices. *J Phys Chem A*
2188 2011;115:4565–73. <https://doi.org/10.1021/jp111303a>.
- 2189 [22] Romanova KA, Freidzon AY, Bagaturyants AA, Galyametdinov YG. Ab
2190 initio study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of
2191 Europium(III) and Terbium(III) ions. *J Phys Chem A* 2014;118:11244–52.
2192 <https://doi.org/10.1021/jp509492e>.
- 2193 [23] Al-Busaidi IJ, Ilmi R, Zhang D, Dutra JDL, Oliveira WF, Al Rasbi NK, et al.
2194 Synthesis and photophysical properties of ternary β -diketonate
2195 europium(III) complexes incorporating bipyridine and its derivatives. *Dye*
2196 *Pigment* 2022;197. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109879>.
- 2197 [24] Al-Busaidi IJ, Ilmi R, Dutra JDL, Oliveira WF, Haque A, Al Rasbi NK, et al.
2198 Utilization of a Pt(II) di-yne chromophore incorporating a 2,2'-bipyridine-
2199 5,5'-diyl spacer as a chelate to synthesize a green and red emitting d-f-d
2200 heterotrinnuclear complex. *Dalt Trans* 2021;50:1465–77.
2201 <https://doi.org/10.1039/d0dt04198j>.
- 2202 [25] Stratmann RE, Scuseria GE, Frisch MJ. An efficient implementation of
2203 time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation
2204 energies of large molecules. *J Chem Phys* 1998;109:8218–24.

- 2205 <https://doi.org/10.1063/1.477483>.
- 2206 [26] Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and
2207 Correlation Effects. *Phys Rev* 1965;140:1133–8.
- 2208 [27] Ridley J, Zerner M. An intermediate neglect of differential overlap technique
2209 for spectroscopy: Pyrrole and the azines. *Theor Chim Acta* 1973;32:111–
2210 34. <https://doi.org/10.1007/BF00528484>.
- 2211 [28] Ridley JE, Zerner MC. Triplet states via intermediate neglect of differential
2212 overlap: Benzene, pyridine and the diazines. *Theor Chim Acta*
2213 1976;42:223–36. <https://doi.org/10.1007/BF00574445>.
- 2214 [29] Carneiro Neto AN, Moura RT, Carlos LD, Malta OL, Sanadar M, Melchior
2215 A, et al. Dynamics of the Energy Transfer Process in Eu(III) Complexes
2216 Containing Polydentate Ligands Based on Pyridine, Quinoline, and
2217 Isoquinoline as Chromophoric Antennae. *Inorg Chem* 2022;61:16333–46.
2218 <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02330>.
- 2219 [30] Georgieva I, Trendafilova N, Zahariev T, Danchova N, Gutzov S.
2220 Theoretical insight in highly luminescent properties of Eu(III) complex with
2221 phenanthroline. *J Lumin* 2018;202:192–205.
2222 <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.045>.
- 2223 [31] Georgieva I, Zahariev T, Aquino AJA, Trendafilova N, Lischka H. Energy
2224 transfer mechanism in luminescence Eu(III) and Tb(III) complexes of
2225 coumarin-3-carboxylic acid: A theoretical study. *Spectrochim Acta - Part A*
2226 *Mol Biomol Spectrosc* 2020;240:118591.
2227 <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118591>.
- 2228 [32] Beltrán-Leiva MJ, Páez-Hernández D, Arratia-Pérez R. Theoretical
2229 Determination of Energy Transfer Processes and Influence of Symmetry in
2230 Lanthanide(III) Complexes: Methodological Considerations. *Inorg Chem*
2231 2018;57:5120–32. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00159>.
- 2232 [33] Beltrán-Leiva MJ, Cantero-López P, Zúñiga C, Bulhões-Figueira A, Páez-
2233 Hernández D, Arratia-Pérez R. Theoretical Method for an Accurate
2234 Elucidation of Energy Transfer Pathways in Europium(III) Complexes with
2235 Dipyrrophenazine (dppz) Ligand: One More Step in the Study of the

- 2236 Molecular Antenna Effect. *Inorg Chem* 2017;56:9200–8.
 2237 <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01221>.
- 2238 [34] Beltrán-Leiva MJ, Solis-Céspedes E, Páez-Hernández D. The role of the
 2239 excited state dynamic of the antenna ligand in the lanthanide sensitization
 2240 mechanism. *Dalt Trans* 2020;49:7444–50.
 2241 <https://doi.org/10.1039/d0dt01132k>.
- 2242 [35] Malta OL. Ligand - Rare-earth ion energy transfer in coordination
 2243 compounds. A theoretical approach. *J Lumin* 1997;71:229–36.
 2244 [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00126-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00126-3).
- 2245 [36] Silva FRGE, Malta OL. Calculation of the ligand-lanthanide ion energy
 2246 transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange
 2247 interactions. *J Alloys Compd* 1997;250:427–30.
 2248 [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(96\)02563-7](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(96)02563-7).
- 2249 [37] Dolg M. Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry.
 2250 *Comput Methods Lanthan Actin Chem* 2015:1–458.
 2251 <https://doi.org/10.1002/9781118688304>.
- 2252 [38] Dutra JDL, Bispo TD, Freire RO. LUMPAC lanthanide luminescence
 2253 software: Efficient and user friendly. *J Comput Chem* 2014;35:772–5.
 2254 <https://doi.org/10.1002/jcc.23542>.
- 2255 [39] Monteiro JHSK, Dutra JDL, Freire RO, Formiga ALB, Mazali IO, De
 2256 Bettencourt-Dias A, et al. Estimating the Individual Spectroscopic
 2257 Properties of Three Unique Eu III Sites in a Coordination Polymer. *Inorg*
 2258 *Chem* 2018;57:15421–9. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02720>.
- 2259 [40] Turchetti DA, Nolasco MM, Szczerbowski D, Carlos LD, Akcelrud LC. Light
 2260 emission of a polyfluorene derivative containing complexed europium ions.
 2261 *Phys Chem Chem Phys* 2015;17:26238–48.
 2262 <https://doi.org/10.1039/c5cp03567h>.
- 2263 [41] Da Silva CM, Ellena J, Frem RCG. Chemical transformation of a
 2264 luminescent two-dimensional Eu(iii) coordination polymer in the aqueous
 2265 phase. *New J Chem* 2020;44:10146–52.
 2266 <https://doi.org/10.1039/c9nj06075h>.

- 2267 [42] Galaço ARBS, Jesus LT, Freire RO, De Oliveira M, Serra OA. Experimental
2268 and Theoretical Studies of Glyphosate Detection in Water by an Europium
2269 Luminescent Complex and Effective Adsorption by HKUST-1 and IRMOF-
2270 3. J Agric Food Chem 2020;68:9664–72.
2271 <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c03574>.
- 2272 [43] Hooda A, Singh D, Dalal A, Nehra K, Kumar S, Singh R, et al. Preparation
2273 , spectral and Judd Ofelt analyses of luminous Octa-coordinated Europium
2274 (III) complexes. J Photochem Photobiol A Chem 2023;440:114646.
2275 <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114646>.
- 2276 [44] Hooda A, Dalal A, Nehra K, Singh S, Kumar S, Singh D. Red-emitting β -
2277 diketonate Eu(III) Complexes With Substituted 1,10-phenanthroline
2278 Derivatives: Optoelectronic and Spectroscopic Analysis. J Fluoresc
2279 2022;32:1413–24. <https://doi.org/10.1007/s10895-022-02951-0>.
- 2280 [45] Dalal A, Nehra K, Hooda A, Singh S, Bhagwan S, Singh D, et al. 2,2'-
2281 Bipyridine based fluorinated β -Diketone Eu(III) complexes as red emitter
2282 for display applications. Inorg Chem Commun 2022;140:109399.
2283 <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109399>.
- 2284 [46] Dalal A, Nehra K, Hooda A, Singh D, Kumar S, Malik RS. Synthesis,
2285 photophysical characteristics and geometry optimization of Tris(2-
2286 benzoylacetonate)europium complexes with 2, 2'-Bipyridine
2287 derivatives. J Lumin 2022;247:118873.
2288 <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118873>.
- 2289 [47] Nehra K, Dalal A, Hooda A, Singh S, Singh D. Computational and
2290 spectroscopic evaluation of 1,10-phenanthroline based Eu(III) fluorinated
2291 β -Diketone Complexes for displays. J Lumin 2022;251:119111.
2292 <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119111>.
- 2293 [48] Dalal A, Nehra K, Hooda A, Singh D, Kumar S, Malik RS. Red emissive
2294 ternary europium complexes: synthesis, optical, and luminescence
2295 characteristics. Luminescence 2022;37:1309–20.
2296 <https://doi.org/10.1002/bio.4297>.
- 2297 [49] Nehra K, Dalal A, Hooda A, Singh D, Kumar S, Singh Malik R. Heteroleptic

- luminous ternary europium Complexes: Synthesis, electrochemical and photophysical investigation. *Chem Phys Lett* 2022;800:139675. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139675>.
- [50] Mutti AMG, Canisares FSM, Machini WBS, Pires AM, Teixeira MFS, Lima SAM. A spectroscopic experimental and semi-empirical study of [Eu(salen)₂] as a red-emitter for phosphor-converted UV LED. *Optik (Stuttg)* 2021;243:167454. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167454>.
- [51] Marques LF, Santos HP, D'Oliveira KA, Botezine NP, Freitas MCR, Freire RO, et al. New photo/electroluminescent europium(III) β -diketonate complex containing a p,p'-disubstituted bipyridine ligand: Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies. *Inorganica Chim Acta* 2017;458:28–38. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.12.022>.
- [52] Ilmi R, Khan MS, Li Z, Zhou L, Wong WY, Marken F, et al. Utilization of Ternary Europium Complex for Organic Electroluminescent Devices and as a Sensitizer to Improve Electroluminescence of Red-Emitting Iridium Complex. *Inorg Chem* 2019;58:8316–31. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00303>.
- [53] Francis B, Nolasco MM, Brandão P, Ferreira RAS, Carvalho RS, Cremona M, et al. Efficient Visible-Light-Excitable Eu³⁺ Complexes for Red Organic Light-Emitting Diodes. *Eur J Inorg Chem* 2020;2020:1260–70. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000027>.
- [54] Biju S, Xu LJ, Hora Alves MA, Freire RO, Chen ZN. Bright orange and red light-emitting diodes of new visible light excitable tetrakis-Ln- β -diketonate (Ln = Sm³⁺, Eu³⁺) complexes. *New J Chem* 2017;41:1687–95. <https://doi.org/10.1039/c6nj03450k>.
- [55] Dhananjaya N, Yashodha SR, Shivakumara C. The orange red luminescence and conductivity response of Eu³⁺ doped GdOF phosphor: Synthesis, characterization and their Judd-Ofelt analysis. *Mater Res Express* 2019;6. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4a6b>.
- [56] Shi S, Wang L, Fang M, Fu L, Carlos LD, Ferreira RAS, et al. Blue-light

- 2329 excitable $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors for white light-emitting diodes. *J*
 2330 *Alloys Compd* 2020;814:152226.
 2331 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152226>.
- 2332 [57] Neharika, Singh VK, Sharma J, Bedyal AK, Kumar V, Swart HC. Surface
 2333 and spectral studies of Sm^{3+} doped $\text{Li}_4\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ phosphors for white light
 2334 emitting diodes. *J Alloys Compd* 2018;738:97–104.
 2335 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.118>.
- 2336 [58] Shi S, Yang Y, Guo P, Wang J, Geng L, Fu L. Improved morphology and
 2337 optimized luminescence of Eu^{3+} -doped $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ composite
 2338 nanopowders by surfactant-assisted solution combustion synthesis. *J*
 2339 *Lumin* 2019;206:91–6. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.055>.
- 2340 [59] Gomes EM, De Oliveira Silva JP, Colaço M V., Cuin A, Franco DF, Scarpari
 2341 SL, et al. Two highly photoluminescent Eu^{3+} β -diketonates complexes with
 2342 ϵ -caprolactam as ancillary ligands: From synthesis to the first example as
 2343 gunshot residue markers. *Opt Mater (Amst)* 2023;137.
 2344 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113527>.
- 2345 [60] Ghubish Z, Saif M, Hafez H, Mahmoud H, Kamal R, El-Kemary M. Novel
 2346 red photoluminescence sensor based on Europium ion doped calcium
 2347 hydroxy stannate $\text{CaSn}(\text{OH})_6:\text{Eu}^{3+}$ for latent fingerprint detection. *J Mol*
 2348 *Struct* 2020;1207:127840. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127840>.
- 2349 [61] Canisares FSM, Mutti AMG, Cavalcante DGSM, Job AE, Pires AM, Lima
 2350 SAM. Luminescence and cytotoxic study of red emissive europium(III)
 2351 complex as a cell dye. *J Photochem Photobiol A Chem* 2022;422:113552.
 2352 <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113552>.
- 2353 [62] Matos MG, Rocha LA, Nassar EJ, Verelst M. Influence of Bi^{3+} ions on the
 2354 excitation wavelength of the $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ matrix. *Opt Mater (Amst)*
 2355 2016;62:12–8. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.035>.
- 2356 [63] Gomes EM, Franco DF, Scarpari SL, Colaço M V., Ferreira MS, Freire RO,
 2357 et al. Study of energy transfer mechanism in the Eu^{III} and Gd^{III}
 2358 homobimetallic complexes containing the anti-inflammatory drug naproxen
 2359 and N,N-donors ligands. *J Lumin* 2019;210:104–18.

- 2360 <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.066>.
- 2361 [64] Santos JAO, Brito LD, da Costa PI, Pires AM, Lima SAM. Development of
 2362 red-luminescent hybrids as contrast agents for cell imaging: A correlation
 2363 among surface, luminescence, and biological properties. *Opt Mater (Amst)*
 2364 2023;139. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113759>.
- 2365 [65] Zhang JX, Chan WL, Xie C, Zhou Y, Chau HF, Maity P, et al. Impressive
 2366 near-infrared brightness and singlet oxygen generation from strategic
 2367 lanthanide–porphyrin double-decker complexes in aqueous solution. *Light*
 2368 *Sci Appl* 2019;8. <https://doi.org/10.1038/s41377-019-0155-9>.
- 2369 [66] Mutti AMG, Santos JAO, Cavalcante DGSM, Gomes AS, Job AE, Teixeira
 2370 GR, et al. Design of a red-emitter hybrid material for bioimaging: europium
 2371 complexes grafted on silica particles. *Mater Today Chem* 2019;14:100204.
 2372 <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100204>.
- 2373 [67] Mutti AMG, Canisares FSM, Santos JAO, Santos BC, Cavalcante DGSM,
 2374 Job AE, et al. Silica-based nanohybrids containing europium complexes
 2375 covalently grafted: structural, luminescent, and cell labeling investigation. *J*
 2376 *Sol-Gel Sci Technol* 2023. <https://doi.org/10.1007/s10971-023-06138-2>.
- 2377 [68] Costa AL, Bispo-Jr AG, Lima SAM, Pires AM. Multicolor-emitting
 2378 luminescent Y₂O₃:RE³⁺@SiO₂-[RE³⁺(β -diketone)₃] core@shell hybrids
 2379 featuring dual RE³⁺ activator centers. *J Alloys Compd* 2020;843.
 2380 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155811>.
- 2381 [69] Gálico DA, Mazali IO, Sigoli FA. Nanothermometer based on intensity
 2382 variation and emission lifetime of europium(III) benzoylacetonate complex.
 2383 *J Lumin* 2017;192:224–30. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.062>.
- 2384 [70] De Souza Ramos TJ, Da Silva Viana R, Schaidhauer L, Cassol T, Alves
 2385 Junior S. Thermoreversible luminescent ionogels with white light emission:
 2386 An experimental and theoretical approach. *J Mater Chem C* 2015;3:10934–
 2387 42. <https://doi.org/10.1039/c5tc02641e>.
- 2388 [71] Bao G, Wong KL, Jin D, Tanner PA. A stoichiometric terbium-europium
 2389 dyad molecular thermometer: energy transfer properties. *Light Sci Appl*
 2390 2018;7. <https://doi.org/10.1038/s41377-018-0097-7>.

- 2391 [72] De Souza ÉA, De Campos BM, Rocha LA, De Faria EH, Ciuffi KJ, Nassar
2392 EJ, et al. Modificação de membrana de poliamida via sol-gel e
2393 incorporação de composto de európio (III) luminescente. *Quim Nova*
2394 2016;39:1044–50. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160122>.
- 2395 [73] Yao Y, Li J, Zhou Y, Gao T, Li H, Yan P. Turn-on luminescence detection
2396 of biogenic amine with an Eu(III) tetrahedron cage. *Dye Pigment*
2397 2021;192:109441. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109441>.
- 2398 [74] Kaur P, Kaur P, Alzahrani JS, Al-Buriah MS, Alrowaili ZA, Singh T. Optical
2399 and spectroscopic behavior of Eu³⁺ doped heavy metal phosphate
2400 glasses. *Ceram Int* 2022;48:19424–33.
2401 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.240>.
- 2402 [75] Zhou Y, Li H, Zhu T, Gao T, Yan P. A highly luminescent chiral tetrahedral
2403 Eu₄L₄(L')₄ cage: Chirality induction, chirality memory, and circularly
2404 polarized luminescence. *J Am Chem Soc* 2019;141:19634–43.
2405 <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07178>.
- 2406 [76] Moura RT, Carneiro Neto AN, Aguiar EC, Santos C V., de Lima EM,
2407 Faustino WM, et al. JOYSpectra: A web platform for luminescence of
2408 lanthanides. *Opt Mater X* 2021;11:100080.
2409 <https://doi.org/10.1016/j.omx.2021.100080>.
- 2410 [77] Ćirić A, Stojadinović S, Sekulić M, Dramićanin MD. JOES: An application
2411 software for Judd-Ofelt analysis from Eu³⁺ emission spectra. *J Lumin*
2412 2019;205:351–6. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.048>.
- 2413 [78] Ćirić A, Marciniak Ł, Dramićanin MD. Self-referenced method for the Judd–
2414 Ofelt parametrisation of the Eu³⁺ excitation spectrum. *Sci Rep* 2022;12:1–
2415 10. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-04651-4>.
- 2416 [79] Stewart JJP. MOPAC2016 2016.
- 2417 [80] Filho MAM, Dutra JDL, Cavalcanti HLB, Rocha GB, Simas AM, Freire RO.
2418 RM1 model for the prediction of geometries of complexes of the trications
2419 of Eu, Gd, and Tb. *J Chem Theory Comput* 2014;10:3031–7.
2420 <https://doi.org/10.1021/ct400909w>.

- [81] Filho MAM, Dutra JDL, Rocha GB, Freire RO, Simas AM. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. *RSC Adv* 2013;3:16747–55. <https://doi.org/10.1039/c3ra41406j>.
- [82] Da Costa NB, Freire RO, Rocha GB, Simas AM. Sparkle model for the AM1 calculation of dysprosium (III) complexes. *Inorg Chem Commun* 2005;8:831–5. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2005.06.014>.
- [83] Freire RO, Rocha GB, Simas AM. Sparkle/PM3 for the modeling of europium(III), gadolinium(III), and terbium(III) complexes. *J Braz Chem Soc* 2009;20:1638–45. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000900011>.
- [84] Freire RO, Simas AM. Sparkle/PM6 parameters for all lanthanide trications from La(III) to Lu(III). *J Chem Theory Comput* 2010;6:2019–23. <https://doi.org/10.1021/ct100192c>.
- [85] Dutra JDL, Filho MAM, Rocha GB, Freire RO, Simas AM, Stewart JJP. Sparkle/PM7 lanthanide parameters for the modeling of complexes and materials. *J Chem Theory Comput* 2013;9:3333–41. <https://doi.org/10.1021/ct301012h>.
- [86] Dutra JDL, Lima NBD, Freire RO, Simas AM. Europium Luminescence: Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters. *Sci Rep* 2015;5:1–12. <https://doi.org/10.1038/srep13695>.
- [87] Santos JCC, Pramudya Y, Krstić M, Chen DH, Neumeier BL, Feldmann C, et al. Halogenated Terephthalic Acid “Antenna Effects” in Lanthanide-SURMOF Thin Films. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12:52166–74. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15392>.
- [88] Lo WS, Zhang J, Wong WT, Law GL. Highly luminescent Sm(III) complexes with intraligand charge-transfer sensitization and the effect of solvent polarity on their luminescent properties. *Inorg Chem* 2015;54:3725–7. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00331>.
- [89] Ilmi R, Iftikhar K. Synthesis and photoluminescence properties of pink luminescent heteroleptic Sm(III) complexes; the role of DMSO in

- transforming the inner coordination sphere and on photophysical properties. Sparkle/RM1 calculation. *Polyhedron* 2017;127:191–202. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.01.035>.
- [90] Dai L, Lo WS, Gu Y, Xiong Q, Wong KL, Kwok WM, et al. Breaking the 1,2-HOPO barrier with a cyclen backbone for more efficient sensitization of Eu(III) luminescence and unprecedented two-photon excitation properties. *Chem Sci* 2019;10:4550–9. <https://doi.org/10.1039/c9sc00244h>.
- [91] Kitagawa Y, Kumagai M, Ferreira Da Rosa PP, Fushimi K, Hasegawa Y. First demonstration of the π -f orbital interaction depending on the coordination geometry in Eu(III) luminophores. *Dalt Trans* 2020;49:3098–101. <https://doi.org/10.1039/d0dt00528b>.
- [92] Ilmi R, Iftikhar K. Photophysical properties of Lanthanide(III) 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione complexes with 2,2'-Bipyridyl: An experimental and theoretical investigation. *J Photochem Photobiol A Chem* 2017;333:142–55. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.014>.
- [93] Johnson KR, De Bettencourt-Dias A. 1O₂ Generating Luminescent Lanthanide Complexes with 1,8-Naphthalimide-Based Sensitizers. *Inorg Chem* 2019;58:13471–80. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02431>.
- [94] Wankar S, Khan I, Pandit UJ. Exploration of photophysical behavior of lanthanide complex and its hybrids. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc* 2021;254:119629. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119629>.
- [95] Zhang Z, He L, Feng J, Liu X, Zhou L, Zhang H. Unveiling the Relationship between Energy Transfer and the Triplet Energy Level by Tuning Diarylethene within Europium(III) Complexes. *Inorg Chem* 2020;59:661–8. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02907>.
- [96] Daumann LJ, Tatum DS, Andolina CM, Pacold JI, Dáléo A, Law GL, et al. Effects of Ligand Geometry on the Photophysical Properties of Photoluminescent Eu(III) and Sm(III) 1-Hydroxypyridin-2-one Complexes in Aqueous Solution. *Inorg Chem* 2016;55:114–24. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01927>.

- [97] Shi S, Wei D, Li K, Wang S, Fu L, Yang T, et al. Combustion synthesis of Ce₂LuO_{5.5}:Eu phosphor nanopowders: structure, surface and luminescence investigations. *Appl Surf Sci* 2019;472:150–7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.060>.
- [98] Serna-Gallén P, Beltrán-Mir H, Cordoncillo E. Practical guidance for easily interpreting the emission and physicochemical parameters of Eu³⁺ in solid-state hosts. *Ceram Int* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.141>.
- [99] Bünzli JCG. Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials. *Eur J Inorg Chem* 2017;2017:5058–63. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701201>.
- [100] Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord Chem Rev* 2015;295:1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [101] Ilmi R, Sun W, Dutra JDL, Al-Rasbi NK, Zhou L, Qian PC, et al. Monochromatic red electroluminescence from a homodinuclear europium(III) complex of a β -diketone tethered by 2,2'-bipyrimidine. *J Mater Chem C* 2020;8:9816–27. <https://doi.org/10.1039/d0tc02181d>.
- [102] Ilmi R, Zhang D, Dutra JDL, Dege N, Zhou L, Wong WY, et al. A tris β -diketonate europium(III) complex based OLED fabricated by thermal evaporation method displaying efficient bright red emission. *Org Electron* 2021;96:106216. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106216>.
- [103] Ilmi R, Wang J, Dutra JDL, Zhou L, Wong WY, Raithby PR, et al. Efficient Red Organic Light Emitting Diodes of Nona Coordinate Europium Tris(β -Diketonato) Complexes Bearing 4'-Phenyl-2,2':6',2''-Terpyridine. *Chem - A Eur J* 2023;29. <https://doi.org/10.1002/chem.202300376>.
- [104] Francis B, Heering C, Freire RO, Reddy MLP, Janiak C. Achieving visible light excitation in carbazole-based Eu³⁺- β -diketonate complexes via molecular engineering. *RSC Adv* 2015;5:90720–30. <https://doi.org/10.1039/c5ra18819a>.
- [105] Leite Silva CMB, Bispo-Jr AG, Canisares FSM, Castilho SA, Lima SAM, Pires AM. Eu³⁺-tetrakis β -diketonate complexes for solid-state lighting

- 2514 application. Luminescence 2019;34:877–86.
 2515 <https://doi.org/10.1002/bio.3686>.
- 2516 [106] Shin JD, Lim WJ, Yu KS, Lee JH, Lee NS, Jeong YG, et al. Luminescent
 2517 polystyrene latex nanoparticles doped with β -diketone europium chelate
 2518 and methacrylic acid. Eur Polym J 2016;83:89–98.
 2519 <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.017>.
- 2520 [107] Wang D, Pi Y, Liu H, Wei X, Hu Y, Zheng J. Synthesis and spectroscopic
 2521 behavior of highly luminescent trinuclear europium complexes with tris- β -
 2522 diketone ligand. J Alloys Compd 2014;613:13–7.
 2523 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.222>.
- 2524 [108] Santos PRS, Jesus AASS, Lima WB, Arruda JG, Faustino WM, Felinto
 2525 MCFC, et al. Shedding Light on Eu(III) β -Diketonate Compounds with 1,2-
 2526 Bis(diphenylphosphino)ethane Oxide Ligand: an Optical Study. Eur J Inorg
 2527 Chem 2024;27. <https://doi.org/10.1002/ejic.202300660>.
- 2528 [109] Parchur AK, Prasad AI, Rai SB, Tewari R, Sahu RK, Okram GS, et al.
 2529 Observation of intermediate bands in Eu³⁺ doped YPO₄ host: Li⁺ ion effect
 2530 and blue to pink light emitter. AIP Adv 2012;2.
 2531 <https://doi.org/10.1063/1.4739504>.
- 2532 [110] Thompson LC, Kuo SC. Orange luminescence from europium(III)
 2533 compounds. Inorganica Chim Acta 1988;149:305–6.
 2534 [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)86087-9](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)86087-9).
- 2535 [111] Guillet E, Imbert D, Scopelliti R, Bünzli JCG. Tuning the emission color of
 2536 europium-containing ionic liquid-crystalline phases. Chem Mater
 2537 2004;16:4063–70. <https://doi.org/10.1021/cm049296o>.
- 2538 [112] Malta OL, Ribeiro SJL, Faucher M, Porcher P. Theoretical intensities of 4f-
 2539 4f transitions between stark levels of the Eu³⁺ ion in crystals. J Phys Chem
 2540 Solids 1991;52:587–93. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90152-P](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90152-P).
- 2541 [113] Malta OL. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu³⁺ system.
 2542 A simple overlap model. Chem Phys Lett 1982;88:353–6.
 2543 [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)87103-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)87103-0).

- 2544 [114] O.L. Malta. A Simple Overlap Model in Lanthanide Crystal-Field Theory.
2545 Chem Phys Lett 1982;87:1–3.
- 2546 [115] Malta OL, Gonçalves E Silva FR. A theoretical approach to intramolecular
2547 energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds
2548 of rare earth ions. Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc
2549 1998;54:1593–9. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00086-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00086-9).
- 2550 [116] Freeman AJ, Desclaux JP. Dirac-Fock studies of some electronic
2551 properties of rare-earth ions. J Magn Magn Mater 1979;12:11–21.
2552 [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(79\)90328-7](https://doi.org/10.1016/0304-8853(79)90328-7).
- 2553 [117] Malta OL. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving
2554 lanthanide ions revisited. J Non Cryst Solids 2008;354:4770–6.
2555 <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.023>.
- 2556 [118] Kasprzycka E, Carneiro Neto AN, Trush VA, Jerzykiewicz L, Amirkhanov
2557 VM, Malta OL, et al. How minor structural changes generate major
2558 consequences in photophysical properties of RE coordination compounds;
2559 resonance effect, LMCT state. J Rare Earths 2020;38:552–63.
2560 <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.02.001>.
- 2561 [119] Carneiro Neto AN, Teotonio EES, de Sá GF, Brito HF, Legendziewicz J,
2562 Carlos LD, et al. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide
2563 chelates: A critical review and recent advances. In: Bünzli J-CG, Pecharsky
2564 VK, editors. Handb. Phys. Chem. Rare Earths, vol. 56, Elsevier; 2019, p.
2565 55–162. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2019.08.001>.
- 2566 [120] Weber MJ, Varitimos TE, Matsinger BH. Optical intensities of rare-earth
2567 ions in yttrium orthoaluminate. Phys Rev B 1973;8:47–53.
2568 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.47>.
- 2569 [121] Adamo C, Jacquemin D. The calculations of excited-state properties with
2570 time-dependent density functional theory. Chem Soc Rev 2013;42:845–56.
2571 <https://doi.org/10.1039/c2cs35394f>.
- 2572 [122] Steemers FJ, Verboom W, Reinhoudt DN, van der Tol EB, Verhoeven JW.
2573 New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation of
2574 Complexed Luminescent Lanthanide Ions. J Am Chem Soc

- 1995;117:9408–14. <https://doi.org/10.1021/ja00142a004>.
- [123] Behnel S, Bradshaw R, Citro C, Dalcin L, Seljebotn DS, Smith K. Cython: The best of both worlds. *Comput Sci Eng* 2011;13:31–9. <https://doi.org/10.1109/MCSE.2010.118>.
- [124] Ilmi R, Zhang D, Tensi L, Al-Sharji H, Al Rasbi NK, Macchioni A, et al. Salts of Lanthanide(III) Hexafluoroacetylacetonates [Ln = Sm(III), Eu(III) and Tb(III)] with Dipyritylammonium cations: Synthesis, characterization, photophysical properties and OLED fabrication. *Dye Pigment* 2022;203:110300. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110300>.
- [125] Zerner MC, Loew GH, Kirchner RF, Mueller-Westerhoff U. An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy of Transition-Metal Complexes. *Ferrocene. J Am Chem Soc* 1980;102:589–99. <https://doi.org/10.1021/ja00522a025>.
- [126] Neese F. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci* 2012;2:73–8. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
- [127] Kasprzycka E, Trush VA, Amirkhanov VM, Jerzykiewicz L, Malta OL, Legendziewicz J, et al. Contribution of Energy Transfer from the Singlet State to the Sensitization of Eu³⁺ and Tb³⁺ Luminescence by Sulfonylamidophosphates. *Chem - A Eur J* 2017;23:1318–30. <https://doi.org/10.1002/chem.201603767>.
- [128] Zhuravlev KP, Tsaryuk VI, Kudryashova VA. Photoluminescence of europium and terbium trifluoroacetylacetonates. Participation of LMCT state in processes of the energy transfer to Eu³⁺ ion. *J Fluor Chem* 2018;212:137–43. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.06.002>.
- [129] Blois L, Carneiro Neto AN, Malta OL, Brito HF. The role of the Eu³⁺ 7F₁ level in the direct sensitization of the 5D₀ emitting level through intramolecular energy transfer. *J Lumin* 2022;247:118862. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118862>.
- [130] Zahariev T, Beykov P, Trendafilova N, Uzunova E, Georgieva I. Modulation of lanthanide luminescence by carbamoylmethylphosphine oxide ligand: A theoretical study. *Dye Pigment* 2024;224:112043.

- 2606 <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2024.112043>.
- 2607 [131] Platas-Iglesias C, Roca-Sabio A, Regueiro-Figueroa M, Esteban-Gomez
2608 D, de Blas A, Rodriguez-Blas T. Applications of Density Functional Theory
2609 (DFT) to Investigate the Structural, Spectroscopic and Magnetic Properties
2610 of Lanthanide(III) Complexes. *Curr Inorg Chem* 2011;1:91–116.
2611 <https://doi.org/10.2174/1877944111101010091>.
- 2612 [132] Ernzerhof M, Scuseria GE. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof
2613 exchange-correlation functional. *J Chem Phys* 1999;110:5029–36.
2614 <https://doi.org/10.1063/1.478401>.
- 2615 [133] Dolg M, Stoll H, Preuss H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for
2616 the rare earth elements. *J Chem Phys* 1989;90:1730–4.
2617 <https://doi.org/10.1063/1.456066>.
- 2618 [134] Weigend F, Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta
2619 valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and
2620 assessment of accuracy. *Phys Chem Chem Phys* 2005;7:3297–305.
2621 <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- 2622 [135] Hanwell MD, Curtis DE, Lonie DC, Vandermeersch T, Zurek E, Hutchison
2623 GR. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and
2624 analysis platform. *J Cheminform* 2012;4. [https://doi.org/10.1186/1758-](https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17)
2625 [2946-4-17](https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17).
- 2626 [136] Borges AS, Dutra JDL, Santos GS, Diniz R, Kai J, Araujo MH. Theoretical
2627 and experimental spectroscopic investigation of new Eu(III)-FOD complex
2628 containing 2-pyrrolidone ligand. *J Mol Model* 2021;27.
2629 <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04883-1>.
- 2630 [137] Ilmi R, Xia X, Dutra JDL, Santos GS, Zhou L, Wong WY, et al. Highly
2631 Efficient Red-Emitting OLEDs Prepared from Nona-Coordinated
2632 Europium(III) Complexes. *ACS Appl Electron Mater* 2024;6:2624–38.
2633 <https://doi.org/10.1021/acsaelm.4c00208>.
- 2634 [138] Al-Sharji H, Ilmi R, Oliveira WF, Al-Saadi BS, Dutra JDL, Abou-Zied OK, et
2635 al. Deciphering intersystem crossing and energy transfer mechanisms in a
2636 nonacoordinated ternary europium(iii) complex: a combined spectroscopic

- 2637 and theoretical study. RSC Adv 2024;14:32573–82.
2638 <https://doi.org/10.1039/d4ra06727d>.
- 2639 [139] Ivanciuc O. HyperChem Release 4.5 for Windows. J Chem Inf Comput Sci
2640 1996;36:612–4. <https://doi.org/10.1021/ci950190a>.
- 2641 [140] Allouche A. Software News and Updates Gabedit — A Graphical User
2642 Interface for Computational Chemistry Softwares. J Comput Chem
2643 2012;32:174–82. <https://doi.org/10.1002/jcc>.
- 2644 [141] MacRae CF, Sovago I, Cottrell SJ, Galek PTA, McCabe P, Pidcock E, et
2645 al. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. J
2646 Appl Crystallogr 2020;53:226–35.
2647 <https://doi.org/10.1107/S1600576719014092>.
- 2648 [142] Moussa JE, Stewart JJP. MOPAC 2024.
2649 <https://doi.org/10.5281/zenodo.6511958>.
- 2650 [143] Neese F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0.
2651 Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci 2022;12.
2652 <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>.

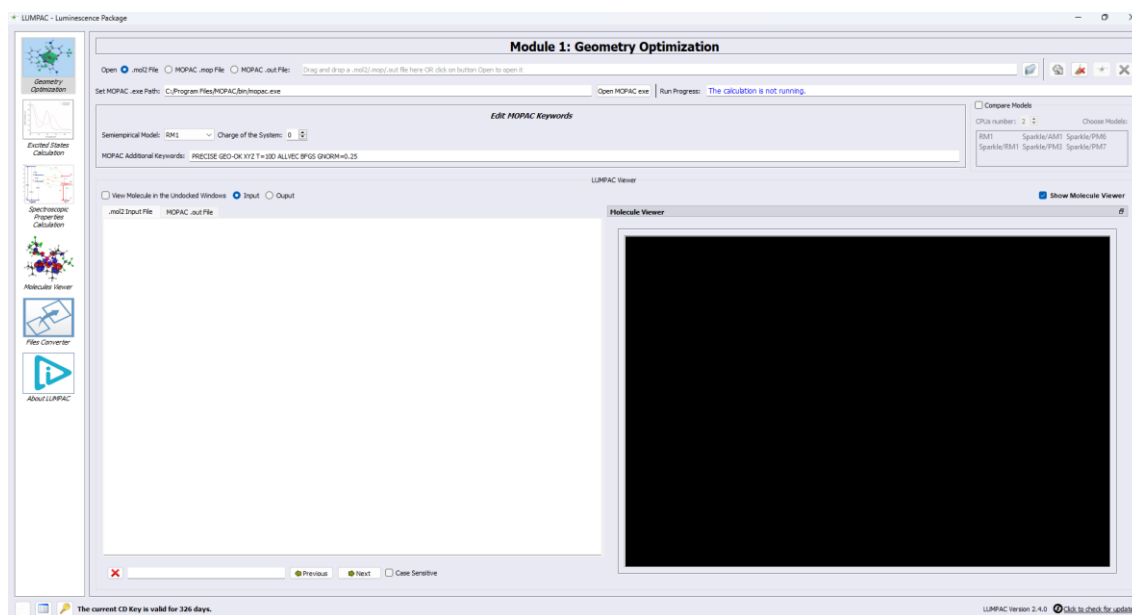
APÊNDICE

Manual do Pacote Computacional LUMPAC – versão 2.0

Módulo 1 – Otimização geométrica

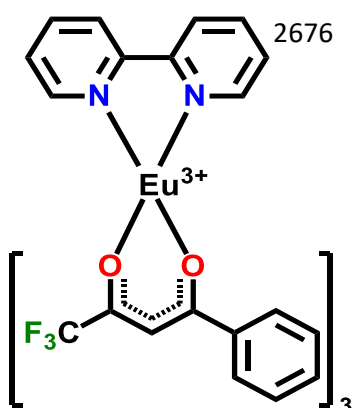
O processo de otimização de geometria é a primeira etapa para estudar a luminescência de um sistema contendo íon lantanídeo. A geometria é importante para a previsão teórica dos parâmetros de Judd-Ofelt, pois tais parâmetros dependem do ambiente químico em volta do íon lantanídeo (primeira esfera de coordenação). Para tanto, o LUMPAC apresenta um módulo designado a criar uma interface gráfica para o pacote semiempírico MOPAC (**Figura 42**). Este módulo facilita ainda mais a aplicação dos modelos semiempíricos desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa [80–85] que estão implementados no programa MOPAC.

Figura 42. Módulo responsável pelo processo de otimização de geometria usando os modelos semiempíricos contidos no pacote computacional MOPAC.



Todos os recursos implementados no LUMPAC 2.0 serão demonstrados usando o sistema [Eu(btfa)₃(bpy)] (**Figura 43**) como estudo de caso. O ligante btfa é a β-dicetona 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanediona, enquanto que bpy é a bipyridina [23].

2675 **Figura 43.** Representação bidimensional do complexo [Eu(btfa)₃(bpy)].



2677

2678 Um arquivo de extensão .mol2 contendo a geometria do sistema a ser
 2679 estudado é necessário no cálculo da otimização de geometria. Através das
 2680 conectividades entre os átomos presentes no arquivo .mol2, um arquivo de
 2681 entrada para o MOPAC de extensão .mop é criado com a estrutura organizada
 2682 de modo que o LUMPAC possa identificar o poliedro de coordenação facilmente.
 2683 O arquivo .mol2 pode ser gerado usando programas gráficos tais como
 2684 HyperChem [139], Gabedit [140], Avogadro [135], Mercury [141] dentre outros.
 2685 Além disso, programas como o HyperChem, Gabedit e Avogadro viabilizam o
 2686 desenho de estruturas químicas tridimensionalmente de maneira interativa. Um
 2687 tutorial detalhado sobre como construir estruturas químicas usando o Gabedit e
 2688 HyperChem pode ser acessado no seguinte link:
 2689 <http://www.sparkle.pro.br/tutorial/drawing-complexes>.

2690

2691 **Procedimento para Otimização de Geometria usando o LUMPAC**

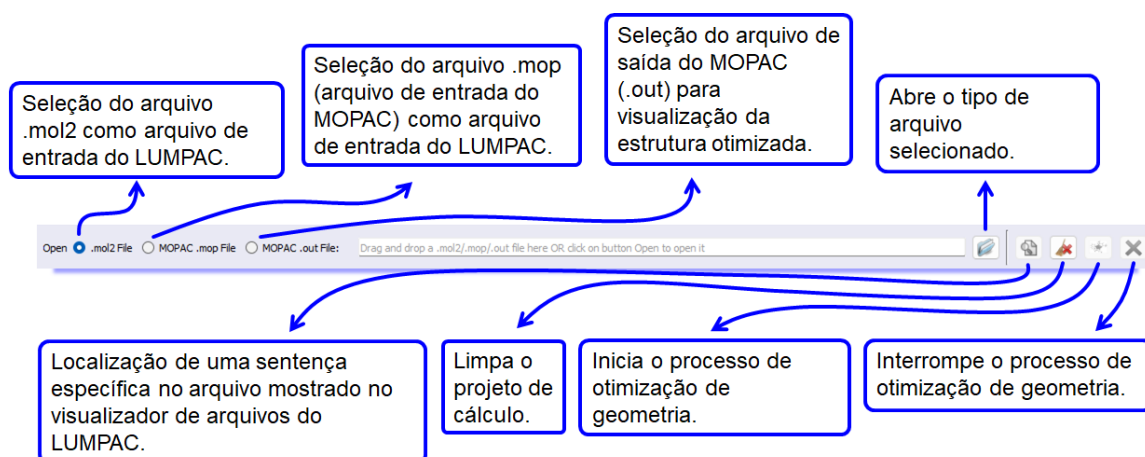
2692 1. Verifique se a opção "Open .mol2 File" está selecionada. Depois disso, clique no
 2693 botão  (Figura 44) para abrir o arquivo .mol2.

2694

2695 A **Figura 44** mostra em detalhes as funcionalidades de cada elemento
 2696 gráfico do módulo 1 do LUMPAC. Ênfase é dada aos diferentes tipos de arquivos
 2697 que podem ser usados como arquivos de entrada para o LUMPAC.

2698

Figura 44. Interface do LUMPAC mostrando os tipos de arquivos que podem ser usados como arquivos de entrada para a otimização de geometria.



O arquivo .mol2 ("*Triplos Mol2 file*") é um formato de arquivo que contém as posições atômicas em coordenadas cartesianas e informações sobre as ligações conectando os átomos. A **Figura 45** apresenta o arquivo .mol2 do sistema [Eu(btfa)₃(bpy)] criado usando o programa Mercury a partir da correspondente estrutura cristalográfica.

Figura 45. Arquivo .mol2 do sistema [Eu(btfa)₃(bpy)] criado pelo programa Mercury.

```

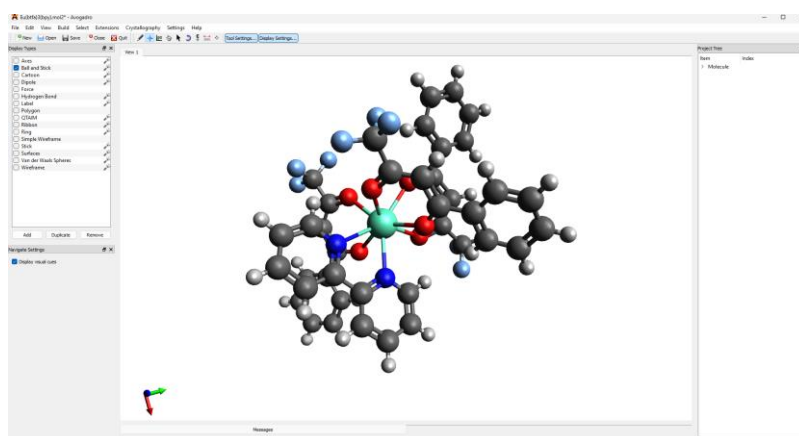
1  @<TRIPOS>MOLECULE
2  *****
3  84 92 0 0 0
4  SMALL
5  GASTEIGER
6
7  @<TRIPOS>ATOM
8      1  Eu1      2.1491  13.6285  4.3851  Eu      1  RES11  0.0000
9      2  F1       -1.9750  11.9825  2.2022  F        1  RES11  0.0000
10     3  F2       -1.5794  10.3949  3.5416  F        1  RES11  0.0000
11     4  F3       -1.3002  10.1168  1.4498  F        1  RES11  0.0000
12     5  F4        3.9520  18.6738  2.8922  F        1  RES11  0.0000
13     6  F5        3.9550  17.4180  1.2010  F        1  RES11  0.0000
14     7  F6        5.1691  16.9410  2.8952  F        1  RES11  0.0000
15     8  F7       -1.8535  14.3589  7.2105  F        1  RES11  0.0000
16     9  F8       -0.9042  14.5110  9.1019  F        1  RES11  0.0000
17    10  F9       -0.9429  12.6569  8.1076  F        1  RES11  0.0000
18    11  O1        2.9953  12.2862  2.6219  O.3      1  RES11  0.0000
...
89    82  H39        7.5656  14.2822  4.2780  H        1  RES11  0.0000
90    83  C40        5.5662  13.9281  4.4866  C.3      1  RES11  0.0000
91    84  H40        5.2995  14.7674  4.1307  H        1  RES11  0.0000
92  @<TRIPOS>BOND
93  1      1      11      1

```

94	2	1	12	1
95	3	1	13	1
...				
182	90	81	82	1
183	91	81	83	0
184	92	83	84	1
185				

Atenção: É muito importante assegurar que, caso a estrutura seja montada manualmente, todas as ligações envolvendo o íon lantanídeo e os átomos doadores apareçam explicitamente como mostradas na **Figura 46**.

Figura 46. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$ montada com o programa Avogadro, explicitando todas as ligações entre íon lantanídeo e os átomos doadores dos ligantes.



2. Clique no botão **Open MOPAC exe** (**Figura 47**) para definir o diretório do programa MOPAC externo.

Figura 47. Interface do LUMPAC mostrando como integrar um executável do MOPAC ao LUMPAC.

Status do cálculo que está sendo executado.

Set MOPAC .exe Path: C:\Program Files\MOPAC\bin\mopac.exe Open MOPAC exe Run Progress: The calculation is not running.

Especifica o diretório onde o MOPAC está localizado.

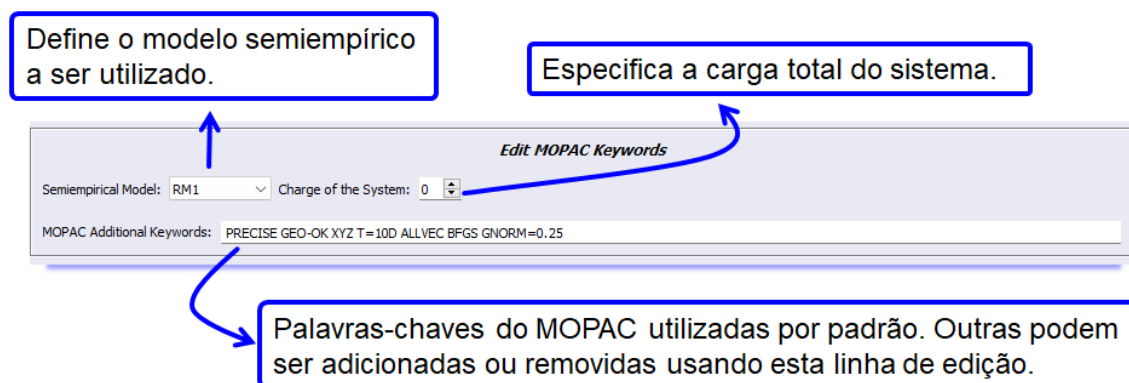
Desde o ano de 2022, o código fonte mais recente do MOPAC [142] está sendo distribuído gratuitamente por meio do seguinte repositório do GitHub: <https://github.com/openmopac/mopac>. A versão executável do MOPAC é

instalada sem a exigência de uma chave de ativação. O MOPAC conta com todos os modelos semiempíricos parametrizados para os íons lantanídeos, a saber: RM1, *Sparkle/AM1*, *Sparkle/PM3*, *Sparkle/PM6*, *Sparkle/PM7* e *Sparkle/RM1*. A integração do MOPAC ao LUMPAC é bastante simples, sendo necessário apenas fornecer o diretório onde o MOPAC está localizado (**Figura 47**).

3. As palavras-chaves (**Figura 48**) devem ser adequadamente especificadas antes de realizar a otimização de geometria. Assim que o arquivo .mol2 for carregado, o botão  (**Figura 44**) será ativado.

As palavras-chaves são editadas através da interface do LUMPAC (**Figura 48**). Os parâmetros mais importantes a serem definidos são: o tipo de método a ser usado e a carga total do sistema. A linha de edição completa as palavras-chaves automaticamente assim que digitadas. Dessa forma, a linha de edição assegura ao usuário entrar com as palavras-chaves com a sintaxe correta.

Figura 48. Editor de palavras-chaves do MOPAC no módulo de otimização de geometria.



4. Selecione a aba *Compare Models* (**Figura 49**) para comparar a geometria do arquivo de entrada com a geometria calculada pelos métodos semiempíricos.

Através do *groupbox Compare Models* é possível estimar a diferença entre a geometria de entrada e as geometrias calculadas com diferentes modelos semiempíricos por meio do desvio quadrático médio das posições atômicas (RMSD, do inglês *Root Mean Square Deviation of atomic positions*). Através do

RMSD, as estruturas calculadas são sobrepostas à estrutura inicial e o erro de distância e ângulos de ligação são contabilizados. Os valores de erro são armazenados em um arquivo de texto chamado *rmsd.txt* (**Figura 50**), contido em uma pasta chamada *compare_geoms* juntamente com outros arquivos provenientes dos cálculos.

Figura 49. Recurso Compare Models, mostrando a seleção dos modelos a serem comparados e da quantidade de núcleos lógicos para a execução dos cálculos em paralelo.

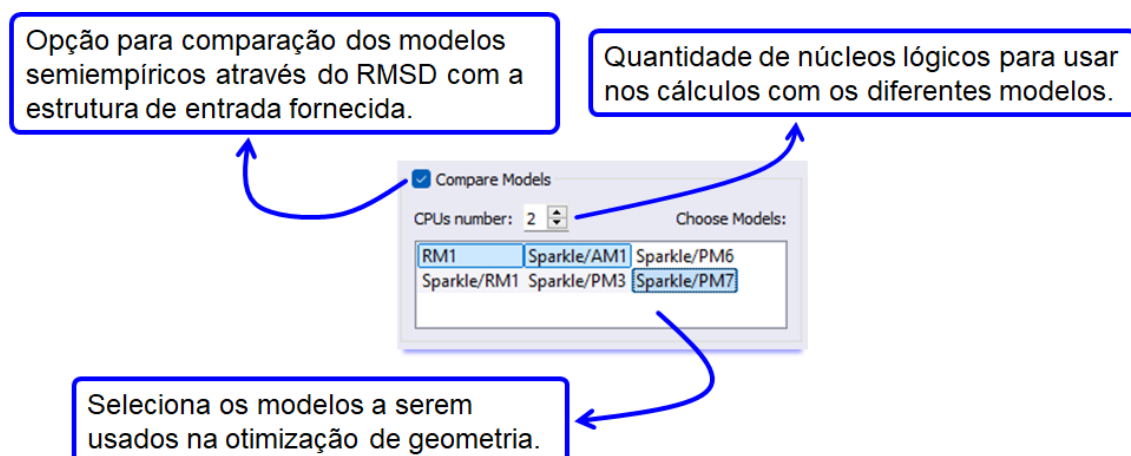


Figura 50. Arquivo *rmsd.txt* com os erros estimados entre a estrutura de entrada e as estruturas calculadas usando os modelos semiempíricos escolhidos.

...		Values of RMSD(angs.)	
23		normal	kabsch
24			
25	Eu(btfa)3(bpy)_RM1	1.4880	1.4630
26	Eu(btfa)3(bpy)_Sparkle-RM1	1.4747	1.4558
27	Eu(btfa)3(bpy)_Sparkle-AM1	1.3336	1.3048
28	Eu(btfa)3(bpy)_Sparkle-PM3	1.2959	1.2683
29	Eu(btfa)3(bpy)_Sparkle-PM6	1.3218	1.2993
30	Eu(btfa)3(bpy)_Sparkle-PM7	1.1727	1.1599

5. Clique no botão  para executar o cálculo de otimização de geometria usando o programa MOPAC.

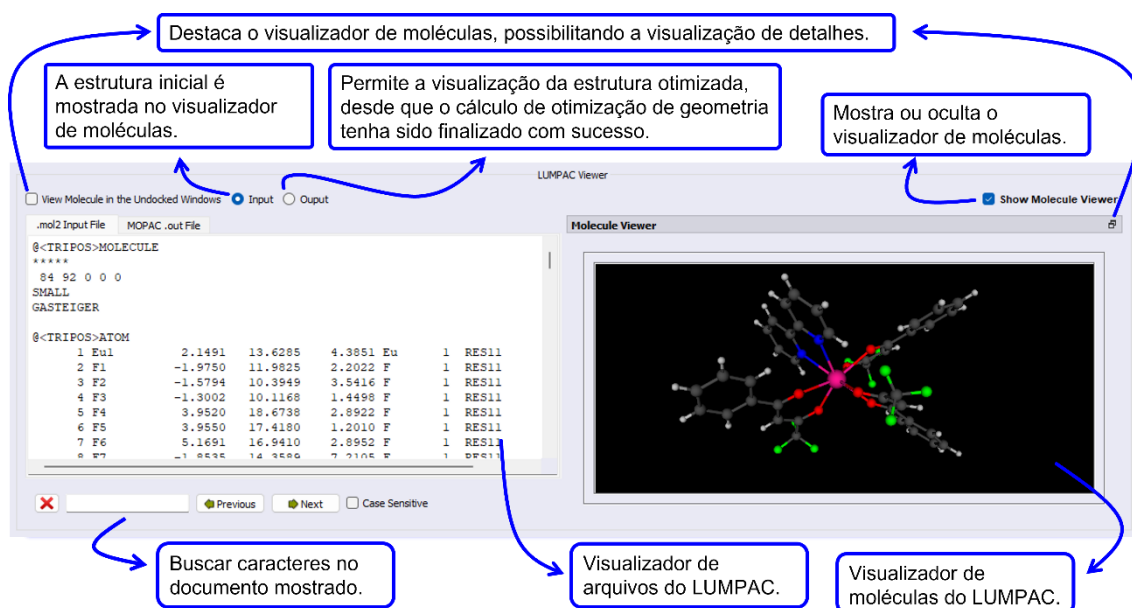
Atenção: o arquivo de saída gerado pelo MOPAC terá extensão *.out* e mesmo nome do arquivo de entrada. Este arquivo de saída será salvo no mesmo diretório do arquivo de entrada. Assim que o arquivo *.out* é modificado durante a

execução do MOPAC em segundo plano, o conteúdo do arquivo é atualizado no visualizador de arquivos do LUMPAC, fornecendo informações sobre o processo de otimização de geometria.

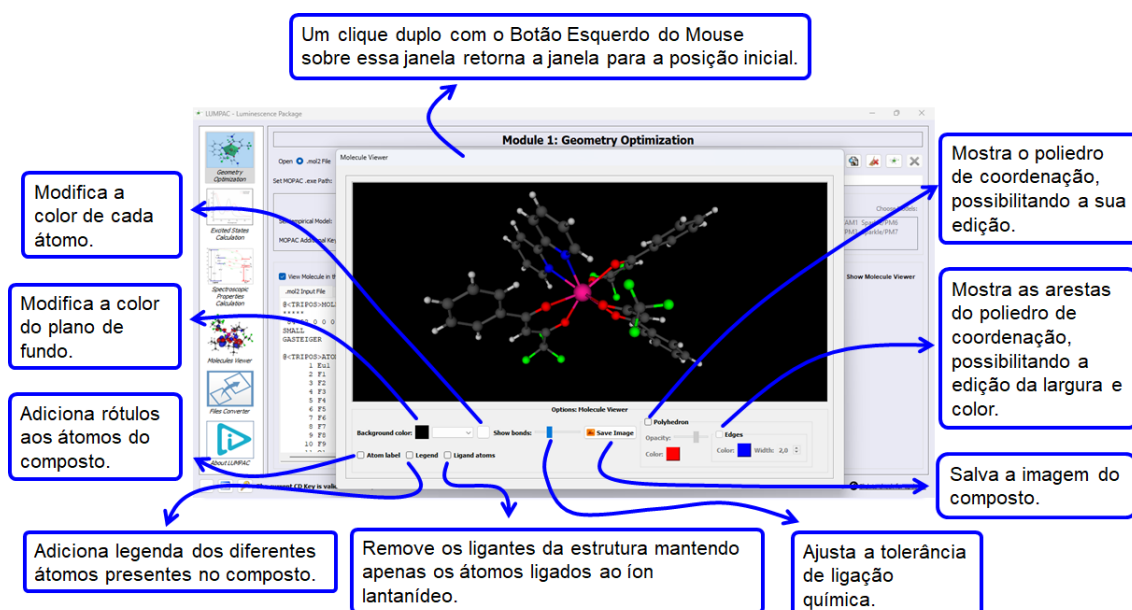
6. Quando o cálculo é finalizado, o usuário pode optar em visualizar a estrutura de partida ou a estrutura otimizada (**Figura 51**).

A **Figura 51** mostra os visualizadores de arquivos e de moléculas do LUMPAC no módulo de otimização de geometria. É possível destacar o visualizador de moléculas caso o usuário pretenda visualizar a estrutura molecular detalhadamente, modificar parâmetros visuais e salvar a imagem como arquivo .png (**Figura 52**). Para retornar o visualizador para a posição de origem, basta apenas um duplo clique sobre a janela.

Figura 51. Visualizadores de arquivos e de molécula do LUMPAC no módulo de otimização de geometria.



2797 **Figura 52.** Visualização do sistema $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$ e possibilidades de edição
2798 da imagem.



2799

2800

2801 A configuração da visualização pode ser alterada através do cursor do
2802 *mouse*. A **Tabela 24** mostra os comandos relacionados com as funções de
2803 translação, rotação e zoom.

2804

2805 **Tabela 24.** Comandos relacionados com as funções de translação, rotação e
2806 zoom da estrutura visualizada (visualizador de moléculas).

Comando	Função
Pressionar o botão esquerdo do <i>mouse</i> e mover o <i>mouse</i> .	A visualização é movida livremente.
Pressionar os botões SHIFT e esquerdo do <i>mouse</i> e mover o <i>mouse</i> .	A operação de translação é executada.
Pressionar o botão direito do <i>mouse</i> e mover o <i>mouse</i> .	Ao mover o <i>mouse</i> para frente, o zoom é aumentado; ao mover para trás, o zoom é reduzido.
Girar a roda de rolagem do <i>mouse</i> .	O zoom é alterado.
Pressionar os botões CTRL e esquerdo do <i>mouse</i> e mover o <i>mouse</i> .	A visualização é girada.

2807

2808 O LUMPAC também executa a otimização de geometria utilizando um
2809 arquivo .mop (arquivo de entrada do MOPAC) como arquivo de entrada. Com
2810 essa opção selecionada, não é permitido editar as palavras-chaves do MOPAC

usando a interface do LUMPAC. Para alterar as palavras-chaves do arquivo .mop, é necessário editá-lo usando um editor de texto.

Módulo 2 – Cálculo dos estados excitados

O LUMPAC também possui um modulo responsável pelo cálculo dos estados excitados singlete e tripleto dos ligantes do sistema (**Figura 53**), com o auxílio do programa ORCA [143]. Deste modo, o módulo 2 do LUMPAC atua como uma interface gráfica para o ORCA. As energias dos estados excitados são importantes para calcular as taxas de transferência e retrotransferência de energia entre os ligantes, que atuam como uma antena, e o íon lantanídeo. O íon lantanídeo é convenientemente substituído por uma carga pontual 3e+ para viabilizar o cálculo dos estados excitados dos ligantes usando o modelo semiempírico INDO/S (do inglês *Intermediate Neglect of Differential Overlap*) [27,28] implementado no ORCA.

Figura 53. Módulo responsável pelo cálculo da energia dos estados excitados dos ligantes do sistema usando o programa ORCA.



O ORCA consiste de um pacote computacional moderno para o cálculo de estrutura eletrônica, o qual é desenvolvido pelo prof. Frank Neese (*Universität Born*). O projeto de desenvolvimento do ORCA conta com a contribuição de

muitos grupos de pesquisas, sendo disponibilizado gratuitamente para acadêmicos. Para efetuar o *download* do instalador do programa, é necessário apenas criar um cadastro no seguinte site: <https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/portal> e nenhuma licença é necessária. As novas versões do ORCA ocupam cada vez mais espaço na unidade de armazenamento em razão dos novos recursos adicionados. Como exemplo, a versão 5.0.4 para *Windows* ocupa cerca de 24 GB. A versão mais atual (6.0) conta com um instalador que ajuda a selecionar os pacotes desejados para serem instalados no computador. Independentemente da versão, todos os arquivos devem ser alocados em uma única pasta.

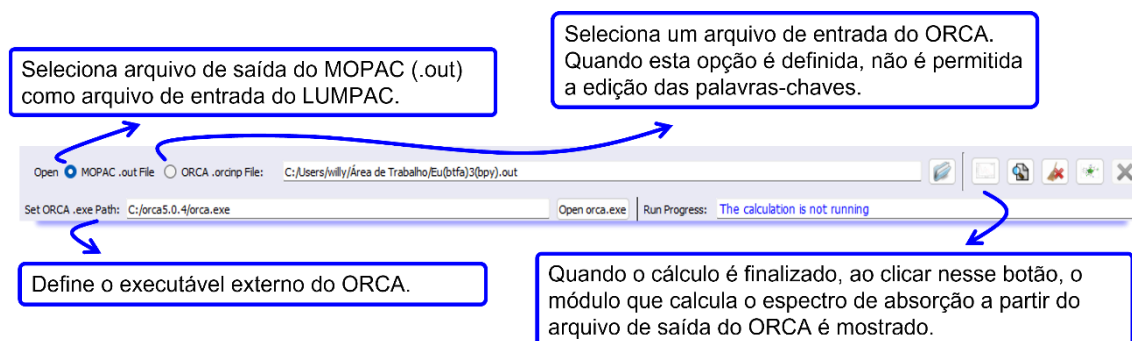
O LUMPAC executa o ORCA usando linhas de comando. Para evitar qualquer problema relacionado à interação do LUMPAC com o ORCA, é altamente recomendado adicionar os arquivos executáveis do ORCA em um diretório com o nome curto, tal como C:\ORCA, por exemplo.

Uma grande variedade de cálculo pode ser realizada com o programa ORCA, desde a otimização de geometria a cálculo de parâmetros espectrais, usando diferentes níveis de teoria. Apesar de toda essa funcionalidade, o LUMPAC utiliza o ORCA apenas para calcular os estados excitados dos ligantes com o método baseado em interações de configurações simples (CIS) aplicando o modelo semiempírico INDO/S. O programa ORCA não é domínio público como o MOPAC. Consequentemente, o LUMPAC não o pode distribuir; diante disso, é requerido a obtenção do ORCA conforme procedimento descrito anteriormente.

Procedimento para o Cálculo dos Estados Excitados usando o LUMPAC

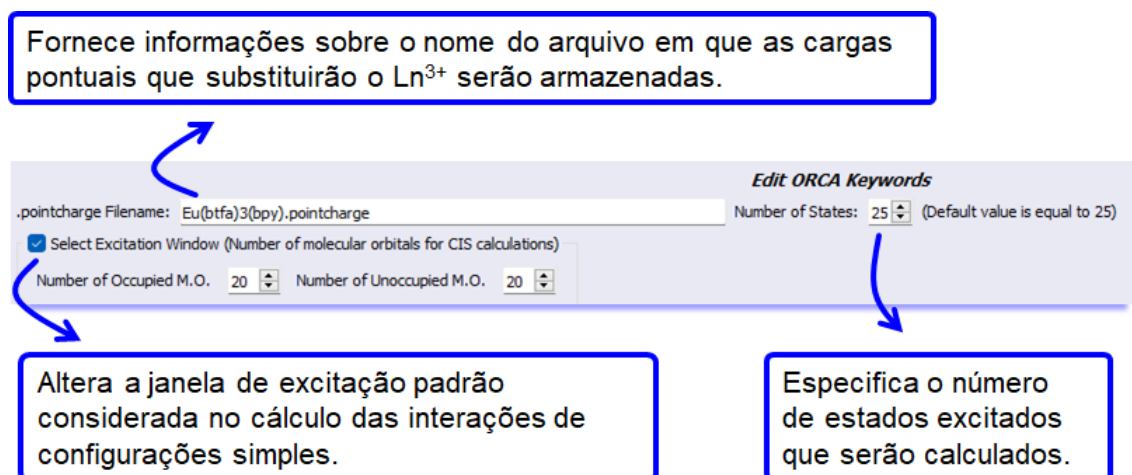
1. Defina o diretório do programa ORCA externo (**Figura 54**) usando o procedimento já mostrado para o módulo de otimização de geometria.
2. Assim que definido o diretório onde o programa ORCA está localizado, clique no botão  (**Figura 54**) para abrir o arquivo de saída do MOPAC (.out) criado pelo processo de otimização de geometria descrito anteriormente.

Figura 54. Interface do LUMPAC mostrando como integrar o programa ORCA ao LUMPAC e os diferentes tipos de arquivos que podem ser usados como arquivos de entrada para a execução do cálculo dos estados excitados.



3. Os parâmetros para o cálculo com o ORCA (**Figura 55**) devem ser especificados antes de executar o cálculo dos estados excitados. Defina o número de estados para serem calculados. Opcionalmente, o intervalo de orbitais que serão usados na interação de configurações simples (CIS) pode ser alterado. O botão  (**Figura 54**) será ativado assim que o arquivo de saída do MOPAC for carregado.

Figura 55. Editor dos parâmetros do cálculo dos estados excitados usando o ORCA.



Antes de o LUMPAC executar o ORCA, o arquivo de entrada para o ORCA é criado com o mesmo nome do arquivo de saída do MOPAC considerado, entretanto, com a extensão .orcinp. O arquivo de entrada do ORCA criado para o composto o $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$ pode ser visualizado na **Figura 56**. Já o arquivo de saída que será criado pelo ORCA terá a extensão .orcout.

2884 **Figura 56.** Arquivo .orcinp criado pelo LUMPAC a partir do arquivo de saída do
 2885 MOPAC do sistema [Eu(btfa)₃(bpy)]. Este arquivo será usado como arquivo de
 2886 entrada para o programa ORCA.

```

1  !RHF ZINDO/S TightSCF DIIS PrintBasis
2  %method
3      frozencore fc_ewin
4  End
5  %cis
6      ewin -0.415580,0.073982
7      nroots 25
8      maxdim 100
9      Triplets true
10 end
11 %output
12     print[p_mos] 1
13     print[p_basis] 2
14     print[p_orben] 2
15 end
16 %pointcharges "[Eu(btfa)3(bpy)]. pointcharge"
17 *xyz -3 1
18 O      2.8953   12.4062   2.8338
19 O      0.6162   12.0218   3.9834
20 O      0.7133   15.0113   3.6223
21 O      3.3223   15.2461   3.4113
...
98 H      7.8108   13.7665   4.7531
99 C      5.6575   13.5756   4.8680
10 H      5.4579   14.4262   4.1831
0
10 *
1

```

2887

2888 O número de estados excitados (*nroots*) pode ser visto na sétima linha do
 2889 arquivo exibido na **Figura 56**. A oitava linha mostra o tamanho da matriz CI
 2890 (*Configuration Interaction*) que será usada no cálculo CIS. Como pode ser
 2891 visualizado na **Figura 56**, a décima sexta linha indica o nome do arquivo
 2892 .pointcharge, no qual as cargas pontuais que substituirão o lantanídeo serão
 2893 armazenadas. Consequentemente, o arquivo .orcinp conterá somente as
 2894 coordenadas atômicas da parte orgânica do sistema. Como o complexo
 2895 [Eu(btfa)₃(bpy)] apresenta apenas um íon Eu³⁺, somente uma carga pontual será
 2896 usada (**Figura 57**).

2897

2898 **Figura 57.** Arquivo .pointcharge contendo a carga pontual +3e que substituirá o
 2899 íon lantanídeo.

1	1			
2	3.0	2.2392	13.6030	4.7796

2900

2901 **Aviso:** O arquivo .pointcharge fornecerá as coordenadas cartesianas do íon
 2902 lantanídeo quando o arquivo .orcout for requerido como entrada para o LUMPAC.
 2903 Por causa disso, o arquivo .pointcharge tem que estar no mesmo diretório e ter
 2904 o mesmo nome do correspondente arquivo .orcout.

2905

2906 A décima sétima linha (**Figura 56**) apresenta a seguinte sequência de dados:
 2907 tipo de coordenadas, carga do sistema (considerando somente os ligantes) e a
 2908 multiplicidade do sistema. Uma multiplicidade igual a 1 (singleto) indica que todos
 2909 os elétrons estão emparelhados. Por causa disso, a primeira linha mostra a
 2910 palavra-chave RHF (Restricted Hartree-Fock), indicando que um cálculo de
 2911 camada fechada será executado. Se a carga do sistema estiver errada, o ORCA
 2912 notificará um erro e o cálculo será interrompido. Para minimizar o risco de erros,
 2913 o LUMPAC cria um arquivo de entrada para o ORCA usando a mesma carga
 2914 especificada no processo de otimização de geometria. Em decorrência disso, o
 2915 usuário deve atentar-se à carga especificado para o sistema desde o processo
 2916 de otimização de geometria no módulo 1.

2917

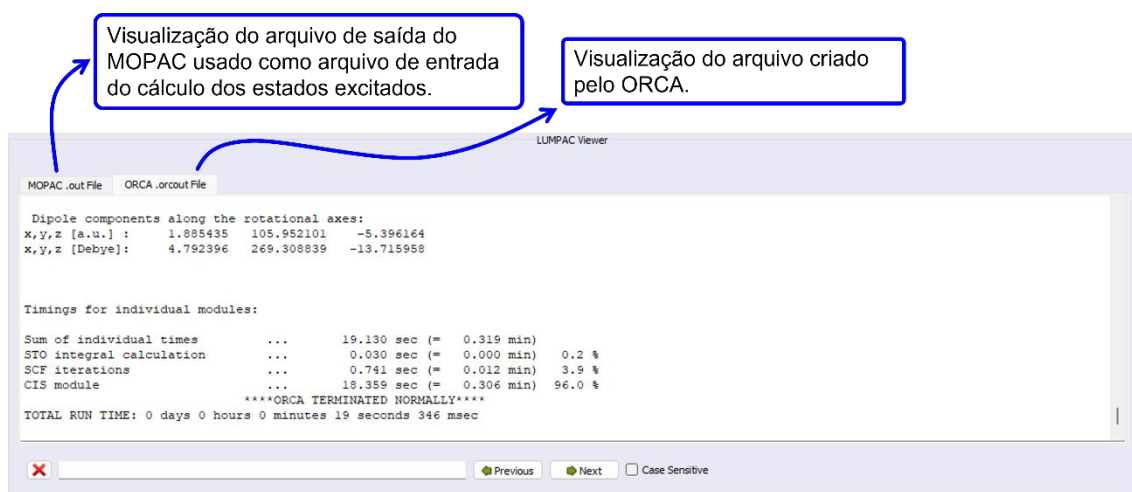
2918 4. O arquivo de saída do ORCA terá o mesmo nome do arquivo .orcinp, mas com uma
 2919 extensão diferente (.orcout).

2920

2921 A **Figura 58** mostra o arquivo de saída do ORCA no visualizador de arquivos
 2922 do LUMPAC. O arquivo .orcout também pode ser visualizado em qualquer outro
 2923 editor de arquivo de texto.

2924

2925 **Figura 58.** Visualizador de arquivos do LUMPAC mostrando o arquivo de saída
 2926 criado pelo ORCA.



2927

2928

2929 Se o usuário possuir um arquivo de entrada do ORCA (.orcinp), é possível
 2930 usar este arquivo para realizar um cálculo dos estados excitados usando o
 2931 LUMPAC. Como o LUMPAC não permite editar as palavras-chaves do arquivo
 2932 .orcinp, caso necessário, o usuário deve recorrer a um editor de arquivo de texto.

2933 Para definir o intervalo de orbitais moleculares que será considerado no
 2934 cálculo CIS, o usuário pode modificar a opção “*Select Excitation Window*” (

2935 **Figura 55.** Editor dos parâmetros do cálculo dos estados excitados usando
 2936 o ORCA.

2937). Por padrão, o LUMPAC considera uma janela de excitação que inclui os
 2938 20 orbitais ocupados de energia mais alta e os próximos 20 orbitais desocupados
 2939 de menor energia. Esta janela de excitação é rotulada como 20×20.

2940 A **Figura 59** mostra a seção do arquivo de saída do ORCA contendo as
 2941 energias dos orbitais moleculares calculadas para o sistema [Eu(btfa)₃(bpy)]. A
 2942 ocupação dos orbitais moleculares pode ser identificada examinando a coluna
 2943 OCC na **Figura 59**. Um orbital ocupado apresenta OCC igual a 2.0000. Por outro
 2944 lado, um orbital desocupado é definido quando OCC é igual a 0.0000. Assim, o
 2945 orbital 148 corresponde ao orbital ocupado de maior energia (HOMO); enquanto
 2946 o orbital 149 corresponde ao orbital desocupado de menor energia (LUMO).

2947

Figura 59. Seção do arquivo de saída .orcout contendo as energias dos orbitais moleculares, possibilitando a seleção do intervalo de orbitais para ser usado no cálculo CIS.

. . .			

ORBITAL ENERGIES			

NO	OCC	E(Eh)	E(eV)
0	2.0000	-1.880755	-51.1780
1	2.0000	-1.879220	-51.1362
2	2.0000	-1.878338	-51.1122
. . .			
129	2.0000	-0.415580	-11.3085
130	2.0000	-0.415056	-11.2942
131	2.0000	-0.406435	-11.0597
. . .			
147	2.0000	-0.322395	-8.7728
148	2.0000	-0.315355	-8.5812
149	0.0000	-0.045314	-1.2330
150	0.0000	-0.028167	-0.7665
. . .			
168	0.0000	0.073982	2.0131
169	0.0000	0.079583	2.1656
170	0.0000	0.086871	2.3639
. . .			

Antes de um cálculo CIS ser executado, as energias dos orbitais são calculadas por um cálculo “single point” SCF (*Self-Consistent Field*). A **Figura 59** mostra a janela de orbitais usada no cálculo CIS para o estudo de caso: os orbitais destacados em negrito, orbital 129 (-0.415580 Eh) e orbital 168 (0.073982 Eh) correspondem, respectivamente, ao limite inferior e superior da janela de excitação usada. Analisando a sexta linha na **Figura 56**, é então possível notar como o intervalo de orbitais foi especificado para definir uma janela de excitação 20×20.

Os estados excitados são calculados a partir das excitações individuais envolvendo os orbitais incluídos na janela de excitação definida (**Figura 60**). Em outra seção do arquivo de saída do ORCA (não mostrada aqui), os coeficientes da contribuição dos orbitais atômicos para formar um dado orbital molecular são apresentados. O parâmetro R_L é calculado usando estes coeficientes assim

2965 como as distâncias entre os átomos envolvidos na composição do orbital
 2966 molecular e o íon lantanídeo. O R_L corresponde à distância entre o centro doador
 2967 de energia (que está localizado nos ligantes) e o íon lantanídeo, que atua como
 2968 o aceitador da densidade de energia.

2969 Um cálculo será finalizado com sucesso somente quando a frase ******ORCA**
 2970 **TERMINATED NORMALLY****** constar como mostrada na **Figura 60**.

2971

2972 **Figura 60.** Seção do arquivo .orcout mostrando as energias calculadas dos
 2973 estados singlete e tripleto, assim como as excitações individuais que formam os
 2974 respectivos estados excitados.

```

. . .
-----
CIS-EXCITED STATES (SINGLETs)
-----
the weight of the individual excitations are printed if larger than 1.0e-02

STATE 1: E= 0.141600 au    3.853 eV   31077.6 cm**-1 <S**2> = 0.000000
 131a -> 169a : 0.023605 (c= 0.15363809)
 138a -> 152a : 0.826324 (c= -0.90902342)
 138a -> 161a : 0.028342 (c= 0.16835057)
 138a -> 169a : 0.026394 (c= -0.16246218)
 143a -> 152a : 0.018771 (c= 0.13700802)
 144a -> 152a : 0.015974 (c= 0.12638998)
 148a -> 152a : 0.016077 (c= -0.12679346)

. . .
STATE 25: E= 0.196252 au    5.340 eV   43072.3 cm**-1 <S**2> = 0.000000
 130a -> 151a : 0.013064 (c= -0.11429804)
 139a -> 151a : 0.013577 (c= 0.11652131)
 140a -> 151a : 0.107311 (c= -0.32758363)
 143a -> 151a : 0.083823 (c= 0.28952175)
 148a -> 150a : 0.010827 (c= -0.10405417)
 148a -> 151a : 0.724462 (c= 0.85115308)

. . .
*****
      Entering triplet calculation      *
*
*****

. . .
-----
CIS EXCITED STATES (TRIPLETS)
-----
the weight of the individual excitations are printed if larger than 1.0e-02

STATE 1: E= 0.091084 au    2.479 eV   19990.6 cm**-1 <S**2> = 2.000000

```

```

143a -> 152a : 0.194349 (c= -0.44085043)
143a -> 161a : 0.090433 (c= 0.30072117)
148a -> 152a : 0.590625 (c= -0.76852126)
148a -> 161a : 0.064389 (c= 0.25375053)
148a -> 169a : 0.031329 (c= 0.17699914)

. . .
STATE 25: E= 0.154690 au 4.209 eV 33950.4 cm**-1 <S**2> = 2.000000
143a -> 152a : 0.147476 (c= -0.38402645)
143a -> 161a : 0.089325 (c= -0.29887306)
143a -> 169a : 0.199749 (c= -0.44693234)
148a -> 152a : 0.039233 (c= -0.19807217)
148a -> 161a : 0.129474 (c= -0.35982488)
148a -> 169a : 0.361649 (c= -0.60137222)

. . .
Timings for individual
modules:

Sum of individual times ... 18.657 sec (= 0.311 min)
STO integral calculation ... 0.032 sec (= 0.001 min) 0.2 %
SCF iterations ... 0.639 sec (= 0.011 min) 3.4 %
CIS module ... 17.986 sec (= 0.300 min) 96.4 %

****ORCA TERMINATED NORMALLY****
TOTAL RUN TIME: 0 days 0 hours 0 minutes 18 seconds 862 msec

```

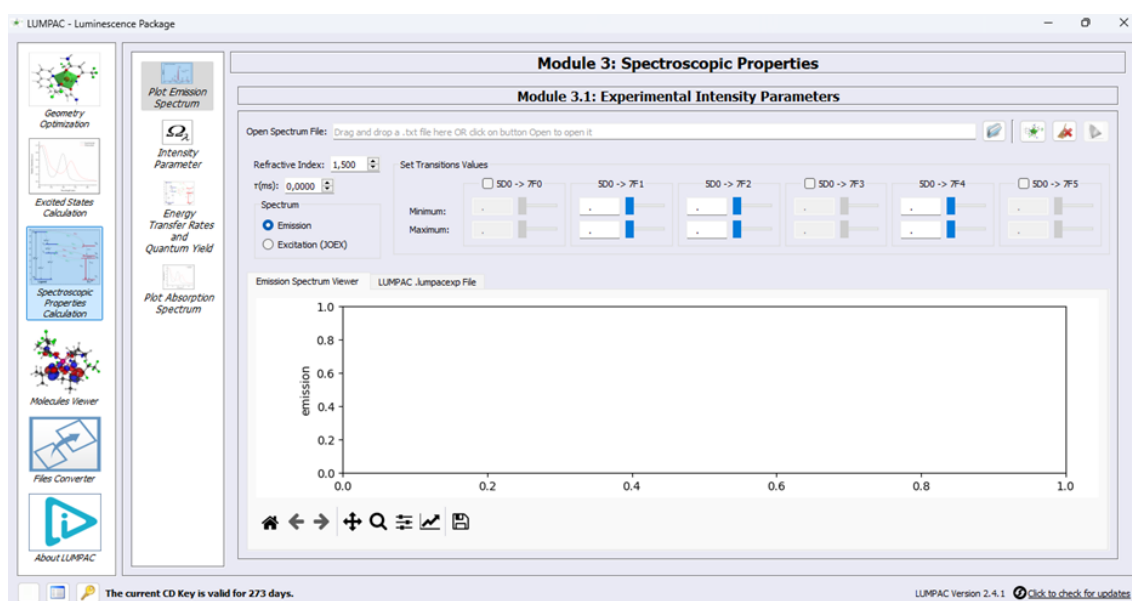
2975

2976 Módulo 3 – Cálculo das propriedades espectroscópicas

2977 A **Figura 61** mostra o módulo responsável pelo cálculo das propriedades
 2978 espectroscópicas, tais como parâmetros de intensidade experimentais e
 2979 teóricos, taxas de transferência de energia e rendimento quântico de emissão.

2980

Figura 61. Módulo responsável pelo cálculo das propriedades espectroscópicas.



O objetivo principal do protocolo teórico implementado no LUMPAC é voltado ao cálculo do rendimento quântico de emissão teórico. Por essa razão, o módulo destinado ao cálculo das propriedades espectroscópicas foi estruturado em quatro submódulos:

- i) No primeiro deles, os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ) são determinados através do espectro de emissão ou excitação experimental;
- ii) No segundo submódulo, os parâmetros de intensidade teóricos são calculados. Estas quantidades são determinadas através do procedimento de ajuste direto dos fatores de carga e das polarizabilidades (modelo prévio de ajuste) de modo a reproduzir os parâmetros de intensidade experimentais. Como modelo padrão, o LUMPAC permite o ajuste dos parâmetros de intensidade por meio do ajuste QDC [86], através do qual os fatores de carga e as polarizabilidades são estimados com o auxílio dos parâmetros ajustáveis Q , D e C e da carga atômica e superdeslocalizabilidade eletrofílica de cada átomo do poliedro de coordenação.
- iii) No terceiro submódulo, os parâmetros de intensidade juntamente com as energias dos estados excitados singleto e tripleto são usados para calcular as taxas de transferência de energia ligante-íon lantanídeo.

3004 Se o tempo de vida do nível emissor 5D_0 do complexo de Eu^{3+} for
 3005 fornecido, o rendimento quântico de emissão será quantificado
 3006 teoricamente.

3007 iv) Por fim, no quarto módulo, o espectro de absorção é obtido a partir do
 3008 arquivo de saída dos programas ORCA e GAUSSIAN.

3009 Nas próximas seções, o cálculo de as propriedades mencionadas será
 3010 detalhado usando o programa LUMPAC.

3011

3012 **Cálculo dos Parâmetros de Intensidade Experimental**

3013 **Aviso:** Para aplicar este módulo no cálculo dos parâmetros de intensidade
 3014 experimentais, o arquivo obtido através do espectro de emissão ou excitação
 3015 medido experimentalmente é obrigatoriamente requisitado. Este arquivo deve
 3016 ser fornecido pelo usuário.

3017

3018 Os parâmetros de intensidade experimentais, para o íon Eu^{3+} , são
 3019 determinados através da seguinte equação:

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3\hbar c^3 A_{0\lambda}}{4e^2 \sigma_{\lambda}^3 \chi \left\langle {}^7F_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| {}^5D_0 \right\rangle^2} \quad (23)$$

3020 em que o fator $\chi = n(n+2)^2/9$ é conhecido como termo da correção do campo
 3021 local de Lorentz. O índice de refração n varia com o meio em que o sistema está,
 3022 onde para o estado sólido é de 1,5. As quantidades $\langle {}^7F_2 \| U^{(2)} \| {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0032$ e
 3023 $\langle {}^7F_4 \| U^{(4)} \| {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0023$ correspondem aos elementos reduzidos de matriz do
 3024 operado unitário ao quadrado. O termo A_{01} (taxa de emissão radiativa
 3025 correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) é calculado pela (24, enquanto as
 3026 quantidades A_{02} (transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) e A_{04} (transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) são dadas pela
 3027 (25.

$$A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} (n)^3 (\nu_{01})^3 \quad (24)$$

$$A_{0\lambda} = \frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \cdot \frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} \cdot (A_{01}) \quad (25)$$

3028 Os parâmetros S_{01} e $S_{0\lambda}$ são as áreas sob os picos das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
 3029 e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{\lambda}$, respectivamente. As quantidades ν_{01} e $\nu_{0\lambda}$ são as energias do

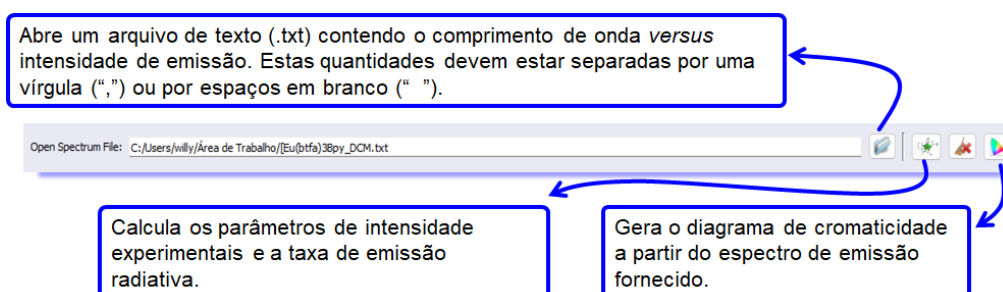
baricentro das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$, respectivamente. Para o íon Eu^{3+} , a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é assumida como a transição de referência, pois é governada pelo mecanismo do dipolo magnético. Consequentemente, esta transição praticamente independe das características do ambiente químico, o qual varia de complexo para complexo.

Como já mencionado, os parâmetros de intensidade experimentais para complexos de Eu^{3+} são calculados pelo LUMPAC a partir do espectro experimental de emissão ou excitação. Usando o espectro de emissão, é necessário definir as áreas do espectro relacionadas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ primordialmente. Já para o espectro de excitação, devem ser selecionadas as áreas das transições $^7F_0 \rightarrow [^5D_4, ^5L_6, ^5D_2 \text{ e } ^5D_1]$, em que a área da transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ é constante e serve de calibração para a determinação dos parâmetros Ω_2 ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$), Ω_4 ($^7F_0 \rightarrow ^5D_4$) e Ω_6 ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$). O LUMPAC possibilita a seleção dessas áreas de maneira simples e interativa [78].

Procedimento para o Cálculo dos Parâmetros de Intensidade e da Taxa de Emissão Radiativa com LUMPAC

1. Clique no botão  (Figura 62) para abrir o arquivo .txt do espectro de emissão ou excitação contendo os comprimentos de onda versus as intensidades. Estas quantidades devem ser separadas por uma vírgula (",") ou por um espaço em branco (" ") no arquivo de texto.

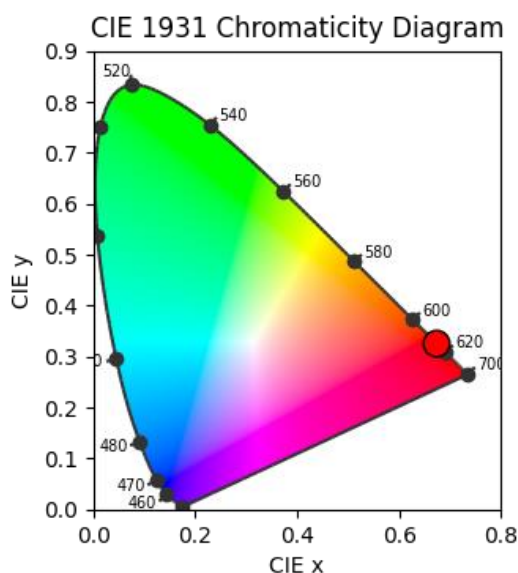
Figura 62. Interface do LUMPAC para inserção do espectro de emissão ou excitação, além de gerar o diagrama de cromaticidade



2. A partir do espectro de emissão selecionado, um diagrama de cromaticidade pode ser gerado clicando no botão  (Figura 62). O diagrama de cromaticidade do

complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$ está disposto na **Figura 63**, em que é possível observar a coloração da emissão no espectro visível.

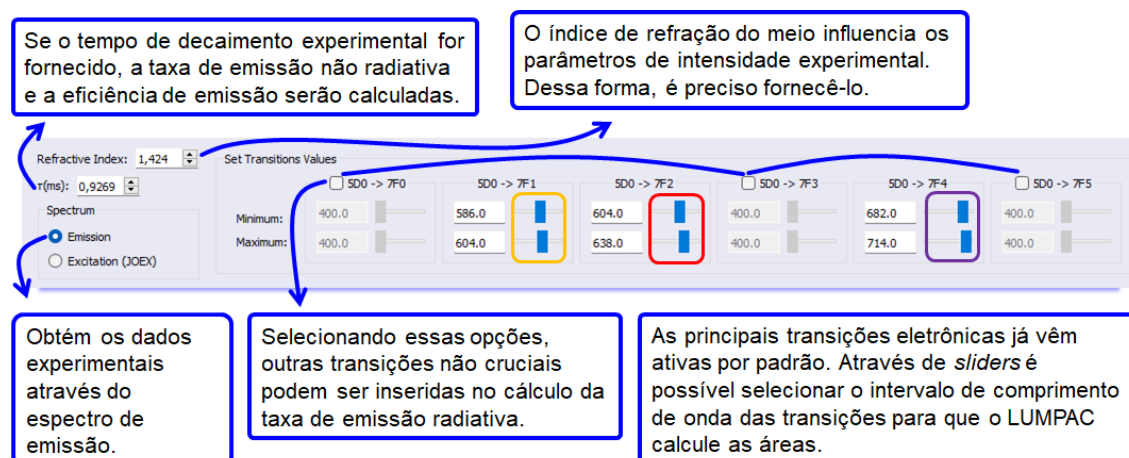
Figura 63. Diagrama de cromaticidade do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$ em diclorometano.



3. Para um espectro de emissão, as áreas relacionadas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e opcionalmente às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ devem ser adequadamente escolhidas usando a interface do LUMPAC (**Figura 64**).

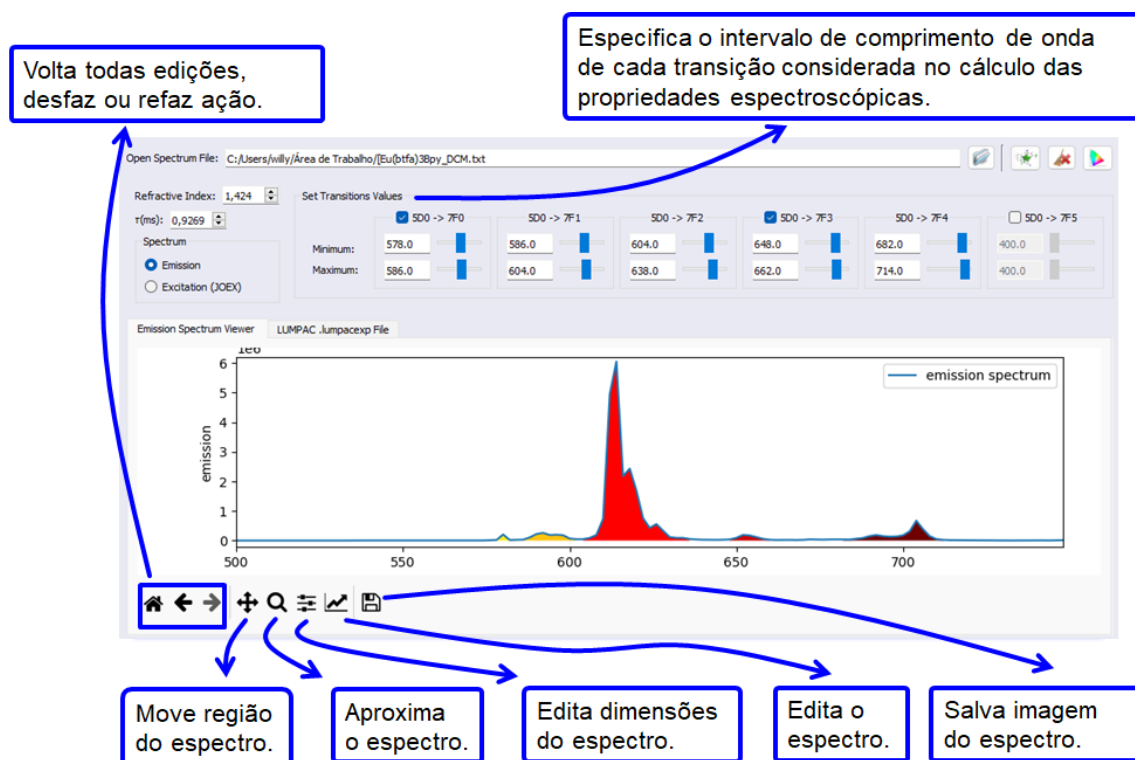
É importante especificar o índice de refração do meio em que o espectro foi obtido para correção de desvios da luz devido ao meio. O espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$ foi obtido em diclorometano (DCM), sendo o índice de refração de 1,424. Outro dado importante é o tempo de decaimento observável (τ). De posse de τ e da taxa de emissão radiativa (A_{rad} , obtida através da seleção das bandas no espectro), a taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}) do complexo é então determinada.

Figura 64. Interface do LUMPAC ilustrando como selecionar as áreas sob as principais transições para sistemas à base do íon európio.



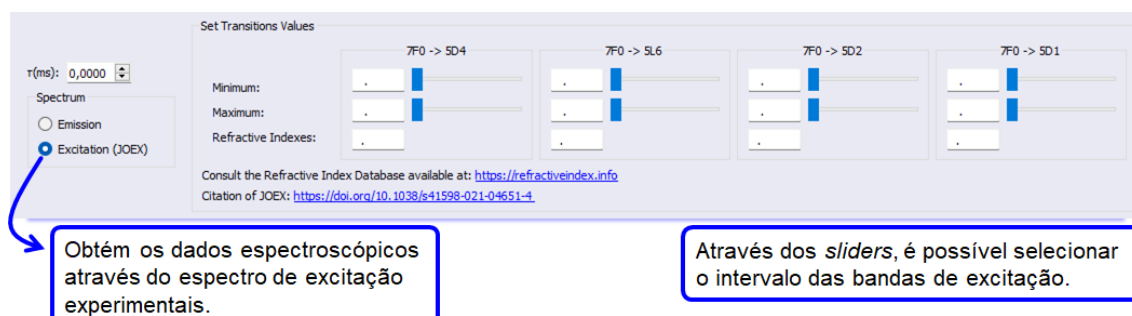
4. A seleção das áreas do espectro de emissão pode ser feita adicionando numericamente os comprimentos de onda inicial e final da banda ou através dos *sliders*. A **Figura 65** mostra todas as possíveis bandas selecionadas.

Figura 65. Visualizador do espectro de emissão com todas as áreas possíveis selecionadas e opções visualização do espectro



5. Para usar um espectro de excitação no cálculo das propriedades espectroscópicas, a opção *Excitation (JOEX)* deve ser selecionada (**Figura 66**). A interface funciona de maneira semelhante à da emissão. Entretanto, note que os índices de refração devem ser adicionados individualmente para cada banda.

Figura 66. Interface para seleção das bandas do espectro de excitação.



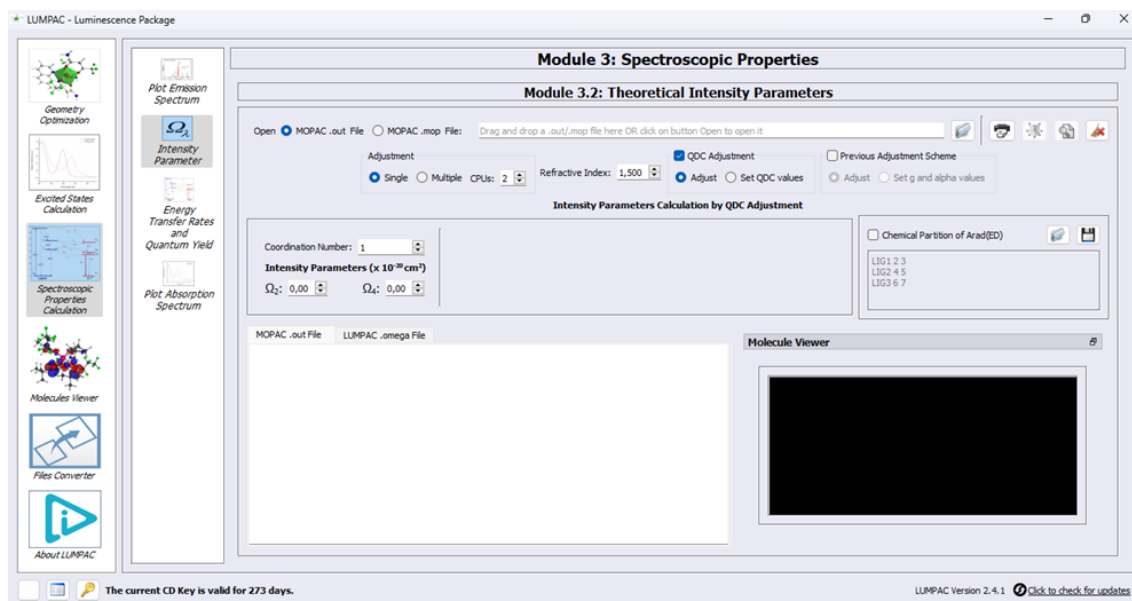
6. Assim que selecionadas as bandas, seja do espectro de emissão ou excitação, e adicionado os dados necessários, ao clicar em  (**Figura 62**) e (**Figura 65**), o cálculo dos parâmetros de intensidade e da taxa de emissão radiativa experimentais será executado.

Aviso: Os dados serão salvos em um arquivo de extensão `.lumpacexp` com o mesmo nome e diretório do arquivo `.txt` do espectro adicionado.

Cálculo teórico dos parâmetros de intensidade

A Figura 67 mostra o submódulo do LUMPAC responsável pelo cálculo teórico dos parâmetros de intensidade. Aplicando um algoritmo não linear, os fatores de carga (g) e as polarizabilidades (α), usados no cálculo dos parâmetros γ_p^t e Γ_p^t , respectivamente, são ajustados de modo a reproduzir os valores experimentais de Ω_2 e Ω_4 .

Figura 67. Submódulo do LUMPAC responsável pelo cálculo teórico dos parâmetros e intensidade.

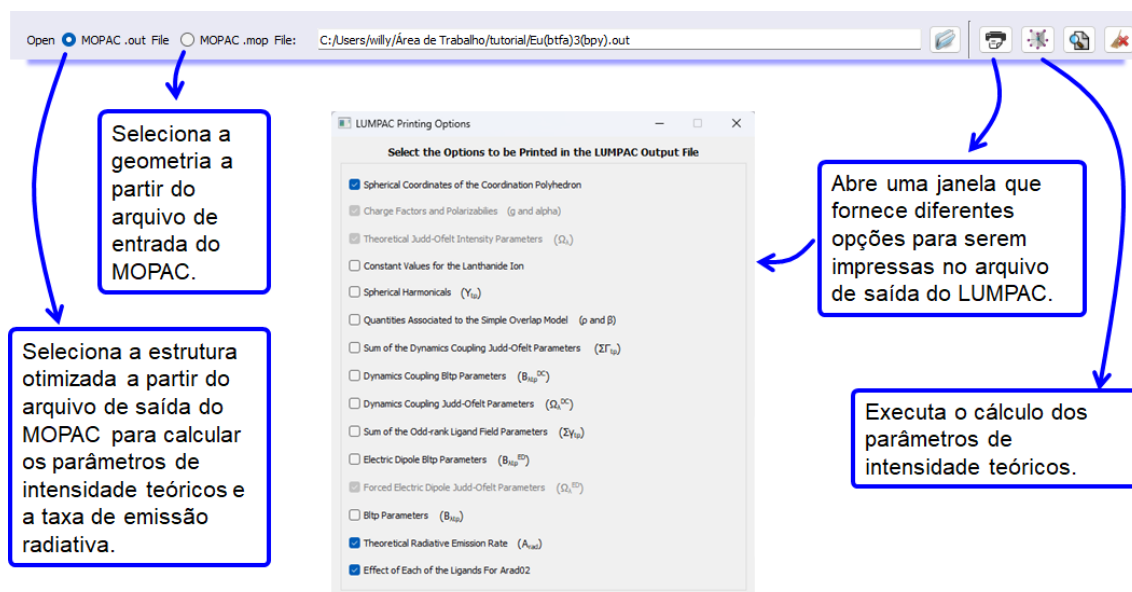


Procedimento para o Cálculo Teórico dos Parâmetros de Intensidade usando o LUMPAC

1. Clique no botão  (**Figura 68**) para abrir o arquivo de saída do MOPAC (.out) contendo a geometria otimizada, ou o arquivo de entrada do MOPAC (.mop) contendo a estrutura inicial.

A **Figura 68** apresenta todas as quantidades que podem ser adicionadas ao arquivo de saída do submódulo destinado ao cálculo dos parâmetros de intensidade. Por padrão, algumas opções são calculadas obrigatoriamente: parâmetros de intensidade teóricos (Ω_λ), parâmetros de dipolo elétrico forçado ($\Omega_\lambda^{\text{ED}}$), fatores de carga (g) e polarizabilidades (α). Outros dados são selecionados por padrão, mas podem ser ignorados, como as coordenadas esféricas do poliedro de coordenação, taxa de emissão radiativa teórica (A_{rad}) e efeito de cada ligante sobre a A_{rad} . As demais opções podem ser selecionadas opcionalmente.

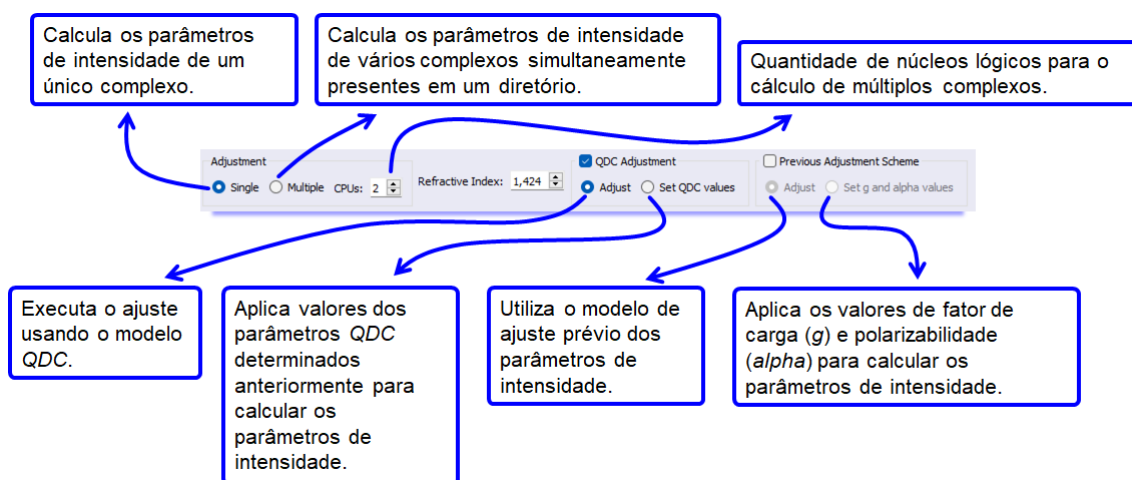
Figura 68. Interface do LUMPAC ilustrando como calcular teoricamente os parâmetros de intensidade e as demais quantidades que podem ser adicionadas à impressão dos parâmetros de intensidade.



2. No LUMPAC 2.0, há quatro procedimentos diferentes para o cálculo dos parâmetros de intensidade teóricos (**Figura 69**).

É possível calcular os parâmetros de intensidade teóricos de vários arquivos de um mesmo diretório simultaneamente através da seleção da opção “Multiple” (**Figura 69**). Vale salientar que o prefixo dos arquivos .lumpacexp e .out devem ser o mesmo para que o LUMPAC reconheça os valores dos parâmetros de intensidade experimentais de cada complexo.

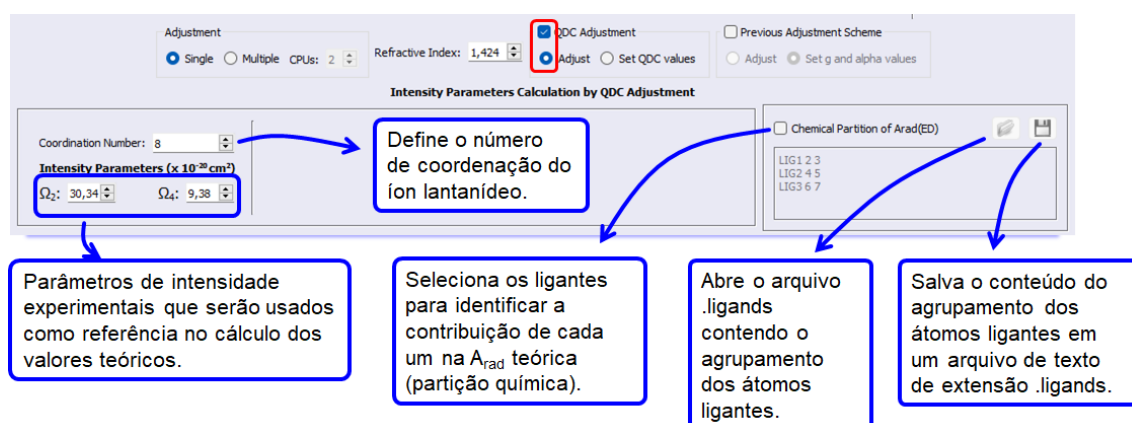
Figura 69. Interface do LUMPAC 2.0 para seleção do método de ajuste dos parâmetros de intensidade teóricos.



2.1. Por padrão, o LUMPAC usa o ajuste QDC (**Figura 70**). Os valores de g e α , que satisfazem a limites físicos estabelecidos, são calculados com o auxílio de três parâmetros ajustáveis (Q , D e C).

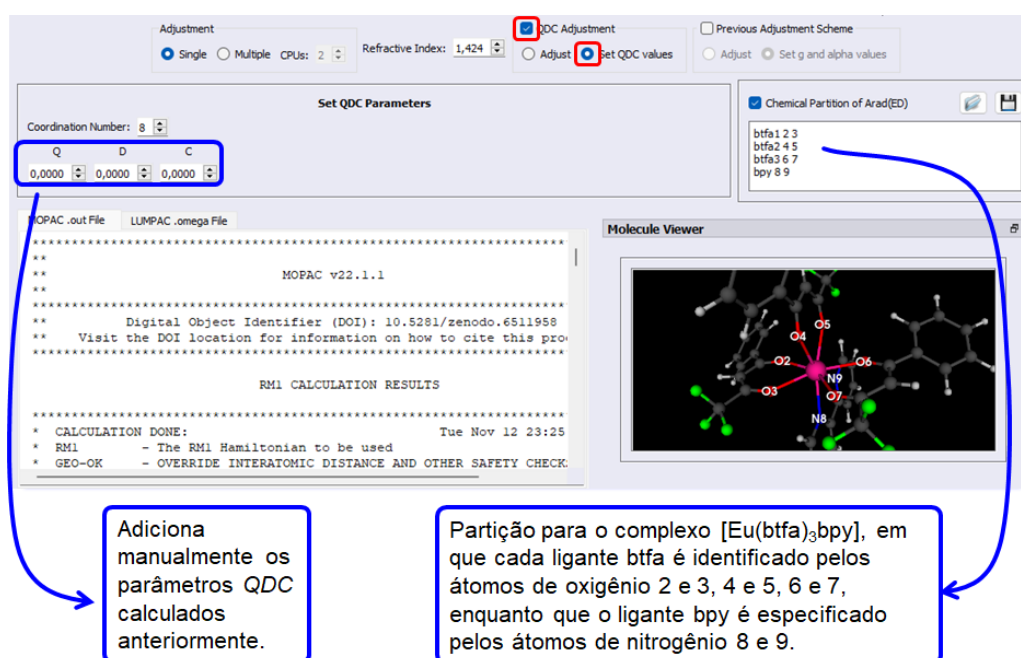
Caso os parâmetros de intensidade e o número de coordenação do complexo não sejam carregados automaticamente, como na **Figura 70**, podem ser adicionados manualmente. O ajuste QDC foi adicionado ainda durante as atualizações da primeira versão do LUMPAC e continua na versão 2.0. Com o ajuste QDC, cada átomo ligante possui um valor de g e α diferente, pois estas quantidades são estimadas como uma função da carga e da superdeslocalizabilidade eletrofílica de cada átomo, as quais são diferentes entre os átomos. Ao aplicar o ajuste QDC, a partição química de cada ligante também pode ser realizada, em que é contabilizada a contribuição de cada ligante para A_{rad} , como ilustrado na **Figura 71**.

3166 **Figura 70.** Interface LUMPAC dedicada ao ajuste QDC.



3167
3168
3169 **2.2.** Outra opção é adicionar os valores de QDC manualmente advindo de outra
3170 plataforma de cálculo, como mostrado na **Figura 71**.

3171
3172 **Figura 71.** Interface para inserção manual dos parâmetros QDC e atribuição do
3173 rótulo dos ligantes para avaliação da partição química dos ligantes sobre a A_{rad} .



3174
3175
3176 **2.3.** Outro procedimento para o cálculo dos parâmetros de intensidade é através do
3177 ajuste prévio do LUMPAC, usado por padrão antes da implementação do ajuste
3178 QDC. No procedimento do ajuste prévio, os valores de g e α dos átomos ligante
3179 são arbitrariamente agrupados de acordo com o mesmo ambiente químico. O
3180 LUMPAC possibilita uma maneira simples de especificar os grupos de átomos que
3181 tem o mesmo ambiente químico (**Figura 72**);

Os seguintes átomos são incluídos no mesmo grupo (**Figura 72**) para o sistema $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$: N8 e N9 (nitrogênios da bipyridina); O2, O3, O4, O5, O6 e O7 (oxigênios das β -dicetonas). É necessário somente arrastar os átomos ligantes da caixa “*Ligand Atoms*” e soltar em seus respectivos grupos.

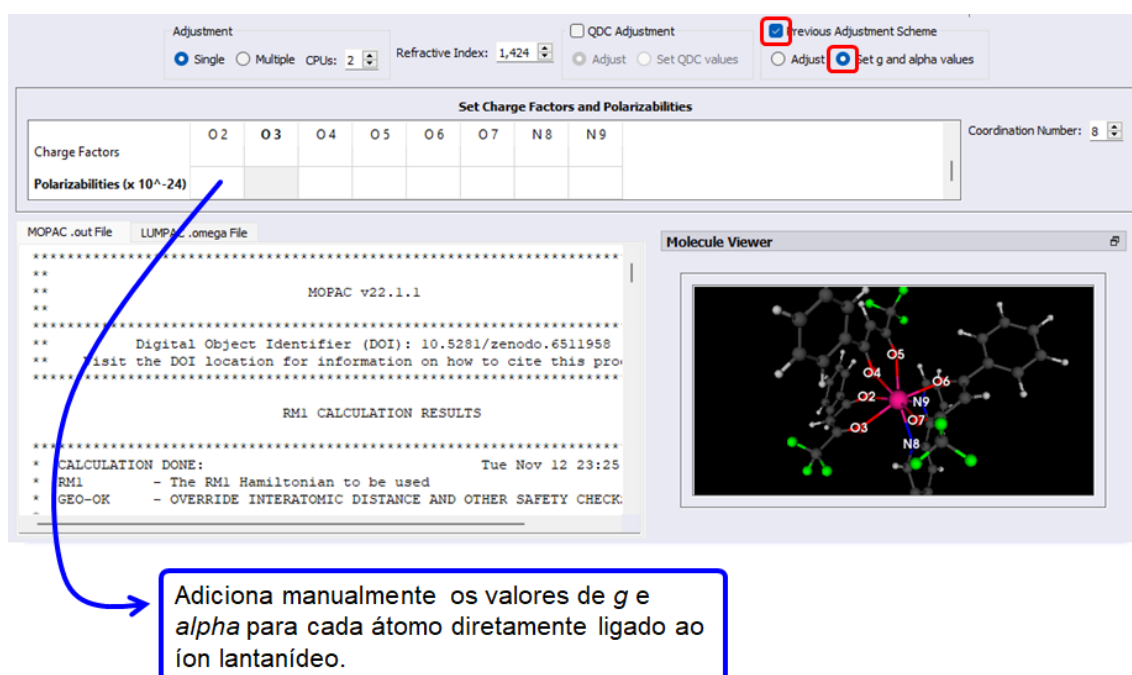
Figura 72. Interface do LUMPAC mostrando como definir os grupos dos fatores de carga e das polarizabilidades relacionados aos átomos ligantes.

O botão “+” adiciona novos grupos de g e α . O botão “-” remove os grupos.

Arrastando e soltando os átomos ligantes da janela “*Ligand Atoms*” é possível especificar os átomos ligantes que devem possuir os mesmos g e α .

2.4. Por fim, os valores de g e α determinados previamente podem ser adicionados manualmente para cada átomo ligante, como mostrado na **Figura 73**.

Figura 73. Interface do LUMPAC para inserção manual dos valores de g e α .

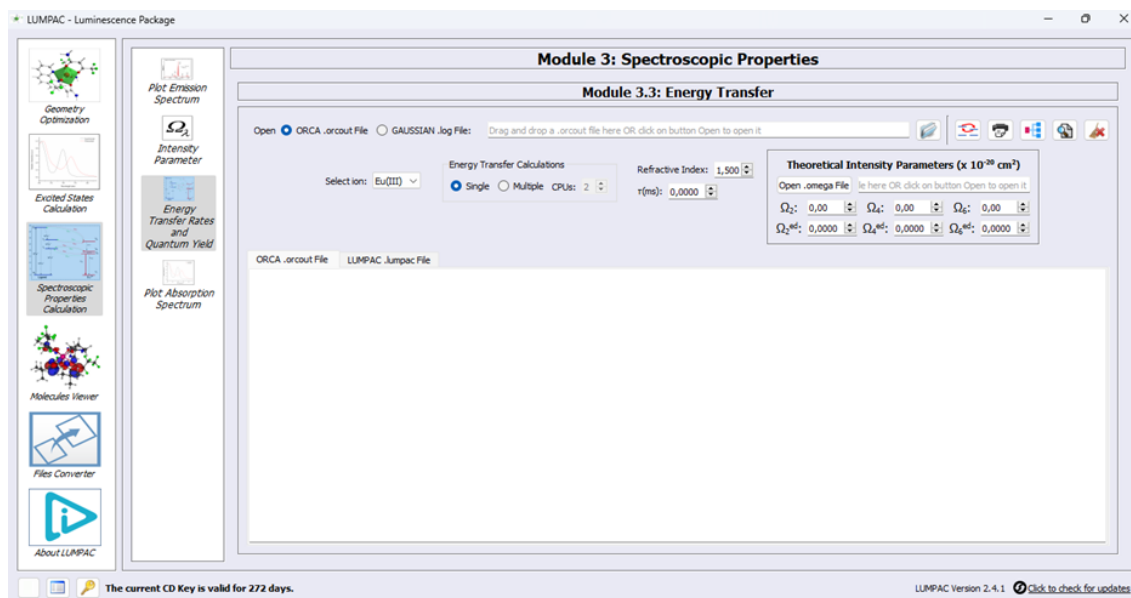


A taxa de emissão radiativa depende do Ω_6 , o qual não é medido experimentalmente. Por causa disso, o cálculo dos parâmetros de intensidade é muito importante. A partir dos cálculos teóricos, a contribuição do mecanismo do acoplamento dinâmico ($\Omega_\lambda^{\text{DC}}$) e do dipolo elétrico ($\Omega_\lambda^{\text{ED}}$) são determinados. Os valores de $\Omega_\lambda^{\text{ED}}$ são úteis para calcular as taxas de transferência de energia ligante-íon metálico pelo mecanismo multipolar.

Cálculo da Taxa de Transferência de Energia e do Rendimento Quântico de Emissão

A **Figura 74** mostra o módulo responsável pelo cálculo das taxas de transferência e, se fornecido o tempo de vida, do rendimento quântico de emissão. Todas estas quantidades podem ser calculadas usando os parâmetros de intensidade estimados na seção anterior, juntamente com o arquivo de saída do ORCA, o qual foi obtido na seção do cálculo das energias dos estados excitados.

Figura 74. Módulo responsável pelo cálculo das taxas de transferência de energia e do rendimento quântico de emissão.



Procedimento para o Cálculo das Taxas de Transferência de Energia e do Rendimento Quântico de Emissão usando o LUMPAC

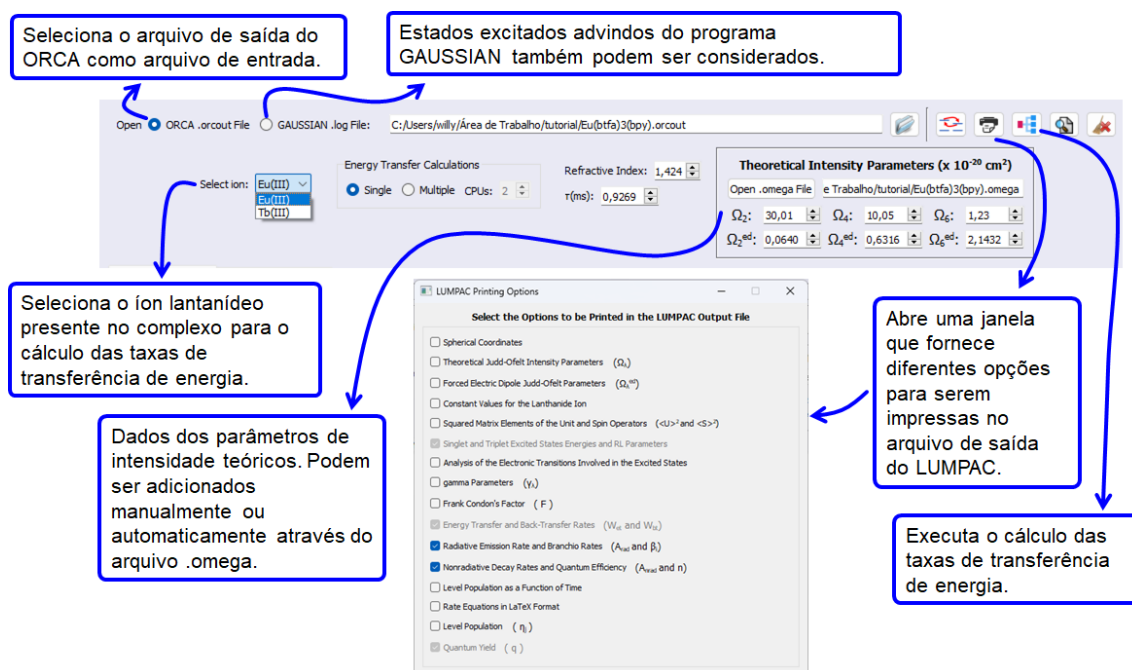
1. Clique no botão  (**Figura 75**) para abrir o arquivo de saída do ORCA (.orcout) calculado pelo procedimento descrito na seção do módulo 2.

No LUMPAC 2.0, além do uso dos estados excitados semiempíricos calculados no módulo 2, também é possível a leitura de dados provenientes de cálculos DFT com os programas ORCA e GAUSSIAN. Outra novidade do LUMPAC 2.0 é a possibilidade de cálculo da taxa de transferência de energia para complexos de Tb^{3+} . A escolha do íon em questão pode ser feita como mostrada na **Figura 75**. Entretanto, vale salientar que a determinação do rendimento quântico teórico ainda não é possível para Tb^{3+} .

2. Assim que o arquivo .orcout for carregado, o arquivo .omega contendo os parâmetros de intensidade calculados pelo procedimento descrito anteriormente (**Figura 75**) será carregado automaticamente. Para tanto, os arquivos têm que estar no mesmo diretório e com o mesmo nome do arquivo .orcout correspondente, mas com extensão .omega.

Atenção: Se o arquivo .omega não for carregado automaticamente, forneça manualmente os parâmetros de intensidade calculados através da interface do LUMPAC ou especifique o arquivo .omega correspondente.

Figura 75. Interface do LUMPAC mostrando como determinar as taxas de transferência de energia e o rendimento quântico de emissão a partir do arquivo de saída do ORCA e dos parâmetros de intensidade teóricos.

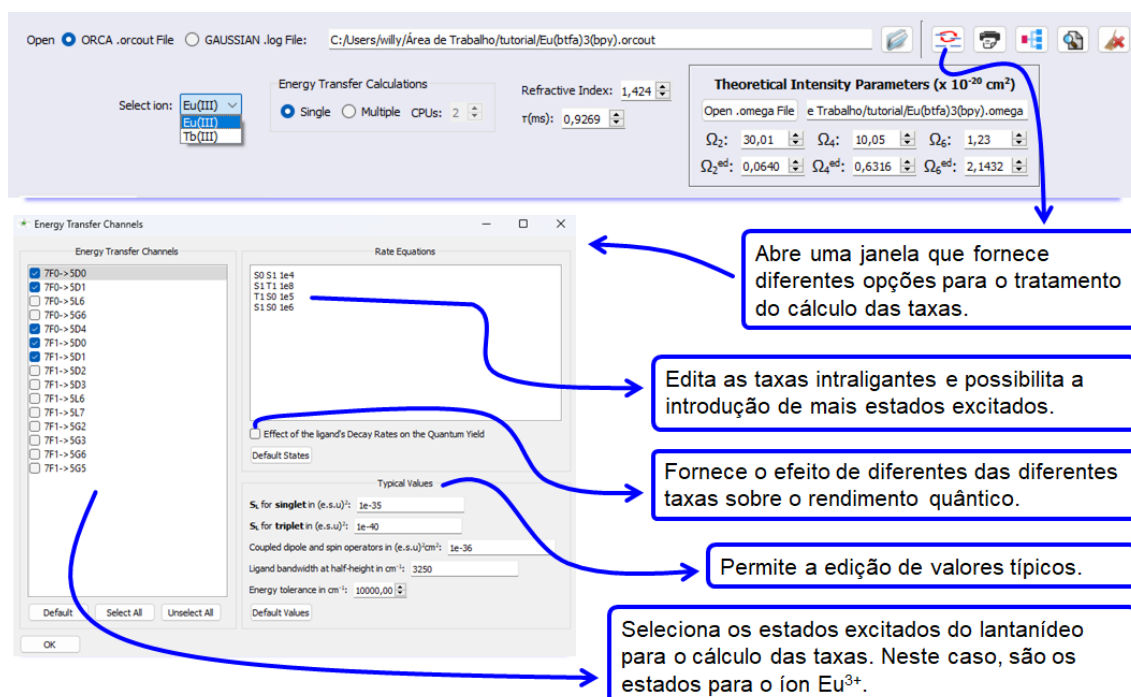


3. Clique em  (**Figura 76**) caso deseje alterar os canais de transferência de energia, as taxas de decaimento intraligante, estados dos ligantes e os valores típicos de quantidades importantes para o cálculo da taxa de transferência de energia ligante-íon lantanídeo.

É possível selecionar canais de transferência de energia envolvendo diversos níveis excitados aceitadores do íon Eu^{3+} : $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{L}_7$, $^5\text{G}_2$, $^5\text{G}_3$, $^5\text{G}_5$ e $^5\text{G}_6$ a partir dos estados fundamentais $^7\text{F}_0$ ou $^7\text{F}_1$. Para o Tb^{3+} , os níveis aceitadores disponíveis são $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_4$, $^5\text{G}_5$, $^5\text{G}_6$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{L}_{10}$, $^5\text{H}_5$, $^5\text{H}_6$, $^5\text{H}_7$ e $^5\text{F}_5$, excitados a partir dos estados fundamentais $^7\text{F}_5$ ou $^7\text{F}_6$. No LUMPAC 2.0, vários níveis diferentes dos ligantes podem ser considerados nas equações de taxa. Os estados S_0 , S_1 e T_1 vêm selecionados automaticamente pelo LUMPAC e com os seguintes valores típicos de taxa: $1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ para o canal $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ e $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ e $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ para os canais $\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$, $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ e $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$,

respectivamente (**Figura 76**). Entretanto, tanto os níveis quanto as taxas podem ser modificados manualmente. Para considerar uma nova interação entre níveis, basta apenas fornecer o estado de partida, o estado final e a respectiva taxa logo em seguida. Por exemplo, para incluir o estado T_5 com taxa de decaimento de $5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ para $S_1 \rightarrow T_5$ e $1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ para $T_5 \rightarrow T_1$, basta adicionar duas linhas na janela *Rate Equations* (**Figura 76**): “ $S1 T1 5e9$ ” e “ $T5 T1 1e10$ ”.

Figura 76. Interface para modificações de parâmetros para o cálculo das taxas de transferência de energia.



Quando a opção “*Effect of the ligand’s Decay Rates on the Quantum Yield*” é selecionada (**Figura 76**), as taxas de decaimento envolvendo os estados dos ligantes são variadas. Essa parametrização fornece todas as combinações possíveis de decaimento intraligantes de $1 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$ a $1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ e o rendimento quântico teórico é calculado para cada combinação. Essas informações são armazenadas em um arquivo de extensão .simul que é salvo no diretório do arquivo .orcout.

4. Clique no botão  (**Figura 75 e Figura 76**) para executar o cálculo das taxas de transferência e retrotransferência de energia com as propriedades desejadas. Se o tempo de vida for fornecido, o rendimento quântico de emissão será calculado.

3282

3283 O arquivo .simul contendo o resultado da avaliação das taxas de decaimento
3284 intraligantes sobre o rendimento quântico do complexo [Eu(btfa)₃(bpy)] está
3285 apresentado na **Figura 77**. As colunas “S1_T1”, “T1_S0” e “S1_S0” se referem
3286 às taxas de decaimento $S_1 \rightarrow T_1$, $T_1 \rightarrow S_0$ e $S_1 \rightarrow S_0$, respectivamente. Caso outro
3287 nível fosse adicionado no campo de edição *Rate Equations* (**Figura 76**), também
3288 seria contabilizado. A coluna “s_calc” é a eficiência de sensibilização teórica
3289 (razão entre rendimento e eficiência quântica teóricos), enquanto a coluna
3290 “s_exp” é a eficiência de sensibilização experimental. A coluna “yield” é o
3291 rendimento quântico para cada combinação de taxas, sendo seu valor limitado
3292 ao da eficiência quântica teórica. A coluna “erro_s” é o erro entre a eficiência de
3293 sensibilização teórica e experimental. As três últimas linhas da **Figura 76**
3294 mostram o coeficiente de correlação entre as taxas para um certo canal de
3295 transferência considerado e o rendimento quântico do complexo. De forma
3296 simples, o coeficiente de correlação indica o peso que cada canal avaliado tem
3297 sobre o rendimento quântico. Assim, valores positivos e negativos indicam se o
3298 aumento da taxa implica no aumento ou diminuição, respectivamente, do
3299 rendimento quântico. O módulo do coeficiente indica a intensidade do efeito.

3300

3301 **Figura 77.** Arquivo Eu(btfa)3(bpy).simul contendo a parametrização das taxas
 3302 de decaimento para os canais $S_1 \rightarrow T_1$, $T_1 \rightarrow S_0$ e $S_1 \rightarrow S_0$.

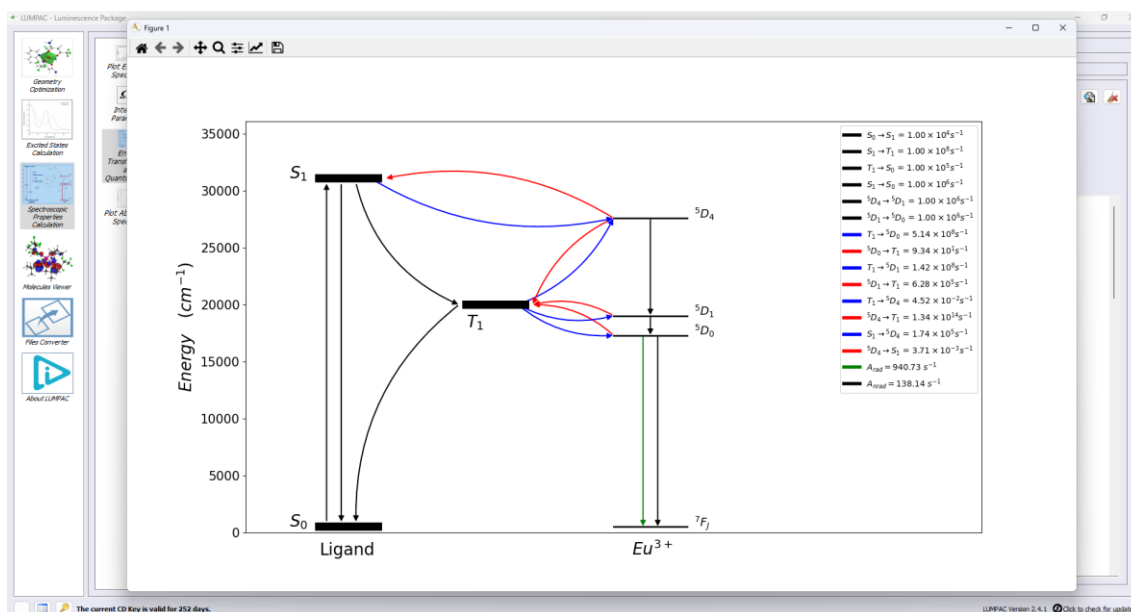
1	S1_T1	T1_S0	S1_S0	s_exp	s_calc	yield	error_s
2	1e12	1e0	1e0	100.00	100.00	87.20	0.0000
3	1e11	1e0	1e0	100.00	100.00	87.20	0.0000
4	1e12	1e0	1e1	100.00	100.00	87.20	0.0000
...							
825	1e12	1e8	1e10	100.00	83.84	73.11	16.1572
826	1e5	1e8	1e4	100.00	81.70	71.24	18.2959
827	1e4	1e8	1e4	100.00	80.33	70.04	19.6740
...							
2196	1e2	1e12	1e12	100.00	0.00	0.00	100.0000
2197	1e1	1e12	1e12	100.00	0.00	0.00	100.0000
2198	1e0	1e12	1e12	100.00	0.00	0.00	100.0000
2199							
2200							
2201	S1->T1	0.1769					
2202	T1->S0	-0.3040					
2203	S1->S0	-0.2772					

3303

3304 Assim que o cálculo é finalizado, uma imagem do diagrama de energia é
 3305 gerada, tal como mostrada na **Figura 78**. O diagrama gerado assinala as
 3306 energias dos níveis selecionados tanto dos ligantes quanto dos íons Eu^{3+} ou Tb^{3+}
 3307 em escala, assim como, os canais de transferência e retrotransferência de
 3308 energia selecionados.

3309

3310 **Figura 78.** Diagrama de energia do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$ fornecido pelo
 3311 LUMPAC ao final do cálculo das taxas de transferência de energia.



3312

3313

3314 A **Figura 79** traz o arquivo de saída Eu(btfa)₃(bpy).lumpac contendo todas
 3315 as propriedades calculadas. Todas as opções da janela LUMPAC *Printing*
 3316 *Options* (**Figura 75**) foram selecionadas.

3317

3318 **Figura 79.** Arquivo de saída do LUMPAC mostrando todas as propriedades
 3319 espectroscópicas calculadas.

```
##      ##  ##  ##  ##  #####      #####      #####      #####      #####
##      ##  ##  ###  ##  ##  ##  ##  ##  ##  ##  ##  ##  ##  ##  ##
##      ##  ##  ##  #  ##  #####  #####  ##      #####      ##  ##
##      ##  ##  ##  ##  ##  ##      ##  ##  ##  ##  ##      ##  ##  ##
#####  #####  ##  ##  ##      ##  ##  #####  #####  ##  #####
```

LUMPAC - Lanthanide Luminescence Software - version 2.0

Cite this work as: Dutra, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O.
 LUMPAC Lanthanide Luminescence Software: efficient and user
 friendly
 Journal of Computational Chemistry, 2014, 35, 772_775.
<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.23542>
 DOI:10.1002/jcc.23542

The data shown below were calculated from the geometry and excited states energies read in
 following file:

C:/Users/willy/Área de Trabalho/tutorial/Eu(btfa)₃(bpy).orcout

 Forced Electric Dipole Judd-Ofelt Parameters, omegaED (l)

omegaED(2) = 6.4000e-22 cm²
 omegaED(4) = 6.3160e-21 cm²
 omegaED(6) = 2.1432e-20 cm²

 Constant values for the Ln3+ Ion

Racah Tensor Operator Used: <f|C(2)|f> = -1.3660 <f|C(4)|f> = 1.1280 <f|C(6)|f> = -1.2700

Shielding Factor Used: sigma(2) = 0.6000 sigma(4) = 0.1390 sigma(6) = 0.1000

Radial Integrals: r(2) = 2.5693e-17 cm² r(4) = 1.5840e-33 cm⁴ r(6) = 1.9848e-49 cm⁶

SL for singlet = 1.00e-35 (e.s.u)²

SL for triplet = 1.00e-40 (e.s.u)²

Coupled dipole and spin operators = 1.00e-36 (e.s.u)² cm²

Ligand bandwidth at half-height = 3250.00 cm⁻¹

 Squared matrix elements of the unit and spin operators

Donor	Acceptor	<U(2)> ²	<U(4)> ²	<U(6)> ²	<S> ²
7F0	5D0	0.0032	0.0000	0.0000	0.0000
7F0	5D1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0273
7F0	5D4	0.0000	0.0011	0.0000	0.0000
7F1	5D0	0.0000	0.0000	0.0000	0.1170
7F1	5D1	0.0025	0.0000	0.0000	0.0000

 Singlet and Triplet Excited States Energies and
 RL Parameters

Chosen Triplet Excited State = T1

RL Triplet: 4.4793 Angs

Triplet Energy: 19990.60 cm⁻¹

Chosen Singlet Excited State = S1

RL Singlet: 4.1648 Angs

Singlet Energy: 31077.60 cm⁻¹

RL: distance from the donor state located at the organic ligands
 and the Ln³⁺ ion nucleus.

 Transitions with coeff less than 5.0% will be neglected.

State T1 Fosc = 0.0000 RL = 4.4793 Angs E = 19990.60 cm⁻¹ lambda = 500.24 nm

HOMO->LUMO+3	59.06%
HOMO-5->LUMO+3	19.43%
HOMO-5->LUMO+12	9.04%
HOMO->LUMO+12	6.44%
TOTAL	93.98%

State S1 Fosc = 0.0055 RL = 4.1648 Angs E = 31077.60 cm⁻¹ lambda = 321.78 nm

HOMO-10->LUMO+3	82.63%
TOTAL	82.63%

 gamma(l) Parameters

State T1

gamma(2) = 3.6482e+25

gamma(4) = 1.8138e+23

gamma(6) = 1.3717e+21

State S1

gamma(2) = 6.5316e+25

gamma(4) = 4.3451e+23

gamma(6) = 4.3971e+21

Frank Condon's Factor (F)

$F(T1\ 7F0 \rightarrow 5D0) = 4.5132e+11\ \text{erg}^{-1}$
 $F(T1\ 7F0 \rightarrow 5D1) = 6.8457e+11\ \text{erg}^{-1}$
 $F(T1\ 7F0 \rightarrow 5D4) = 1.6509e+10\ \text{erg}^{-1}$
 $F(T1\ 7F1 \rightarrow 5D0) = 3.9205e+11\ \text{erg}^{-1}$
 $F(T1\ 7F1 \rightarrow 5D1) = 6.4720e+11\ \text{erg}^{-1}$

$F(S1\ 7F0 \rightarrow 5D0) = 2.7955e+06\ \text{erg}^{-1}$
 $F(S1\ 7F0 \rightarrow 5D1) = 5.2870e+07\ \text{erg}^{-1}$
 $F(S1\ 7F0 \rightarrow 5D4) = 3.2691e+11\ \text{erg}^{-1}$
 $F(S1\ 7F1 \rightarrow 5D0) = 1.4133e+06\ \text{erg}^{-1}$
 $F(S1\ 7F1 \rightarrow 5D1) = 2.9090e+07\ \text{erg}^{-1}$

Energy Transfer (Wet) and Back-Transfer Rates (Wbt)

Wet from the Multipolar Mechanism (WetMM)

Wet from the Exchange Mechanism (WetEX)

CHANNEL	DELTA(cm^{-1})	WetMM(s^{-1})	WetEX(s^{-1})	Wet(s^{-1})	Wbt(s^{-1})
T1 7F0->5D0	2697.60	3.86e+00	0.00e+00	3.86e+00	9.30e-06
T1 7F0->5D1	963.60	0.00e+00	5.33e+07	5.33e+07	5.24e+05
T1 7F0->5D4	-7595.40	1.44e-02	0.00e+00	1.44e-02	9.54e+13
T1 7F1->5D0	3069.60	0.00e+00	2.02e+08	2.02e+08	8.18e+01
T1 7F1->5D1	1335.60	2.98e+02	2.67e+04	2.70e+04	4.47e+01
S1 7F0->5D0	13784.60	1.29e+01	0.00e+00	1.29e+01	2.50e-28
S1 7F0->5D1	12050.60	0.00e+00	9.17e+03	9.17e+03	7.29e-22
S1 7F0->5D4	3491.60	1.87e+05	0.00e+00	1.87e+05	9.97e-03
S1 7F1->5D0	14156.60	0.00e+00	1.62e+03	1.62e+03	5.31e-27
S1 7F1->5D1	12422.60	7.18e+03	2.68e+00	7.19e+03	9.60e-23

Theoretical Radiative emission rate (Arad) and Branchio Rates (beta)

Refractive Index Used = 1.424

Theoretical Arad = $940.77\ \text{s}^{-1}$

Beta values (contribution of each 5D0 -> 7FJ transition in percentage to radiative decay rate)

5D0->7F1: 4.48 5D0->7F2: 81.61 5D0->7F3: 0.00
 5D0->7F4: 13.83 5D0->7F5: 0.00 5D0->7F6: 0.09

Theoretical Nonradiative Decay Rate (Anrad) and Quantum Efficiency

Chosen Experimental Lifetime = 0.9269 ms

Theoretical Anrad = 138.10 s⁻¹

Theoretical Quantum Efficiency = 87.20 %

Rates Considered to Build the Rate Equations System

Arad = 940.73 s⁻¹

Anrad = 138.14 s⁻¹

Emitting State: 5D0

Absorbing State: S0

Donor	Acceptor	Rate(s ⁻¹)
S0	S1	1.0000e+04
S1	T1	1.0000e+08
T1	S0	1.0000e+05
S1	S0	1.0000e+06
5D4	5D1	1.0000e+06
5D1	5D0	1.0000e+06
T1	5D0	5.1360e+08
5D0	T1	9.3443e+01
T1	5D1	1.4171e+08
5D1	T1	6.2751e+05
T1	5D4	4.5186e-02
5D4	T1	1.3441e+14
S1	5D4	1.7443e+05
5D4	S1	3.7127e-03

Population of each State Involved in the Process of Energy Transfer

S0 population = 0.098257

S1 population = 0.000010

T1 population = 0.000002

5D4 population = 0.000000

5D1 population = 0.000153

5D0 population = 0.901578

Quantum Yield: 86.32 %

Sensitization Efficiency = 98.99 %

Rates equations in LaTeX format

$$\frac{d\{\eta_{S0}\}}{dt} = -1.00 \times \{10\}^4 \eta_{S0} + 1.00 \times \{10\}^6 \eta_{S1} + 1.00 \times \{10\}^5 \eta_{T1}$$

$$\frac{d\{\eta_{S1}\}}{dt} = -(1.00 \times 10^6 + 1.00 \times 10^8 + 1.74 \times 10^5) \eta_{S1} + 3.71 \times 10^{-3} \eta_{5D4} + 1.00 \times 10^4 \eta_{S0}$$

$$\frac{d\{\eta_{T1}\}}{dt} = -(1.00 \times 10^5 + 4.52 \times 10^{-2} + 1.42 \times 10^8 + 5.14 \times 10^8) \eta_{T1} + 9.34 \times 10^1 \eta_{5D0} + 6.28 \times 10^5 \eta_{5D1} + 1.34 \times 10^{14} \eta_{5D4} + 1.00 \times 10^8 \eta_{S1}$$

$$\frac{d\{\eta_{5D4}\}}{dt} = -(3.71 \times 10^{-3} + 1.34 \times 10^{14} + 1.00 \times 10^6) \eta_{5D4} + 1.74 \times 10^5 \eta_{S1} + 4.52 \times 10^{-2} \eta_{T1}$$

$$\frac{d\{\eta_{5D1}\}}{dt} = -(6.28 \times 10^5 + 1.00 \times 10^6) \eta_{5D1} + 1.00 \times 10^6 \eta_{5D4} + 1.42 \times 10^8 \eta_{T1}$$

$$\frac{d\{\eta_{5D0}\}}{dt} = -9.34 \times 10^1 \eta_{5D0} + 1.00 \times 10^6 \eta_{5D1} + 5.14 \times 10^8 \eta_{T1}$$

Required Citations for this Calculation

ORCA Program Reference

Neese F.

The ORCA program system.

Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science, 2012, 2(1), 73-78.

<http://dx.doi.org/10.1002/wcms.81>

doi:10.1002/wcms.81

Revisited model in the Chapter 310 (Handbook) was used to calculate the energy transfer rates between the ligands and the lanthanide trivalent ion

Carneiro Neto, A. N.; Teotonio, E. E. S.; de Sa, G. F.; Brito, H. F.; Legendziewicz, J.; Carlos, L. D.; Felinto, M. C. F. C.; Gawryszewskae, P.; Moura Jr, R. T.; Longo, R. L.; Faustino, W. M.; Malta, O. L.

Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates:

A critical review and recent advances.

Chapter 310 - Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances,

in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, J.-C. G. Bunzli and V. K. Pecharsky, Editors. 2019, Elsevier. p. 55-162.

<http://dx.doi.org/10.1016/bs.hpcpre.2019.08.001>

doi:10.1016/bs.hpcpre.2019.08.001

Numerical solution for the rate equations and calculation of the emission quantum yield

Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Silva, F. R. G. E.; Donega, C. D.; Alves, S. Experimental and theoretical emission quantum yield in the compound

Eu(thenoyltrifluoroacetate)(3).2(dibenzyl sulfoxide)

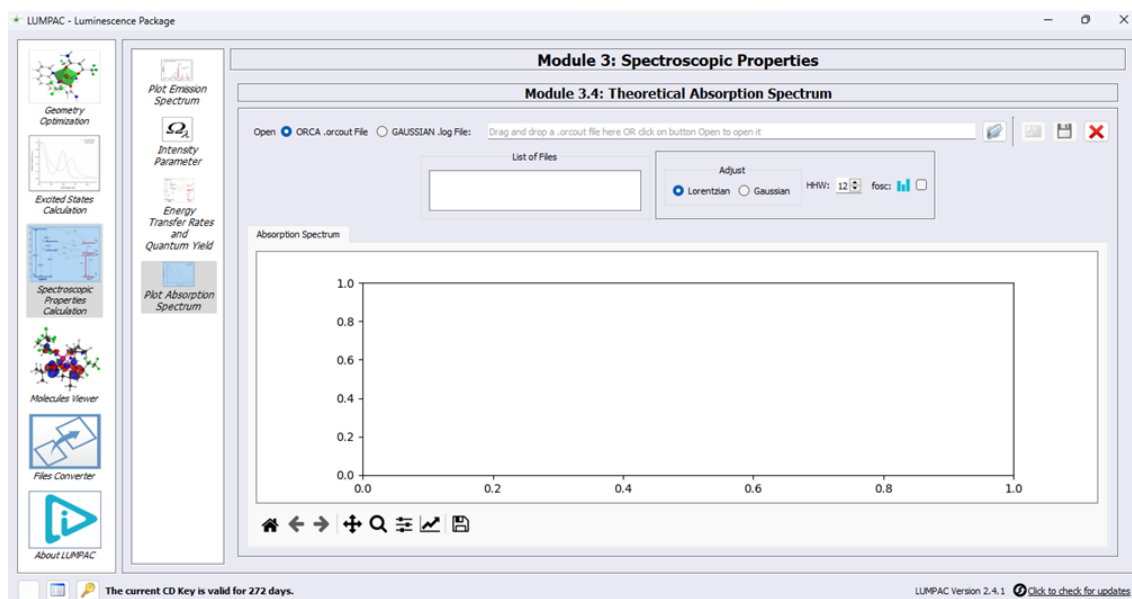
Chemical Physics Letter, 1998, 282(3-4), 233-238

[http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01283-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01283-9)

Cálculo teórico do espectro de absorção

A **Figura 80** mostra o módulo responsável pelo cálculo teórico do espectro de absorção a partir do arquivo de saída criado pelos programas ORCA e GAUSSIAN.

Figura 80. Módulo responsável pelo cálculo teórico do espectro de absorção obtido pelo arquivo de saída do programa ORCA.

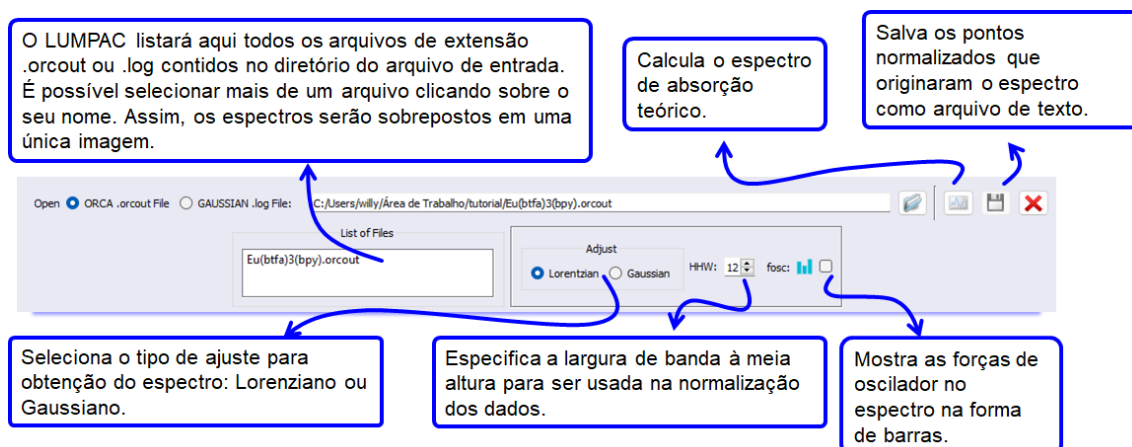


Procedimento para o Cálculo Teórico do Espectro de Absorção usando o LUMPAC

1. Clique no botão  (**Figura 81**) para abrir o arquivo de saída do ORCA (.orcout) e selecione os arquivos listados em List of Files para gerar o espectro.

Como no módulo anterior, dados DFT calculados pelo ORCA e GAUSSIAN podem ser lidos pelo LUMPAC 2.0.

Figura 81. Interface do LUMPAC mostrando como obter o espectro de absorção a partir do arquivo de saída do ORCA.



As transições eletrônicas do estado singleto fundamental para os estados singleto excitados são permitidas, cuja probabilidade de ocorrência é proporcional à força do oscilador da transição (fosc), como mostrado na **Figura 82**. O espectro de absorção teórico é obtido usando as forças do oscilador e as energias de excitação, aplicando uma largura de banda à meia altura arbitrária. Caso necessário, é possível alterar tanto a largura de banda quanto o intervalo de comprimento de onda, tal como definido a partir do espectro experimental.

Figura 82. Seção do arquivo .orcout onde as energias singleto e as forças do oscilador das transições singleto→singleto são mostradas. Estas quantidades são usadas para obter o espectro de absorção teórico.

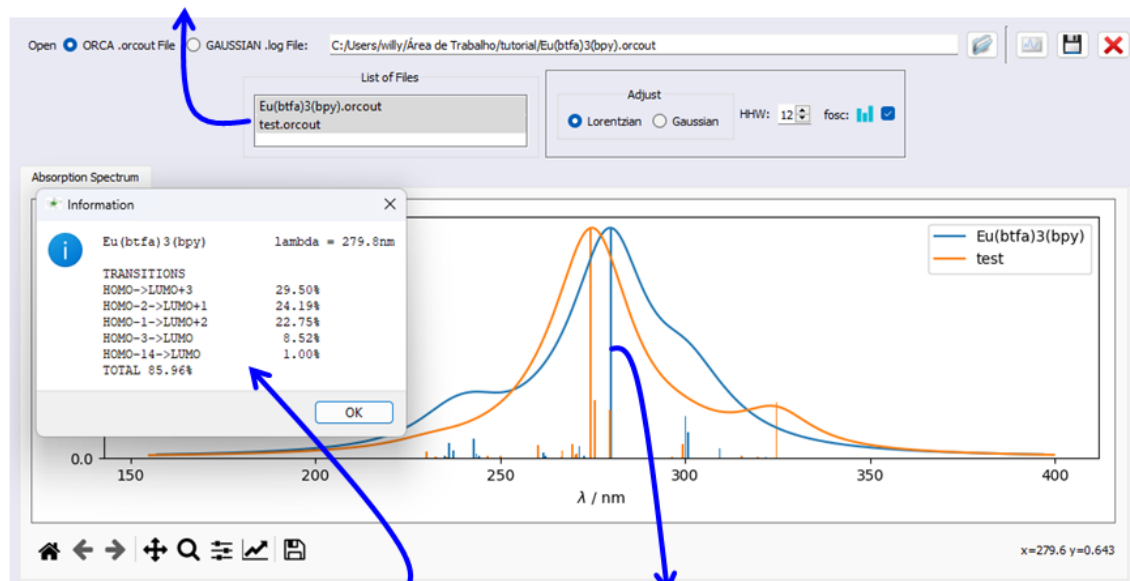
ABSORPTION SPECTRUM VIA TRANSITION ELECTRIC DIPOLE MOMENTS							
State	Energy (cm-1)	Wavelength (nm)	fosc	T2 (au**2)	TX (au)	TY (au)	TZ (au)
1	31077.6	321.8	0.005489327	0.05815	0.20543	-0.06040	0.11092
2	31269.4	319.8	0.001656443	0.01744	0.02418	0.12235	0.04342
3	31280.1	319.7	0.001575516	0.01658	-0.03326	0.00598	0.12426
48	33217.7	301.0	spin forbidden (mult=3)				
49	33259.4	300.7	spin forbidden (mult=3)				
50	33950.4	294.5	spin forbidden (mult=3)				

2. Clique no botão  para executar o cálculo do espectro de absorção teórico que irá aparecer como abaixo (**Figura 83**).

A **Figura 83** mostra a seleção de dois arquivos diferentes para demonstrar a possibilidade de sobreposição entre dois espectros. Os arquivos correspondem ao arquivo de saída do ORCA contendo os estados excitados calculados para o composto $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$ e para outro complexo genérico de Eu^{3+} , adicionado ao diretório dos cálculos. Um clique sobre a barra que representa a intensidade da banda mostra a composição dos orbitais moleculares das transições mais importantes.

Figura 83. Espectro de absorção criado pelo LUMPAC e opções de visualização das propriedades das excitações.

A título de exemplo, dois arquivos foram selecionados.

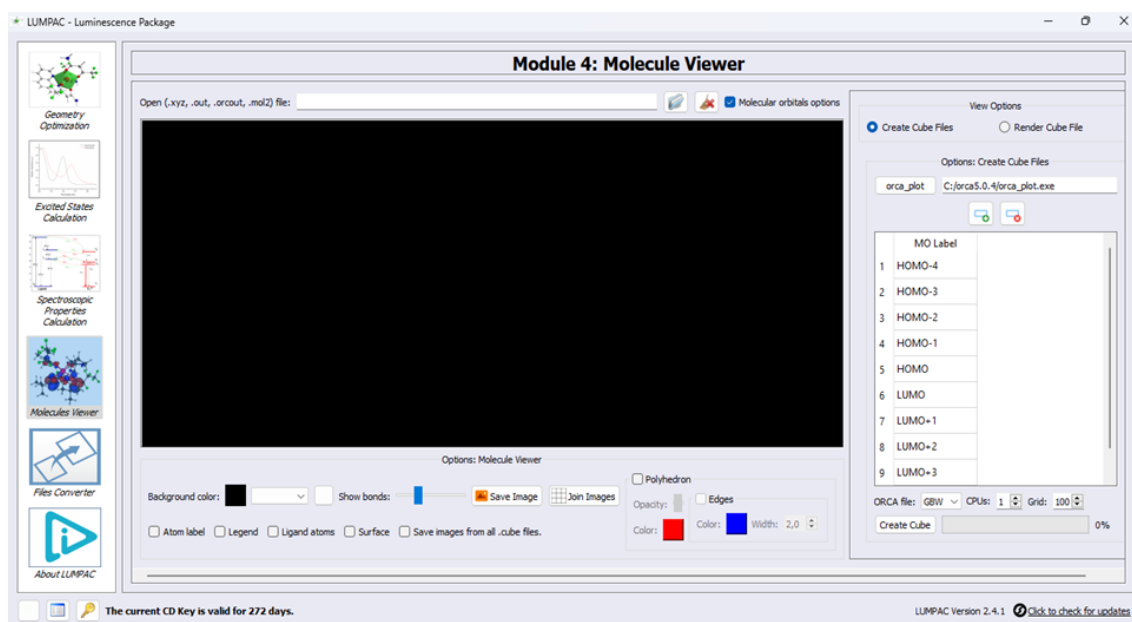


Ao clicar sobre uma das barras que representa a intensidade da absorção, uma janela com informações da composição dos orbitais moleculares envolvidos com a correspondente transição eletrônica é mostrada.

Módulo 4 – Visualizador de moléculas

O visualizador de moléculas é um novo módulo que foi adicionado no LUMPAC 2.0 (**Figura 84**). Este módulo permite observar, editar e salvar imagens das estruturas dos complexos estudados e dos orbitais moleculares calculados.

3373 **Figura 84.** Módulo responsável pela visualização das moléculas.



3374

3375

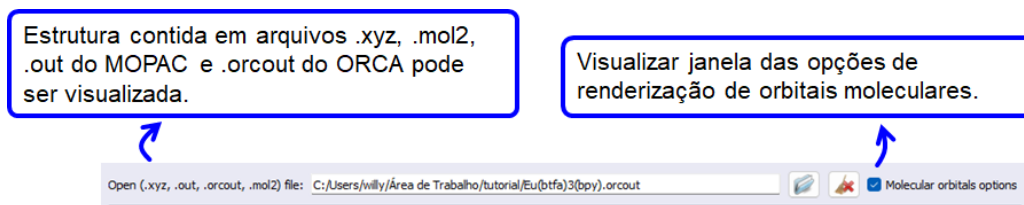
3376 1. Clique no botão  (**Figura 85**) para abrir o arquivo de entrada desejado.

3377

3378 Ao inserir o arquivo escolhido, a estrutura será mostrada tal como no
3379 visualizador presente no módulo 1 (**Figura 52**).

3380

3381 **Figura 85.** Interface do LUMPAC para inserção do arquivo de entrada para
3382 visualização estrutural do complexo.



3383

3384

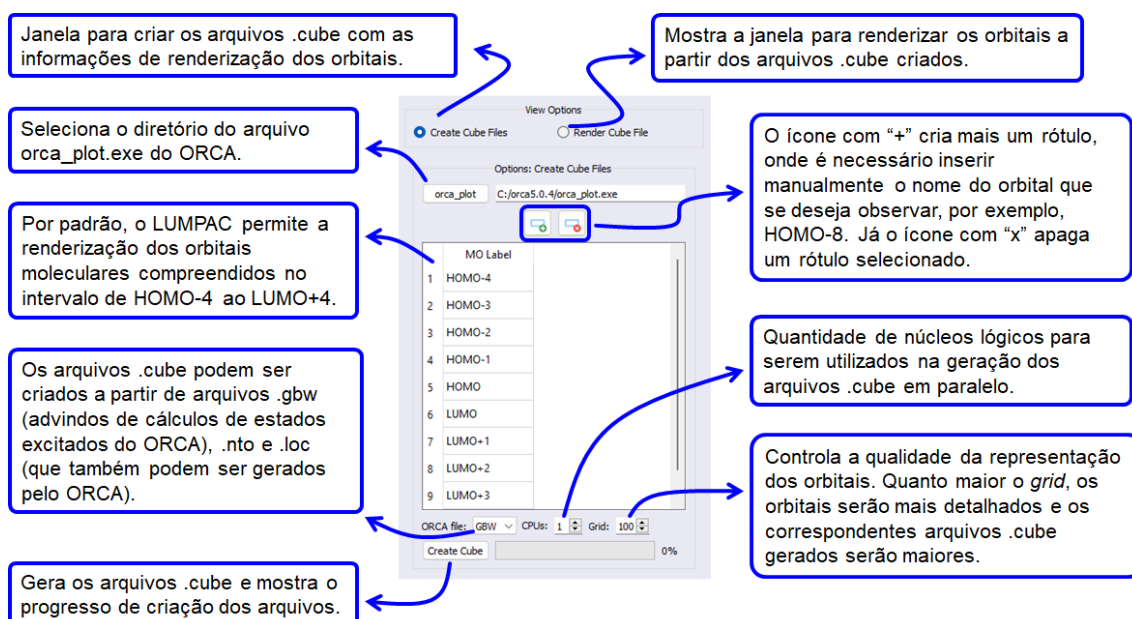
3385 2. Para visualizar os orbitais do complexo, selecione as opções ao lado direito da tela
3386 (**Figura 86**).

3387

3388 Para visualizar os orbitais moleculares com o LUMPAC 2.0, é preciso do
3389 programa utilitário orca_plot.exe (**Figura 86**). Este programa é distribuído
3390 juntamente com os demais executáveis do ORCA e encontra-se no mesmo
3391 diretório em que o programa orca.exe foi instalado. O programa orca_plot.exe
3392 cria arquivos de extensão .cube, para cada orbital escolhido, e serão salvos no

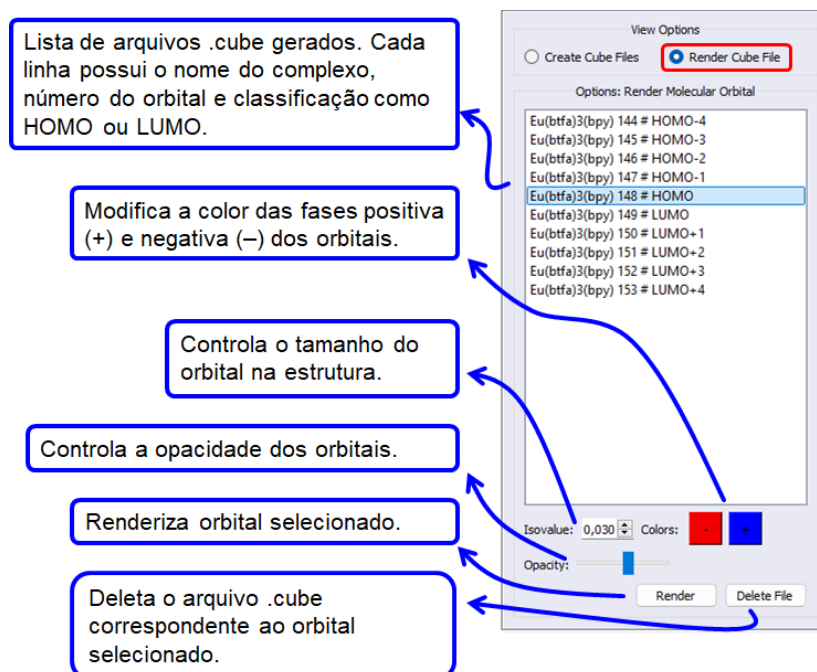
diretório onde estiverem os arquivos com informação dos orbitais (.gbw, .nto ou .loc) que são gerados automaticamente no cálculo dos estados excitados. A **Figura 86** ilustra o procedimento que deve ser aplicado para escolher os orbitais moleculares para visualização.

Figura 86. Interface com as opções de geração dos orbitais moleculares.



3. *Selecione os orbitais que deseja ser renderizado, como descrito na **Figura 87**.*

3403 **Figura 87.** Interface para selecionar os orbitais moleculares que serão
 3404 renderizados.

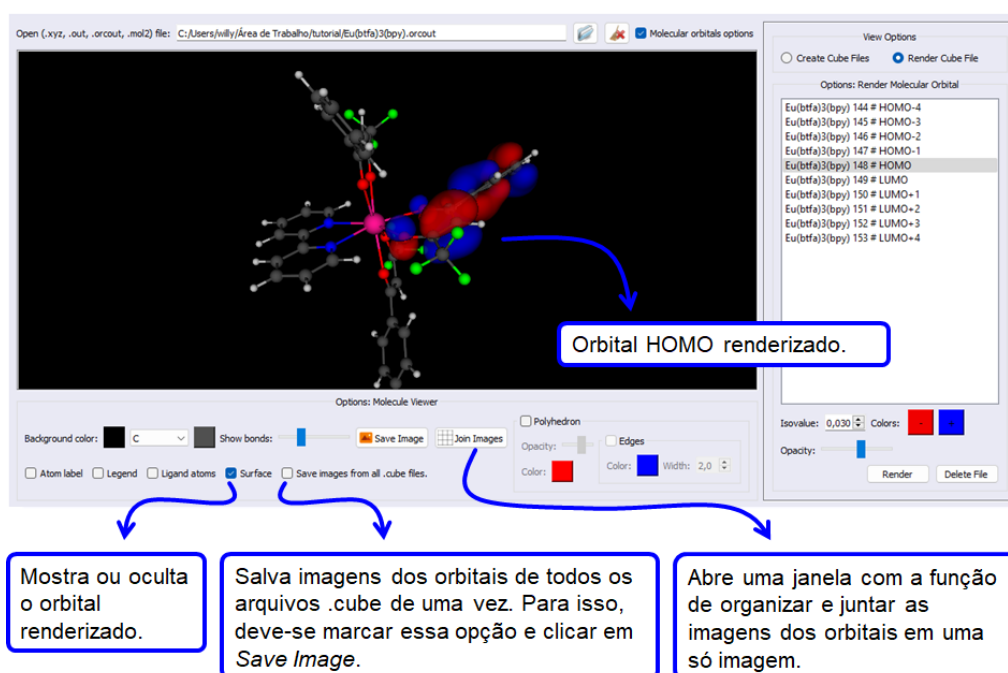


3405
 3406

3407 4. Assim que renderizados, os orbitais serão exibidos sobrepostos à molécula (**Figura**
 3408 **88**).

3409

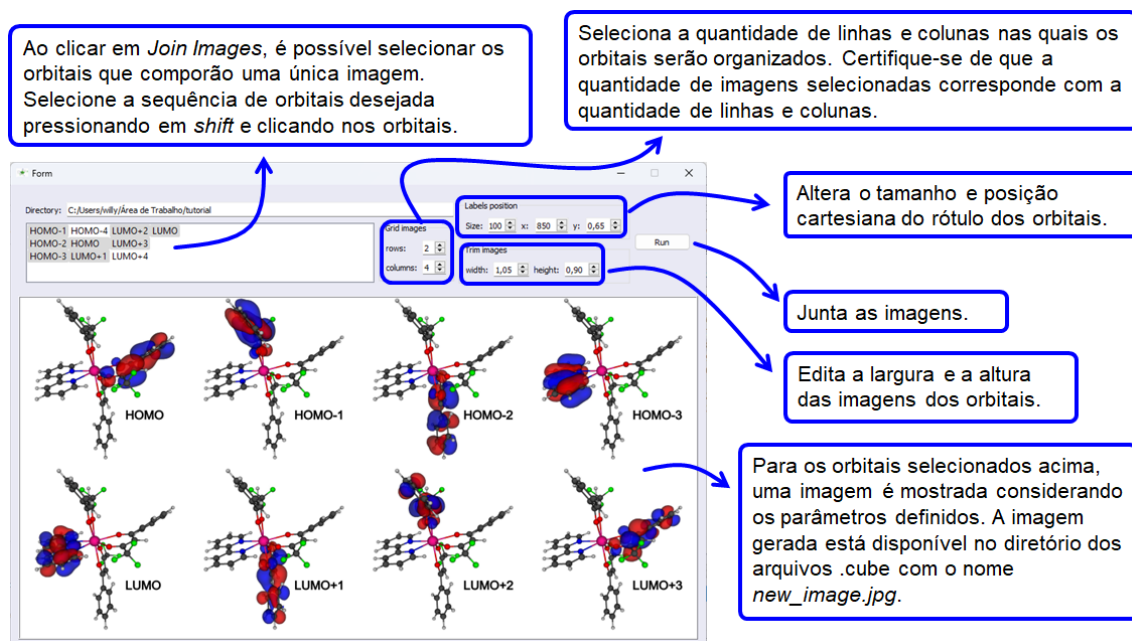
3410 **Figura 88.** Interface com a visualização de um dado orbital molecular
 3411 renderizado.



3412
 3413

As opções disponíveis da janela *Join Images* (**Figura 88**) estão dispostas na **Figura 89**. As imagens dos orbitais serão salvas no formato .png, enquanto o arquivo com a junção das imagens dos orbitais será salvo em um arquivo denominado *new_image.jpg*.

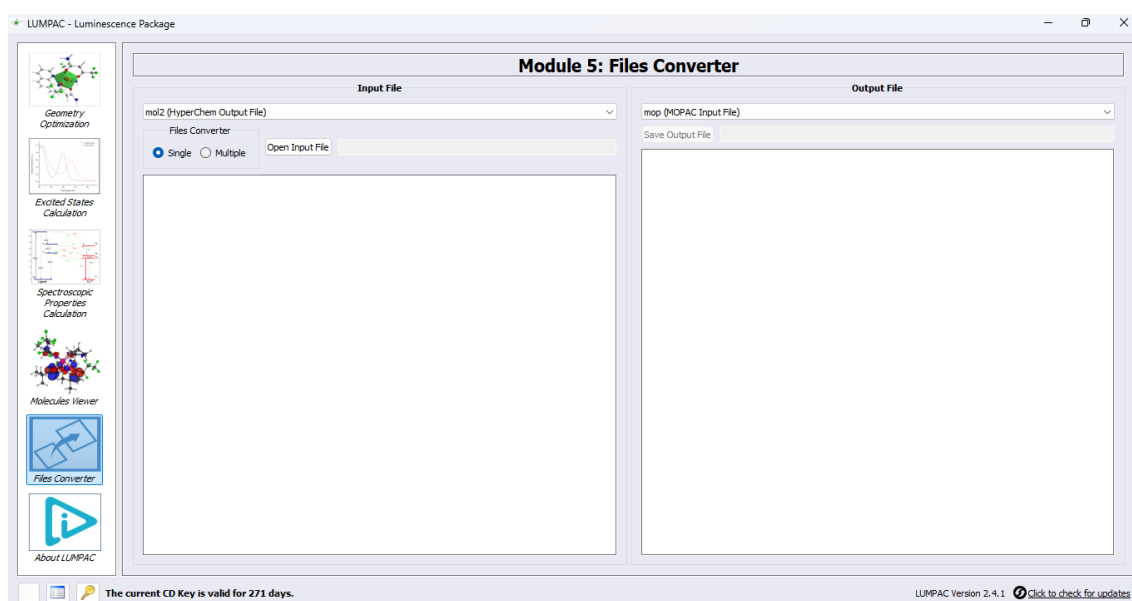
Figura 89. Interface da janela *Join Images* com as opções de agregamento das imagens dos orbitais.



Módulo 5 – Conversor de arquivos

A **Figura 90** mostra o módulo do LUMPAC responsável pela conversão de arquivos. A conversão pode ser feita para um só arquivo ou para múltiplos arquivos contidos em um dado diretório. A **Tabela 25** lista todas as conversões que o LUMPAC pode realizar e para cada conversão segue uma breve descrição.

3430 **Figura 90.** Módulo responsável pela conversão de arquivos.



3431

3432

3433 **Tabela 25.** Conversões de arquivos que o LUMPAC pode executar.

Arquivos de Entrada	Arquivos de Saída	Descrição
.mol2	.mop <i>Arquivo de entrada do MOPAC.</i>	A partir do arquivo .mol2 é gerado um arquivo de entrada do MOPAC com o modelo RM1 como padrão. Assim, usando o arquivo .mop gerado, o cálculo de otimização de geometria pode ser executado externamente ao LUMPAC.
	.orcinp <i>Arquivo de entrada do ORCA.</i>	A partir do arquivo .mol2 é gerado um arquivo de entrada para o programa ORCA para cálculos semiempíricos com o INDO/S-CIS, DFT e TD-DFT (Figura 91). Dessa forma, o usuário pode executar otimizações geométricas com DFT e cálculo dos estados excitados externamente ao LUMPAC.
.log <i>Arquivo de saída do Gaussian</i>	.spec <i>Arquivo com propriedades espectroscópicas.</i>	Extrai propriedades espectroscópicas de arquivos de saída do GAUSSIAN.
	.txt <i>Arquivo com espectro de absorção teórico.</i>	A partir do arquivo de saída do GAUSSIAN, o espectro de absorção teórico é extraído, possibilitando a escolha da largura de banda à meia altura, o mínimo e o máximo comprimento de onda do espectro.

.out <i>Arquivo de saída do MOPAC.</i>	.gjf <i>Arquivo de entrada para o GAUSSIAN.</i>	A partir da geometria otimizada com o MOPAC, um arquivo de entrada para o GAUSSIAN é gerado para cálculos DFT com o método B3LYP.
	.mop <i>Arquivo de entrada do MOPAC.</i>	Usando o arquivo de saída do MOPAC (.out) é gerado um arquivo de entrada do MOPAC.
	.orcinp <i>Arquivo de entrada do ORCA.</i>	A partir do arquivo de saída do MOPAC é gerado um arquivo de entrada para o ORCA para cálculos semiempíricos com INDO/S-CIS, DFT e TD-DFT (Figura 91).
	.sph <i>Arquivo com coordenadas esféricas.</i>	As coordenadas cartesianas otimizadas pelo MOPAC são convertidas em coordenadas esféricas. Nessa conversão o íon Ln^{3+} do topo do arquivo .out é tomado como referência.
	.zmt <i>Arquivo com coordenadas internas.</i>	As coordenadas cartesianas otimizadas pelo MOPAC são convertidas em coordenadas internas de modo que as coordenadas otimizadas possam ser visualizadas em outros programas.
.orcout <i>Arquivo de saída do ORCA.</i>	.gjf <i>Arquivo de entrada para o GAUSSIAN.</i>	A partir da geometria otimizada, um arquivo de entrada para o GAUSSIAN é gerado para cálculos DFT com o método B3LYP.
	.mop <i>Arquivo de entrada do MOPAC.</i>	Usando o arquivo de saída do ORCA (.orcout), seja semiempírico ou DFT, é gerado um arquivo de entrada do MOPAC.
	.orcinp <i>Arquivo de entrada do ORCA.</i>	A partir do arquivo de saída do ORCA é gerado outro arquivo de entrada para o programa ORCA para cálculos semiempíricos com INDO/S-CIS, DFT e TD-DFT (Figura 91).
	.spec <i>Arquivo com as propriedades espectroscópicas.</i>	Através dessa conversão os estados excitados calculados pelo ORCA são extraídos. Os parâmetros R_L para os estados excitados são calculados.

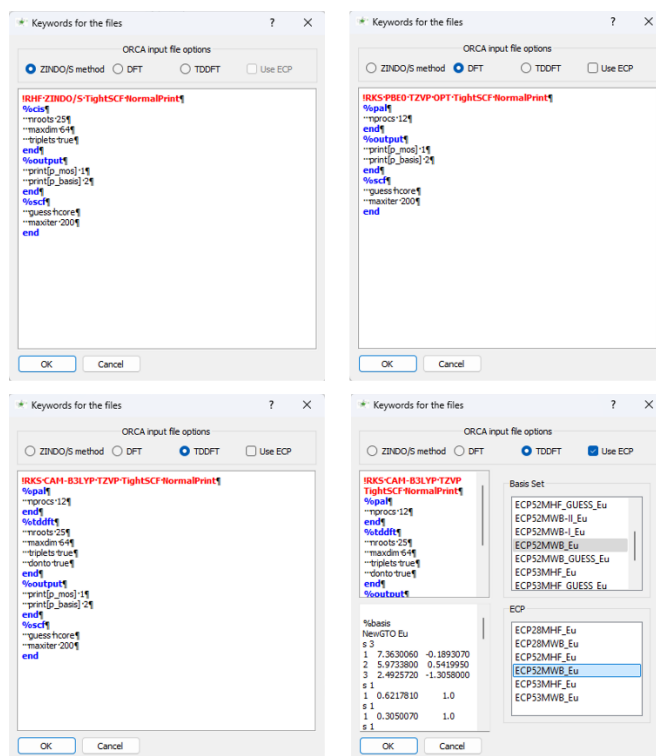
.sph <i>Arquivo com coordenadas esféricas.</i>	As coordenadas cartesianas otimizadas do arquivo de saída do ORCA são convertidas em coordenadas esféricas. Nessa conversão o íon Ln^{3+} do topo do arquivo é tomado como referência.
.txt <i>Arquivo com espectro de absorção teórico.</i>	A partir do arquivo de saída do ORCA, extrai o espectro de absorção teórico, possibilitando a escolha da largura de banda à meia altura, o mínimo e o máximo comprimento de onda do espectro.
.zmt <i>Arquivo com coordenadas internas.</i>	As coordenadas cartesianas otimizadas pelo ORCA em cálculos DFT são convertidas em coordenadas internas de modo que as coordenadas otimizadas possam ser visualizadas em outros programas.

3434

3435 Dentre as opções de arquivos de entrada para o ORCA (**Figura 91**), é
3436 possível selecionar cálculos INDO/S-CIS com as palavras-chave padrões
3437 utilizadas no módulo 2 do LUMPAC. Selecionando a opção DFT, será criado um
3438 arquivo para otimização geométrica utilizando, por padrão, o funcional híbrido
3439 PBE1PBE (PBE0) com a função de base TZVP. Selecionando a opção TDDFT,
3440 outro arquivo para cálculo DFT será criado, desta vez para cálculo dos estados
3441 excitados singleto e tripleto utilizando o funcional híbrido CAM-B3LYP com base
3442 TZVP, calculando 25 transições (ou raízes, “*nroots 25*”) e os arquivos dos orbitais
3443 de transições naturais (“*donto true*”). Qualquer uma dessas palavras-chave
3444 presentes na **Figura 91** podem ser editadas diretamente nas janelas e fica a
3445 critério do usuário a mudança de parâmetros dos cálculos. Para qualquer cálculo
3446 DFT (otimização geométrica ou estado excitado) com íons Eu^{3+} , um banco de
3447 dados de ECPs pode ser selecionado para representação do Eu^{3+} clicando na
3448 opção ECP.

3449

Figura 91. Opções de arquivos de entrada para o ORCA assim que selecionado o arquivo de saída para .orcinp (ORCA Input File) e clicando em Save Output File.



Módulo 6 – Sobre o LUMPAC

Não se trata propriamente de um módulo, mas de informações sobre o programa e da equipe responsável pelo desenvolvimento do LUMPAC 2.0 (Figura 92).

3460 **Figura 92.** Interface do último módulo do LUMPAC, com informações dos
 3461 desenvolvedores, instituição e bibliotecas usadas no desenvolvimento do
 3462 LUMPAC 2.0.



3463

