



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

**Estudo Sistemático da Transferência de Energia e de
Espectros de Absorção em Complexos de Európio(III):
Aplicações da TDDFT e Análise Quimiométrica**

GABRIEL SILVA SANTOS





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

Exame de qualificação de Mestrado apresentado 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

**A Systematic Study of Energy Transfer and Absorption Spectra in
Europium(III) Complexes: Applications of TDDFT and Chemometric
Analysis**

Qualification exam presented to the PostGraduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



FICHA CATALOGRÁFICA



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 Gabriel Silva Santos dos Santos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 05/02/2026.

Documento assinado digitalmente
 JOSE DIOGO DE LISBOA DUTRA
Data: 09/02/2026 15:05:32-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 RICARDO OLIVEIRA FREIRE
Data: 05/02/2026 20:17:44-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire
Departamento de Química - UFS

Documento assinado digitalmente
 MARCOS ANTONIO COUTO DOS SANTOS
Data: 09/02/2026 22:26:11-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	7
2.1	Objetivo Geral	7
2.2	Objetivos Específicos.....	7
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
3.1	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	8
3.2	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT)	12
3.3	Funcionais	17
3.4	Função de base	20
3.5	Transferência de energia	25
3.6	Cálculo das taxas de emissão radiativa e não radiativa e do rendimento quântico.....	30
3.7	Cálculos teóricos de espectros de absorção em complexos de lantanídeos	31
4	Modelagem da Transferência de Energia dos Complexos [Eu(DPTB) ₃ (H ₂ O) ₂] (Eu-1) e [Eu(DPTB) ₃ (BathPhen)] (Eu-2) com o Protocolo TDDFT Padrão.....	35
4.1	Modelagem da Geometria do Estado Fundamental.....	35
4.2	Propriedades Fotofísicas Experimentais e Teóricas	38
4.3	Análise e Discussão para Mecanismo de Transferência de Energia Intramolecular.....	41
5	Modelagem da Transferência de Energia do complexo [Eu(hfaa) ₃ (Nap-TerPyr)] (Eu-3) via TDDFT: análise de vários funcionais.	49
5.1	Otimização estrutural do complexo [Eu(hfaa) ₃ (Nap-TerPyr)]	49
5.2	Cálculo dos estados excitados dos ligantes e previsão teórica dos espectros de absorção	52
5.3	Análise por Componentes Principais	60
5.4	Determinação do estado tripleto do ligante.....	63

5.5	Processo de transferência de energia intramolecular	65
6	Análise quimiométrica dos métodos TDDFT aplicados a espectros de absorção	71
6.1	Análise quimiométrica dos espectros teóricos e definição do funcional para o planejamento fatorial.....	77
7	CONCLUSÕES.....	71
8	PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	88
9	REFERÊNCIAS	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Jablonski do processo de transferência de energia para o íon Eu^{3+} .	2
Figura 2. Comparação do número de artigos publicados que contêm as abordagens mais usadas para investigar a TE em complexos de Ln.	3
Figura 3. Espectros de absorção teóricos calculados pelos métodos TDDFT (com e sem efeito de solvente) para $[\text{Eu}(\text{btm})_3(\text{tbz})]$ (A) e $[\text{Eu}(\text{btt})_3(\text{tbz})]$ (B) usando a geometria otimizada no nível de teoria PBE0/TZVPPD/MBW52.	5
Figura 4. Estrutura química dos complexos Eu-1, Eu-2 e Eu-3.	6
Figura 5. Método autoconsistente aplicado para resolução da equação de Kohn-Sham.	12
Figura 6. Gráfico das funções do tipo Slater e gaussiana.	21
Figura 7. Comparação das combinações de GTOs para reproduzir um STO.	22
Figura 8. Estrutura molecular do estado fundamental dos complexos assimétricos nonacoordenados e geometria de coordenação calculada com o método PBE0/TZVP/MWB52.	36
Figura 9. Espectros de absorção experimentais e teóricos sobrepostos (A) Eu-1 e (B) Eu-2.	38
Figura 10. Ilustração das principais transições NTO que contribuem para as bandas mais intensas de calculadas de Eu-1 e Eu-2 usando CAM-B3LYP/TZVP/MWB52. As porcentagens indicam a contribuição de cada transição para a correspondente banda de absorção.	40
Figura 11. Orbitais moleculares estimados com o método TDDFT CAM-B3LYP/TZVD/MWB52, levando em consideração o efeito implícito do DCM.	43
Figura 12. Diagrama de níveis de energia representativos mostrando os canais considerados na modelagem da transferência de energia dos complexos Eu-1 e Eu-2.	48
Figura 13. Representação 2D dos complexos de Eu^{3+} que serviram como base para geração das estruturas de entrada de Eu-3.	50

Figura 14. Estrutura do complexo Eu-3 otimizada com o método DFT PBE0/TZVP/MWB52.	51
Figura 15. Espectros de absorção eletrônica do sal Na-hfaa, Nap-TerPyr e Eu-3 em solução de CH ₂ Cl ₂ (2×10^{-5} mol L ⁻¹) à temperatura ambiente.	54
Figura 16. Espectros de absorção calculados, denotando bandas de absorção na região coincidente com as bandas do espectro experimental.	55
Figura 17. (A) Espectros teóricos deslocados para a região de maiores e (B) menores comprimentos de onda.	56
(B)	56
Figura 18. Espectros previstos com as abordagens mais comumente aplicadas.	57
Figura 19. Orbitais moleculares mais relevantes para a composição dos estados excitados listados na Tabela 9 calculados com os níveis de teoria TDDFT PBE0/TZVP/MWB52 e com INDO/S-CIS para o complexo Eu-3.	59
Figura 20. Gráfico do PCA para os espectros de absorção TDDFT e INDO/S-CIS, com a projeção dos dados experimentais no espaço do PCA.	61
Figura 21. (A) Dendrograma resultante da análise HCPC, mostrando a organização hierárquica dos funcionais TDDFT e do método INDO/S com base nas similaridades dos espectros de absorção simulados. (B) Gráfico do ganho de inércia.	62
Figura 22. (A) Espectro de absorção (a) e emissão (b) eletrônica do complexo [Gd(hfa) ₃], medidos em solução de etanol, sendo o espectro de emissão medido usando uma matriz polimérica de resina de poliéster, a temperatura ambiente e com excitação em 300 nm. (B) Estrutura química dos complexos [Gd(hfa) ₃ (óxido de fosfina)]. (C) Espectros de fosforescência dos complexos [Gd(hfa) ₃ (óxido de fosfina)] no estado sólido a 100 K, excitados a 350 nm com atraso de tempo de 0 ms e (D) energia dos estados T1 dos complexos [Gd(hfa) ₃ (óxido de fosfina)].	63
Figura 23. Diagrama de Jablonski mostrando os estados dos ligantes e do íon Eu ³⁺ envolvidos na modelagem da transferência de energia do complexo Eu-3.	70

Figura 24. Distribuição da frequência dos funcionais de troca e correlação relatados em estudos teóricos de espectros de absorção, obtidos a partir de uma pesquisa bibliográfica baseada no Scopus.	72
Figura 25. Gráfico de sedimentação da PCA.	73
Figura 26. Gráfico da PCA aplicada aos espectros de absorção experimentais de complexos de Eu^{3+} , mostrando a separação dos grupos no plano Dim1 (32,7%) × Dim2 (20,3%).	74
Figura 27. Gráfico das contribuições das variáveis para as três primeiras componentes principais da PCA dos espectros de absorção experimentais de complexos de Eu^{3+}	75
Figura 28. Gráfico da PCA dos espectros de absorção experimentais de complexos de Eu^{3+} no plano Dim2 (20,5%) × Dim3 (12,3%).....	76
Figura 29. Compostos selecionados de cada grupo presente na PCA.	77
Figura 30. (A) Projeção dos espectros teóricos (6 funcionais × 8 corridas) relacionados ao indivíduo 1 (grupo 1), no espaço do PCA global. (B) Projeção do indivíduo 2. (C) Projeção do indivíduo 3.....	79
Figura 31. (A) Comparação entre os espectros teóricos e experimental relacionados ao grupo 1,(B) grupo 2 e (C) grupo 3	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de algumas grandezas importantes para calcular as taxas de TE tanto para o mecanismo de interação coulômbica direta quanto de troca. .	26
Tabela 2. Coordenadas esféricas dos átomos diretamente coordenados ao íon Eu^{3+} nos complexos Eu-1 e Eu-2. As geometrias foram otimizadas com o método PBE0/TZVP/MWB52.	37
Tabela 3. Propriedades fotofísicas à temperatura ambiente de Eu-1 e Eu-2 em solução de DCM.	41
Tabela 4. Energia dos estados excitados singlete e tripleto mais baixos, transições eletrônicas para os respectivos estados excitados e correspondente distância do centro doador ao centro aceitador de energia (R_L) dos complexos estimada usando o método CAM-B3LYP/TZVP/MWB52 (DCM) com a ajuda do programa LUMPAC.	42
Tabela 5. Parâmetros de intensidade teóricos calculados usando o modelo QDC junto com a densidade eletrônica ZDO (q), superdeslocalizabilidade eletrofílica (SE), fator de carga (g) e polarizabilidade (α) de cada átomo diretamente coordenado ao Eu^{3+} em Eu-1 e Eu-2.	45
Tabela 6. Taxas de transferência de energia quantificadas com o programa LUMPAC para os complexos Eu-1 e Eu-2 usando o modelo de Malta, com base nos resultados do TDDFT CAM-B3LYP/TZVPPD/MWB52 com o efeito implícito do solvente DCM incluído nos cálculos. A transição $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ foi incluída nos cálculos por meio de uma mistura J de 5% envolvendo os estados $^7\text{F}_0$ e $^7\text{F}_2$. .	46
Tabela 7. Coordenadas esféricas dos átomos do poliedro de coordenação obtido com o método PBE0/TZVP/MWB52 para o complexo Eu-3.	52
Tabela 8. Lista de todos os funcionais implementados no ORCA empregados no cálculo dos estados excitados singlete e tripleto do complexo Eu-3.	53
Tabela 9. Transições eletrônicas que compõem os principais estados excitados dos ligantes envolvidos com as bandas de absorção mais intensas calculadas com as abordagens PBE0 e INDO/S-CIS. Em negrito estão destacados os orbitais moleculares centrados no ligante neutro.	58

Tabela 10. Energia dos estados singleto (S_1) e tripleto (T_1) mais baixos calculada com os funcionais que forneceram espectros similares ao PBE0 e com o modelo INDO/S-CIS.....	65
Tabela 11. Transições eletrônicas que compõem os principais estados excitados dos ligantes, distância entre o centro doador de energia e o centro metálico (R_L) e energia correspondente para Eu-3 calculados com a abordagem TDDFT PBE0/TZVP/MWB52.	66
Tabela 12. Taxas de transferência de energia estimadas usando o modelo de Malta considerando os estados excitados calculados no nível de teoria TDDFT PBE0/TZVP/MWB52 para o complexo Eu-3	67
Tabela 13. Parâmetros fotofísicos experimentais e teóricos do complexo Eu-3.	69
Tabela 14. Estrutura das corridas para um mesmo funcional.	78
Tabela 15. Distâncias médias e desvios padrão de Mahalanobis dos espectros teóricos (6 funcionais $\times$ 8 <i>runs</i>) em relação aos baricentros experimentais obtidos a partir das projeções PCA.....	81
Tabela 16. Distâncias de Mahalanobis dos espectros teóricos B3LYP em relação aos baricentros experimentais obtidos a partir das projeções PCA.	83

AGRADECIMENTOS

À minha família que proporciona todo o aparato (financeiro e emocional) desde criança até hoje para que eu possa frequentar a universidade sem tantos transtornos.

Ao meu orientador prof. José Diogo de Lisboa Dutra, por toda orientação, ensinamentos e comprometimento e por me ajudar não só na questão acadêmica, mas também no crescimento pessoal.

A todos os professores que administram o Laboratório Pople por viabilizarem, junto a UFS, um ambiente que proporcionou a minha formação e crescimento acadêmico. Sou imensamente grato a CAPES pelo apoio financeiro.

Aos colegas/amigos que fazem parte do Pople e aos amigos feitos ao longo desses anos frequentando a universidade.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[Xe]	Configuração eletrônica do elemento xenônio
A_{nrad}	Taxa de emissão não radiativa
A_{rad}	Taxa de emissão radiativa
IC	interação coulombiana
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
CPCM	<i>do inglês “Conductor-like Polarizable Continuum Model”</i>
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
CShMs	Medidas de Forma Contínua (do inglês “ <i>Continuous Shape Measure</i> ”)
DC	Acoplamento Dinâmico (do inglês “ <i>Dynamic Coupling</i> ”)
DCM	CH_2Cl_2 (diclorometano)
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (do inglês “ <i>Density Functional Theory</i> ”)
ECPs	Potenciais Efetivos de Carço (do inglês “ <i>Effective Core Potentials</i> ”)
Ex	Mecanismo de troca (do inglês “ <i>Exchange</i> ”)
FED	Dipolo elétrico forçado (do inglês “ <i>Forced Electric Dipole</i> ”)
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
INDO/S-CIS	<i>Intermediate Neglect of Differential Overlap</i>
Eu^{3+}	Íon európio trivalente
KS	Kohn-Sham
LDA	<i>Local-Density Approximation</i>
Ln	Lantanídeo
LSD	<i>Local-Spin Density</i>
LUMPAC	<i>LUMinescence PACKage</i>
MGGA	<i>Meta-Generalized Gradient Approximation</i>
STO	<i>Slater Type Orbitals</i>
GTO	<i>Gaussian Type Orbitals</i>
PCA	Análise por Componentes Principais
HCPC	Agrupamento hierárquico em componentes principais
LC	Troca-Correlação com Correção de Longo Alcance
OM	Orbitais moleculares
AO	Orbitais atômicos
MOPAC	Molecular Orbital Package

NTO	Orbitais de Transição Natural (do inglês “ <i>Natural Transition Orbitals</i> ”)
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz (do inglês “ <i>Organic Light-Emitting Diode</i> ”)
R_{21}	Razão entre a intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
RGB	<i>Red, Green Blue</i>
R_L	Distância entre os centros doador e aceitador de energia
RMSD	<i>Root Mean Square Deviation</i>
S_0	Estado singleto fundamental
S_1	Estado singleto excitado
SC-XRD	<i>Single-Crystal X-ray Diffraction</i>
SOM	Modelo de Sobreposição Simples (do inglês “ <i>Simple Overlap Model</i> ”)
T	Estado tripleto
TDDFT	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (do inglês <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>)
TE	Transferência de Energia
TZVP	<i>Polarized Valence Triple-Zeta</i>
ZDO	<i>Zero Differential Overlap</i>
Δ	Diferença de energia entre os estados excitados do ligante e do íon lantanídeo
Q_{Eu}^L	Rendimento quântico de emissão
τ_{rad}	Tempo de vida radiativo
Q_{Eu}^{Eu}	Rendimento quântico intrínseco
η_{Sen}	Eficiência de sensibilização
$\lambda_{abs}^{m\acute{a}x}$	Comprimento de onda do máximo de absorção
Ω_{λ}^{FED}	Parâmetros de intensidade FED

RESUMO

Neste trabalho, avaliou-se o desempenho de diferentes funcionais TDDFT (*Time-dependent density-functional theory*) na descrição de espectros de absorção e da transferência de energia (TE) em complexos de Eu^{3+} . Inicialmente, três complexos β -dicetonatos foram estudados: $[\text{Eu}(\text{DPTB})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**Eu-1**), $[\text{Eu}(\text{DPTB})_3(\text{BathPhen})]$ (**Eu-2**) e $[\text{Eu}(\text{hfaa})_3(\text{Nap-TerPyr})]$ (**Eu-3**), modelados com o método DFT PBE0/TZVP/MWB52. Os resultados TDDFT CAM-B3LYP reproduziram satisfatoriamente os espectros experimentais de **Eu-1** e **Eu-2**, com absorção dominada pelos ligantes β -dicetonatos. A TE ocorreu majoritariamente pelos canais $T_1 \rightarrow {}^5D_0$ e $T_1 \rightarrow {}^5D_1$, com taxas da ordem de 10^7 s^{-1} . A maior eficiência de sensibilização de **Eu-1** ($\eta = 52,6\%$; exp.: $56,3\%$) em relação a **Eu-2** ($\eta = 45,0\%$; exp.: $44,5\%$) foi atribuída à menor taxa de desativação $T_1 \rightarrow S_0$. Para **Eu-3**, uma análise PCA agrupou os funcionais em três grupos distintos. Os espectros previstos pelos funcionais PBE0, B1P, X3LYP, B1LYP, REVPBE0, TPSS0, PW1PW, mPW1PW e mPW1LYP apresentaram melhor concordância com o experimental. O método INDO/S-CIS reproduziu bem o espectro, porém subestimou significativamente a energia T_1 . Os resultados TDDFT indicaram a participação relevante do ligante neutro na absorção eletrônica e dos ligantes β -dicetonatos na TE via $T_1 \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, com rendimento calculado de $52,8\%$ (exp.: $48,8\%$). Posteriormente, investigou-se a influência de parâmetros metodológicos nos espectros TDDFT. A clusterização através da PCA de 122 espectros experimentais revelou a formação de três grupos distintos. A projeção de espectros teóricos no espaço PCA, combinada com distâncias de Mahalanobis, indicaram que o funcional B3LYP é o mais consistente globalmente dentre os estudados. Por isso, foi adotado para o estudo dos parâmetros por planejamento fatorial. O planejamento fatorial fracionado 2^{5-2} mostrou que os efeitos de base, número de estados excitados, uso da TDA, solvente implícito e dispersão dependem do *cluster* espectral: no grupo 1, os efeitos foram pouco relevantes; no grupo 2, a ausência de TDA melhorou a concordância; e no grupo 3, correções de dispersão e ausência de TDA foram determinantes para melhorar a reprodução dos perfis experimentais.

Palavras-chave: LUMPAC. Transferência de energia. Espectro de absorção. Luminescência. Quimiometria

ABSTRACT

In this work, the performance of different TDDFT(*Time-dependent density-functional theory*) functionals in describing absorption spectra and energy transfer (ET) in Eu^{3+} complexes was evaluated. Initially, three β -diketonate complexes were studied: $[\text{Eu}(\text{DPTB})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**Eu-1**), $[\text{Eu}(\text{DPTB})_3(\text{BathPhen})]$ (**Eu-2**), and $[\text{Eu}(\text{hfaa})_3(\text{Nap-TerPyr})]$ (**Eu-3**), modeled using the DFT PBE0/TZVP/MWB52 method. TDDFT CAM-B3LYP results satisfactorily reproduced the experimental spectra of **Eu-1** and **Eu-2**, with absorption dominated by β -diketonate ligands. ET occurred mainly through the $T_1 \rightarrow {}^5D_0$ and $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ channels, with rates on the order of 10^7 s^{-1} . The higher sensitization efficiency of **Eu-1** ($\eta = 52.6\%$; exp.: 56.3%) compared to **Eu-2** ($\eta = 45.0\%$; exp.: 44.5%) was attributed to a lower $T_1 \rightarrow S_0$ deactivation rate. For **Eu-3**, Principal Component Analysis (PCA) grouped the functionals into three distinct clusters. The spectra predicted by PBE0, B1P, X3LYP, B1LYP, REVPBE0, TPSS0, PW1PW, mPW1PW, and mPW1LYP showed better agreement with experiment. The INDO/S-CIS method reproduced the spectrum well but significantly underestimated the T_1 energy. TDDFT results indicated a relevant contribution of the neutral ligand to electronic absorption and of the β -diketonate ligands to ET via $T_1 \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, with a calculated yield of 52.8% (exp.: 48.8%). Subsequently, the influence of methodological parameters on TDDFT spectra was investigated. PCA clustering of 122 experimental spectra revealed three distinct groups. The projection of theoretical spectra in PCA space, combined with Mahalanobis distances, indicated that the B3LYP functional is the most globally consistent among those studied. Therefore, it was adopted for the factorial design parameter study. The fractional factorial design (2^{5-2}) showed that the effects of basis set, number of excited states, use of TDA, implicit solvent, and dispersion depend on the spectral cluster: in group 1, effects were minimally relevant; in group 2, the absence of TDA improved agreement; and in group 3, dispersion corrections and absence of TDA were decisive for better reproduction of experimental profiles.

Keywords: LUMPAC. Energy Transfer. Absorption Spectrum. Luminescence; Chemometric analysis

1 INTRODUÇÃO

Os íons trivalentes dos lantanídeos constituem uma série de elementos químicos caracterizados pela configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n$, na qual n representa o número de elétrons no orbital 4f, variando de 0, no lantânio, até 14, no lutécio [1]. Diferentemente do que ocorre em outros blocos da tabela periódica, o aumento do número atômico ao longo da série não adiciona elétrons às camadas eletrônicas mais externas. Pelo contrário, esses elétrons adicionais são progressivamente acomodados no subnível 4f, que se encontra internamente, próximo ao núcleo [2].

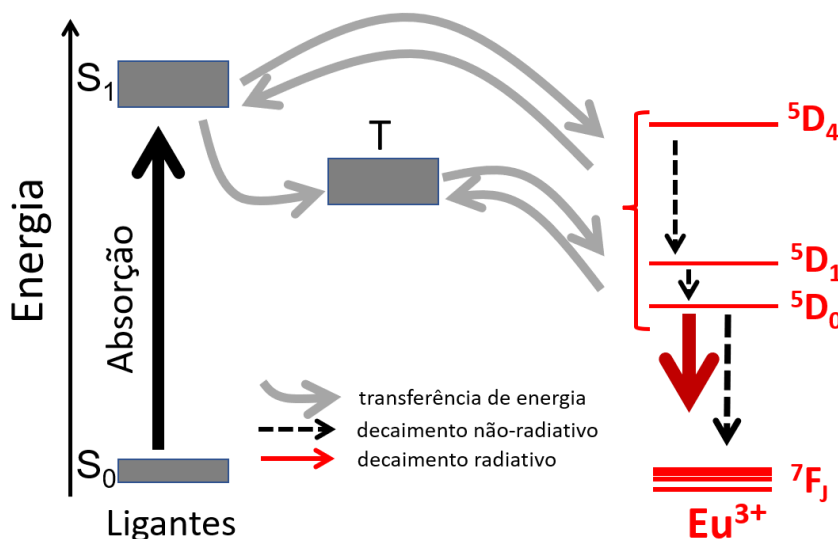
O preenchimento sequencial dos orbitais 4f, que estão localizados mais internamente na estrutura eletrônica dos lantanídeos e são parcialmente blindados pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$, é diretamente responsável pelas propriedades ópticas e magnéticas distintivas. Essa blindagem faz com que os elétrons do subnível 4f sejam pouco sensíveis às influências do ambiente químico externo, resultando em transições eletrônicas altamente protegidas. Como consequência, os espectros de emissão dos íons lantanídeos apresentam um caráter essencialmente atômico, manifestando-se por bandas espectrais extremamente estreitas, bem definidas e seletivas, atribuídas às transições internas do tipo 4f-4f [3]. Essa característica não apenas explica a estabilidade das propriedades ópticas desses íons em diferentes matrizes, como também fundamenta seu amplo uso em tecnologias que demandam alta seletividade espectral, como lasers [4], dispositivos eletroluminescentes [5] e bioimagem [6], entre outras aplicações de grande relevância como agentes de contraste em diagnósticos de câncer [7–9], marcadores em imunoenaios de alta sensibilidade [10,11] em munições.

Entretanto, apesar dessas notáveis propriedades luminescentes, as transições 4f-4f são formalmente proibidas segundo a regra de Laporte [12]. Esta regra estabelece que, em sistemas centrossimétricos, transições eletrônicas que não envolvem mudança de paridade são altamente desfavorecidas, ou seja, entre orbitais de mesma simetria ($f \rightarrow f$). Como consequência, essas transições exibem baixos coeficientes de absorvidade molar, o que limita severamente a eficiência da excitação direta dos íons lantanídeos [13]. Essa característica exige estratégias alternativas para otimizar sua luminescência. Uma boa estratégia foi

estabelecida por Weissman em 1942 [14] com o uso de ligantes orgânicos capazes de atuar como bons cromóforos, absorvendo eficientemente a radiação e transferindo energia de forma intramolecular ao centro metálico, assim promovendo sua emissão de luz.

O principal mecanismo de transferência de energia utilizado para explicar a sensibilização do íon Eu^{3+} por um determinado ligante está ilustrado na **Figura 1**, que envolve a excitação do ligante do estado fundamental singleto para um estado singleto excitado ($S_0 \rightarrow S_1$). Em seguida, ocorre um decaimento de energia do estado singleto excitado para um estado tripleto via intercruzamento intersistema ($S_1 \rightarrow T$), e depois transferência de energia do ligante para o metal ($T \rightarrow \text{Ln}^*$) [15]. A compreensão do mecanismo de transferência de energia auxilia os pesquisadores na busca por ligantes que transfiram energia efetivamente para o íon Eu^{3+} , o que permite ajustar as propriedades espectroscópicas do complexo de maneira precisa [10]. Desta forma, é possível identificar complexos com potenciais aplicações tecnológicas.

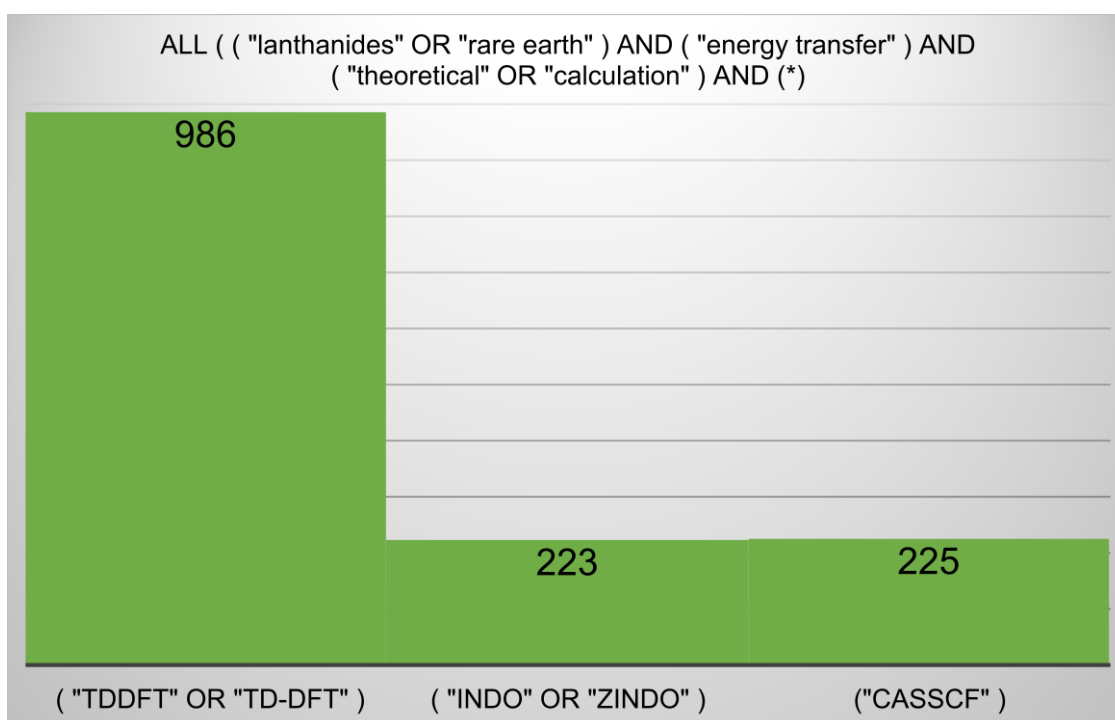
Figura 1. Diagrama de Jablonski do processo de transferência de energia para o íon Eu^{3+} .



Diversos estudos investigaram o mecanismo de transferência de energia em sistemas Eu^{3+} com base em estados excitados calculados [16–19]. Esses cálculos foram realizados com o objetivo de interpretar espectros de absorção e identificar a contribuição de cada um dos ligantes para o processo de transferência de energia. A abordagem mais utilizada para esses fins é a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) [20], que estende

a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [21,22] para o cálculo de excitações eletrônicas e outros fenômenos dependentes do tempo [23]. A **Figura 2** mostra a comparação do número de artigos que apresentam as palavras-chave relacionadas aos principais métodos para cálculo de estados excitados aplicados a estudos de transferência de energia, obtidas através de uma pesquisa na plataforma Scopus. Para a execução de tais cálculos, o ORCA [18] se destaca como um dos principais programas empregados pela comunidade científica, possuindo mais de 100 funcionais TDDFT implementados.

Figura 2. Comparação do número de artigos publicados que contêm as abordagens mais usadas para investigar a TE em complexos de Ln.



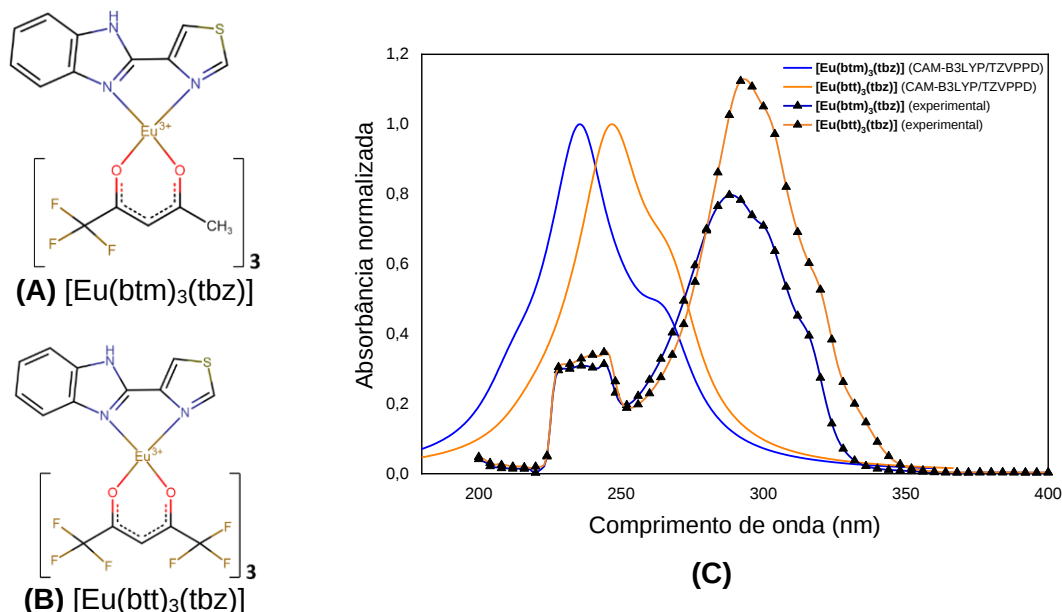
Para calcular as taxas de transferência de energia metal-ligante, Malta e colaboradores desenvolveram um modelo no final dos anos 90 [24,25], revisado em 2008 [26] e 2019 [27]. No modelo de Malta e colaboradores, a diferença de energia entre os estados excitados do ligante e do íon lantanídeo (Δ) é empregada para calcular o fator de sobreposição espectral, que está ligado à transferência de excitação eletrônica entre dois estados eletrônicos. Ademais, as taxas de transferência de energia dependem da distância entre o centro doador e aceitador de energia (R_L).

O modelo de Malta e colaboradores tem sido amplamente utilizado em estudos recentes [28–31] com o auxílio do pacote computacional LUMPAC [32].

Este programa foi desenvolvido e é mantido por integrantes do Laboratório Pople de Química Computacional da Universidade Federal de Sergipe (UFS), com sua primeira versão disponibilizada em novembro de 2013 e publicada em março de 2014. O LUMPAC fundamenta-se em um protocolo de quatro etapas desenvolvido por de Sá e colaboradores [20], especificamente voltado para a modelagem da transferência de energia em complexos de íons lantanídeos. Entre estas etapas estão a modelagem geométrica dos complexos seguida pelo cálculo dos estados excitados tripleto e singleto. Com as informações obtidas anteriormente, as taxas de transferência de energia entre o ligante e o metal são determinadas utilizando modelos desenvolvidos por Malta e colaboradores. Por fim, as populações dos níveis energéticos são obtidas a partir das equações de taxa, sendo posteriormente utilizadas para a estimativa teórica do rendimento quântico de emissão.

Considerando a relevância dos estados excitados nos estudos de transferência de energia, e tendo o método TDDFT como principal ferramenta teórica, diversos trabalhos desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa [30,33–35] indicaram que os funcionais TDDFT comumente empregados (CAM-B3LYP, PBE0, B3LYP, etc.), embora frequentemente forneçam resultados úteis, apresentam certas limitações. Dentre as limitações observadas, destacam-se a subestimação das energias dos estados singleto e tripleto, bem como os deslocamentos das bandas do espectro de absorção para comprimentos de onda menores, conforme exemplificado na **Figura 3C** [35]. Os espectros mostrados na **Figura 1** foram obtidos com o nível de teoria TDDFT CAM-B3LYP para os complexos $[\text{Eu}(\text{btm})_3(\text{tbz})]$ e $[\text{Eu}(\text{btt})_3(\text{tbz})]$, cujas representações 2D estão exibidas nas **Figuras 3A e 3B**.

110 **Figura 3.** Espectros de absorção teóricos calculados pelos métodos TDDFT
 111 (com e sem efeito de solvente) para $[\text{Eu}(\text{btm})_3(\text{tbz})]$ **(A)** e $[\text{Eu}(\text{btt})_3(\text{tbz})]$ **(B)**
 112 usando a geometria otimizada no nível de teoria PBE0/TZVPPD/MBW52.



113

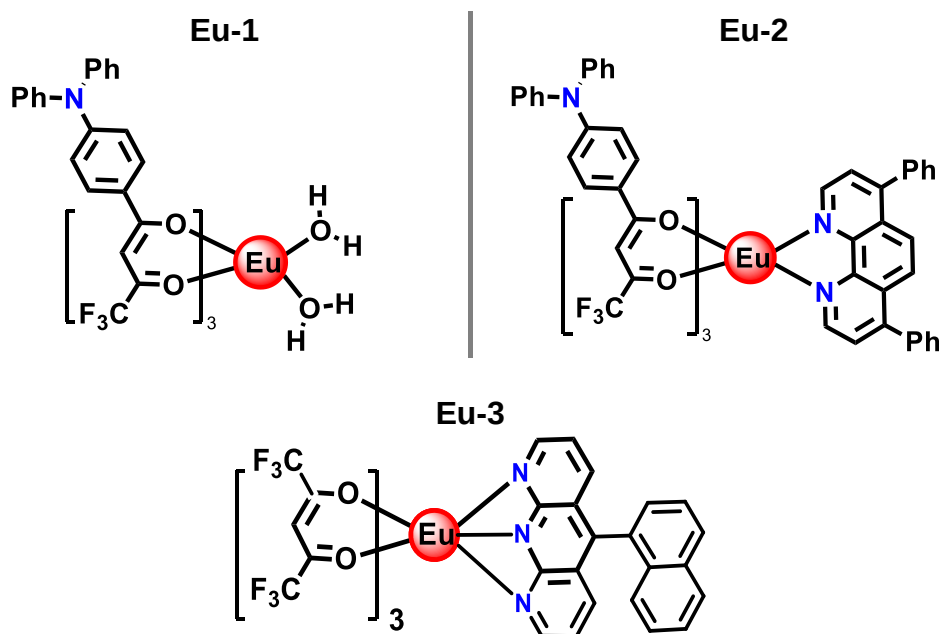
114 Diante dessa problemática surgiu o questionamento sobre a possibilidade de
 115 existir um funcional dentre a grande variedade apresentada no programa ORCA
 116 capaz de fornecer resultados mais exatos. Neste contexto, em um trabalho de
 117 colaboração publicado pelo nosso grupo em 2024 [29], mais de 50 funcionais
 118 implementados no ORCA foram avaliados e o funcional PBE0, comumente
 119 utilizado para a otimização de geometria de complexos de Eu^{3+} , forneceu um
 120 espectro de absorção teórico em excelente concordância com o medido
 121 experimentalmente para o complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_3(\text{Ph-TerPyr})]$. Contudo, a análise
 122 realizada no trabalho mencionado limitou-se a apenas comparar os espectros
 123 teóricos com o obtido experimentalmente. O objetivo do corrente trabalho é
 124 realizar uma análise mais detalhada.

125 Dentre os complexos estudados neste trabalho, $[\text{Eu}(\text{DPTB})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**Eu-1**),
 126 $[\text{Eu}(\text{DPTB})_3(\text{BathPhen})]$ (**Eu-2**) e $[\text{Eu}(\text{hfaa})_3(\text{Nap-TerPyr})]$ (**Eu-3**) (**Figura 4**)
 127 foram provenientes de estudos de colaboração com grupo de pesquisa da *Sultan*
 128 *Qaboos University*, localizado no Sultanato de Omã, sob a coordenação do
 129 professor Muhammad Khan. Os complexos **Eu-1** e **Eu-2** fazem parte de um
 130 trabalho já concluído e publicado em 2025 [36] e os estados excitados não foram
 131 calculados com diferentes funcionais, dado que o protocolo padrão já aplicado

em outros trabalhos foi considerado. O estudo envolvendo o complexo **Eu-3** também foi publicado em 2025 [37].

Deste modo, este trabalho está estruturado em partes: i) inicialmente, um estudo dos complexos **Eu-1** e **Eu-2** utilizando os funcionais mais comumente aplicados pelo nosso grupo de pesquisa foi realizado. ii) Em um segundo estudo, utilizando todos os funcionais disponíveis no programa ORCA, os estados excitados foram determinados para o complexo **Eu-3**. Através de comparação a dados experimentais, o funcional mais adequado foi escolhido para o estudo do processo de transferência de energia do complexo. Por fim, os diferentes funcionais aplicados no estudo do complexo **Eu-3** foram detalhadamente analisados por meio de técnicas quimiométricas como a Análise de Componentes Principais (PCA). iii) Uma análise quimiométrica dos parâmetros utilizados nos cálculos TDDFT (raízes, efeitos de dispersão, bases, etc.) e dos funcionais mais utilizados na literatura foi aplicada para tentar determinar a influência e a melhor combinação desses parâmetros para o cálculo dos espectros de absorção eletrônica teóricos.

Figura 4. Estrutura química dos complexos **Eu-1**, **Eu-2** e **Eu-3**.



151 2 OBJETIVOS

152 2.1 Objetivo Geral

153 Estudar teoricamente o processo de transferência de energia em complexos
154 de európio por meio de uma análise sistemática, utilizando diversos funcionais
155 da densidade com a abordagem TDDFT.

156 2.2 Objetivos Específicos

- 157 • Investigar as propriedades fotofísicas e o espectro de absorção eletrônica
158 dos compostos $[\text{Eu}(\text{DPTB})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**Eu-1**) e $[\text{Eu}(\text{DPTB})_3(\text{BathPhen})]$ (**Eu-2**)
159 utilizando o protocolo TDDFT padrão (CAM-B3LYP) para avaliar o impacto da
160 substituição de moléculas de água pelo ligante auxiliar;
- 161 • Avaliar o desempenho de um amplo conjunto de funcionais da densidade e
162 do método semiempírico INDO/S-CIS na predição do espectro de absorção do
163 complexo $[\text{Eu}(\text{hfaa})_3(\text{Nap-TerPyr})]$ (**Eu-3**);
- 164 • Aplicar análises quimiométricas como a Análise de Componentes Principais
165 (PCA) e Agrupamento Hierárquico (HCPC) para classificar os funcionais com
166 base na similaridade com o espectro experimental;
- 167 • Modelar cineticamente o processo de transferência de energia
168 intramolecular para os três complexos estudados utilizando o modelo de Malta
169 (*software* LUMPAC), identificando os canais de transferência dominantes
170 (interação de troca vs. coulômbica).
- 171 • Determinar teoricamente os rendimentos quânticos e eficiências de
172 sensibilização para os compostos **Eu-1**, **Eu-2** e **Eu-3**.
- 173 • Realizar um estudo quimiométrico sistemático sobre a influência de
174 parâmetros computacionais do TDDFT na qualidade dos espectros de absorção
175 teórica, utilizando um planejamento fatorial fracionado (2^{5-2}) aplicado a grupos
176 distintos de espectros experimentais obtidos via PCA.

177

178

179 **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

180 **3.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)**

181 A determinação das propriedades eletrônicas de sistemas contendo muitos
182 elétrons, utilizando os princípios da mecânica quântica sob a influência de um
183 potencial externo, considerando tanto as interações de repulsão coulombiana
184 quanto os efeitos de acoplamento de spin entre os pares de elétrons, torna-se
185 inviável por meio de soluções analíticas exatas. Isso se deve ao fato de que a
186 função de onda total depende da distância relativa entre todos os elétrons do
187 sistema, o que eleva exponencialmente sua complexidade matemática.

188 Para contornar essa limitação, diversos métodos aproximativos foram
189 desenvolvidos ao longo do tempo, sendo o método de Hartree-Fock [38] um dos
190 mais relevantes. Nesse formalismo, a função de onda total do sistema é
191 representada como um determinante de Slater [39]. Este determinante fornece
192 um arranjo matemático capaz de assegurar a propriedade de antissimetria
193 exigida pelas funções de onda de férmions, como os elétrons, em conformidade
194 com o princípio de exclusão de Pauli.

195 Outra abordagem consolidada e amplamente utilizada na físico-química
196 computacional é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês “*Density*
197 *Functional Theory*”). Diferentemente do método Hartree-Fock, que se baseia em
198 produtos de funções de onda, o DFT opera a partir de funcionais. Esses
199 funcionais recebem outras funções como argumento, no caso do DFT, é a
200 densidade eletrônica. Isso permite determinar as propriedades eletrônicas do
201 sistema de forma mais eficiente do ponto de vista computacional.

202 Os fundamentos iniciais da DFT remontam a 1927, com os trabalhos
203 pioneiros de Llewellyn Thomas [40] e Enrico Fermi [41], que propuseram um
204 modelo destinado à obtenção de uma densidade eletrônica aproximada e de um
205 potencial efetivo. Essa abordagem permitiu, pela primeira vez, a descrição
206 teórica de um gás de férmions em movimento sob a ação de um campo externo
207 gerado pelos núcleos atômicos, viabilizando o cálculo aproximado de
208 propriedades eletrônicas de sistemas complexos. Já em 1964, Hohenberg e
209 Kohn [22] introduziram a Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

210 definitivamente. Os autores formularam o seguinte teorema: a energia total no
 211 estado fundamental de um gás de elétrons não homogêneo interagente, na
 212 presença de um potencial externo $v(\vec{r})$, é um funcional universal da densidade
 213 $n(\vec{r})$, em que o valor mínimo para a densidade eletrônica corresponde à
 214 densidade exata:

$$E_v[n(\vec{r})] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n] \quad \text{Eq. (1)}$$

215 Em que o funcional universal da densidade $F[n]$ é a soma das energias cinética
 216 (T) e de interação elétron-elétron (U). Dado que a função de onda Ψ é um
 217 funcional de $n(\vec{r})$, tem-se:

$$F[n(\vec{r})] \equiv \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad \text{Eq. (2)}$$

218 Sendo que o funcional atinge seu mínimo para a densidade exata do estado
 219 fundamental $n_0(\vec{r})$.

220 A Eq. (3) reflete que o número total de partículas é constante.

$$N[n] \equiv \int n(\vec{r})d\vec{r} = N \quad \text{Eq. (3)}$$

221 A consequência desse primeiro teorema é que todos os observáveis físicos
 222 do sistema, incluindo a função de onda total e a energia, são funções unívocas
 223 da densidade eletrônica do estado fundamental. Em outras palavras: a
 224 densidade eletrônica contém toda a informação necessária sobre o sistema.
 225 Portanto, o problema quântico de muitos corpos pode ser, em princípio,
 226 reformulado como um problema dependente apenas da densidade eletrônica, e
 227 não da função de onda, que depende de $3N$ variáveis (onde N é o número de
 228 elétrons).

229 De acordo com um segundo teorema proposto por Hohenberg e Kohn,
 230 chamado de princípio variacional do DFT, a densidade $n'(\vec{r})$ associada a um
 231 outro potencial $v'(\vec{r})$ (diferente de $v(\vec{r})$) leva a um valor mínimo do funcional de
 232 energia superior ao obtido com a densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$ do
 233 sistema, resultando na seguinte desigualdade:

$$\int v(\vec{r})n'(\vec{r})d\vec{r} + F[n'] > \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n] \quad \text{Eq. (4)}$$

Esse teorema garante que para qualquer densidade eletrônica admissível (isto é, uma densidade que corresponda a algum estado físico possível), o valor do funcional de energia é sempre maior ou igual à energia do estado fundamental. Logo, a densidade eletrônica que minimiza esse funcional de energia corresponde exatamente à densidade do estado fundamental do sistema, e o valor mínimo desse funcional é a energia do estado fundamental.

Em 1965, Kohn e Sham [21] derivaram as equações para a DFT, sendo o funcional energia presente nas Eqs. (1) e (2) descrito como:

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + T_s[n] + E_{xc}[n] \quad \text{Eq. (5)}$$

em que $T_s[n]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes cuja densidade é $n(\vec{r})$. $E_{xc}[n]$ é definido como a energia de correlação de troca de um sistema de elétrons interagentes com a mesma densidade $n(\vec{r})$.

A propriedade estacionária do funcional de energia $E[n]$ (ou seja, sua derivada funcional em relação à densidade $n(\vec{r})$ é zero) acontece exatamente na densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$. Isso significa que pequenas variações na densidade em torno de $n_0(\vec{r})$ não alteram a energia em primeira ordem (a energia é mínima ou estacionária). Isso permite a derivação da equação Eq. (5), ao expressar $E[n]$ em função de $\psi_i(\vec{r})$, que leva diretamente à equação de Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{ks}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{Eq. (6)}$$

$v^{ks}(r)$ é o chamado potencial efetivo de Kohn-Sham e é definido por:

$$v^{ks}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(n(\vec{r})) \quad \text{Eq. (7)}$$

254 com a densidade de carga $n(\vec{r})$ calculada usando apenas as funções de onda
255 dos estados ocupados.

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ.} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{Eq. (8)}$$

256

257 Nota-se, através da Eq. (8) que N (ver Eq. (3)) deve ser constante, ou seja,
258 qualquer mudança em N significa uma densidade totalmente nova. Portanto,
259 novos valores para todas as quantidades que são funcionais únicos da
260 densidade são obtidos.

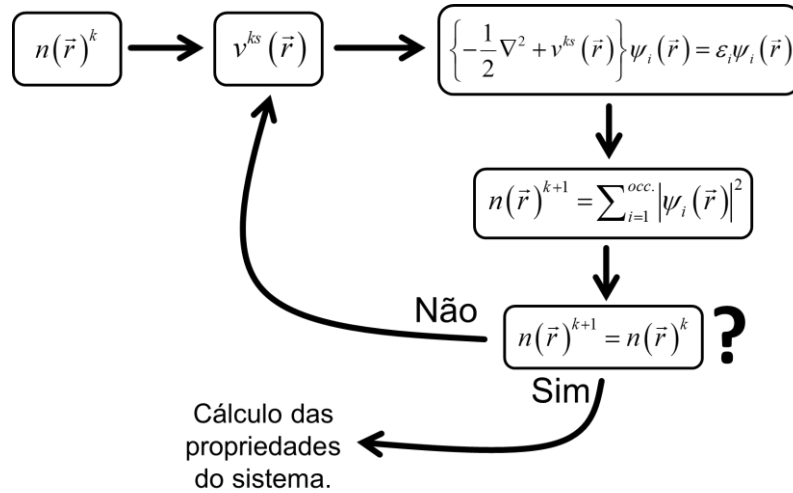
261 Por conseguinte, pode-se então resolver a Eq. (6) para obter a densidade
262 $n(\vec{r})$, porém como o potencial $v^{ks}(\vec{r})$ depende de $n(\vec{r})$, resolver a equação
263 diretamente é impossível. Nesse caso, comumente, é adotado um cálculo
264 autoconsistente, tal como ilustrado na **Figura 5**. Este procedimento compreende
265 escolher uma $n(\vec{r})^k$ arbitrária e uma aproximação para o funcional $E_{xc}[n]$, que
266 será utilizada para determinar o $v^{ks}(\vec{r})$, pois $v^{ks}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n}$. Em seguida, o
267 potencial $v^{ks}(\vec{r})$ é calculado e as funções de onda $\psi_i(\vec{r})$ são determinadas pela
268 equação de Kohn e Sham. Feito isto, a densidade do estado fundamental $n(\vec{r})^{k+1}$
269 é calculada a partir dos orbitais de Kohn-Sham e deve-se, então, comparar com
270 a densidade inicial $n(\vec{r})^k$. Se $n(\vec{r})^k = n(\vec{r})^{k+1}$, o cálculo convergiu e as
271 propriedades do sistema utilizando a densidade $n(\vec{r})^{k+1}$ são determinadas. Caso
272 contrário, a nova densidade é utilizada para calcular o potencial efetivo,
273 reiniciando o ciclo autoconsistente. O processo continua até a convergência.

274

275

276

277 **Figura 5.** Método autoconsistente aplicado para resolução da equação de Kohn-
 278 Sham.



279

280

Material autoral.

281 3.2 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT)

282 Como a DFT é uma teoria independente do tempo, não é possível acessar
 283 informações sobre os estados excitados. Assim, uma extensão da DFT
 284 denominada TDDFT (do inglês “*Time Dependent Density Functional Theory*”) foi
 285 desenvolvida por Runge e Gross [42]. Eles foram os pioneiros em formular um
 286 teorema de unicidade, demonstrando que se duas funções de potencial externo
 287 distintas, $v_{ext}(\vec{r}, t)$ e $v'_{ext}(\vec{r}, t)$ que diferem mais do que por uma função puramente
 288 do tempo $c(t)$ conduzem à mesma densidade inicial $n(\vec{r}, t)$ e partem da mesma
 289 função de onda inicial $\psi_i(\vec{r}, t)$, então, necessariamente, essas densidades
 290 evoluirão de maneira distinta para $t_1 > t_0$. Tal relação está mostrada na Eq. (9):

$$v_{ext}(\vec{r}, t) - v'_{ext}(\vec{r}, t) \neq c(t) \rightarrow n(\vec{r}, t) \neq n'(\vec{r}, t) \text{ para } t_1 > t_0 \quad \text{Eq. (9)}$$

291

292 Isso implica que existe uma relação direta e única entre o potencial externo
 293 $v_{ext}(\vec{r}, t)$ e a densidade $n(\vec{r}, t)$ dado um estado inicial fixo ψ_0 , ou seja, $v_{ext}(\vec{r}, t)$ é
 294 um funcional de $n(\vec{r}, t)$, e, conseqüentemente, $n(\vec{r}, t)$ determina completamente
 295 a evolução da função de onda pelo princípio de determinismo da mecânica
 296 quântica. Esse princípio refere-se ao fato de que, em mecânica quântica não-

relativística, a evolução temporal da função de onda $\psi(t)$ de um sistema é completamente determinada pelo seu estado inicial $\psi(0)$ e pelo Hamiltoniano do sistema (que inclui o potencial externo $v_{ext}(\vec{r}, t)$).

Além do teorema de unicidade, Runge e Gross também estabeleceram o princípio variacional dependente do tempo [42], que fornece a base formal para derivar as equações de movimento dentro da TDDFT. Esse princípio estabelece que a evolução temporal de um sistema quântico de muitos corpos, sujeito a um potencial externo dependente do tempo, pode ser determinada por meio da extremização de uma ação quântica ($A[\psi]$), uma função que descreve a evolução temporal de um sistema quântico, associada ao sistema. A ação é definida por:

$$A[\psi] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi(t) \left| -i\hbar \frac{\delta}{\delta t} - \hat{H}(t) \right| \Psi(t) \right\rangle dt \quad \text{Eq. (10)}$$

em que $\Psi(t)$ é a função de onda total do sistema no tempo t e $\hat{H}(t)$ é o Hamiltoniano total, que inclui a energia cinética, a interação Coulombiana entre os elétrons e o potencial externo dependente do tempo. Esse Hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext}(t) \quad \text{Eq. (11)}$$

sendo $\hat{T}$ o operador de energia cinética, $\hat{V}_{int}$ o operador de interação entre os elétrons e $\hat{V}_{ext}(t)$ o potencial externo aplicado ao sistema. O princípio variacional estabelece que a trajetória temporal verdadeira da função de onda torna essa ação estacionária, isto é,

$$\partial A[\psi] = 0 \quad \text{Eq. (12)}$$

O teorema de Runge-Gross garante que essa ação pode ser reformulada como um funcional da densidade eletrônica dependente do tempo ao introduzir um sistema fictício de densidade eletrônica não interagente (potencial de

319 interação igual a zero). O sistema fictício é escolhido de modo que a sua
 320 densidade seja igual à densidade do sistema real interagente. Essa reformulação
 321 está presente na equação abaixo:

$$A[n] = A_s[n] + \int_{t_0}^{t_1} dt \int v_{ext}(\vec{r}, t) n(\vec{r}, t) d\vec{r} + A_{H_{xc}}[n] \quad \text{Eq. (13)}$$

322 $A_s[n]$ é a ação do sistema de referência de Kohn-Sham não interagente e
 323 $A_{H_{xc}}[n]$ a ação associada aos efeitos de interação, composta pela energia de
 324 Hartree e pelo funcional de troca e correlação dependente do tempo. A condição
 325 estacionária aplicada a ação $A[n]$ leva a obtenção de Kohn-Sham dependente
 326 do tempo, que é descrita pela equação(14).

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}, t) \right\} \psi_i(\vec{r}) = i \frac{\partial}{\partial t} (\psi_i(\vec{r}, t)) ; \psi_i(\vec{r}, 0) = \psi_i(\vec{r}) \quad \text{Eq. (14)}$$

327 em que o potencial Kohn-Sham dependente do tempo $v_s(r, t)$ é definido pela
 328 Eq.(15).

$$v_s(\vec{r}, t) = v_{ext}(\vec{r}, t) + \int \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}, t) \quad \text{Eq. (15)}$$

329 Assim, semelhantemente à DFT, a densidade $n(\vec{r}, t)$ é definida pelas
 330 funções de onda dependentes do tempo dos orbitais ocupados.

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{occ.} |\psi_i(\vec{r}, t)|^2 \quad \text{Eq. (16)}$$

331 Entretanto, apesar da TDDFT possuir um relativo baixo custo computacional
 332 quando comparado com o método Hartree-Fock dependente do tempo ou com
 333 métodos baseados em interação de configurações (abordagens pós-Hartree-
 334 Fock), obter respostas completas para a equação de Kohn-Sham com
 335 dependência temporal pode ser dispendioso, mesmo para sistemas de
 336 dimensões moderadas. Para reduzir este custo, a resposta linear do sistema
 337 pode ser tomada como uma primeira aproximação da solução completa.

338 A aplicação da resposta linear ocorre via teoria da perturbação [43], através
 339 da qual uma pequena perturbação é provocada no sistema no estado
 340 fundamental. A perturbação é causada por um potencial externo $\partial v_1(\vec{r}, t)$, como
 341 um potencial associado a um campo elétrico oscilante, sendo “ligada” em t_0 :

$$\begin{aligned} v_{ext}(\vec{r}, t) &= v_o(\vec{r}) + \partial v_1(\vec{r}, t) \\ v_o(\vec{r}) &= - \sum_I \frac{Z_I}{r_I} \quad (\text{atração nuclear}) \end{aligned} \quad \text{Eq. (17)}$$

342 Ao receber essa perturbação, o sistema responderá com uma mudança na
 343 densidade eletrônica e tal resposta pode ser expressa como uma série de Taylor:

$$n(\vec{r}, t) - n_0(\vec{r}) = n_1(\vec{r}, t) + n_2(\vec{r}, t) + n_3(\vec{r}, t) \dots \quad \text{Eq. (18)}$$

344 em que os subscritos representam a ordem da perturbação externa, com a
 345 densidade $n_0(\vec{r})$ x a densidade no estado fundamental não perturbado. A
 346 aplicação da teoria da resposta linear fornece:

$$n(\vec{r}, t) \cong n_0(\vec{r}) + n_1(\vec{r}, t) \quad \text{Eq. (19)}$$

347 A densidade do estado fundamental pode ser obtida utilizando as equações
 348 de Kohn-Sham para a DFT (Eq. (6) e Eq. (8)). A densidade de primeira ordem
 349 pode ser expressa de acordo com a Eq. (20).

$$n_1(\vec{r}, t) = \iint \chi(\vec{r}, t, \vec{r}', t') \partial v_1(\vec{r}', t) d\vec{r}' dt \quad \text{Eq. (20)}$$

350 em que χ é a densidade resposta do sistema interagente.

$$\chi(\vec{r}, t, \vec{r}', t') = \left. \frac{\partial n[v_{ext}](\vec{r}, t)}{\partial v_{ext}(\vec{r}', t)} \right|_{v_0} \quad \text{Eq. (21)}$$

351 De acordo com teorema de Hohenberg e Kohn, $v_0 = v[n_0]$, sendo um
 352 funcional da densidade do estado fundamental não perturbada (n_0). Logo, o χ
 353 também é uma função de n_0 . Para partículas não interagentes movendo-se em
 354 potenciais externos de Kohn-Sham, $v_s(\vec{r}, t)$ (Eq. (15)), o teorema de Runge e
 355 Gross também é válido, podendo ser aplicado à densidade resposta, o que

356 resulta na função de resposta de Kohn-Sham. Ou seja, a função de resposta da
 357 densidade de partículas não interagentes com a densidade não perturbada n_0 é
 358 dada por:

$$\chi_s(\vec{r}, t, \vec{r}', t') = \left. \frac{\partial n[v_s](\vec{r}, t)}{\partial v_s(\vec{r}', t)} \right|_{v_0} \quad \text{Eq. (22)}$$

359 A ligação entre a função de resposta não interagente e a interagente é feita
 360 por meio da regra da cadeia, introduzindo o potencial $v_s(\vec{r}, t)$ de Kohn-Sham .

$$\chi(\vec{r}, t, \vec{r}', t') = \iint \frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial v_s(\vec{r}, t)} \frac{\partial v_s(\vec{r}, t)}{\partial v_{ext}(\vec{r}', t)} \bigg|_{v_0} d\vec{r}' dt \quad \text{Eq. (23)}$$

361 A introdução da resolução da derivada $\frac{\partial v_s(\vec{r}, t)}{\partial v_{ext}(\vec{r}', t)}$ juntamente com as Eq.
 362 (21) e (22) na Eq. (23) resulta na Eq. (24).

$$\chi(\vec{r}, t, \vec{r}', t') = \chi_s(\vec{r}, t, \vec{r}', t') + \iiint \chi_s(\vec{r}, t, \vec{x}, \tau) \times \left(\frac{\partial(\tau - \tau')}{|\vec{x} - \vec{x}'|} + f_{xc}[n_0](\vec{x}, t, \vec{x}', t') \right) \chi_s(\vec{r}', t', \vec{x}', \tau') d\vec{r}' dt' d\vec{x}' d\tau \quad \text{Eq. (24)}$$

363 em que o funcional $f_{xc}[n_0]$ é definido por:

$$f_{xc}[n_0](\vec{x}, t, \vec{x}', t') = \left. \frac{\partial v_{xc}[n](\vec{r}, t)}{\partial n(\vec{r}', t')} \right|_{n_0} \quad \text{Eq. (25)}$$

364 A Eq. (24) é a equação chave para a TDDFT, pois relaciona o sistema fictício
 365 não interagente com o sistema interagente fisicamente relevante. Ao inserir a
 366 Eq. (23) na Eq. (16), obtém-se:

$$n_1(\vec{r}, t) = \iint \chi_s(\vec{r}, t, \vec{r}', t') \partial v_{s,1}(\vec{r}', t) d\vec{r}' dt \quad \text{Eq. (26)}$$

367 sendo o potencial efetivo $\partial v_{s,1}(\vec{r}', t)$ dado por:

$$v_{s,1}(\vec{r}, t) = v_1(\vec{r}, t) + \int \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \iint f_{xc}[n_0](\vec{x}, t, \vec{x}', t') n(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt \quad \text{Eq. (27)}$$

368 Toda derivação apresentada foi feita em relação ao espaço real. Porém, é
 369 vantajoso considerar as mesmas equações no domínio da frequência,
 370 especialmente para calcular propriedades como polarizabilidades e energias de
 371 excitação. Portanto, para fazer uma transição para o domínio da frequência,
 372 deve-se aplicar uma transformada de Fourier na Eq. (26).

$$n_1(\vec{r}, \omega) = \iint \chi_s(\vec{r}, \vec{x}; \omega) \partial v_1(\vec{x}, \omega) d\vec{x} + \iint \chi_s(\vec{r}, \vec{x}, \omega) \left(\frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}'|} f_{xc}[n_o](\vec{x}, \vec{x}'; \omega) \right) n(\vec{r}', \omega) d\vec{x} d\vec{x}' \quad \text{Eq. (28)}$$

373 A função de resposta Kohn-Sham dependente de frequência χ_s também
 374 pode ser expressa em termos de uma soma sobre a forma de estados, dada pela
 375 Eq. (29).

$$\chi_s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_{j,k} (f_k - f_j) \frac{\psi_j(r) \psi_k^*(r) \psi_j^*(r') \psi_k(r')}{\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_k) + i\eta} \delta_{\sigma_j \sigma_k} \quad \text{Eq. (29)}$$

376 em que f_k é o número de ocupação do orbital Kohn-Sham do estado $\psi_k(r')$ com
 377 energia ε_k e $\delta_{\sigma_j \sigma_k}$ corresponde às orientações de spin de f_k e f_j . Ao aplicar
 378 um limite $\lim_{\eta \rightarrow 0} \chi_s(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$, tem-se que quando $\omega \rightarrow (\varepsilon_j - \varepsilon_k)$. Em outras
 379 palavras, a energia de excitação exata se aproximará de uma singularidade pela
 380 direita, da qual pode-se obter a força de oscilador (intensidade) do
 381 correspondente estado.

382 3.3 Funcionais

383 Uma aproximação do funcional de troca e correlação é necessária para
 384 calcular o potencial efetivo de Kohn-Sham. O funcional LDA (do inglês “*Local-*
 385 *Density Approximation*”) é uma aproximação generalizada proposta por Kohn e
 386 Sham [21], considerando que, para sistemas em que há densidades que variam
 387 lentamente, cada setor localizado na molécula apresenta comportamento de um
 388 gás uniforme de elétrons. Deste modo, um efeito de correlação eletrônica de
 389 caráter local é adicionado:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad \text{Eq. (30)}$$

390 em que $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação eletrônica de um gás de
 391 elétrons uniforme de densidade $n(\vec{r})$. A decomposição da energia em seus
 392 componentes de troca e correlação é dada de acordo com a Eq. (31).

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) [\varepsilon_x(n(\vec{r})) + \varepsilon_c(n(\vec{r}))] d\vec{r} =$$

$$\int n(\vec{r}) \varepsilon_x(n(\vec{r})) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) (\varepsilon_c(n(\vec{r}))) d\vec{r} \quad \text{Eq. (31)}$$

393 Dirac foi capaz de determinar o valor do funcional de troca, sendo este
 394 considerado elementar [44]. Entretanto, a determinação do valor do funcional de
 395 correlação depende de parametrizações, sendo primeiramente realizada em
 396 1938 por Wigner [45]. Métodos estatísticos de Monte Carlo foram empregados
 397 por Ceperley em 1978 [46] e por Ceperley e Alder em 1980 [47] para determinar
 398 o valor do funcional de correlação.

399 Posteriormente, foi criado um método chamado LSD (do inglês “*Local-Spin*
 400 *Density*”) [48] para introduzir explicitamente as densidades eletrônicas de spin ($n(\vec{r}) = n^\uparrow + n^\downarrow$), aprimorando o tratamento de sistemas com elétrons
 401 desemparelhados:
 402

$$E_{xc}^{LSD}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSD}(n^\uparrow, n^\downarrow) d\vec{r} \quad \text{Eq. (32)}$$

403 Apesar de apresentar ótimos resultados, a LDA falha na descrição de
 404 sistemas que não se comportam como gás homogêneo, pois superestima a
 405 energia de correlação. Assim, foram criadas correções, a exemplo da introdução
 406 do gradiente para o cálculo mais preciso dessas variações na densidade, como
 407 é o caso do funcional GGA (do inglês “*Generalized Gradient Approximation*”)
 408 [49].

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(n^\uparrow, n^\downarrow, \nabla n^\uparrow, \nabla n^\downarrow) d\vec{r} \quad \text{Eq. (33)}$$

409

Apesar de o funcional GGA descrever bem as ligações químicas, interações fracas como a força de Van der Waals não são bem descritas. Então, com o intuito de construir funcionais mais completos, foram desenvolvidos os MGGAs (do inglês “*Meta-Generalized Gradient Approximations*”) [50–52]. A estes funcionais foram adicionadas informações semi-locais, como o Laplaciano $\nabla^2 n_\sigma$, sendo $\sigma = \uparrow, \downarrow$ e $n_\sigma = \sum_\alpha |\psi_{\alpha\sigma}(\vec{r})|^2$; a energia cinética de densidade τ_σ de orbitais Kohn-Sham ocupados é dada pela Eq. (34) e a expressão do funcional é então dada pela Eq. (35).

$$\tau_\sigma = \frac{1}{2} \sum_\alpha^{occup} |\nabla \psi_{\alpha\sigma}(r)|^2 \quad \text{Eq. (34)}$$

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(n^\uparrow, n^\downarrow, \nabla n^\uparrow, \nabla n^\downarrow, \nabla^2 n_\uparrow, \nabla^2 n_\downarrow, \tau_\uparrow, \tau_\downarrow) d\vec{r} \quad \text{Eq. (35)}$$

Mesmo com todos os desenvolvimentos presentes nas classes de funcionais anteriores, erros sistemáticos ainda se mostraram presentes como: subestimação de *band gaps* em sólidos e moléculas[53], descrição incorreta de estados excitados, baixa exatidão no cálculo de energias de dissociação e potenciais de interação[54]. Para isso, uma estratégia foi desenvolvida, a qual foi misturar uma fração (coeficiente) do funcional de energia de troca exato de HF(Hartree-Fock) com um LDA ou GGA padrão, seguindo a formulação geral:

$$E_{xc}^{hibrido} = \alpha E_x^{HF} + (1-\alpha) E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad \text{Eq. (36)}$$

Outro grupo de funcionais importantes são os funcionais de troca-correlação com correção de longo alcance (*Range-separated* ou *LC Functionals*). Os funcionais LC trazem uma melhoria significativa em propriedades como a polarizabilidade de moléculas de cadeia longa, dissociação de ligações, sendo particularmente essenciais para descrever corretamente as excitações de transferência de carga e estados Rydberg. Essa melhoria vem do fato de que eles produzem potenciais efetivos com o comportamento assintótico de longo alcance correto, pois separam a interação de Coulomb em uma parte de curto alcance (SR) e uma parte de longo alcance (LR), como descrito na Eq. (37).

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{f(\mu|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1 - f(\mu|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{Eq. (37)}$$

436 Com a função f possuindo as propriedades $f(\mu x \rightarrow 0) = 1$ e $f(\mu x \rightarrow \infty) = 0$
 437 . Alguns exemplos comuns da função f são:

$$f(\mu x) = e^{-\mu x} ; f(\mu x) = \operatorname{erfc}(\mu x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} dx' e^{-x'^2} \quad \text{Eq. (38)}$$

438

439 O parâmetro de separação μ é determinado empiricamente [55–57] ou
 440 usando argumentos físicos [58,59]. O funcional híbrido LC resultante tem então
 441 a seguinte forma genérica [60]:

$$E_{xc}^{LC/hyb} = E_x^{SR-DFA} + E_x^{LR-DFA} + E_c^{DFA} \quad \text{Eq. (39)}$$

442

443 3.4 Função de base

444 Na busca para encontrar soluções para a equação de Schroedinger, a
 445 determinação da função de onda é fundamental. Neste contexto, a abordagem
 446 do orbital molecular é uma técnica central, em que a função de onda é
 447 parametrizada em termos de determinantes de Slater que são compostos de
 448 orbitais de um elétron, cada um sendo um produto de uma função espacial e de
 449 spin.

450 Em cálculos DFT práticos, as funções de um elétron desconhecidas no
 451 determinante de Slater são expressas como combinações lineares de funções
 452 conhecidas, orbitais atômicos (OAs) ou funções de base, em que cada OM (Φ)
 453 é expandido em um conjunto de funções de base (χ_α).

$$\Phi = \sum_{\alpha=1}^M c_\alpha \chi_\alpha \quad \text{Eq. (40)}$$

454 M é o número de funções de base e c_α são os coeficientes de expansão. No
 455 limite de um conjunto completo de funções de base, isso não é uma
 456 aproximação, mas conjuntos de base práticos geralmente estão longe de ser
 457 completos e, portanto, introduzem uma limitação na precisão atingível.

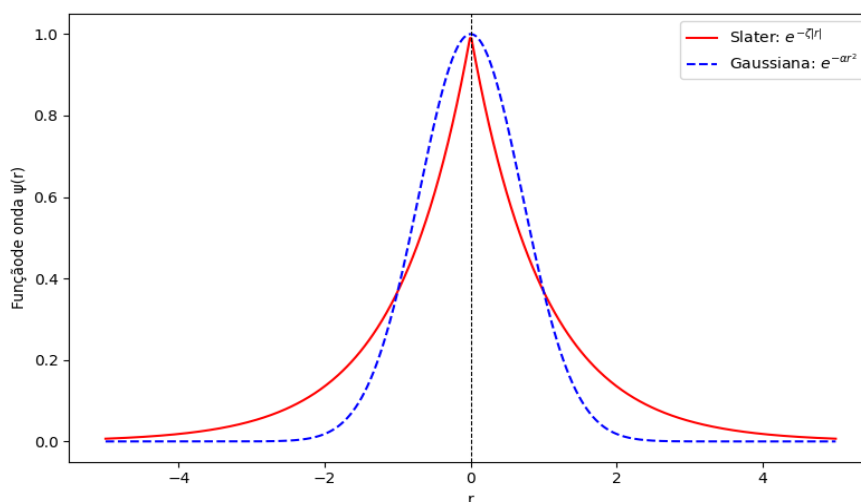
458 As soluções exatas para a equação de Schroedinger para um sistema
 459 atômico semelhante ao hidrogênio (um núcleo e um elétron) são funções

exponenciais da distância núcleo-elétron. Para um sistema multieletrônico, sabe-se que a função de onda exata deve ter uma singularidade na posição nuclear e que a densidade eletrônica deve cair exponencialmente no limite de longa distância [61]. O conjunto de bases que melhor apresenta essa característica é formado pelos orbitais do tipo Slater (STOs, do inglês *Slater Type Orbitals*) (Figura 6). Além disso, os STOs do tipo S também satisfazem a condição de singularidade de Kato no núcleo [62], que significa que são capazes de descrever com precisão a densidade eletrônica próxima ao núcleo. Os orbitais do tipo Slater são representados na sua forma funcional pela Eq. (41).

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}Y_{l,m}(\theta, \varphi)e^{-\zeta r} \quad \text{Eq. (41)}$$

em que r , θ e φ são coordenadas esféricas, sendo r a distância entre o elétron e o núcleo no qual o STO está centrado, N é uma constante de normalização, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ é uma função harmônica esférica (a parte angular do STO), ζ é chamado de expoente orbital e n é o número quântico principal.

Figura 6. Gráfico das funções do tipo Slater e gaussiana.



Material autoral

Infelizmente, o cálculo de integrais de funções STO de dois elétrons centradas em três ou quatro núcleos atômicos é difícil e computacionalmente ineficiente. A maneira comum de superar essa limitação nos cálculos de estrutura eletrônica é substituir funções STOs por GTOs (do inglês *Gaussian Type Orbitals*). As funções GTOs são representadas pela Eq. (42).

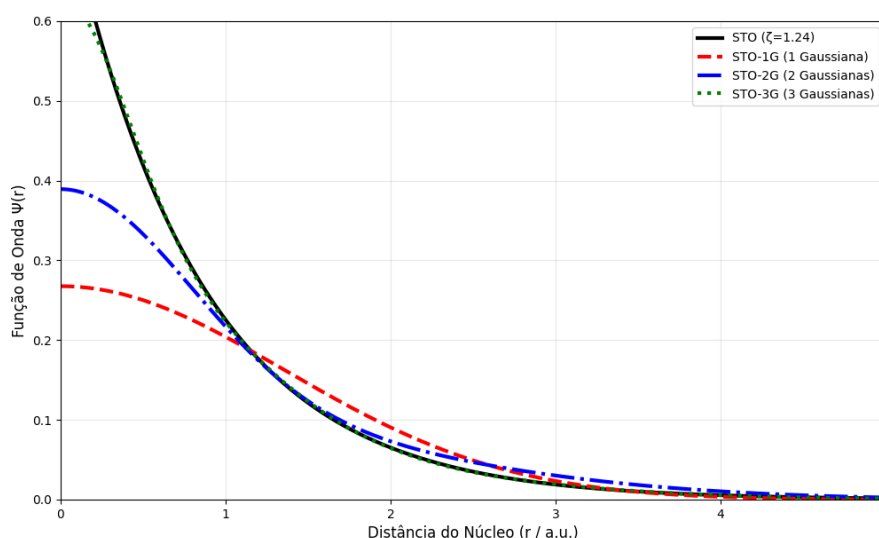
$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = N r^{2n-2-l} Y_{l,m}(\theta,\varphi) e^{-\zeta r^2} \quad \text{Eq. (42)}$$

481

482 Os orbitais GTOs são incapazes de descrever adequadamente o
 483 comportamento em curto e longo alcance devido à dependência de r^2 na
 484 exponencial, como ilustrado na **Figura 6**. Um GTO possui uma inclinação zero
 485 em vez de uma cúspide no núcleo, e a função cai muito rapidamente com o
 486 aumento da distância, representando, portanto, a região da “cauda” do orbital de
 487 forma inadequada.

488 A maneira usual de melhorar a precisão, descoberta por Frank Boys [63], foi
 489 usar combinações lineares de orbitais do tipo gaussiano para aproximar-se dos
 490 STOs, como ilustrado na **Figura 7**. Embora o número de funções de base e,
 491 consequentemente, o número de integrais seja aumentado, a facilidade com que
 492 essas integrais podem ser calculadas torna os GTOs as funções de base
 493 preferidas em cálculos práticos de estrutura eletrônica para moléculas.

494 **Figura 7.** Comparação das combinações de GTOs para reproduzir um STO.



495

496

Material autoral

497 Para otimizar o desempenho computacional, é vantajoso representar os
 498 orbitais centrais por uma combinação linear fixa de funções, processo conhecido
 499 como contração. A utilização de combinações lineares fixas apoia-se no fato de
 500 que os orbitais centrais apresentam apenas pequenas variações entre o átomo
 501 isolado e diferentes contextos moleculares. Para distinguir entre as funções que

compõem originalmente o conjunto de base e aquelas efetivamente utilizadas nos cálculos, denominam-se as primeiras de funções primitivas, e as segundas, de funções contraídas. A notação utilizada para representar as bases primitivas e contraídas segue a formatação (primitivas)/[contraídas], por exemplo, a representação (5s1p) indica que há cinco funções gaussianas primitivas do tipo s e uma função gaussiana primitiva do tipo p. A notação [3s1p] assinala que a partir das cinco primitivas s, três funções de base contraídas do tipo s serão formadas e a partir de uma primitiva p, uma função de base contraída do tipo p será formada.

Dezenas de conjuntos de bases orbitais do tipo gaussiano estão presentes na literatura [64,65]. Os conjuntos de bases geralmente vêm em condições de tamanho crescente, fornecendo uma maneira controlada de obter soluções mais precisas, porém a um custo mais alto. Os conjuntos de base menores são chamados de conjuntos de bases mínimos e são aqueles em que, em cada átomo da molécula, uma única função de base é usada para cada orbital. O conjunto de base mínimo mais comum é STO-nG derivado de um conjunto de base orbital mínimo do tipo Slater, com n representando o número de funções primitivas gaussianas usadas para representar cada orbital do tipo Slater.

Um conjunto de base mínimo pode já ser exato para o átomo em fase gasosa no nível de campo autoconsistente da teoria. No próximo nível, funções podem ser adicionadas para descrever a polarização da densidade eletrônica do átomo em molécula. Por exemplo, funções do tipo *p* são adicionadas a um conjunto de base com orbitais de valência s, funções *d* são adicionadas a um conjunto de base com orbitais de valência *p*, e assim por diante. Isso é muito importante para modelar ligações químicas, pois elas são frequentemente polarizadas. A notação para a presença das funções polarizadas pode ser dada pela presença do símbolo * (para átomos pesados, ou seja, todos menos H e He) ou ** (para todos os átomos) ou ([pesado],[leve]), por exemplo, para adicionar o orbital 3d para os átomos pesados e 2p para os leves seria (d,p), e a letra **P** (exemplo DZVP).

Como um GTO decresce muito rapidamente (**Figura 6**), para certos sistemas, como ânions ou estados excitados de Rydberg, o elétron mais fracamente ligado está, em média, longe do núcleo e, portanto, mal descrito por conjuntos de bases padrão. Uma solução consiste em adicionar uma ou mais

funções com expoentes pequenos para cobrir esse espaço funcional, sendo essas funções chamadas de difusas. A notação para a presença das funções difusas pode ser dada pela presença do símbolo **+** (para os átomos pesados) ou **++** (para todos os átomos), a letra **D** (exemplo TZVP**D**) ou o prefixo **aug**.

Outra estratégia para contornar o fato de os conjuntos de bases mínimas não terem flexibilidade para se ajustar a diferentes ambientes moleculares, porque aplicavam apenas uma função por tipo de orbital, tanto para o caroço quanto para a valência, foi a técnica de valência dividida (do inglês *split-valence*). Esse método foi introduzido por Pople e colaboradores [66], que consiste em descrever os orbitais de valência por mais de uma função base, enquanto os orbitais do caroço geralmente são descritos para uma única função. Os conjuntos de bases nos quais há várias funções de base correspondentes a cada orbital atômico de valência são chamados de valência dupla-zeta (DZV), tripla-zeta (TZV), quádrupla-zeta (QZV) e assim por diante (o zeta representa o expoente da função STO). Essa “divisão” da descrição dos orbitais de valência permite capturar melhor a polarização e a deformação da nuvem eletrônica durante a formação de ligações.

A notação para os conjuntos de bases de valência dividida que surgem do grupo de John Pople é tipicamente **A-BCG**, sendo **A**, **B** e **C** números inteiros e o **G** de gaussiana (exemplo 6-31G). O **A** representa o número de gaussianas primitivas que compõem cada função de base do orbital atômico do caroço. Os números **B** e **C** indicam que os orbitais de valência são compostos de duas funções de base, cada uma com a quantidade de funções representadas pelo número **B** ou **C**. Neste caso, a presença de dois números após os hifens implica que este conjunto de base é do tipo duplo-zeta de valência dividida. Consequentemente, se a representação fosse **A-BCDG** seria triplo-zeta, e assim por diante.

Para lidar com átomos pesados, que estão sujeitos a efeitos relativísticos, os ECPs (do inglês *Effective Core Potentials*) são uma ótima alternativa, pois substituem explicitamente os elétrons do caroço (e às vezes os elétrons de valência internos) por um potencial empírico ou semiempírico, sendo sujeitos à aproximação do núcleo congelado [67]. Assim, apenas os elétrons de valência mais externos são tratados diretamente nos cálculos quânticos. As contribuições

568 devidas aos orbitais do caroço são contabilizadas por um operador de um elétron
 569 efetivo U^{core} , que substitui as interações entre os elétrons do núcleo e de
 570 valência e considera a indistinguibilidade dos elétrons. A equação genérica do
 571 potencial é dada por:

$$U^{core} = U_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=-l}^l |S_m^l\rangle [U_l(r) - U_L(r)] \langle S_m^l| \quad \text{Eq. (43)}$$

$$U_l(r) = \sum_k d_{kl} r^{n_{kl}} \exp(-\alpha_{kl} r^2) \quad \text{Eq. (44)}$$

572 O $U_l(r)$ é a parte radial da função e é geralmente expressa como uma
 573 combinação linear de funções gaussianas, enquanto a dependência angular é
 574 incluída por meio de projetores de momento angular $|S_m^l\rangle$. O L é momento
 575 angular máximo e é geralmente definido como $l_{max}^{atom} + 1$. Os parâmetros n_{kl} , d_{kl}
 576 e α_{kl} são os parâmetros ajustáveis que são necessários para avaliar as integrais
 577 do ECP, e foram publicados por vários autores, entre eles os conhecidos
 578 conjuntos de parâmetros de Los Alamos (LANL) [68] e Stuttgart-Dresden [69,70]
 579 (está geralmente presente nas bases com notação def2). Dependendo da
 580 parametrização específica do ECP, efeitos relativísticos podem ser incluídos de
 581 forma semiempírica em um cálculo que, de outra forma, seria não relativístico.

582 3.5 Transferência de energia

583 A transferência de energia (TE) ligante-metal é um processo crucial para a
 584 excitação do íon lantanídeo e conseqüentemente para a luminescência. Através
 585 das taxas de TE é possível entender a cinética das populações energéticas dos
 586 estados envolvidos no processo de TE, possibilitando o cálculo do rendimento
 587 quântico de emissão. O modelo proposto por Malta para o cálculo das taxas de
 588 transferência de energia está implementado no programa LUMPAC [24,25] e
 589 deriva da regra de ouro de Fermi, dada pela Eq. (45) [27].

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | H | i \rangle \right|^2 F \quad \text{Eq. (45)}$$

590 O hamiltoniano envolvido no processo de TE depende da contribuição tanto
 591 do mecanismo de interação coulombiana (CI) direta quanto do mecanismo de
 592 troca (Ex). No programa LUMPAC, essas contribuições são calculadas

593 separadamente e depois somadas para obter a taxa de TE total. A seguir, estão
 594 apresentadas as expressões derivadas por Malta e colaboradores para ambos
 595 os mecanismos:

$$W_{ET}^{CI} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L F}{G(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Lambda_{\lambda} \left\langle \psi' J' \left\| U^{(\lambda)} \right\| \psi J \right\rangle^2 \quad \text{Eq. (46)}$$

$$\Lambda_{\lambda} = 2\Omega_{\lambda}^{FED} (1-\sigma_1)^2 \left(\frac{1}{R_L^6} \right) + \left\langle r^{\lambda} \right\rangle^2 \left\langle 3 \left\| C^{(\lambda)} \right\| 3 \right\rangle^2 (1-\sigma_{\lambda})^2 \left(\frac{\lambda+1}{(R_L^{\lambda+2})^2} \right) \quad \text{Eq. (47)}$$

$$W_{ET}^{Ex} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2}{R_L^4} \frac{(1-\sigma_0)^2 F}{G(2J+1)} \left\langle \psi' J' \left\| S \right\| \psi J \right\rangle^2 \quad \text{Eq. (48)}$$

$$\sum_m \left\langle \Psi_{N-1} \Pi \left| \sum_j r_j C_0^{(1)}(j) s_{-m}(j) \right| \Psi_{N-1} \Pi^* \right\rangle^2$$

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_L}\right)^2 \ln 2} \quad \text{Eq. (49)}$$

596 em que J é o número quântico do momento angular total de um determinado
 597 estado excitado do íon Eu^{3+} considerado no processo de TE e G é a
 598 degenerescência do estado inicial do ligante, sendo igual a 1 e 3 para um
 599 determinado estado singleto (S) e tripleto (T), respectivamente. As grandezas
 600 presentes nas Eq. (46)-(49) são mostradas abaixo com uma breve descrição.

601 **Tabela 1.** Valores de algumas grandezas importantes para calcular as taxas de
 602 TE tanto para o mecanismo de interação coulômbica direta quanto de troca.

Quantidade	Descrição	Valor
$\left\langle 3 \left\ C^{(\lambda)} \right\ 3 \right\rangle$	Operadores tensoriais de Racah	$\left\langle 3 \left\ C^{(2)} \right\ 3 \right\rangle = -1,366$ $\left\langle 3 \left\ C^{(4)} \right\ 3 \right\rangle = 1,128$ $\left\langle 3 \left\ C^{(6)} \right\ 3 \right\rangle = -1,270$
$\left\langle r^{\lambda} \right\rangle$	Integrais radiais para o íon Eu^{3+} [71]	$\left\langle r^2 \right\rangle = 0,9175$ $\left\langle r^4 \right\rangle = 2,0200$ $\left\langle r^6 \right\rangle = 9,0390$
$(1-\sigma_{\lambda})$	Constante de blindagem devido aos orbitais preenchidos 5s e 5p [72]	$\sigma_2 = 0,600$ $\sigma_4 = 0,139$ $\sigma_6 = 0,900$

S_L	Força de dipolo do ligante [72]	$10^{-35} (\text{e.s.u.})^2$ (Estado doador singleto)
		$10^{-40} (\text{e.s.u.})^2$ (Estado doador tripleto)
$\left\langle \Psi_{N-1}\Pi \left \sum_j r_j C_0^{(1)}(j) s_{-m}(j) \right \Psi_{N-1}\Pi^* \right\rangle^2$	Quadrado do elemento de matriz dos operadores dipolo e spin acoplados [26]	$10^{-36} (\text{e.s.u.})^2 \text{cm}^2$

603

604 As regras de seleção para a excitação eletrônica centrada no Eu^{3+} promovida
605 pela transferência de energia ligante-metal são fornecidas pelos elementos da
606 matriz do operador unitário $\langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle$ e do operador de spin $\langle \psi' J' \| S \| \psi J \rangle$,
607 em que $|\Delta J| = 2, 4$ e 6 para o mecanismo CI e $|\Delta J| = 0, \pm 1$ ($J = J' = 0$ excluído)
608 para o mecanismo Ex.

609 O termo F presente nas Eqs. (46) e (48) tem relação com a sobreposição
610 espectral e depende da diferença de energia dos estados de energia doador e
611 aceitador envolvidos no processo de TE (Δ). A Eq. (49) reflete o fato de que a
612 largura de banda à meia altura do ligante (γ_L) é muito maior que as larguras das
613 transições $4f-4f$ do Eu^{3+} .

614 O R_L consiste na distância entre a energia do baricentro do estado doador e
615 o centro metálico, sendo estimado como uma função dos coeficientes dos
616 orbitais do átomo i (c_i) que contribuem para os orbitais moleculares envolvidos
617 nas transições eletrônicas que compõem os estados do ligante envolvidos no
618 processo de TE. Além disso, o R_L depende da distância do átomo i ao íon
619 lantanídeo (R_{Li}), tal como mostra a Eq. (50).

$$R_L = \frac{\sum_i c_i^2 R_{Li}}{\sum_i c_i^2} \quad \text{Eq. (50)}$$

620 A distância R_L é útil para estimar o fator de blindagem $(1-\sigma_0)$ através da
621 seguinte equação:

$$(1-\sigma_0) \approx 0,05 \left(\frac{R_{\min}}{R_L} \right)^{3,5} \quad \text{Eq. (51)}$$

622 sendo $R_{\min}$ a menor distância entre os átomos do poliedro de coordenação e o
623 íon lantanídeo.

624 A quantidade Ω_{λ}^{FED} , presente na Eq. (47), é o parâmetro de intensidade
625 devido exclusivamente ao mecanismo de dipolo elétrico forçado (FED) e emerge
626 da teoria padrão de Judd-Ofelt [73,74]. O Ω_{λ}^{FED} é calculado usando a Eq. (52),
627 levando em conta apenas a contribuição do termo $B_{\lambda tp}^{FED}$ da Eq. (53).

$$\Omega_{\lambda}^{calc} = (2\lambda + 1) \sum_t^{\lambda-1, \lambda+1(odd)} \sum_{p=-t}^{t(all)} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t+1)} \quad \text{Eq. (52)}$$

$$\begin{aligned} B_{\lambda tp} &= B_{\lambda tp}^{FED} + B_{\lambda tp}^{DC} \\ &= \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t \\ &\quad - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{1/2} \langle r^{\lambda} \rangle (1 - \sigma_{\lambda}) \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \end{aligned} \quad \text{Eq. (53)}$$

628 O termo ΔE é a diferença entre a energia do baricentro do estado
629 fundamental e do primeiro estado excitado de paridade oposta do íon Eu^{3+}
630 ($E_{4f} - E_{nl}$). Os fatores numéricos para o Eu^{3+} foram calculados por Malta e
631 colaboradores [75], utilizando integrais radiais provenientes de cálculos Hartree-
632 Fock: $\theta(1,2) = -0,17$, $\theta(3,2) = 0,345$, $\theta(3,4) = 0,18$, $\theta(5,4) = -0,24$, $\theta(5,6) = -$
633 $0,24$ e $\theta(7,6) = 0,24$. O termo $\delta_{t, \lambda+1}$ é a função delta de Kronecker. Alguns valores
634 considerados no cálculo do Ω_{λ}^{calc} estão apresentados na **Tabela 1**.

635 As quantidades γ_p^t (Eq. (54)) e Γ_p^t (Eq. (55)) são importantes para calcular a
636 contribuição dos mecanismos FED e de acoplamento dinâmico (DC). É possível
637 notar que as coordenadas esféricas do átomo j do poliedro de coordenação
638 (R_j, θ_j, ϕ_j) são úteis para calcular os harmônicos esféricos (Y_p^{t*}). A Eq. (54) é
639 derivada do Modelo de Sobreposição Simples (SOM) [76,77], o qual introduz
640 covalência no modelo de carga pontual por meio da inclusão do termo $\rho_j (2\beta_j)^{t+1}$
641 .

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad \text{Eq. (54)}$$

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad \text{Eq. (55)}$$

642 A quantidade β_j é estimada pela Eq. (56) e a magnitude da sobreposição
 643 total (ρ_j) entre os orbitais $4f$ e os orbitais de valência do j -ésimo átomo
 644 diretamente coordenado ao centro do metal é calculada pela Eq. (57), sendo $R_{\min}$
 645 a menor distância R_j .

$$\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j} \quad \text{Eq. (56)}$$

$$\rho_j \approx 0,05 \left(\frac{R_{\min}}{R_j} \right)^{3,5} \quad \text{Eq. (57)}$$

646 O modelo QDC [78] implementado no LUMPAC, é utilizado para calcular o
 647 fator de carga g_j (Eq. (54)) e a polarizabilidade α_j (Eq. (55)). Tal modelo postula
 648 que cada fator de carga g_j é calculado por meio da densidade eletrônica (q_j)
 649 ZDO (do inglês “Zero Differential Overlap”) e do parâmetro ajustável Q , ver Eq.
 650 (58). Em adição, o modelo também postula que cada α_j é calculada como uma
 651 função da superdeslocalizabilidade eletrofílica (SE_j) e dos parâmetros ajustáveis
 652 D e C , através de uma transformação linear (Eq. (59)).

$$g_j = Q \cdot q_j \quad \text{Eq. (58)}$$

$$\alpha_j = SE_j \cdot D + C \quad \text{Eq. (59)}$$

$$q_j = 2 \sum_{i'}^{occ.} \sum_p |c_{pi'}^j|^2 \quad \text{Eq. (60)}$$

$$SE_j = 2 \sum_{i'}^{occ.} \sum_p \sum_q \frac{c_{pi'}^j c_{qi'}^j}{\epsilon_{i'}} \quad \text{Eq. (61)}$$

653 As Eqs. (60) e (61) mostram que os coeficientes dos orbitais atômicos (c)
 654 que contribuem para a formação os orbitais moleculares ocupados são
 655 necessários para calcular as cargas ZDO e as superdeslocalizabilidades.

656 As taxas de retrotransferência de energia do íon Eu^{3+} para um dado estado
 657 excitado do ligante são estimadas multiplicando o fator de Boltzmann $\exp\left(\frac{-|\Delta|}{k_B T}\right)$

658 pelas respectivas taxas diretas de TE, onde T é a temperatura ambiente e k_B é
659 a constante de Boltzmann.

660 3.6 Cálculo das taxas de emissão radiativa e não radiativa e do 661 rendimento quântico

662 O rendimento quântico de fotoluminescência teórico é a razão entre o
663 número de fótons emitidos pelo centro metálico e o número de fótons absorvidos
664 pelo ligante. Em sistemas contendo Eu^{3+} (Q_{Eu}^L), o estado 5D_0 do íon é o emissor
665 e o estado S_0 do ligante é o absorvedor. A Eq. (62) define o rendimento quântico
666 para este caso.

$$Q_{Eu}^L = \frac{A_{rad}\eta_{^5D_0}}{\varphi\eta_{S_0}} \quad \text{Eq. (62)}$$

667 A equação (62) mostra que o Q_{Eu}^L depende da taxa de emissão radiativa
668 (A_{rad}), que é o somatório de todas as taxas de emissão da energia na forma de
669 radiação eletromagnética de um determinado sistema, e da taxa de absorção (φ)
670 do singlete fundamental para um singlete excitado especificado do ligante. A
671 A_{rad} é calculada pela Equação (63).

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

$$\frac{32\pi^3n^3\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1]^3}{3\hbar} S_{md} \quad \text{Eq. (63)}$$

672 O termo S_{md} refere-se a força do dipolo magnético da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. χ
673 é a correção de campo local de Lorentz (χ), que depende do índice de refração
674 n , e é estimada pela expressão $\chi = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$. $\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]$ é a energia do
675 baricentro da respectiva transição ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$).

676 A equação do rendimento quântico de emissão também contém as
677 populações normalizadas do nível emissor do Eu^{3+} ($\eta_{^5D_0}$) e do nível acceptor dos
678 ligantes (η_{S_0}). As populações são calculadas resolvendo um sistema de

679 equações na condição de estado estacionário. A população energética de um
680 estado a é genericamente dada por:

$$\frac{d\eta_a}{dt} = -\sum_{a \neq b} W_{ba} \eta_b + \sum_{a \neq b} W_{ab} \eta_a = 0 \quad \text{Eq. (64)}$$

681 em que W_{ab} é a taxa de transferência de energia do estado a para o estado b , e
682 W_{ba} é a taxa de retrotransferência correspondente.

683 A população do estado 5D_0 depende também da taxa de emissão não
684 radiativa (A_{nrad}), a qual contempla todas as perdas energéticas do estado emissor
685 que não aquela na forma de fótons. A A_{nrad} é calculada com o auxílio da A_{rad}
686 estimada pela Eq. (63) e do tempo de vida experimental do estado emissor
687 (τ_{obs}), usando a Eq. (65).

$$\frac{1}{\tau_{\text{obs}}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad \text{Eq. (65)}$$

688 **3.7 Cálculos teóricos de espectros de absorção em complexos de** 689 **lantânídeos**

690 Os cálculos teóricos de espectros de absorção eletrônica em complexos de
691 lantânídeos têm atraído crescente atenção, pois permitem prever as bandas
692 de absorção máxima dos ligantes, identificar transições singleto e tripleto
693 relevantes e compreender os processos iniciais de excitação que precedem a
694 transferência de energia para o íon metálico. Como as transições f-f dos íons
695 Ln^{3+} são proibidas por paridade e apresentam baixa intensidade, a absorção
696 principal ocorre via transições $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas no ligante, tornando essencial a
697 modelagem precisa desses estados excitados para o *design* racional de
698 compostos luminescentes eficientes.

699 Diversos estudos, como o de Zhang e colaboradores [79], combinaram
700 abordagens experimentais e teóricas para determinar a energia do estado
701 tripleto e calcular espectros de absorção. Zhang e colaboradores estudaram
702 complexos de lantânídeos bem caracterizados, como $[\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{H}_2\text{O}]$ (DBM =
703 dibenzoilmetano), $[\text{Ln}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_3]$ (phen = 1,10-fenantrolina) e EuDPA. Os

autores compararam diferentes abordagens computacionais para simular os espectros de absorção UV-Vis. Os cálculos TDDFT, mesmo empregando funcionais como B3LYP ou PBE0 e bases extensas, não forneceram boa correspondência com os espectros experimentais dos complexos, especialmente ao usar fragmentos de ligantes isolados, que superestimam ou subestimam as bandas principais. Por outro lado, o método semiempírico INDO/S-CIS reproduziu de forma razoável as posições e intensidades das bandas de absorção, incluindo transições para estados singleto superiores ($S_0 \rightarrow S_n$, $n > 1$). Métodos multirreferenciais, como CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) /NEVPT2, também apresentaram boa concordância, embora sejam mais custosos computacionalmente. Os autores destacaram que as bandas de absorção intensas correspondem majoritariamente a transições para estados singleto de alta energia, e não necessariamente ao primeiro estado singleto, o que reforça a necessidade de calcular muitos estados excitados para uma representação fiel do espectro.

Tanner e colaboradores [80] investigaram o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, com foco na análise de espectros de absorção para elucidar mecanismos de transferência de energia. Experimentalmente, obtiveram espectros UV-Vis-NIR em solução (tolueno) e sólido, identificando bandas largas centradas nos ligantes (295-350 nm), atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do TTA. Além disso, eles compararam os resultados com complexos análogos de La^{3+} e Gd^{3+} para isolar as contribuições do ligante. Teoricamente, eles usaram o método DFT/TDDFT (PBE0/D3BJ/def2-TZVP) para simular os espectros de absorção, reproduzindo picos em aproximadamente 295 nm como transições singleto de alta energia ($S_0 \rightarrow S_n$, $n > 1$). Os resultados CASSCF-NEVPT2 confirmaram que as bandas intensas não correspondem ao primeiro singleto. A análise mostrou que a TDDFT subestima ligeiramente as energias, mas destaca a TE do singleto via ED-ED (dipolo-dipolo) e ED-EQ (dipolo-quadrupolo), com tripleto contribuindo minimamente. Críticas ao modelo de Malta implementado no programa LUMPAC enfatizaram a superestimação da TE via o mecanismo de troca, propondo o mecanismo de Dexter para taxas com maior exatidão.

Ilmi e colaboradores [81] analisaram os complexos $[\text{Eu}(\text{tfac})_3(\text{TB-Im})]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{TB-Im})]$, priorizando espectros de absorção para otimizar a TE em

737 OLEDs(*Organic Light-Emitting Diode*) brancos. Os espectros UV-Vis foram
738 medidos experimentalmente em solução (DCM), com bandas largas 250-350 nm
739 ($\lambda_{\text{máx}}$ entre 287-293 nm), atribuídas a transições π - π^* nos ligantes principais β -
740 dicetonatos e auxiliar TB-Im. Primeiramente, otimizaram estruturas por DFT
741 (PBE1PBE/TZVPPD/MWB52) e simularam espectros por TDDFT e INDO/S-CIS,
742 alcançando boa concordância com dados experimentais (desvios < 10 nm). A
743 análise NTO revelou transições intensas envolvendo HOMO/LUMO centrados
744 em ligantes, com forças de oscilador indicando absorção eficiente.

745 Os mesmos autores também sintetizaram dois complexos nonacoordenados
746 [Eu(btfa)₃(Ph-TerPyr)] e [Eu(NTA)₃(Ph-TerPyr)] [82], visando OLEDs vermelhos
747 eficientes. Experimentalmente, registraram espectros UV-Vis em solução (DCM),
748 com bandas largas intensas ~300-350 nm, atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*/\text{ICT}$ nos
749 ligantes β -dicetonato e terpiridina. Em seguida, otimizaram as geometrias dos
750 complexos com o método DFT (PBE1PBE/TZVP/MWB52) e obtiveram o
751 espectro de absorção teórico por TDDFT(PBE1PBE/TZVP/MWB52),
752 reproduzindo bandas principais com contribuições centradas nos ligantes
753 (desvios <15 nm).

754 Wu e colaboradores [83] investigaram complexos de európio com ligantes β -
755 dicetonatos substituídos, focando na análise de espectros de absorção para
756 elucidar mecanismos de transferência de energia controlados por cruzamentos
757 de estados. Experimentalmente, obtiveram espectros UV-Vis em solução
758 (CH₃OH), identificando bandas largas centradas em ligantes ($\lambda_{\text{máx}}$ em torno de
759 400 nm), atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*_{\text{CT}}$ (híbrido entre a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e
760 transferência de carga) intraligantes, com extensão para além de 500 nm devido
761 ao efeito de sensibilização visível. Comparação foram feitas com análogos livres
762 para isolar as contribuições do ligante e a espectroscopia de absorção transitória
763 mid-IR foi usada para monitorar vibrações associadas à absorção inicial.

764 Os autores empregaram CASSCF/CASPT2 (espaços ativos 12e/10o
765 (elétrons/orbital) para antenas isoladas e 12e/13o para complexos) com a base
766 6-31G* para átomos chave, simulando energias de excitação e forças de
767 oscilador para transições $S_0 \rightarrow S_{\text{CT}}(\pi\pi^*)$, reproduzindo picos em torno de 400 nm
768 com desvios mínimos (desvios < 5%). Além disso, essa abordagem permitiu
769 explorar dependências direcionais da absorção e elucidar o papel das

770 modificações no ligante cianeto na modulação das propriedades ópticas,
771 incluindo transições f-f fracas e ligante-centradas.

772

773 4 **MODELAGEM DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA DOS COMPLEXOS**
774 **[Eu(DPTB)₃(H₂O)₂] (Eu-1) E [Eu(DPTB)₃(BATHPHEN)] (Eu-2) COM O**
775 **PROTOCOLO TDDFT PADRÃO**

776 **4.1 Modelagem da Geometria do Estado Fundamental**

777 Dois novos complexos de coordenação de európio octacoordenados com a
778 fórmula geral [Eu(DPTB)₃(H₂O)₂] (**Eu-1**) e [Eu(DPTB)₃BathPhen] (**Eu-2**) foram
779 desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do professor Muhammad Khan[36],
780 através da incorporação de uma antena primária β-dicetona 1-(4-
781 (difenilamino)fenil)-4,4,4-trifluorobutano-1,3-diona (HDPTB) e um ligante auxiliar
782 N[^]N batofenatrolina (BathPhen) para o **Eu-2** ou dois ligantes H₂O para o **Eu-1**.
783 O HDPTB foi sintetizado pela confecção das duas extremidades da β-dicetona
784 com uma trifenilamina (TPA) fortemente doadora de elétrons e com um grupo
785 trifluorometil (-CF₃) retirador de elétrons. Esperava-se que a presença das
786 unidades doador-aceitador facilitasse as propriedades de transporte em seus
787 respectivos OLEDs.

788 O processo de otimização para os complexos **Eu-1** e **Eu-2** foi realizado
789 através de estruturas obtidas a partir das coordenadas cristalográficas de um
790 complexo análogo, visto que a cristalização de ambos os complexos não
791 ocorreu, não sendo possível a obtenção de monocristais adequados para
792 difração de raios-X (XRD). Um complexo tetranuclear de Eu³⁺ (código CSD
793 WEVDOU) exibiu a maior similaridade com os complexos de interesse. Portanto,
794 quatro complexos mononucleares foram extraídos da geometria de WEVDOU.

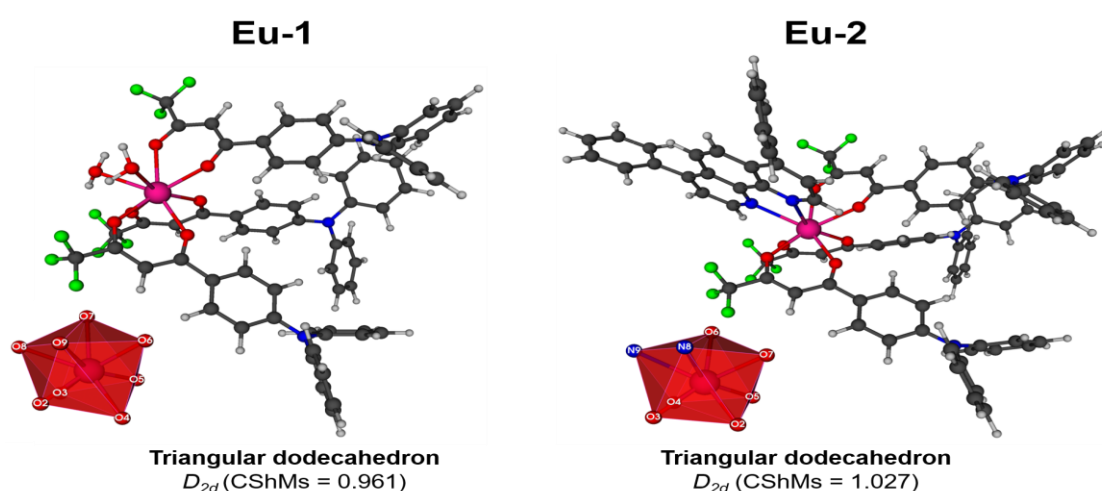
795 A geometria de cada complexo mononuclear foi então otimizada, sem
796 qualquer restrição de simetria, por meio do funcional híbrido PBE0, além dos
797 conjuntos de base SVP (polarização de valência dividida) usando o *software*
798 ORCA, versão 5.0.3 [84]. Nesse conjunto de bases, a estrutura eletrônica do
799 átomo de hidrogênio (H) é tratada por (4s1p)/[2s1p], enquanto os átomos de
800 carbono (C), oxigênio (O) e flúor (F) são representados por (7s4p1d)/[3s2p1d].

801 Para o átomo de európio, sua estrutura eletrônica foi representada pelo
802 potencial efetivo de caroço (ECP) MWB(52). Este ECP considera 52 elétrons de
803 európio pertencentes ao núcleo, e os 11 elétrons restantes são descritos pelos

conjuntos de base otimizados (7s6p5d)/[5s4p3d]. Para os cálculos, os complexos foram assumidos como tendo carga zero e uma multiplicidade de spin singlete. Em seguida, o complexo mononuclear mais estável foi selecionado. Para gerar **Eu-1**, o ligante neutro fenantrolina foi substituído por duas moléculas de água. Para **Eu-2**, a fenantrolina foi modificada pela introdução de substituintes fenil no 4º e 7º átomos de carbono. É válido notar que as informações estruturais obtidas pelo método DFT têm o mesmo grau de exatidão determinado pelo XRD de cristal único com um valor geral de desvio quadrático médio (RMSD) da esfera de coordenação tão baixo quanto 0,17 Å [85,86].

A **Figura 8** mostra os ambientes de coordenação octacoordenados dos complexos, que têm seis átomos de oxigênio (O) do DPTB e dois átomos adicionais dos ligantes doadores neutros sendo de oxigênio para **Eu-1** e nitrogênio (N) para **Eu-2**. A substituição de duas moléculas de água coordenadas por um ligante doador de nitrogênio bidentado é um exemplo clássico do efeito quelato com vantagem entrópica, levando à estabilização significativa do complexo contendo o ligante bidentado neutro. Essa diferença de estabilidade entre **Eu-2** e **Eu-1** é evidente pela energia muito menor de **Eu-2** (-5116,40 Eh) em comparação com **Eu-1** (-4237,19 Eh).

Figura 8. Estrutura molecular do estado fundamental dos complexos assimétricos nonacoordenados e geometria de coordenação calculada com o método PBE0/TZVP/MWB52.



A coordenada esférica correspondente a cada átomo diretamente coordenado ao íon central Eu^{3+} nos complexos está listada na **Tabela 2**. Os complexos **Eu-1** e **Eu-2** exibiram distâncias médias de ligação (Eu-O) de

aproximadamente 2,43 e 2,39 Å, respectivamente. A maior distância média de ligação (Eu-O) de Eu-1 se deve à distância de Eu-OH₂ de cerca de 2,56 Å. A distância média de ligação (Eu-N) para Eu-2 foi encontrada em ≈2,63 Å. É importante destacar que essas medidas Eu-N e Eu-O estão em consonância com resultados obtidos em estudos anteriores utilizando abordagens DFT, e conforme observado nesses trabalhos, os métodos DFT tendem a superestimar levemente as ligações Eu-N em relação às distâncias obtidas experimentalmente [81].

Tabela 2. Coordenadas esféricas dos átomos diretamente coordenados ao íon Eu³⁺ nos complexos **Eu-1** e **Eu-2**. As geometrias foram otimizadas com o método PBE0/TZVP/MWB52.

Composto	Átomo Ligante	<i>R</i> (Å)	<i>θ</i> (°)	<i>φ</i> (°)
Eu-1	O (β-dicet.1)	2,3993	30,09	281,33
	O (β-dicet.1)	2,3592	71,39	4,10
	O (β-dicet.2)	2,3752	114,52	272,47
	O (β-dicet.2)	2,3736	150,27	6,18
	O (β-dicet.3)	2,3643	98,49	86,97
	O (β-dicet.3)	2,4128	122,27	159,76
	O (H ₂ O)	2,5644	82,93	212,43
	O (H ₂ O)	2,5514	38,82	142,25
Eu-2	O (β-dicet.1)	2,4125	33,32	277,32
	O (β-dicet.1)	2,3777	59,80	15,92
	O (β-dicet.2)	2,3673	114,39	272,20
	O (β-dicet.2)	2,3931	142,01	1,37
	O (β-dicet.3)	2,4147	101,46	83,24
	O (β-dicet.3)	2,3871	134,83	157,19
	N (BathPhen)	2,6403	76,42	202,22
	N (BathPhen)	2,6237	48,53	137,84

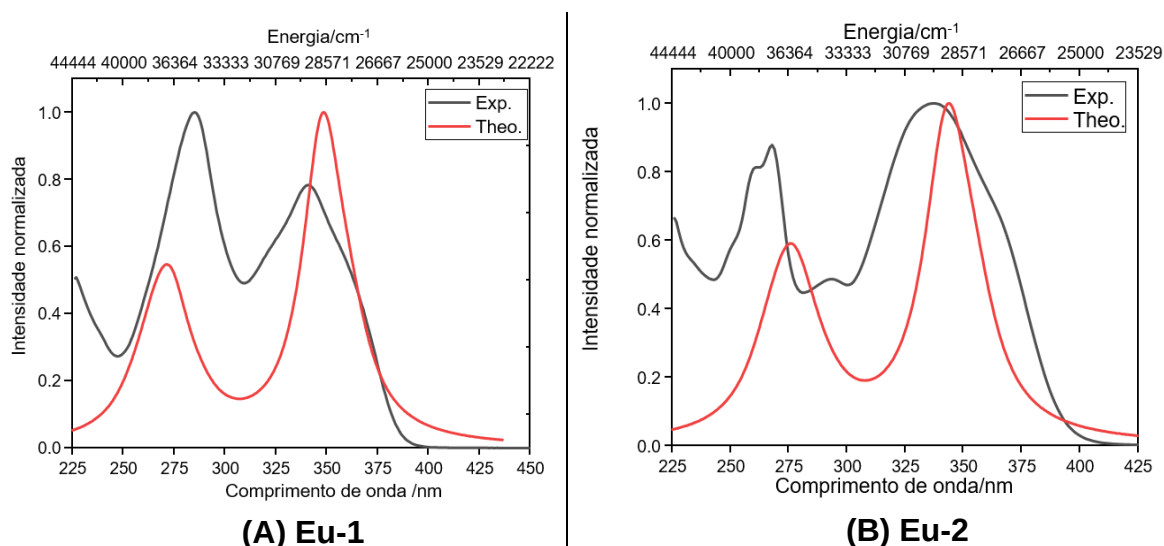
O poliedro de coordenação dos complexos é descrito como um dodecaedro triangular com simetria idealizada *D*_{2d} (**Tabela 2**). Esta descrição foi obtida usando o programa SHAPE [87,88], que compara as medidas de forma contínua (CShMs) entre uma dada geometria de coordenação em relação com os vértices de poliedros ideais como referência. Um ambiente químico de baixa simetria ao redor do íon Eu³⁺ sugere valores significativos para certas propriedades espectroscópicas, como os parâmetros de intensidade, por exemplo. Além disso, um valor de CShMs ligeiramente maior para **Eu-2** (1,027) do que para **Eu-1** (0,961) aponta para uma distorção apenas marginalmente maior em **Eu-2** e,

portanto, espera-se que as propriedades espectroscópicas dependentes da esfera de coordenação sejam semelhantes.

4.2 Propriedades Fotofísicas Experimentais e Teóricas

A espectroscopia eletrônica de absorção óptica em conjunto com TDDFT foi inicialmente empregada para obter informações sobre as propriedades de absorção de luz dos complexos recém-sintetizados e a participação dos orbitais moleculares (OMs) de DPTB e BathPhen nas transições eletrônicas observadas experimentalmente. Os espectros de absorção UV-visível de **Eu-1** e **Eu-2** foram medidos em solução diluída de diclorometano (DCM:CH₂Cl₂) (1×10^{-5} mol.L⁻¹) e estão apresentados na **Figura 9**.

Figura 9. Espectros de absorção experimentais e teóricos sobrepostos (A) **Eu-1** e (B) **Eu-2**.



O espectro do **Eu-1** exibe duas bandas intensas em 284 e 340 nm, com absorvidade molar (ϵ) de 11426 e 8989 M⁻¹cm⁻¹, respectivamente, o que implica que o **Eu-1** possui boa propriedade de absorção de luz. Além disso, como esperado, a substituição de moléculas de água no **Eu-1** pelo ligante auxiliar bidentado BathPhen no **Eu-2** foi considerada propícia para melhorar ϵ , ou seja, a capacidade de absorção de luz, e deslocou ligeiramente o espectro de absorção em direção à região vermelha do espectro eletromagnético. Assim como o **Eu-1**, o **Eu-2** também apresentou dois picos mais intensos em 267 e 338 nm, com $\epsilon = 21782$ e 24660 M⁻¹cm⁻¹, o que é quase duas e três vezes maiores

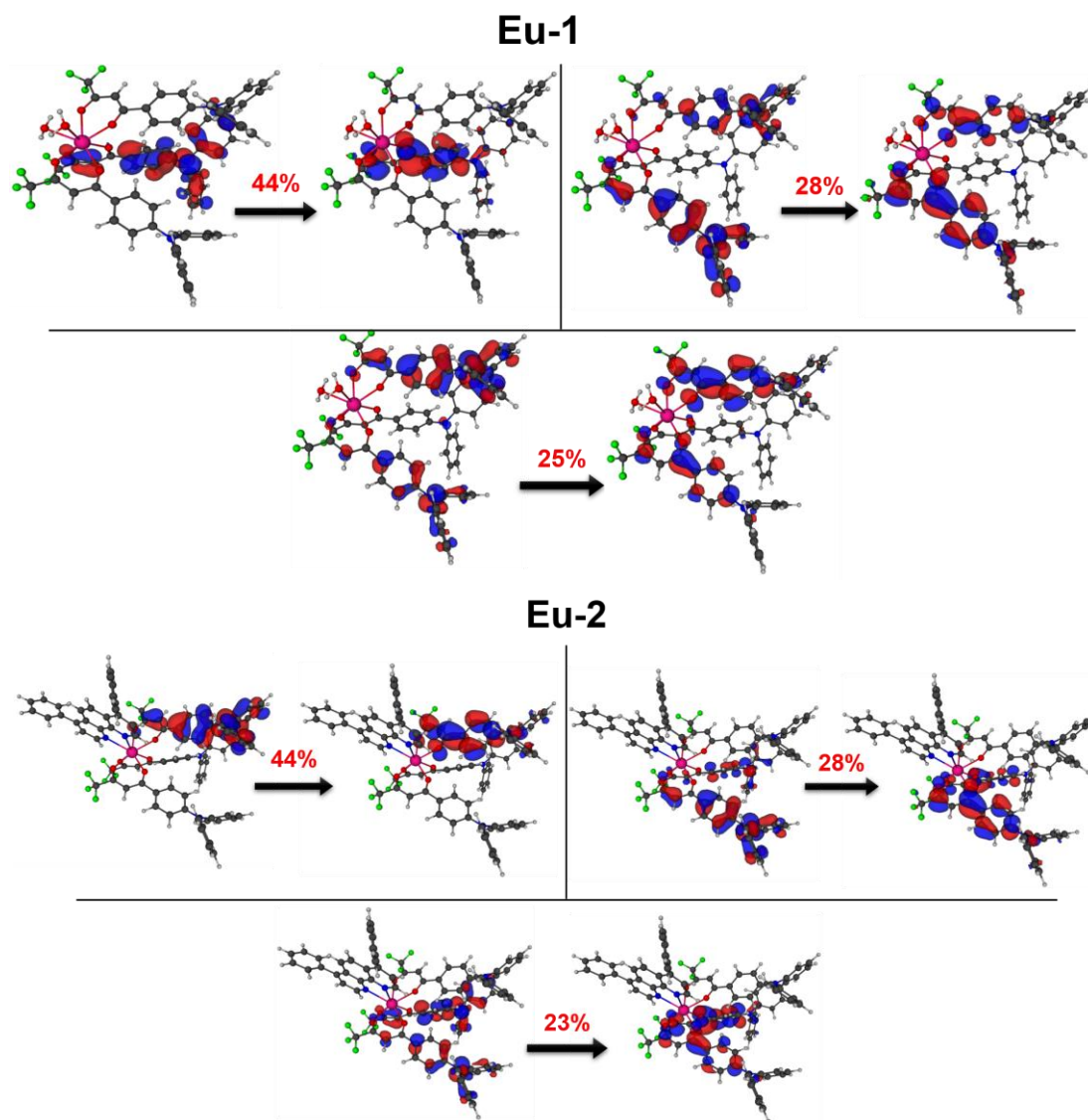
872 que o **Eu-1** e pode estar associado ao efeito sinérgico dos ligantes (primário e
873 auxiliar).

874 A fim de aprofundar os resultados da espectroscopia eletrônica de absorção
875 e explorar o papel dos ligantes DPTB, BathPhen e H₂O no fenômeno de
876 absorção de luz dos presentes complexos, os espectros de absorção teóricos
877 foram obtidos usando os resultados TDDFT (**Figura 9**). Devido às intensidades
878 normalizadas nos espectros teóricos, a observação direta da absorção de luz
879 aumentada em **Eu-2** não é possível. Embora estudos TDDFT anteriores
880 realizados por nós tenham produzido $\lambda_{abs}^{máx}$ ligeiramente subestimados [35], para
881 os complexos estudados, usando o mesmo nível teórico de TDDFT mostram
882 excelente concordância com os $\lambda_{abs}^{máx}$ experimentais (**Figura 9**), ou seja, **Eu-1**
883 (calculado: 273 e 348 nm vs. exp.: 284 e 340 nm, respectivamente) e **Eu-2**
884 (calculado: 274 e 343 nm vs. exp.: 267 e 338 nm, respectivamente).

885 Os espectros teóricos de absorção foram previstos com a ajuda das posições
886 e força de oscilador dos estados excitados singleto calculados, por isso o método
887 TDDFT tem se mostrado uma ferramenta importante para identificar a região da
888 molécula mais relevante para uma determinada banda de absorção. Desta
889 forma, para obter informações sobre a natureza das transições mais relevantes,
890 uma análise dos orbitais de transição natural, do inglês *Natural Transition*
891 *Orbitals* (NTOs), foi realizada com base em informações extraídas dos estados
892 excitados singleto calculados com o método CAM-B3LYP/TZVP/MWB52 (**Figura**
893 **10**). Esta análise fornece uma interpretação direta da densidade de transição
894 entre o estado fundamental e um estado excitado específico [89].

895 A análise de NTO dos OMs calculados revela que, para ambos os
896 complexos, os orbitais envolvidos nas transições eletrônicas mais relevantes
897 estão predominantemente localizados no ligante principal DPTB. Assim, como
898 esperado, as moléculas de água coordenadas não apresentam OMs que
899 contribuam para a absorção de luz. No entanto, é surpreendente que o ligante
900 auxiliar BathPhen pareça não estar envolvido na transição eletrônica
901 responsável pela banda de absorção mais intensa $\lambda_{abs}^{máx}$. Portanto, o ligante
902 BathPhen tem influência mínima na absorção de luz no complexo.

903 **Figura 10.** Ilustração das principais transições NTO que contribuem para as
 904 bandas mais intensas de calculadas de **Eu-1** e **Eu-2** usando CAM-
 905 B3LYP/TZVP/MWB52. As porcentagens indicam a contribuição de cada
 906 transição para a correspondente banda de absorção.



907

908 O grupo do prof. Muhammad Khan realizou a caracterização
 909 espectroscópica experimental dos dois complexos em solução de diclorometano
 910 (DCM) (**Tabela 3**). Os grandes valores de Ω_2 de $26,04 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $27,94 \times 10^{-20}$
 911 cm^2 para **Eu-1** e **Eu-2**, respectivamente, validam a assimetria do poliedro de
 912 coordenação. Os resultados dos estudos de tempo de vida em estado
 913 estacionário de fotoluminescência e em estado excitado corroboram os valores
 914 absolutos de Q_{Eu}^L , que mostraram um aumento mais que o dobro em $Q_{Eu}^L =$
 915 24,46% de **Eu-2** do que em **Eu-1** ($Q_{Eu}^L = 10,64\%$). Essa diferença no valor de

916 Q_{Eu}^L de **Eu-1** pode ser atribuída à supressão no valor de A_{nrad} ($742,95 \text{ s}^{-1}$) quando
 917 comparada a **Eu-2** ($3719,84 \text{ s}^{-1}$) devido à presença de osciladores de alta
 918 energia (OH) em **Eu-1**, que é um supressor bem conhecido.

919 **Tabela 3.** Propriedades fotofísicas à temperatura ambiente de **Eu-1** e **Eu-2** em
 920 solução de DCM.

Parâmetros fotofísicos	Eu-1 (Exp./Teo.)	Eu-2 (Exp./Teo.)
$\tau_{obs} (\mu\text{s})$	$218,20 \pm 0,21 \mu\text{s}$ ($\chi^2 = 1,03$)	$606,95 \pm 0,75 \mu\text{s}$ ($\chi^2 = 1,05$)
$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	26,04/26,03	27,94/27,46
$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	10,79/10,79	9,54/10,51
$A_{rad} (\text{s}^{-1})$	867,32/847,82	907,21/881,58
$A_{nrad} (\text{s}^{-1})$	3719,84/3735,13	742,95/766,00
$\tau_R (\mu\text{s})$	937,77	806,20
$Q_{Eu}^{Eu} (\%)$	18,91/18,50	54,98/53,51
$Q_{Eu}^L (\%)$	10,64/9,73	24,46/24,10
$\eta_{Sen} (\%)$	56,26/52,62	44,48/45,03

921

922 4.3 Análise e Discussão para Mecanismo de Transferência de Energia 923 Intramolecular

924 A partir dos dados fotofísicos experimentais determinados e dos resultados
 925 de TDDFT, em conjunto com o *software* LUMPAC [20], as taxas de TE ligante-
 926 metal que sensibilizaram a emissão de Eu^{3+} nos complexos foram elucidadas.
 927 Os OMs ilustrados na

928

929 **Figura 11** foram extraídos do cálculo de TDDFT do CAM-
 930 B3LYP/TZVP/MWB52, que incluiu implicitamente o efeito do solvente DCM. Uma
 931 análise da **Tabela 4** juntamente com a

932

933 **Figura 11** sugere que, para o **Eu-2**, os MOs com maiores contribuições de
 934 BathPhen são o orbital molecular ocupado mais alto HOMO-3, o orbital molecular
 935 desocupado mais baixo LUMO+1 e o LUMO+3. A análise da composição dos

estados S_1 e T_1 revela ainda a presença apenas de LUMO+1 com uma contribuição insignificante (**Tabela 4**).

No caso do **Eu-1** (

Figura 11), as moléculas de água não participam da formação dos OMs do complexo. O estado excitado tripleto mais baixo, com transições eletrônicas com contribuições apreciáveis desses OMs, é T_7 (contribuição de 46,20% para a transição HOMO-3→LUMO+3), com uma energia de 25176,8 cm^{-1} . Dada a diferença de energia de aproximadamente 3242 cm^{-1} entre T_1 e T_7 , espera-se uma condição de ressonância mais forte entre T_1 e os níveis excitados do íon Eu^{3+} . Consequentemente, apenas as taxas de TE de T_1 foram consideradas na modelagem da TE ligante-metal. Os três estados tripletos mais baixos de **Eu-1** ($T_1 = 21691,30 \text{ cm}^{-1}$, $T_2 = 21737,8 \text{ cm}^{-1}$, e $T_3 = 21907,5 \text{ cm}^{-1}$) e **Eu-2** ($T_1 = 21934,8 \text{ cm}^{-1}$, $T_2 = 22174,9 \text{ cm}^{-1}$, e $T_3 = 22200,1 \text{ cm}^{-1}$) são quase degenerados e a análise das transições eletrônicas indicou que os OMs envolveram diferentes ligantes β -dicetonatos. Degenerescência semelhante é observada para os estados T_4 – T_6 de ambos os complexos.

Tabela 4. Energia dos estados excitados singlete e tripleto mais baixos, transições eletrônicas para os respectivos estados excitados e correspondente distância do centro doador ao centro aceitador de energia (R_L) dos complexos estimada usando o método CAM-B3LYP/TZVP/MWB52 (DCM) com a ajuda do programa LUMPAC.

Comp.	Estado	Energia (cm^{-1})	R_L (Å)	Maior Contribuição	Total (%)
Eu-1	S_1	27642,5	6,23	HOMO→LUMO+1 (23,14%) HOMO-2→LUMO+2 (18,07%) HOMO-2→LUMO (15,87%) HOMO→LUMO (14,29%) HOMO-1→LUMO+2 (8,82%)	80,20
	T_1	21691,3	5,00	HOMO→LUMO+1 (24,44%) HOMO-3→LUMO+1 (8,76%) HOMO→LUMO+2 (8,65%) HOMO-1→LUMO+1 (7,93%) HOMO-5→LUMO+1 (6,38%) HOMO→LUMO (5,74%)	61,90
Eu-2	S_1	28144,9	5,46	HOMO-2→LUMO+4 (22,79%) HOMO→LUMO (22,29%) HOMO-2→LUMO (21,49%) HOMO→LUMO+1 (5,80%)	72,37
	T_1	21934,8	4,92	HOMO→LUMO+4 (17,01%)	63,55

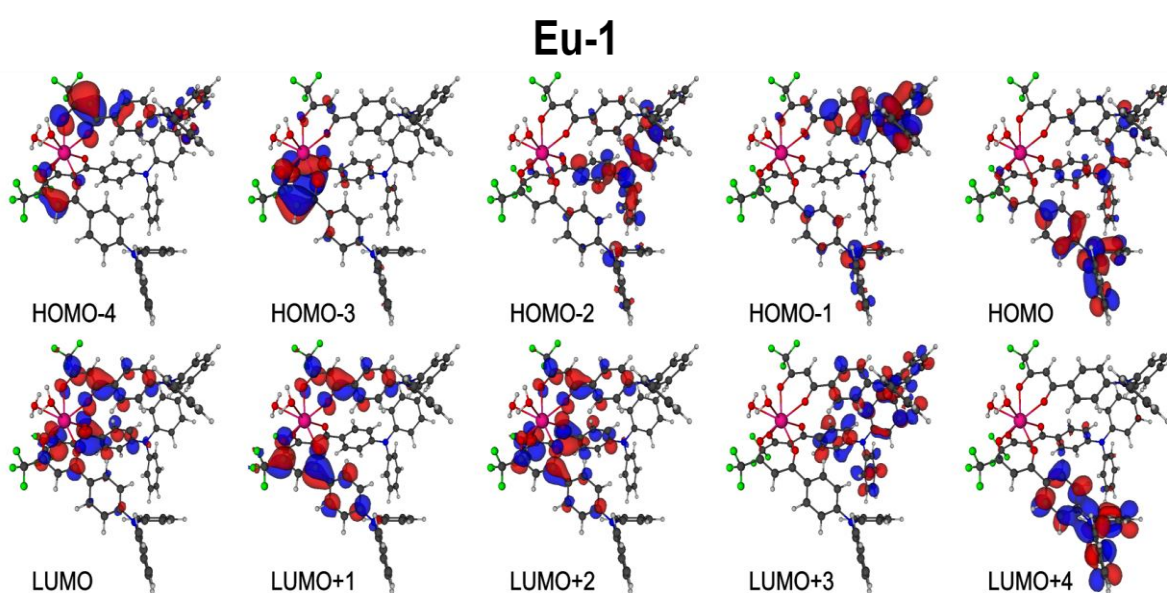
				HOMO-4→LUMO+4 (10,82%) HOMO→LUMO (9,86%) HOMO→ LUMO+1 (7,89%) HOMO-4→LUMO (6,67%) HOMO-2→LUMO+4 (5,68%) HOMO-4→ LUMO+1 (5,62%)	
--	--	--	--	---	--

958

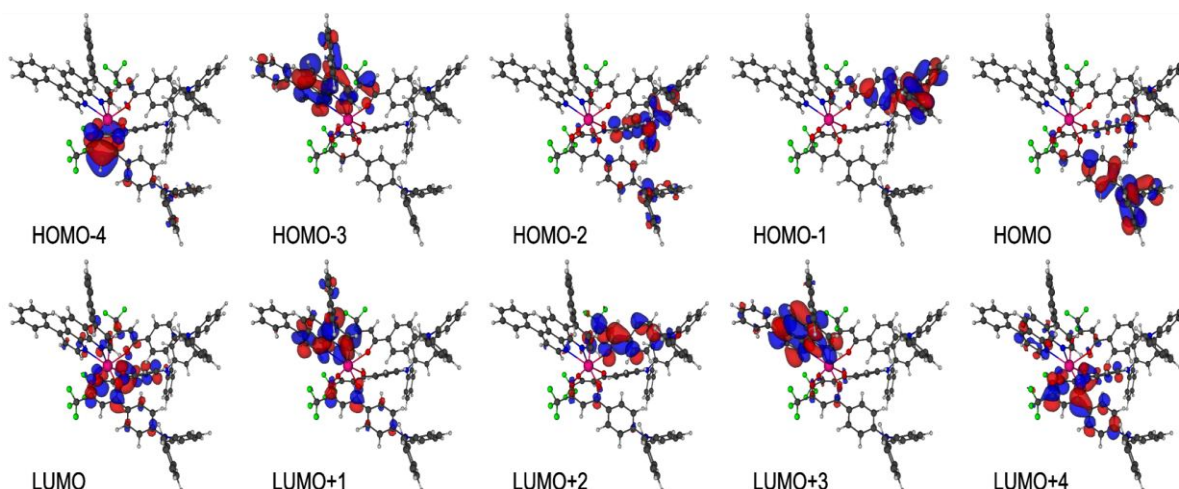
959

960

961 **Figura 11.** Orbitais moleculares estimados com o método TDDFT CAM-
962 B3LYP/TZVD/MWB52, levando em consideração o efeito implícito do DCM.



Eu-2



963

964 A **Tabela 4** também lista os valores de um parâmetro de distância de um
 965 determinado estado doador aos estados aceitadores centrados no íon
 966 lantanídeo, conhecido como R_L . O parâmetro R_L é calculado como uma função
 967 dos coeficientes atômicos dos MOs virtuais presentes nas transições eletrônicas
 968 que compõem o estado excitado correspondente. Os valores semelhantes de R_L
 969 sugerem que a substituição de moléculas de água coordenadas pelo ligante
 970 BathPhen não afetou significativamente os R_L , o que poderia ter melhorado a TE
 971 ligante-metal.

972 O *software* LUMPAC foi empregado para modelar o processo de
 973 transferência de energia ligante-metal usando o modelo de Malta. Os valores de
 974 energia e R_L para os estados dispostos na **Tabela 4** foram aplicados no LUMPAC
 975 para o cálculo das taxas de TE. A **Tabela 6** apresenta as taxas calculadas para
 976 **Eu-1** e **Eu-2** considerando transições dos estados S_1 e T_1 para os seguintes
 977 níveis excitados de Eu^{3+} : 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 , 5D_3 , 5D_4 , 5L_6 , 5L_7 , 5G_2 , 5G_3 , 5G_5 , e 5G_6 ;
 978 Totalizando 90 transições, sendo 30 taxas para o mecanismo de interação
 979 coulômbica (IC), 30 para o mecanismo de troca (Ex.) e 30 taxas de
 980 retrotransferência de energia.

981 O modelo QDC implementado no LUMPAC, foi aplicado para estimar os
 982 parâmetros de intensidade de FED (Ω_{λ}^{FED} , **Tabela 5**) que são úteis para calcular

as taxas de TE que dependem do mecanismo IC. O cálculo teórico de Ω_λ permite avaliar as contribuições dos mecanismos de FED e de acoplamento dinâmico (DC). O maior valor do parâmetro de intensidade de acoplamento dinâmico (Ω_λ^{DC} , sendo DC do inglês “*Dynamic Coupling*”) Ω_λ^{DC} indica que a emissão do íon Eu^{3+} é governada pelo mecanismo DC e corrobora os estudos de estado estacionário [90]. Portanto, as propriedades fotoluminescentes do íon lantanídeo são provavelmente influenciadas por uma combinação das polarizabilidades de seus átomos diretamente coordenados e a simetria do ambiente químico circundante.

Tabela 5. Parâmetros de intensidade teóricos calculados usando o modelo QDC junto com a densidade eletrônica ZDO (q), superdeslocalizabilidade eletrofílica (SE), fator de carga (g) e polarizabilidade (α) de cada átomo diretamente coordenado ao Eu^{3+} em **Eu-1** e **Eu-2**.

Eu-1 Átomo ligante	Parâmetros QDC			
	$Q = 0,0835 \text{ au}^{-1}$; $D = 28,8603 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$; $C = 15,4454 \text{ \AA}^3$ $D/C = 1,87 \text{ au}^{-1}$			
	q (au)	SE (au)	g	α ($\text{\AA}^3$)
O(β -diket.1)	6,3761	-0,2741	0,5323	7,5335
O(β -diket.1)	6,3520	-0,3188	0,5302	6,2444
O(β -diket.2)	6,3710	-0,3755	0,5318	4,6088
O(β -diket.2)	6,3565	-0,3946	0,5306	4,0567
O(β -diket.3)	6,3534	-0,4669	0,5304	1,9719
O(β -diket.3)	6,3923	-0,3892	0,5336	4,2117
O(H_2O)	6,2752	-0,3827	0,5238	4,4015
O(H_2O)	6,2791	-0,4625	0,5242	2,0962
	$\Omega_2^{\text{FED}} = 0,0119 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4^{\text{FED}} = 0,0537 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_6^{\text{FED}} = 0,1350 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $\Omega_2^{\text{DC}} = 27,0175 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4^{\text{DC}} = 12,2237 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_6^{\text{DC}} = 0,3802 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$			
Eu-2 Átomo ligante	Parâmetros QDC			
	$Q = 0,3136 \text{ au}^{-1}$; $D = 38,2858 \text{ au}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$; $C = 18,8649 \text{ \AA}^3$ $D/C = 2,03 \text{ au}^{-1}$			

	<i>q</i> (au)	<i>SE</i> (au)	<i>g</i>	α (Å ³)
O(β -diket.1)	6,3243	-0,2479	1,9830	9,3730
O(β -diket.1)	6,3571	-0,3297	1,9933	6,2402
O(β -diket.2)	6,3417	-0,3895	1,9885	3,9516
O(β -diket.2)	6,3477	-0,4045	1,9903	3,3785
O(β -diket.3)	6,3665	-0,4926	1,9962	0,0060
O(β -diket.3)	6,3319	-0,4098	1,9854	3,1738
N(BathPhen)	5,1905	-0,3165	1,6275	6,7487
N(BathPhen)	5,1995	-0,1979	1,6303	11,2871
$\Omega_2^{\text{FED}} = 0,2021 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4^{\text{FED}} = 0,8170 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_6^{\text{FED}} = 1,6516 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $\Omega_2^{\text{DC}} = 29,4519 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4^{\text{DC}} = 16,3231 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_6^{\text{DC}} = 0,3764 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$				

1003

1004 As maiores taxas de TE na **Tabela 6**, são destacadas em negrito. É digno
1005 de nota que, para ambos os complexos, o processo de TE é dominado pelos
1006 canais aceitadores $T_1 \rightarrow {}^5D_0$ e $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ com taxas de cerca de 10^7 s^{-1} ,
1007 corroborando a importância do estado tripleto para a excitação eletrônica do íon
1008 Eu^{3+} . Uma vez que esses canais estão relacionados às excitações ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ e
1009 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ($|\Delta J| = 1$), o mecanismo de troca governa o processo de transferência
1010 de energia ligante-metal. Essas observações estão de acordo com as
1011 descobertas relatadas em trabalhos anteriores [33,81,86,91]. A **Tabela 6**
1012 também destacam as maiores taxas de TE envolvendo o estado S_1 em ambos
1013 os complexos (em torno de 10^5 s^{-1}) e correspondem às transições ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ e
1014 ${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$ governadas pelo mecanismo IC. A última é a transição ${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$ que é
1015 devido ao mecanismo de troca.

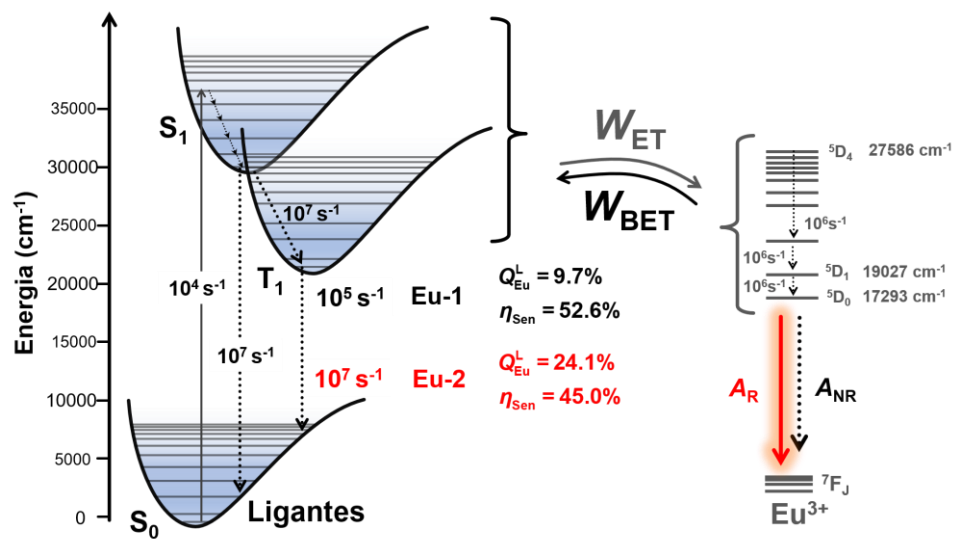
1016 **Tabela 6.** Taxas de transferência de energia quantificadas com o programa
1017 LUMPAC para os complexos **Eu-1** e **Eu-2** usando o modelo de Malta, com base
1018 nos resultados do TDDFT CAM-B3LYP/TZVPPD/MWB52 com o efeito implícito
1019 do solvente DCM incluído nos cálculos. A transição ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ foi incluída nos
1020 cálculos por meio de uma mistura *J* de 5% envolvendo os estados 7F_0 e 7F_2 .

Composto	Doador	Aceitador	$W_{ET}^{CI} (\text{s}^{-1})$	$W_{ET}^{EX} (\text{s}^{-1})$	$W_{BET} (\text{s}^{-1})$
Eu-1	S_1	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0^a$	$1,18 \times 10^2$	0	$3,28 \times 10^{-20}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	0	$1,10 \times 10^4$	$1,25 \times 10^{-14}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	$9,81 \times 10^3$	0	$1,46 \times 10^{-1}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$	$3,20 \times 10^3$	0	$4,48 \times 10^1$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	$3,28 \times 10^3$	0	$2,50 \times 10^3$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	0	$5,05 \times 10^3$	$2,35 \times 10^{-19}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	$3,57 \times 10^4$	$3,80 \times 10^0$	$6,81 \times 10^{-15}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	0	$4,54 \times 10^3$	$1,13 \times 10^{-10}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	$2,05 \times 10^5$	0	$4,89 \times 10^{-3}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	$2,66 \times 10^3$	0	$6,66 \times 10^{-3}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$	$6,16 \times 10^3$	0	$2,17 \times 10^0$

		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$	0	$1,75 \times 10^5$	$7,32 \times 10^1$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$	$2,18 \times 10^5$	0	$2,75 \times 10^2$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_6$	$1,69 \times 10^3$	0	$3,98 \times 10^0$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_5$	$5,32 \times 10^3$	0	$1,32 \times 10^1$
	T ₁	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0^a$	$7,23 \times 10^{-1}$	0	$4,99 \times 10^{-10}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	0	$1,01 \times 10^7$	$2,85 \times 10^1$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	$7,52 \times 10^{-2}$	0	$2,78 \times 10^6$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$	$8,06 \times 10^{-3}$	0	$2,80 \times 10^8$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	$1,36 \times 10^{-2}$	0	$2,57 \times 10^{10}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	0	$2,39 \times 10^7$	$2,78 \times 10^{-3}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	$7,55 \times 10^1$	$4,66 \times 10^3$	$2,24 \times 10^{-3}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	0	$8,16 \times 10^5$	$5,05 \times 10^4$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	$6,78 \times 10^0$	0	$4,02 \times 10^5$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	$2,73 \times 10^{-2}$	0	$1,70 \times 10^5$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$	$2,82 \times 10^{-2}$	0	$2,47 \times 10^7$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$	0	$6,82 \times 10^5$	$7,07 \times 10^{14}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$	$1,24 \times 10^0$	0	$3,86 \times 10^9$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_6$	$5,70 \times 10^{-3}$	0	$3,32 \times 10^7$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_5$	$2,10 \times 10^{-2}$	0	$1,29 \times 10^8$
	Composto	Doador	Aceitador	$W_{ET}^{CI} (s^{-1})$	$W_{ET}^{EX} (s^{-1})$
Eu-2	S ₁	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0^a$	$1,68 \times 10^2$	0	$4,20 \times 10^{-21}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	0	$2,68 \times 10^4$	$2,73 \times 10^{-15}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	$2,23 \times 10^5$	0	$2,98 \times 10^{-1}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$	$7,99 \times 10^4$	0	$1,00 \times 10^2$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	$3,17 \times 10^4$	0	$2,18 \times 10^3$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	0	$1,07 \times 10^4$	$4,48 \times 10^{-20}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	$5,57 \times 10^4$	$9,03 \times 10^0$	$9,56 \times 10^{-16}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	0	$1,27 \times 10^4$	$2,83 \times 10^{-11}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	$4,60 \times 10^5$	0	$9,86 \times 10^{-4}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	$5,90 \times 10^4$	0	$1,33 \times 10^{-2}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$	$1,46 \times 10^5$	0	$4,63 \times 10^0$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$	0	$6,76 \times 10^5$	$2,54 \times 10^1$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$	$5,75 \times 10^5$	0	$6,50 \times 10^1$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_6$	$4,12 \times 10^4$	0	$8,70 \times 10^0$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_5$	$1,23 \times 10^5$	0	$2,72 \times 10^1$
	T ₁	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0^a$	$7,20 \times 10^{-1}$	0	$1,55 \times 10^{-10}$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	0	$1,15 \times 10^7$	$1,01 \times 10^1$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	$1,11 \times 10^0$	0	$1,28 \times 10^7$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$	$1,24 \times 10^{-1}$	0	$1,34 \times 10^9$
		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	$3,39 \times 10^{-2}$	0	$2,00 \times 10^{10}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	0	$2,54 \times 10^7$	$9,17 \times 10^{-4}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	$7,85 \times 10^1$	$5,23 \times 10^3$	$7,83 \times 10^{-4}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	0	$9,91 \times 10^5$	$1,91 \times 10^4$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	$8,43 \times 10^0$	0	$1,56 \times 10^5$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	$3,98 \times 10^{-1}$	0	$7,69 \times 10^5$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$	$4,25 \times 10^{-1}$	0	$1,16 \times 10^8$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$	0	$9,68 \times 10^5$	$3,13 \times 10^{14}$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$	$1,67 \times 10^0$	0	$1,62 \times 10^9$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_6$	$8,69 \times 10^{-2}$	0	$1,58 \times 10^8$
		${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_5$	$2,59 \times 10^{-1}$	0	$4,95 \times 10^8$

Um diagrama representativo de níveis de energia postulados que descreve os canais TE considerados no cálculo da população de níveis de energia é mostrado na **Figura 12**. O rendimento quântico (Q_{Eu}^L) teórico dos complexos foi então calculado como uma função dessas populações energéticas (EQ.). Como discutido anteriormente, o menor Q_{Eu}^L do **Eu-1** resulta da presença de osciladores O-H no poliedro de coordenação do complexo. No entanto, a **Tabela 3** mostra que **Eu-1** tem uma eficiência teórica de sensibilização (η_{Sen}) maior que **Eu-2**. Isso sugere uma menor taxa de decaimento para o estado T_1 dos ligantes em **Eu-1** em comparação a **Eu-2**. Consequentemente, uma população mais eficiente do estado 5D_0 do íon Eu^{3+} pode ser esperada em **Eu-1**. Considerando esse fator, o impacto da taxa de decaimento $T_1 \rightarrow S_0$ na η_{Sen} foi avaliado. Uma taxa de $10^5 s^{-1}$ resultou em η_{Sen} de 52,6% para **Eu-1**. Entretanto, quando a taxa de decaimento correspondente foi aumentada para $10^7 s^{-1}$, o η_{Sen} para **Eu-2** diminuiu para 45,0%. Assim, para ambos os complexos estudados, as taxas de decaimento $S_1 \rightarrow T_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$ foram fixadas em $10^7 s^{-1}$. A boa concordância entre os dados teóricos da **Figura 12** e as propriedades espectroscópicas da **Tabela 3** reforça a escolha dos níveis de energia utilizados na modelagem TE para os complexos estudados.

Figura 12. Diagrama de níveis de energia representativos mostrando os canais considerados na modelagem da transferência de energia dos complexos **Eu-1** e **Eu-2**.



1044

1045 **5 Modelagem da Transferência de Energia do complexo**
 1046 **[Eu(hfaa)₃(Nap-TerPyr)] (Eu-3) via TDDFT: análise de vários**
 1047 **funcionais.**

1048 **5.1 Otimização estrutural do complexo [Eu(hfaa)₃(Nap-TerPyr)]**

1049 O complexo **Eu-3** tem como fórmula geral [Eu(hfaa)₃(Nap-TerPyr)], em que
 1050 o ligante auxiliar é o Nap-TerPyr, 4'-(naftaleno-1-il)-2,2':6',2"-terpiridina, e o
 1051 ligante antena primário é o hfaa, hexafluoroacetilacetona, foram sintetizados pelo
 1052 grupo de pesquisa do professor Muhammad Khan[37] . O hfaa foi escolhido
 1053 porque já foi demonstrado [92] que a substituição de ligações oscilantes de alta
 1054 energia (por exemplo, ligações C-H) no ambiente do ligante por ligações de baixa
 1055 energia (por exemplo, ligações C-F) ajuda a melhorar a intensidade da
 1056 luminescência do complexo, suprimindo a via de relaxamento não radiativo do
 1057 estado excitado dos lantanídeos. Em trabalhos anteriores [82], 4'-fenil-2,2':6',2'-
 1058 terpiridina (Ph-TerPyr) foi usado como ligante auxiliar. Neste trabalho, o efeito do
 1059 aumento da conjugação nas propriedades fotofísicas foi estudado pela
 1060 substituição do grupo fenil em Ph-TerPyr pelo grupo substituinte naftaleno em
 1061 Nap-TerPyr.

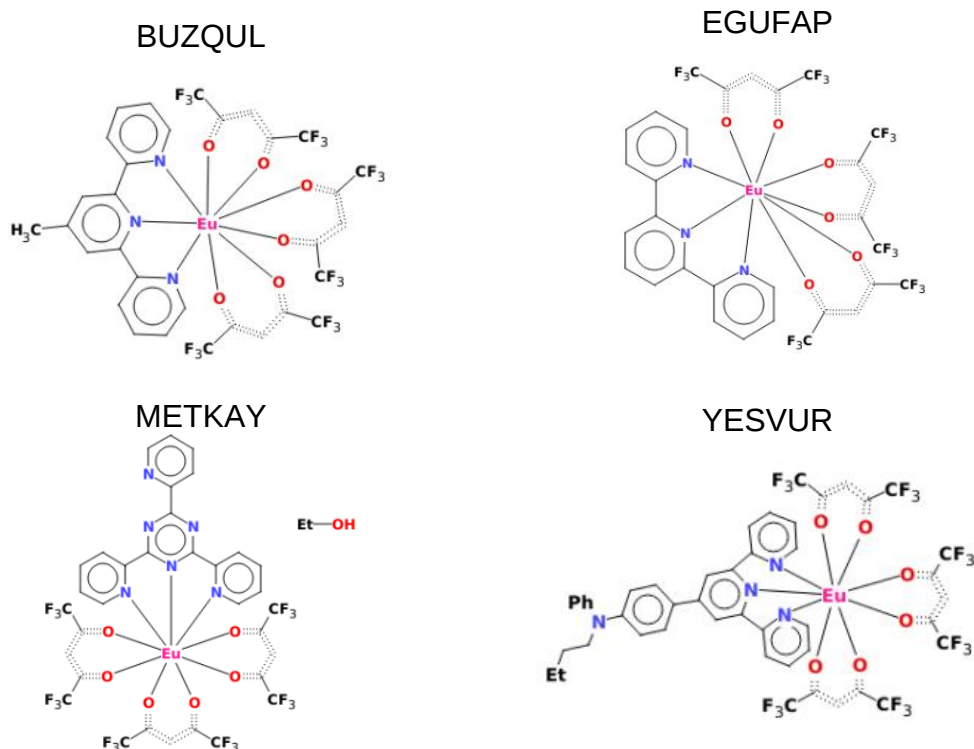
1062 Dado que o complexo **Eu-3** não cristalizou como monocristais de boa
 1063 qualidade, dificultando a análise de SC-XRD (do inglês "*Single-Crystal X-ray*
 1064 *Diffraction*") e impossibilitando a determinação da estrutura do estado sólido, a
 1065 geometria do complexo foi modelada teoricamente. Para a otimização estrutural
 1066 utilizando o método DFT implementado no programa ORCA 5.0.3, foram
 1067 aplicadas modificações em quatro diferentes estruturas contendo o ligante β-
 1068 dicetonato hfaa e um ligante neutro tridentado. As respectivas estruturas
 1069 cristalográficas foram obtidas no CCDC e resultaram em diferentes estruturas de
 1070 partida. As estruturas consideradas foram aquelas de código CCDC BUZQUL,
 1071 EGUFAP, METKAY e YESVUR, cujas representações bidimensionais são
 1072 apresentadas na **Figura 13**. Após as modificações estruturais, os complexos
 1073 resultantes foram otimizados utilizando o funcional PBE0 em conjunto com a
 1074 função de base TZVP para representar a estrutura eletrônica de todos os
 1075 átomos, exceto o íon Eu³⁺. Esta função de base representa a estrutura eletrônica

dos átomos de hidrogênio como (5s1p)/[3s1p] e dos átomos do segundo período do bloco p como (11s6p1d)/[5s3p1d].

A estrutura eletrônica do Eu^{3+} foi representada pelo potencial efetivo de caroço MWB52, o qual inclui 52 elétrons no caroço, inclusive os elétrons f. Os 11 elétrons restantes são tratados como (7s6p5d)/[5s4p3d]. A escolha desses parâmetros de cálculo é justificada pela boa descrição estrutural observada em modelagens anteriores realizadas por nosso grupo de pesquisa, em diversos trabalhos publicados que investigaram complexos de Eu^{3+} contendo ligantes β -dicetonatos [35,91,93].

Dessa forma, as quatro diferentes estruturas foram modeladas. A estrutura gerada a partir do complexo METKAY apresentou a menor energia e, portanto, foi considerada para os cálculos subsequentes como a previsão do espectro de absorção teórico e a modelagem dos processos de transferência de energia (TE).

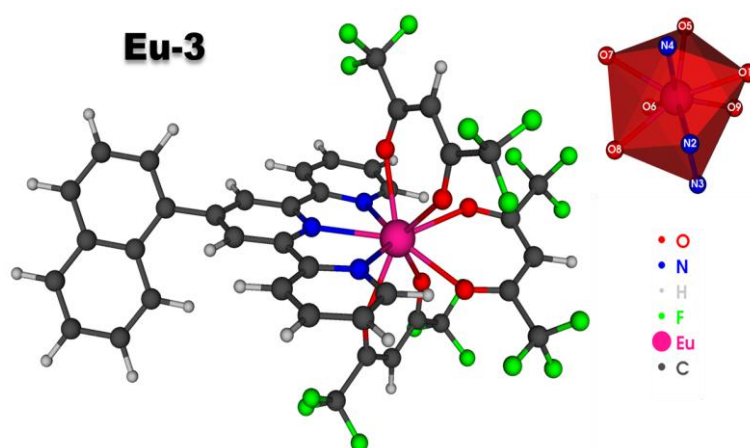
Figura 13. Representação 2D dos complexos de Eu^{3+} que serviram como base para geração das estruturas de entrada de **Eu-3**.



1092

A geometria do estado fundamental do complexo foi determinada a partir do método DFT PBE0/TZVP/MWB52 e está mostrada na **Figura 14**, ressaltando o poliedro de coordenação. Em vista da complexidade de classificar a geometria do poliedro visualmente, devido às diversas variáveis (ângulos, arestas, etc) e variedades de tipos de poliedros (13 tipos para metais nonacoordenados), o programa SHAPE [87,88] foi utilizado para comparar o poliedro de coordenação do complexo a poliedros ideais. Por meio da comparação das medidas de forma contínua (CShMs), o poliedro de coordenação do complexo é classificado como do tipo Muffin (CShMs = 1,088), cuja forma não distorcida pertence ao grupo pontual C_s e revela a baixa simetria do ambiente de coordenação do complexo.

Figura 14. Estrutura do complexo **Eu-3** otimizada com o método DFT PBE0/TZVP/MWB52.



As coordenadas esféricas dos átomos coordenados ao íon Eu^{3+} listadas na **Tabela 7** mostram que os comprimentos de ligação Eu-O (hfaa) e Eu-N (Nap-TerPyr) apresentam valores médios de distância lantanídeo-átomo ligante em torno de 2,41 e 2,56 Å, respectivamente. É importante destacar que esta média para as ligações Eu-N e para Eu-O são coerentes com o observado em trabalhos anteriores [30,86,91,93]. As relativamente grandes variações dos comprimentos de ligação e das coordenadas angulares que descrevem os átomos ligantes indicam adicionalmente que o íon lantanídeo está sujeito a um sítio de baixa simetria.

1118

1119 **Tabela 7.** Coordenadas esféricas dos átomos do poliedro de coordenação obtido
 1120 com o método PBE0/TZVP/MWB52 para o complexo **Eu-3**.

Átomo	<i>R</i> (Å)	θ (°)	ϕ (°)
O(hfaa1)	2,4058	130,7	26,65
O(hfaa1)	2,4389	63,61	43,90
O(hfaa2)	2,5026	80,87	255,76
O(hfaa2)	2,3915	75,94	186,51
O(hfaa3)	2,3545	81,01	325,65
O(hfaa3)	2,3739	9,09	279,36
N(Nap-TerPyr)	2,5382	136,20	144,03
N(Nap-TerPyr)	2,5813	78,15	117,10
N(Nap-TerPyr)	2,5757	150,65	265,69

1121 5.2 Cálculo dos estados excitados dos ligantes e previsão teórica dos 1122 espectros de absorção

1123 A geometria otimizada com o nível de teoria PBE0/TZVP/MWB52 foi
 1124 empregada para calcular os estados excitados singleto e tripleto centrados nos
 1125 ligantes. Para avaliar o desempenho de diversos funcionais de densidade na
 1126 previsão de espectros de absorção, foram realizados cálculos com a abordagem
 1127 TDDFT utilizando um conjunto variado de mais de 50 funcionais implementados
 1128 no programa ORCA (**Tabela 8**).

1129 A função de base TZVP em conjunto com o potencial efetivo de caroço
 1130 MWB52 foram aplicados, e o efeito implícito do solvente DCM também foi
 1131 considerado nos cálculos. As energias dos estados de singleto, juntamente com
 1132 suas respectivas forças de oscilador, foram utilizadas para obter o espectro de
 1133 absorção teórico por meio de um ajuste Lorentziano com uma largura de banda
 1134 arbitrária de meia altura de 25 nm. Os espectros de absorção calculados foram
 1135 então comparados com o espectro experimental. Os espectros de absorção
 1136 calculados com os diferentes funcionais foram comparados com o espectro
 1137 experimental fornecido pelo grupo de pesquisa do prof. Muhammad Khan e a
 1138 energia do estado T_1 para os vários cálculos foi comparada com valores obtidos
 1139 da literatura.

1140 A título de comparação, o espectro do complexo **Eu-3** também foi calculado
 1141 usando a abordagem INDO/S-CIS implementada no ORCA, e devido à ausência
 1142 de parâmetro do modelo para tratar a estrutura eletrônica do íon Eu^{3+} , o íon foi
 1143 então substituído por uma carga pontual $3e+$. Como as absorções são centradas
 1144 nos ligantes, esta aproximação é válida.

1145 **Tabela 8.** Lista de todos os funcionais implementados no ORCA empregados no
 1146 cálculo dos estados excitados singlete e tripleto do complexo **Eu-3**.

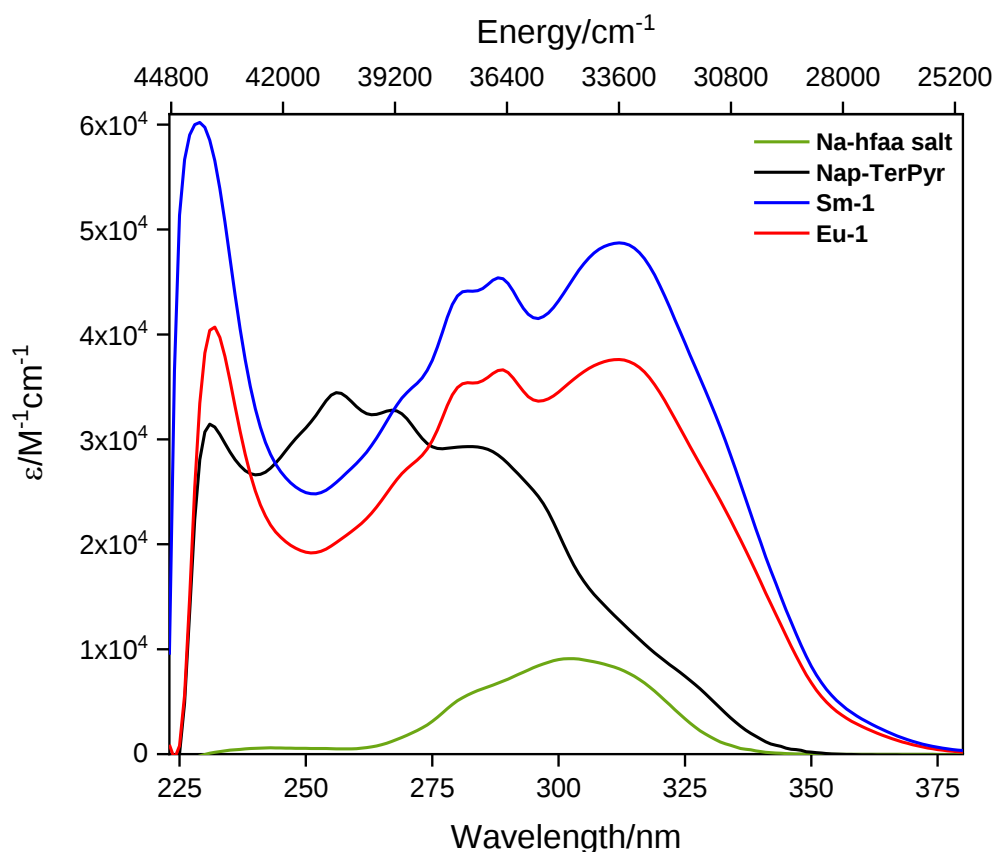
HFS	B3LYP	M062X	wB97M-D4rev	revDOD-PBEP86-D4/2021	SCS-wB2GP-PLYP
LDA	B3LYP/G	PW6B95	CAM-B3LYP	Pr2SCAN50	SOS-wB2GP-PLYP
VWN	O3LYP	B97M-V	LC-BLYP	Pr2SCAN69	SCS-RSX-QIDH
VWN3	X3LYP	B97M-D3BJ	LC-PBE	kPr2SCAN50	SOS-RSX-QIDH
PWLDA	B1P	B97M-D4	wr2SCAN	wB2PLYP	SCS-wB88PP86
BP86	B3P	r2SCAN	B2PLYP	wB2GP-PLYP	SOS-wB88PP86
BLYP	B3PW	r2SCANh	mPW2PLYP	RSX-QIDH	SCS-wPBEP86
OLYP	PW1PW	r2SCAN0	B2GP-PLYP	RSX-0DH	SOS-wPBEP86
GLYP	mPW1PW	r2SCAN50	B2K-PLYP	wB88PP86	HF-3c
XLYP	mPW1LYP	wB97	B2T-PLYP	wPBEP86	B97-3c
PW91	PBE0	wB97X	PWPB95	wB97M(2)	R2SCAN-3c
mPWPW	REVPBE0	wB97X-D3	PBE-QIDH	wPr2SCAN50	PBEh-3c
mPWLYP	REVPBE38	wB97X-D4	PBE0-DH	wB97X-2	wB97X-3c
PBE	BHANDHLYP	wB97X-D4rev	DSD-BLYP	SCS/SOS-B2PLYP21	D4
RPBE	TPSS	wB97X-V	DSD-PBEP86	SCS-PBE-QIDH	D3BJ
REVPBE	TPSSh	wB97X-D3BJ	DSD-PBEB95	SOS-PBE-QIDH	D3ZERO
RPW86PBE	TPSS0	wB97M-V	revDSD-PBEP86/2021	SCS-B2GP-PLYP21	D2
PWP	M06L	wB97M-D3BJ	revDSD-PBEP86-D4/2021	SOS-B2GP-PLYP21	NL
B1LYP	M06	wB97M-D4	revDOD-PBEP86/2021	SCS/SOS-wB2PLYP	SCNL

1147

1148

A **Figura 15** apresenta o espectro de absorção experimental do complexo bem como os espectros do sal Na-hfaa e do ligante Nap-TerPyr livre. Ao analisá-la, percebe-se claramente que o espectro experimental do complexo contém uma série de bandas na faixa do ultravioleta, localizadas nos seguintes comprimentos de onda: 232 nm, 289 nm e 312 nm. A comparação dos espectros dos complexos com aqueles do sal Na-hfaa e do ligante Nap-TerPyr livre indica que o complexo exibe picos de absorção combinados de ambos os ligantes (hfaa e Nap-TerPyr). Contudo, as intensidades relativas dos espectros sugerem uma contribuição mais significativa do ligante neutro. É importante destacar que os altos valores do coeficiente de absorção molar dos complexos indicam que eles possuem boas propriedades de absorção de luz, sugerindo propriedades fotoluminescentes eficientes.

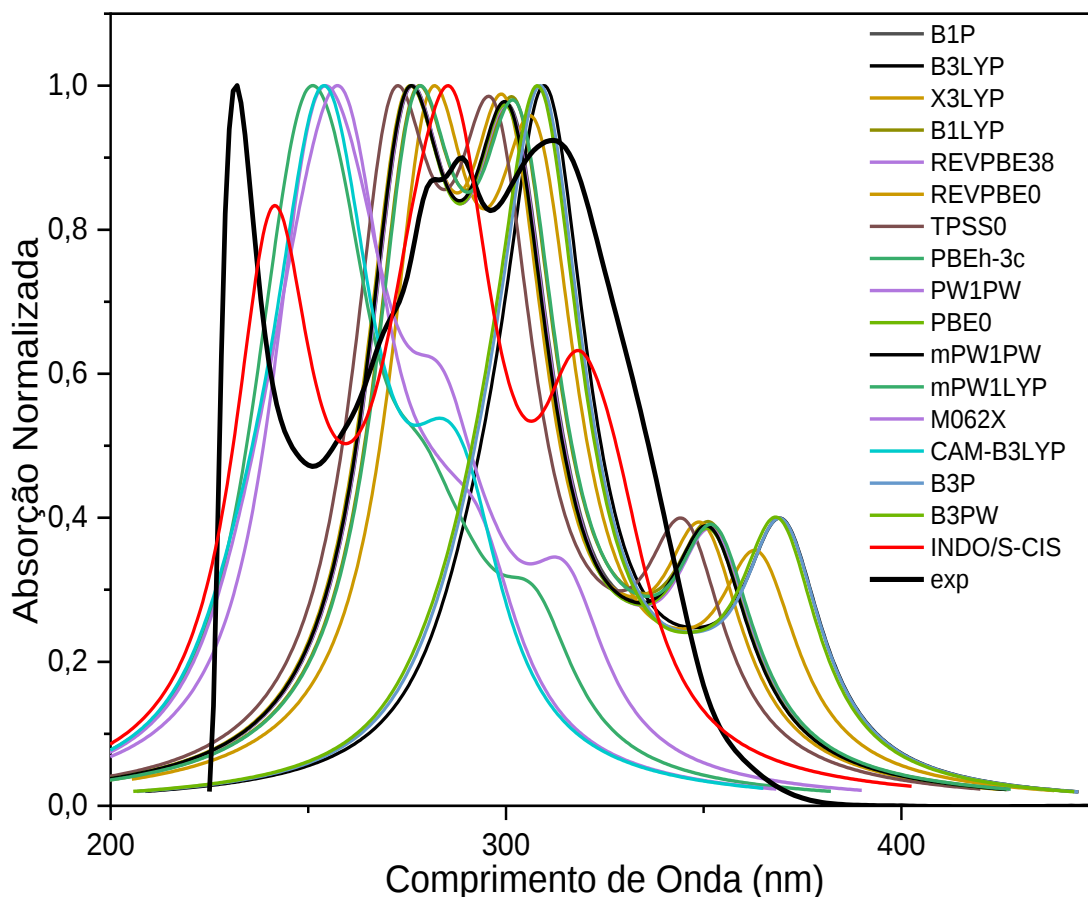
Figura 15. Espectros de absorção eletrônica do sal Na-hfaa, Nap-TerPyr e **Eu-3** em solução de CH_2Cl_2 ($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à temperatura ambiente.



Os espectros teóricos mais concordantes (sem deslocamento) ao experimental estão exibidos na **Figura 16**, e os espectros calculados com os funcionais comumente aplicados (PBE0 e CAM-B3LYP) estão contidos neste

1167 grupo, juntamente com o espectro previsto pelo modelo semiempírico INDO/S-
1168 CIS.

1169 **Figura 16.** Espectros de absorção calculados, denotando bandas de absorção
1170 na região coincidente com as bandas do espectro experimental.

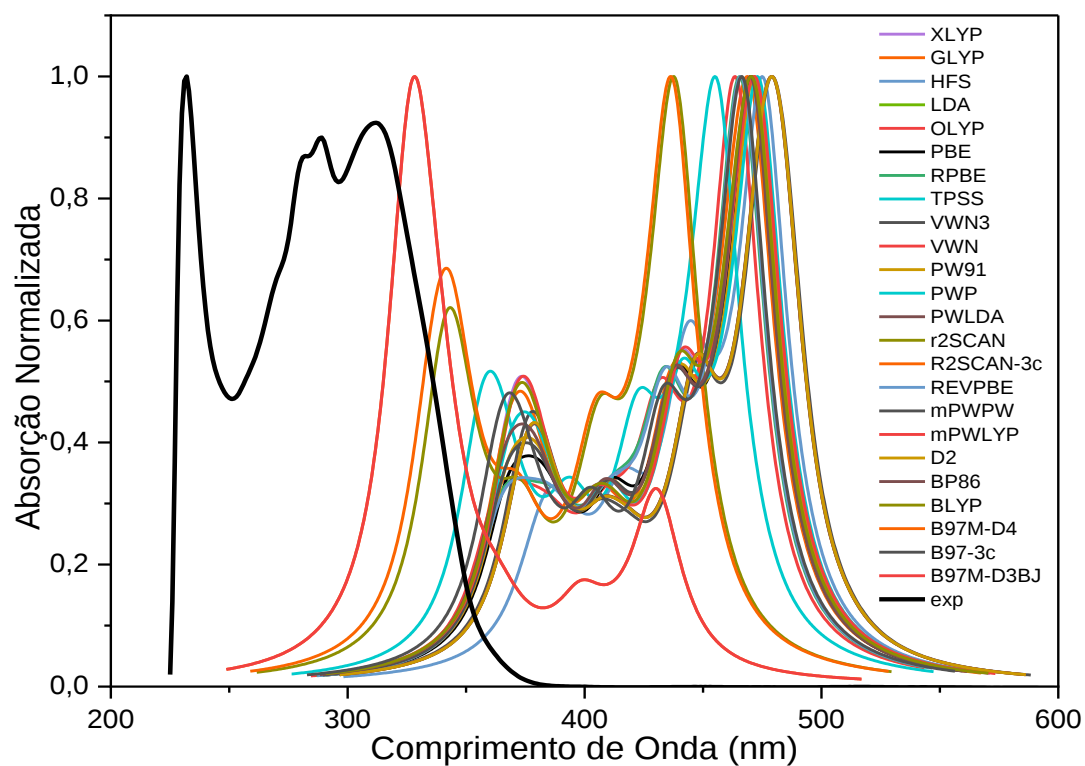


1171

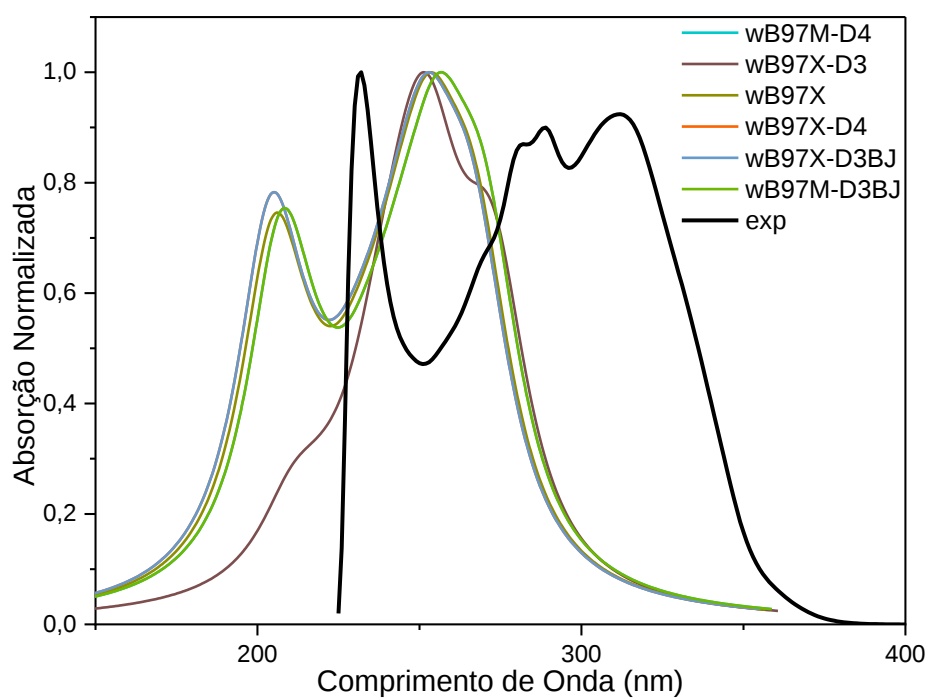
1172 Um grupo numeroso de espectros teóricos foi consideravelmente deslocado
1173 para menores energias (grandes comprimentos de onda) (**Figura 17A**),
1174 implicando uma baixa concordância com o espectro experimental. De modo
1175 geral, não há na literatura aplicações dos funcionais que forneceram os
1176 espectros deslocados para menores energias dentre os mais comuns para o
1177 cálculo de estados excitados de complexos de lantanídeos. Poucos funcionais
1178 forneceram espectros com deslocamentos para maiores energias além da
1179 presença de duas bandas, uma com grande intensidade e outra com baixa
1180 intensidade (**Figura 17B**).

1181

1182 **Figura 17. (A)** Espectros teóricos deslocados para a região de maiores e **(B)**
 1183 menores comprimentos de onda.



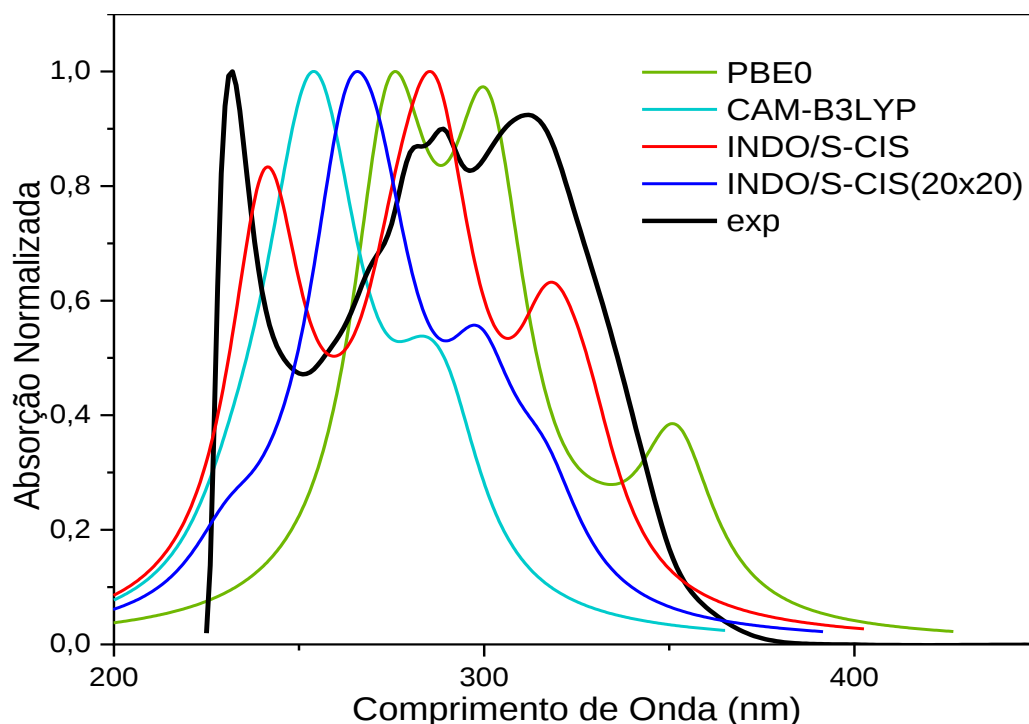
(A)



(B)

Uma comparação entre o espectro experimental com aqueles calculados com as abordagens PBE0, CAM-B3LYP e INDO/S-CIS está apresentada na **Figura 18**. Enquanto o espectro experimental exibe três bandas bem definidas, o espectro CAM-B3LYP apresenta apenas duas, diferentemente do que se observa para os espectros PBE0 e INDO/S-CIS. Deste modo, embora para o estudo reportado na **seção 4.2**, o CAM-B3LYP tenha fornecido um espectro concordante ao experimental, para o complexo **Eu-3** não se nota o mesmo. O funcional PBE0 forneceu um espectro com três bandas de absorção, apesar de deslocadas quando comparadas com o espectro experimental. Vale destacar que a aplicação dos funcionais B1P, X3LYP, B1LYP, REVPBE0, TPSS0, PW1PW, mPW1PW e mPW1LYP forneceu espectros com as mesmas características do espectro calculado com PBE0.

Figura 18. Espectros previstos com as abordagens mais comumente aplicadas.



Surpreendentemente, apesar de consistir em uma abordagem que contém aproximações mais drásticas que o método TDDFT, o modelo INDO/S-CIS forneceu um espectro altamente concordante com o experimental. Contudo, como mostrado na **Figura 18**, o espectro calculado pelo INDO/S-CIS é fortemente dependente da janela de excitação escolhida. O uso da janela de excitação implementada por padrão no LUMPAC, em que os 20 orbitais

moleculares ocupados mais altos e os 20 orbitais moleculares virtuais mais baixos são incluídos nas interações de configurações simples, fornece um espectro que não concorda tão bem com o resultado experimental.

A fim de caracterizar as regiões moleculares mais relevantes para o processo de absorção eletrônica do complexo, foram selecionadas as transições eletrônicas mais relevantes envolvidas nos principais estados excitados das bandas mais intensas calculadas com as abordagens PBE0 e INDO/S-CIS (**Tabela 9**). A análise das transições eletrônicas envolvidas na composição dos estados singleto mais relevantes listadas na **Tabela 9**, em conjunto com os orbitais moleculares ilustrados na

Figura 19, permite identificar as regiões mais relevantes para cada estado. Os orbitais moleculares centrados no ligante auxiliar estão destacados em negrito tanto na **Tabela 9**. A análise dos orbitais presentes na **Figura 19** mostra que todas as transições são $\pi \rightarrow \pi^*$, dado que as densidades eletrônicas não estão contidas no plano dos ligantes. De acordo com o resultado PBE0, a banda localizada em aproximadamente 350 nm (S_1) conta com uma participação majoritária da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO, a qual está centrada no ligante neutro.

O resultado obtido com o método INDO/S-CIS também aponta para uma contribuição dominante do ligante neutro para a composição da banda mais deslocada para grandes comprimentos de onda. Os resultados teóricos sustentam a afirmação de que a contribuição do ligante neutro é predominante no processo de excitação eletrônica do complexo (**Figura 15**), corroborando o que foi mencionado anteriormente. Como consequência, o papel do ligante neutro não se limita apenas a evitar que eventuais moléculas do solvente sejam coordenadas ao centro metálico, o que pode levar a perdas energéticas via canais não radiativos.

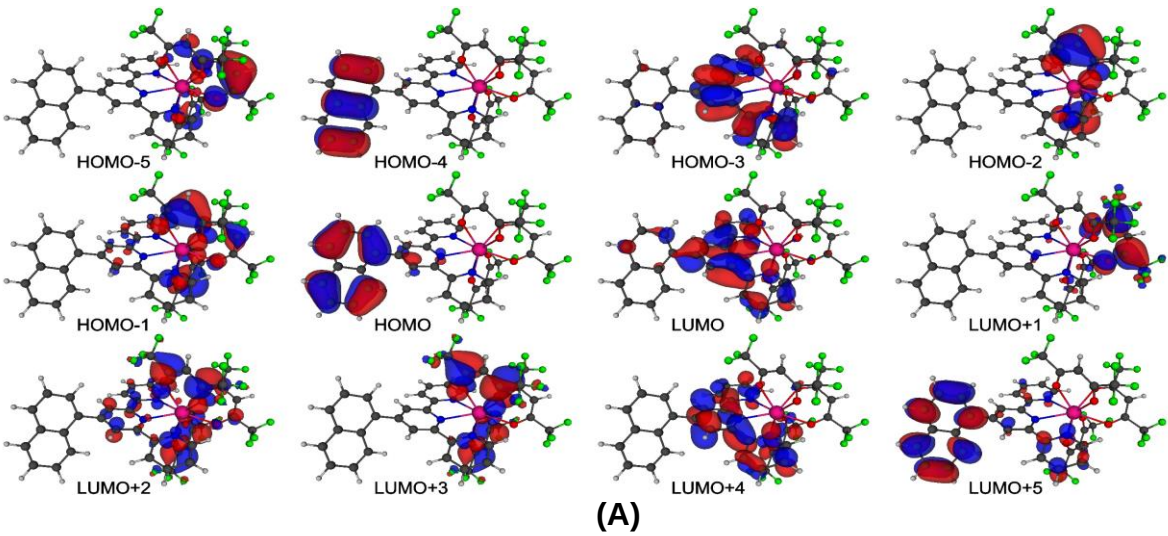
Tabela 9. Transições eletrônicas que compõem os principais estados excitados dos ligantes envolvidos com as bandas de absorção mais intensas calculadas com as abordagens PBE0 e INDO/S-CIS. Em negrito estão destacados os orbitais moleculares centrados no ligante neutro.

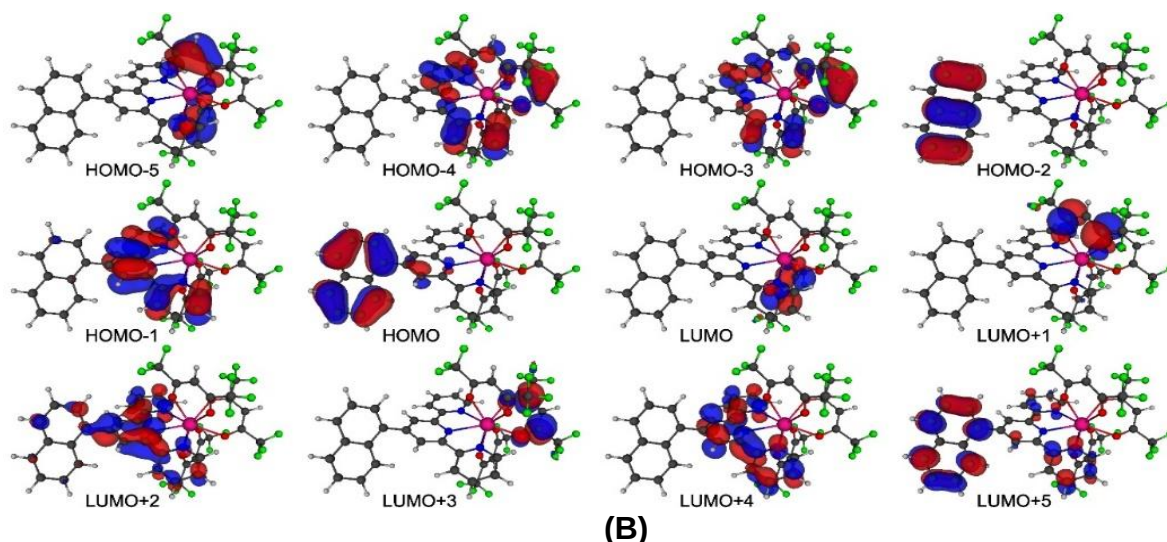
Método	Estado (Força do Oscilador)	Comprimento de onda	Maior contribuição	Total
PBE0	S_{23} (0,3708)	274,08 nm	HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (72,11%) HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+4 (17,01%)	89,12%

	S_{10} (0,2875)	301,51 nm	HOMO-3 → LUMO (40,53%) HOMO-1 → LUMO (35,44%) HOMO-2 → LUMO (6,08%)	82,05%
	S_1 (0,1646)	351,73 nm	HOMO → LUMO (94,53%)	94,53%
INDO/S-CIS	S_{24} (0,8150)	240,50 nm	HOMO-2 → LUMO+2 (23,26%) HOMO → LUMO+8 (18,04%) HOMO-2 → LUMO+5 (11,71%) HOMO-1 → LUMO+9 (8,47%)	61,48%
	S_{15} (0,3963)	275,99 nm	HOMO-4 → LUMO+4 (11,87%) HOMO → LUMO+4 (11,50%) HOMO-1 → LUMO+6 (10,66%) HOMO-3 → LUMO+4 (6,40%) HOMO-3 → LUMO+3 (5,70%) HOMO-1 → LUMO+5 (5,62%) HOMO-8 → LUMO+2 (5,12%)	56,87%
	S_2 (0,3551)	318,38 nm	HOMO → LUMO+2 (24,54%) HOMO → LUMO+8 (20,77%) HOMO → LUMO+5 (16,28%) HOMO-1 → LUMO+2 (12,76%) HOMO-2 → LUMO+5 (7,24%)	81,60%

1235

1236 **Figura 19.** Orbitais moleculares mais relevantes para a composição dos estados
1237 excitados listados na **Tabela 9** calculados com os níveis de teoria **TDDFT**
1238 **PBE0/TZVP/MWB52** e com **INDO/S-CIS** para o complexo **Eu-3**.





5.3 Análise por Componentes Principais

A análise estatística multivariada foi aplicada aos espectros de absorção calculados, utilizando diferentes funcionais TDDFT e o método semiempírico INDO/S-CIS, com o objetivo de avaliar o desempenho relativo dos funcionais na previsão do espectro de absorção. Inicialmente, foi realizado um procedimento de Análise por Componentes Principais (PCA) sobre os dados teóricos dos espectros simulados (

Figura 20). Foi observada a formação de agrupamentos bem definidos no plano dos dois primeiros componentes principais, responsáveis por explicar conjuntamente 85,4% da variabilidade dos dados (63,9% pela dimensão 1 e 21,5% pela dimensão 2). Especificamente, o eixo Dim1 explica a maior parte da variação, refletindo principalmente a tendência geral dos funcionais em superestimar ou subestimar sistematicamente as energias de excitação (deslocamentos sistemáticos). Já o eixo Dim2 (21,5%) está associado a diferenças mais sutis, como à forma dos espectros, como a intensidade relativa das bandas e a separação entre picos.



Figura 20. Gráfico do PCA para os espectros de absorção TDDFT e INDO/S-CIS, com a projeção dos dados experimentais no espaço do PCA.

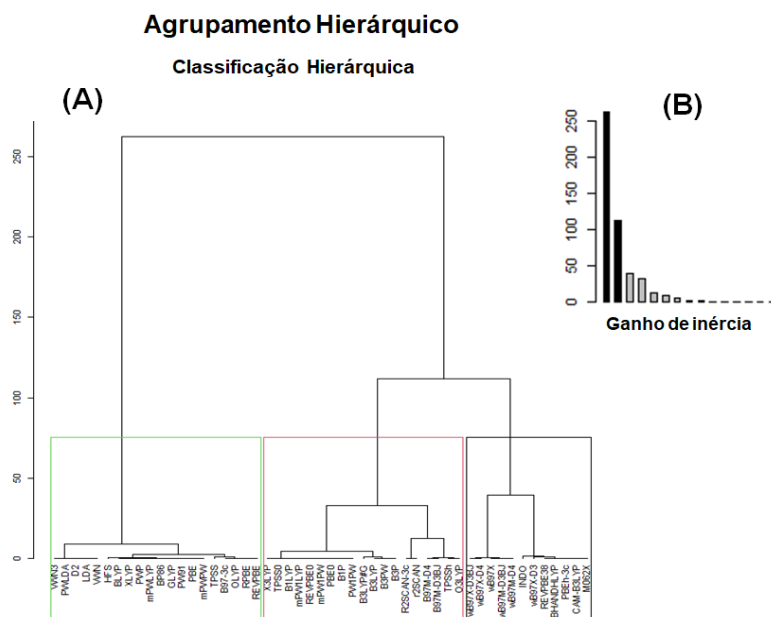
A projeção dos dados no espaço definido pelos dois primeiros componentes principais revelou a formação de três grupos bem definidos de funcionais. Esses grupos foram representados por elipses no espaço do PCA, indicando regiões de maior densidade dos pontos e, portanto, maior similaridade entre os espectros dos funcionais presentes em cada grupo. Observou-se que os funcionais híbridos globais, como B3LYP, PBE0, TPSSh, X3LYP e variantes, formam um agrupamento consistente, refletindo comportamentos espectroscópicos semelhantes. Um segundo grupo foi formado por funcionais meta-híbridos e híbridos com correções dispersivas, como B97M-D3BJ, B97M-D4, wB97X-D3, wB97X-D4, CAM-B3LYP, BHANDHLYP, entre outros, que se distanciam dos híbridos convencionais.

Uma provável causa deve-se à inclusão de termos de correção de dispersão, troca de longo alcance que apresentam alta porcentagem de energia de troca exata HF, como o M062X com 54%, o BHANDHLYP com 50%, o CAM-B3LYP com 19% para curto alcance e 65% para longo alcance. Por fim, um terceiro agrupamento está concentrado nos funcionais da família GGA pura ou meta-GGA, como PBE, PW91, LDA, BLYP, revPBE e suas variantes. Esses funcionais não possuem a mistura com o componente de troca de Hartree-Fock (são ditos *HF-free*) e dependem apenas da densidade e, no máximo, do gradiente (GGA) ou da densidade cinética (meta-GGA).

O método semiempírico INDO/S-CIS se posicionou próximo aos funcionais híbridos globais de média complexidade, sugerindo que, para este sistema específico, o INDO/S-CIS é capaz de capturar características eletrônicas de forma comparável a esses funcionais. A projeção do espectro experimental no mesmo espaço do PCA revelou maior proximidade com o grupo dos híbridos convencionais (B3LYP, PBE0, TPSSh, X3LYP), indicando que esses funcionais fornecem uma melhor descrição das propriedades ópticas experimentais do sistema, dentro das limitações metodológicas avaliadas.

De forma complementar, uma análise de agrupamento hierárquico foi realizada com base nas distâncias euclidianas dos dados no espaço das componentes principais (HCPC) (**Figura 21A**). O dendrograma obtido corrobora os agrupamentos previamente identificados no PCA, evidenciando a separação dos funcionais em três grandes *clusters*. A análise do gráfico de ganho de inércia (**Figura 21B**) confirma que a divisão dos dados em três grupos é estatisticamente adequada, uma vez que a queda no ganho de inércia após a terceira divisão se torna significativamente menos acentuada.

Figura 21. (A) Dendrograma resultante da análise HCPC, mostrando a organização hierárquica dos funcionais TDDFT e do método INDO/S com base nas similaridades dos espectros de absorção simulados. **(B)** Gráfico do ganho de inércia.



1309

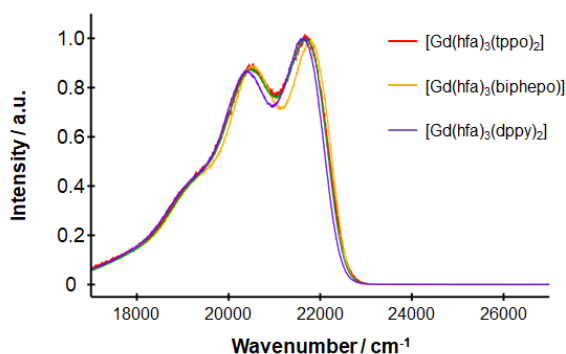
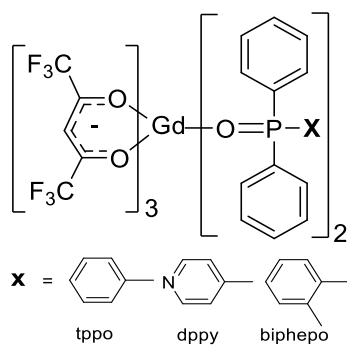
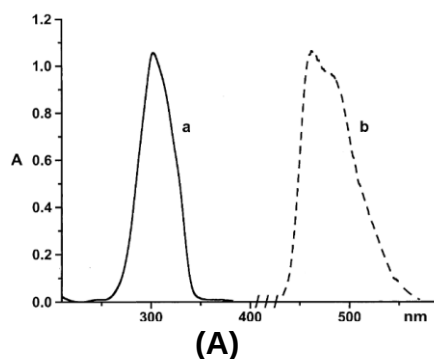
1310 5.4 Determinação do estado tripleto do ligante

1311 O cálculo dos estados excitados, além de ser útil para fornecer o espectro
 1312 de absorção teórico a partir da energia e da força do oscilador dos estados
 1313 singleto, também fornece informações sobre os estados tripleto. Como
 1314 mencionado, os estados excitados tripleto assumem importância na excitação
 1315 do íon Eu^{3+} via TE não radiativa. Quanto à determinação experimental da energia
 1316 do estado T_1 do ligante β -dicetonato hfaa, Strasser e Vogler [94] determinaram
 1317 tal energia a partir do comprimento de onda referente ao máximo de emissão
 1318 ($\lambda_{\text{máx}} = 462 \text{ nm}$) do espectro de fosforescência do complexo $\text{Gd}(\text{hfac})_3$ (**Figura**
 1319 **22A**), resultando em uma energia de 21645 cm^{-1} .

1320 Dado que as medidas foram realizadas em etanol, é possível que moléculas
 1321 de etanol completem a esfera de coordenação do complexo de gadolínio.
 1322 Alternativamente, é comum determinar a energia do estado tripleto 0-0 fônon a
 1323 partir do comprimento de onda coincidente com a reta tangente do início da
 1324 banda de emissão. Através desse procedimento, um menor comprimento de
 1325 onda é extraído e a energia do tripleto será ainda mais alta. Logo, a energia
 1326 determinada a partir do $\lambda_{\text{máx}}$ serve como um limite inferior para a energia do
 1327 estado tripleto mais baixo.

1328 **Figura 22. (A)** Espectro de absorção (a) e emissão (b) eletrônica do complexo
 1329 $[\text{Gd}(\text{hfa})_3]$, medidos em solução de etanol, sendo o espectro de emissão medido

1330 usando uma matriz polimérica de resina de poliéster, a temperatura ambiente e
 1331 com excitação em 300 nm. **(B)** Estrutura química dos complexos $[\text{Gd}(\text{hfa})_3(\text{óxido}$
 1332 $\text{de fosfina})]$. **(C)** Espectros de fosforescência dos complexos $[\text{Gd}(\text{hfa})_3(\text{óxido de}$
 1333 $\text{fosfina})]$ no estado sólido a 100 K, excitados a 350 nm com atraso de tempo de
 1334 0 ms e **(D)** energia dos estados T_1 dos complexos $[\text{Gd}(\text{hfa})_3(\text{óxido de fosfina})]$.



(B)

(C)

Complexo	$E(T_1)$
$[\text{Gd}(\text{hfa})_3(\text{tppo})_2]$	21700 cm^{-1}
$[\text{Gd}(\text{hfa})_3(\text{biphepo})_2]$	21800 cm^{-1}
$[\text{Gd}(\text{hfa})_3(\text{dppy})_2]$	21600 cm^{-1}

(D)

1335 **Fonte:** Espectros da **Figura (A)** [94]. Espectros da **Figura (C)** [95].

1336

1337 Em um trabalho publicado em 2018, Yamamoto e colaboradores [95]
 1338 determinaram a energia T_1 do ligante hfaa usando o $\lambda_{\text{máx}}$ do espectro de
 1339 fosforescência (**Figura 22B**) de complexos de $[\text{Gd}(\text{hfa})_3(\text{X})]$ (**Figura 22C**) sendo
 1340 X três diferentes óxidos de fosfina. Apesar da diferença quanto aos ligantes
 1341 neutros e às condições experimentais, ainda assim, energias tripleto
 1342 concordantes à determinada por Strasser e Vogler foram encontradas (**Figura**
 1343 **22D**), com valores variando de 21600 a 21800 cm^{-1} . Deste modo, considerar uma
 1344 energia para T_1 da ordem de 21700 cm^{-1} é bastante plausível.

A **Tabela 10** mostra a energia dos estados singleto (S_1) e tripleto (T_1) mais baixos calculada com os funcionais que forneceram espectros similares ao PBE0 e com o modelo INDO/S-CIS. Para os resultados TDDFT, nota-se que a variação é muito mais acentuada para as energias S_1 do que para T_1 . Enquanto as energias de S_1 se estendem por uma faixa de quase 1500 cm^{-1} , variando de aproximadamente 27500 cm^{-1} (X3LYP) a 29000 cm^{-1} (TPSS0), para T_1 , os resultados são agrupados em um intervalo de apenas cerca de 210 cm^{-1} . Considerando a energia T_1 experimental de 21700 cm^{-1} como referência e constituindo um limite inferior, de modo geral os funcionais TDDFT listados na **Tabela 10** forneceram resultados compatíveis com o obtido experimentalmente.

Tabela 10. Energia dos estados singleto (S_1) e tripleto (T_1) mais baixos calculada com os funcionais que forneceram espectros similares ao PBE0 e com o modelo INDO/S-CIS.

Método	S_1 (cm^{-1})	T_1 (cm^{-1})
PBE0	28430,8	22218,0
B1P	28415,0	22143,0
X3LYP	27499,3	22271,4
B1LYP	28408,1	22278,1
REVPBE0	28598,7	22271,2
TPSS0	28984,8	22428,5
PW1PW	28390,1	22177,9
mPW1PW	28452,8	22181,1
mPW1LYP	28353,7	22271,0
INDO/S-CIS	30527,5	13223,3
INDO/S-CIS (20×20)	31592,9	17511,4

Para o modelo semiempírico INDO/S-CIS, considerando todos os orbitais moleculares ocupados e virtuais nas interações de configurações simples, a respectiva energia T_1 é igual a 13223 cm^{-1} , sendo, portanto, subestimada. A aplicação do INDO/S-CIS usando uma janela de excitação 20×20 além de fornecer um espectro com menor concordância com o espectro experimental, também resulta em uma energia T_1 subestimada igual a 17511 cm^{-1} . Como consequência, para a modelagem do processo de TE, os resultados TDDFT obtidos com o funcional PBE0 serão utilizados.

1367 5.5 Processo de transferência de energia intramolecular

1368 Para interpretar o mecanismo de TE do complexo estudado, modelos
1369 propostos por Malta e colaboradores implementados no programa LUMPAC
1370 foram utilizados. Segundo tais modelos, a taxa de TE (W_{ET}) depende
1371 basicamente da diferença de energia dos estados excitados envolvidos na
1372 transferência (Eq. (49)) e da distância entre o centro doador e receptor de
1373 energia R_L (Eqs. (47) e (48)). A **Tabela 11** mostra a energia e o R_L para os
1374 estados S_1 e T_1 calculados para o complexo **Eu-3**. Conforme consolidado na
1375 literatura [20,43], neste contexto, os estados singleto (S_1) e tripleto (T_1) de menor
1376 energia são os estados centrados nos ligantes mais relevantes para o processo
1377 de TE. Dado que os R_L calculados são próximos a 4,0 Å e o estado T_1 é
1378 ressonante aos níveis excitados de menor energia 5D_0 e 5D_1 do íon Eu^{3+} , espera-
1379 se altos valores de taxas de transferência direta e correspondentes taxas de
1380 retrotransferência baixas.

1381 Com base nas transições eletrônicas relevantes para a composição de T_1
1382 listadas na **Tabela 11**, a análise dos orbitais moleculares indica que os ligantes
1383 β -dicetonatos contribuem majoritariamente para o processo de TE através do
1384 canal $T_1 \rightarrow Eu^{3+}$. Os estados T_2 e T_3 têm energia igual a 22701,2 e 22725,0 cm^{-1} ,
1385 respectivamente, e sofrem participação majoritária de transições eletrônicas
1386 localizadas nos ligantes β -dicetonatos [(HOMO-2, HOMO-1) $\rightarrow$ (LUMO+2,
1387 LUMO+3)]. A energia do estado T_4 é de 23259,5 cm^{-1} com respectivo R_L igual a
1388 5,6205 Å.

1389 O aumento do R_L devido à maior extensão da conjugação eletrônica do
1390 ligante neutro, em conjunto com a contribuição das transições eletrônicas
1391 HOMO $\rightarrow$ (LUMO, LUMO+5), atestam que o estado T_4 está centrado no ligante
1392 Nap-TerPyr. O maior R_L e a menor condição de ressonância de energia entre T_4
1393 e os estados 5D_0 e 5D_1 do Eu^{3+} diminuem a importância do ligante neutro na TE
1394 ligante-metal, apesar do ligante neutro dominar o processo de excitação
1395 eletrônica no complexo. Como resultado, a combinação adequada de ligantes
1396 iônicos e neutros consiste em um aspecto chave para a obtenção de boas
1397 antenas para o íon lantanídeo.

Tabela 11. Transições eletrônicas que compõem os principais estados excitados dos ligantes, distância entre o centro doador de energia e o centro metálico (R_L) e energia correspondente para **Eu-3** calculados com a abordagem TDDFT PBE0/TZVP/MWB52.

Estado	R_L (Å)	Energia (cm ⁻¹)	Maior contribuição	Total
S ₁	4,1593	28430,8	HOMO → LUMO (94,53%)	94,53%
T ₁	3,9245	22218,0	HOMO-5→LUMO+1 (66,89%) HOMO-1→LUMO+1 (19,66%) HOMO-5→ LUMO+2 (5,16%)	91,71%

1402

1403 As taxas de transferência e de retrotransferência de energia calculadas
1404 através dos modelos de Malta para os principais níveis excitados centrados no
1405 Eu³⁺ e os estados excitados mais relevantes dos ligantes de **Eu-3** estão listadas
1406 (

1407

1408 **Tabela 12).** As maiores taxas W_{ET} observadas para os canais de
1409 transferência de energia envolvendo o estado S₁ estão destacadas em negrito.
1410 Os canais envolvendo o nível doador tripleto apresentaram as maiores taxas, as
1411 quais são dominadas pelo mecanismo de troca (W_{ET}^{EX}) para as transições
1412 eletrônicas aceitadoras $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ e $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$ (taxas na ordem de 10⁸ s⁻¹).

1413 As baixas taxas de retrotransferência (W_{BET}) sugerem que a população dos
1414 estados excitados 5D_0 e 5D_1 do Eu³⁺ é favorecida, as quais resultam da maior
1415 energia de T₁ frente aos estados 5D_0 e 5D_1 , dificultando o retorno da energia para
1416 o íon Eu³⁺. As maiores taxas de TE relacionadas aos canais T₁→[$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$] e
1417 T₁→[$^7F_1 \rightarrow ^5D_0$] reforçam que o íon Eu³⁺ é eficientemente populado a partir dos
1418 ligantes β-dicetonatos. Enquanto o nível tripleto tem baixas taxas governadas
1419 pelo mecanismo de interação de Coulomb direta, o estado S₁ apresenta valores
1420 de W_{ET}^{CI} altos (10⁶ s⁻¹). Contudo, ainda assim, o mecanismo de troca também é
1421 o mais eficiente para o canal envolvendo o estado singlete, centrado no ligante
1422 auxiliar (S₁→[$^7F_1 \rightarrow ^5G_2$] = 1,41×10⁷ s⁻¹).

1423

1424

Tabela 12. Taxas de transferência de energia estimadas usando o modelo de Malta considerando os estados excitados calculados no nível de teoria TDDFT PBE0/TZVP/MWB52 para o complexo **Eu-3**.

Estado Doador (D)	Estado Aceitador (A)	$\Delta(D-A)$ (cm ⁻¹)	W_{ET}^{CI} (s ⁻¹)	W_{ET}^{EX} (s ⁻¹)	W_{BET} (s ⁻¹)
S ₁	⁷ F ₀ → ⁵ D ₀	11137,8	9,85×10 ²	0,0	6,24×10 ⁻²¹
	⁷ F ₀ → ⁵ D ₁	9403,8	0,0	4,30×10 ⁵	1,11×10 ⁻¹⁴
	⁷ F ₀ → ⁵ L ₆	3105,8	3,76×10 ⁴	0,0	1,28×10 ⁻²
	⁷ F ₀ → ⁵ G ₆	1678,8	1,42×10 ⁴	0,0	4,54×10 ⁰
	⁷ F ₀ → ⁵ D ₄	844,8	3,31×10 ⁵	0,0	5,76×10 ³
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₀	11509,8	0,0	1,58×10 ⁵	1,68×10 ⁻¹⁹
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₁	9775,8	3,43×10 ⁵	1,43×10 ²	1,49×10 ⁻¹⁵
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₂	7319,8	0,0	2,20×10 ⁵	1,25×10 ⁻¹⁰
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₃	4447,8	3,47×10⁶	0,0	1,89×10 ⁻³
	⁷ F ₁ → ⁵ L ₆	3477,8	9,82×10 ³	0,0	5,60×10 ⁻⁴
	⁷ F ₁ → ⁵ L ₇	2445,8	2,53×10 ⁴	0,0	2,04×10 ⁻¹
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₂	2410,8	0,0	1,41×10⁷	1,34×10 ²
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₃	2180,8	4,74×10⁶	0,0	1,36×10 ²
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₆	2050,8	7,25×10 ³	0,0	3,88×10 ⁻¹
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₅	2039,8	6,14×10 ⁴	0,0	3,46×10 ⁰
T ₁	⁷ F ₀ → ⁵ D ₀	4925,0	3,65×10 ⁰	0,0	2,02×10 ⁻¹⁰
	⁷ F ₀ → ⁵ D ₁	3191,0	0,0	1,38×10⁸	3,12×10 ¹
	⁷ F ₀ → ⁵ L ₆	-3107,0	2,44×10 ⁻¹	0,0	7,24×10 ⁵
	⁷ F ₀ → ⁵ G ₆	-4534,0	2,89×10 ⁻²	0,0	8,03×10 ⁷
	⁷ F ₀ → ⁵ D ₄	-5368,0	3,50×10 ⁻¹	0,0	5,31×10 ¹⁰
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₀	5297,0	0,0	2,84×10⁸	2,63×10 ⁻³
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₁	3563,0	4,19×10 ²	6,23×10 ⁴	2,38×10 ⁻³
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₂	1107,0	0,0	1,29×10 ⁷	6,39×10 ⁴
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₃	-1765,0	5,52×10 ¹	0,0	2,62×10 ⁵
	⁷ F ₁ → ⁵ L ₆	-2735,0	8,65×10 ⁻²	0,0	4,30×10 ⁴
	⁷ F ₁ → ⁵ L ₇	-3767,0	9,59×10 ⁻²	0,0	6,73×10 ⁶
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₂	-3802,0	0,0	1,52×10 ⁷	1,26×10 ¹⁵
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₃	-4032,0	1,19×10 ¹	0,0	2,99×10 ⁹
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₆	-4162,0	1,99×10 ⁻²	0,0	9,29×10 ⁶
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₅	-4173,0	1,70×10 ⁻¹	0,0	8,37×10 ⁷

A taxa de TE referente ao mecanismo CI depende dos parâmetros de intensidade devido ao dipolo elétrico forçado (Ω_{λ}^{FED}), conforme indicado na Eq. (47). Seguindo o mesmo protocolo aplicado em trabalhos anteriores [29,30,34,81,82,93,96], os parâmetros Ω_{λ}^{FED} foram calculados com o auxílio dos parâmetros de intensidade medidos experimentalmente (Ω_{λ}^{exp}) e do modelo QDC implementado no programa LUMPAC [78]. Os Ω_{λ}^{exp} usados como referência no processo de ajuste para obtenção dos parâmetros teóricos foram extraídos do

espectro de emissão medido pelo grupo do prof. Muhammad Khan, em solução de CH_2Cl_2 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) à temperatura ambiente.

O módulo 3.1 do programa LUMPAC foi aplicado para tal finalidade e os seguintes valores foram obtidos: $\Omega_2^{\text{exp}} = 23,57 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_4^{\text{exp}} = 9,96 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. O procedimento de obtenção de $\Omega_\lambda^{\text{FED}}$ está descrito em detalhes na **seção 3.5**. Os parâmetros de intensidade calculados mediante o ajuste com o modelo QDC foram concordantes aos experimentais usados como referência: $\Omega_2^{\text{calc}} = 23,57 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4^{\text{calc}} = 9,96 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6^{\text{calc}} = 0,22 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, os quais renderam uma A_{rad} de $774,29 \text{ s}^{-1}$ (**Tabela 13**).

Neste procedimento, a geometria obtida a partir do método DFT juntamente com as funções de onda calculadas com o modelo semiempírico RM1 foram consideradas para estimar a carga atômica e a superdeslocalizabilidade eletrônica de cada átomo ligante, usando as Eqs. (60) e (61), respectivamente. Adicionalmente, as contribuições do dipolo elétrico forçado para os parâmetros de intensidade aplicadas no cálculo das taxas via mecanismo da interação coulômbica direta (W_{ET}^{CI}) foram de $\Omega_2^{\text{FED}} = 0,0025 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4^{\text{FED}} = 0,0166 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6^{\text{FED}} = 0,0318 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Os baixos valores dos parâmetros $\Omega_\lambda^{\text{FED}}$ indicam que a emissão do centro metálico é dominada pelas polarizabilidades e simetria do ambiente químico circundante, quantidades dos quais dependem os parâmetros do acoplamento dinâmico. Esta é uma característica típica de composto de coordenação contendo o íon Eu^{3+} .

Tabela 13. Parâmetros fotofísicos experimentais e teóricos do complexo **Eu-3**.

Parâmetros fotofísicos	Experimental (teórico)
$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	787,13 (774,29)
$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	299,82 (311,72)
$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} (\%)$	72,42 (71,30)
$Q_{\text{Ln}}^{\text{L}} (\%)$	48,77 (52,77)
$\eta_{\text{sens.}} (\%)$	67,34 (74,01)

Um diagrama representativo dos níveis de energia incluídos na modelagem da TE está ilustrado na **Figura 23**. Todas as taxas de TE calculadas com o programa LUMPAC listadas na

1461

Tabela 12, juntamente com as taxas de decaimento intraligantes, A_{rad} e A_{nrad} , foram incluídas no sistema de equação de taxas, através do qual a população energética de cada estado é então calculada. Para estimar a taxa de emissão não radiativa, a Eq. (65) foi aplicada e o τ_{obs} experimental de 0,9208 ms foi utilizado juntamente com a taxa de emissão radiativa obtida a partir de Ω_{λ}^{calc} (**Tabela 13**). O rendimento de emissão teórico dos complexos foi então calculado como uma função dessas populações energéticas usando a Eq. (62).

Uma eficiência de sensibilização experimental de 67,3% sugere a presença de um canal que reduz a população do estado T_1 . Uma possível transferência de energia de estados centrados no Eu^{3+} para o T_1 reduz a população dos estados. Como resultado, o rendimento quântico de emissão diminui e consequentemente a eficiência de sensibilização também. Dado que as taxas de retrotransferência envolvendo os estados mais relevantes do Eu^{3+} são baixas (

1475

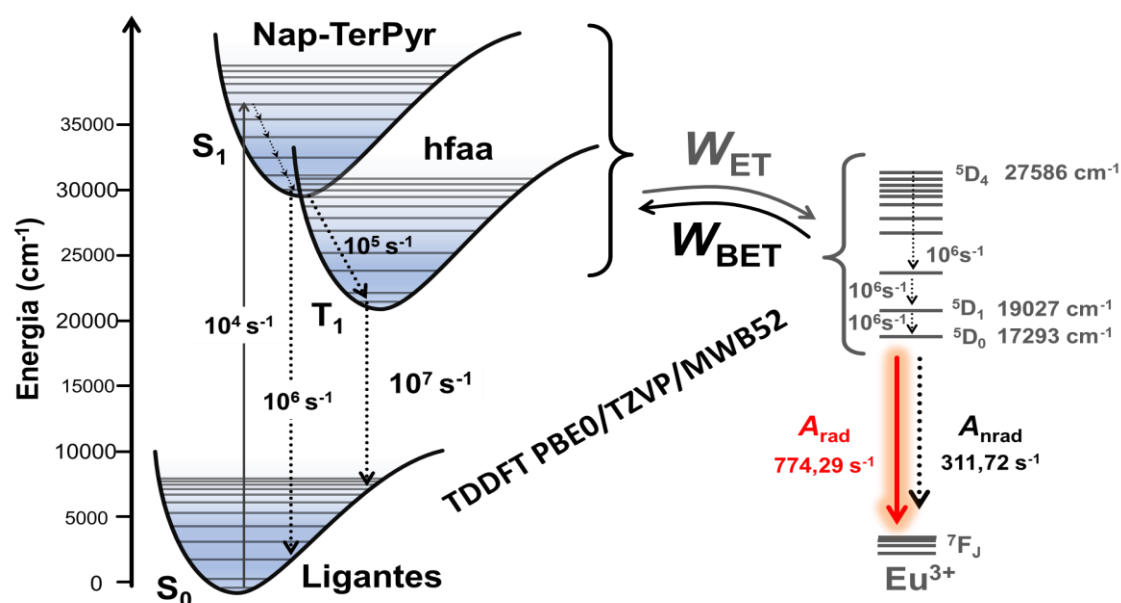
Tabela 12), uma explicação plausível que justifica a redução da $\eta_{sens.}$ experimental consiste em um decaimento rápido via $T_1 \rightarrow S_0$, de modo a disponibilizar menos energia para popular os estados 5D_0 e 5D_1 , apesar das elevadas taxas de transferência.

Desta forma, as taxas de decaimento do ligante relacionadas às transições $S_1 \rightarrow S_0$, $S_1 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow S_0$ foram ajustadas, seguindo um procedimento já aplicado em vários trabalhos anteriores [29,30,34,81,82,93,96]. Os valores de taxas intraligantes $S_1 \rightarrow T_1$ ($1 \times 10^5 s^{-1}$), $T_1 \rightarrow S_0$ ($1 \times 10^7 s^{-1}$) e $S_1 \rightarrow S_0$ ($1 \times 10^6 s^{-1}$) resultaram em um rendimento de 52,77%. Em um estudo teórico-experimental realizado por nosso grupo em colaboração com o grupo do prof. Khan, três complexos de Eu^{3+} nonacoordenados contendo o ligante btfa e o ligante terpiridina modificado foram modelados [30].

O rendimento quântico e a eficiência de sensibilização dos complexos foram aproximadamente 56% e 75%, respectivamente, e taxas de decaimento

semelhantes aos determinados para **Eu-3** foram obtidas. Como consequência, tais taxas podem ser aplicadas para prever o rendimento quântico de complexos análogos. A boa concordância entre os dados teóricos exibidos na **Figura 23** e as propriedades espectroscópicas listadas na **Tabela 13** suporta como uma escolha adequada os níveis de energia usados na modelagem de TE para os complexos estudados.

Figura 23. Diagrama de Jablonski mostrando os estados dos ligantes e do íon Eu^{3+} envolvidos na modelagem da transferência de energia do complexo **Eu-3**.



6 Análise quimiométrica dos métodos TDDFT aplicados a espectros de absorção

O grande desafio na obtenção dos espectros teóricos de absorção eletrônica consiste no fato de que estes nem sempre apresentam concordância com os espectros obtidos experimentalmente. Diversos parâmetros computacionais podem influenciar significativamente o perfil espectral. A complexidade na obtenção de um perfil espectral está diretamente correlacionada com os parâmetros definidos, como o nível de teoria, a escolha do conjunto de base e o funcional ou método empregado. Dessa forma, buscou-se avaliar, neste trabalho, o desempenho de diferentes funcionais e condições de cálculo na reprodução dos espectros de absorção experimentais a fim de obter uma melhor combinação desses parâmetros para a reprodução dos espectros de absorção experimentais.

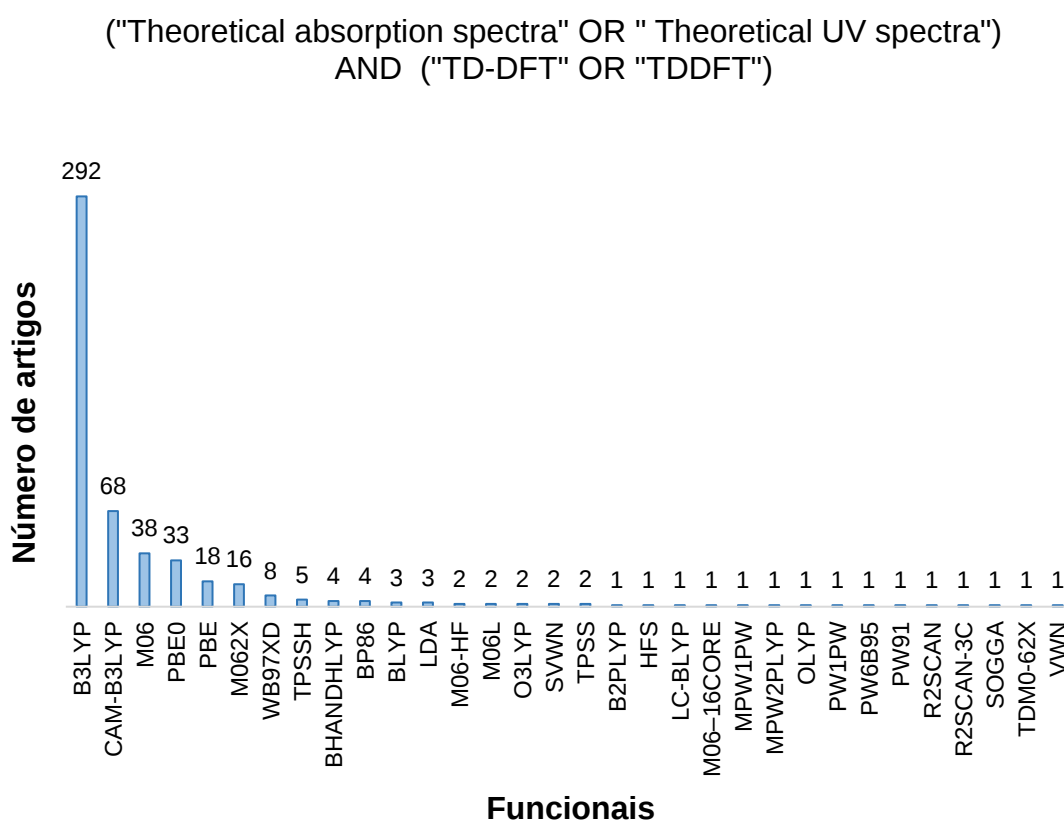
Com o objetivo de identificar os funcionais mais empregados na literatura para o cálculo de espectros de absorção teóricos por meio da TDDFT, uma busca foi conduzida utilizando a seguinte combinação de palavras-chave: **(“Theoretical absorption spectra” OR “Theoretical UV spectra”) AND (“TD-DFT” OR “TDDFT”)**. Tal busca teve como finalidade identificar artigos que apresentassem espectros de absorção obtidos explicitamente usando o formalismo TDDFT. Após a coleta dos resultados, os artigos foram filtrados para determinar a frequência de uso dos diferentes funcionais de troca e correlação mencionados nas publicações.

A busca inicial forneceu 751 artigos na base de dados *Scopus*. Esses arquivos foram posteriormente filtrados por meio de um código Python, desenvolvido para identificar palavras-chave nos arquivos PDF. As palavras-chave utilizadas na primeira triagem foram *“Theoretical absorption spectra”* e *“Theoretical absorption UV-Vis”*, o que reduziu o conjunto para 348 artigos potencialmente relevantes.

Em seguida, os 348 arquivos PDF selecionados foram novamente analisados com base em um segundo processo automatizado. Os funcionais de troca e correlação listados no manual do programa ORCA 6.0.0 foram utilizados como palavras-chave. Em adição, outros funcionais frequentemente empregados em cálculos TDDFT, como M06-2X, ω B97X-D, M06-HF, M06-L,

M06-16Core, SOGGA, TDM0-62X e VWN, também foram incluídos na pesquisa. Essa etapa permitiu identificar sistematicamente a frequência de uso de cada funcional em estudos teóricos que apresentam espectros de absorção eletrônica. A **Figura 24** apresenta o número de artigos encontrados para cada funcional identificado na amostra analisada. Observa-se que o **B3LYP** é o funcional mais recorrente, seguido pelo **CAM-B3LYP** e, em menor proporção, pelos funcionais **PBE0**, **PBE**, **M06** e **M06-2X**.

Figura 24. Distribuição da frequência dos funcionais de troca e correlação relatados em estudos teóricos de espectros de absorção, obtidos a partir de uma pesquisa bibliográfica baseada no Scopus.

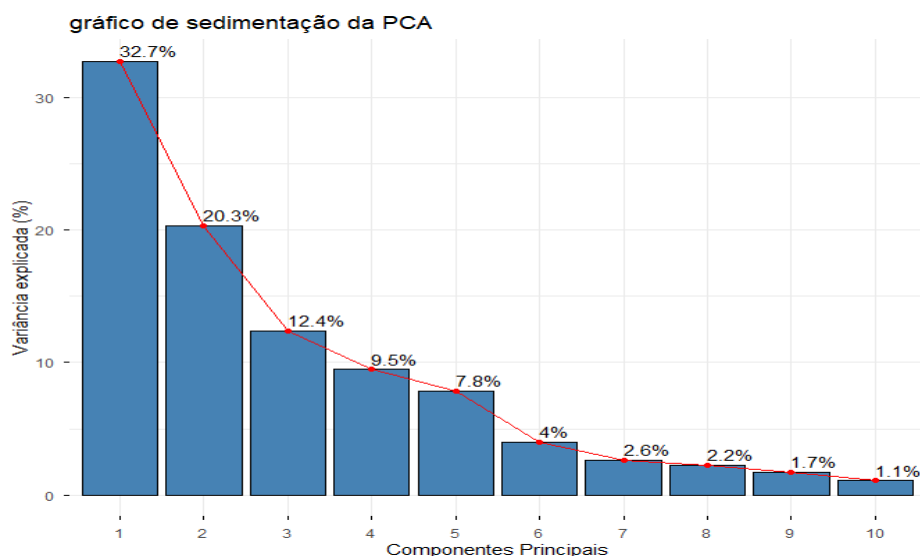


Com base nesse levantamento, os funcionais **B3LYP**, **CAM-B3LYP**, **PBE0**, **PBE**, **M06** e **M06-2X** foram selecionados para o cálculo dos espectros de absorção teóricos. A seleção contempla funcionais amplamente utilizados e representativos de diferentes categorias: híbridos convencionais (**B3LYP** e **PBE0**), híbridos de longo alcance (**CAM-B3LYP**), GGA (**PBE**) e meta-híbridos (**M06** e **M06-2X**). Isso permite uma análise comparativa abrangente do desempenho de distintos tratamentos de troca e correlação na previsão das propriedades eletrônicas e ópticas dos sistemas investigados.

Por meio de uma pesquisa na literatura, 122 espectros de absorção experimentais de complexos de Eu^{3+} foram selecionados, os quais foram digitalizados utilizando a plataforma <https://automeris.io/wpd/>. Os valores de intensidade (eixo Y) foram normalizados individualmente para o intervalo de 0 a 1. O intervalo de comprimentos de onda (eixo X) foi determinado com base nos valores extremos encontrados no conjunto de 122 espectros, compreendendo a faixa de 191 a 450 nm. Para essa análise, os espectros experimentais foram organizados em uma matriz de dados, na qual cada espectro foi representado como um vetor de intensidades ao longo dos comprimentos de onda considerados. Os pontos foram padronizados com Δx igual a 1 nm. A partir desses valores, foi gerada uma matriz de dados composta por 122 amostras (espectros), 259 variáveis (comprimentos de onda) e suas respectivas intensidades.

Em seguida, aplicou-se a técnica de Análise de Componentes Principais (PCA) à matriz dos espectros. Foram retidas três componentes principais para a análise, com base no gráfico de sedimentação da **Figura 25**. As três primeiras componentes principais explicam conjuntamente aproximadamente 62,4% da variância total dos dados, sendo 32,7% associado à primeira componente (Dim1) e 20,3% à segunda (Dim2) e 12,4% à terceira (Dim3).

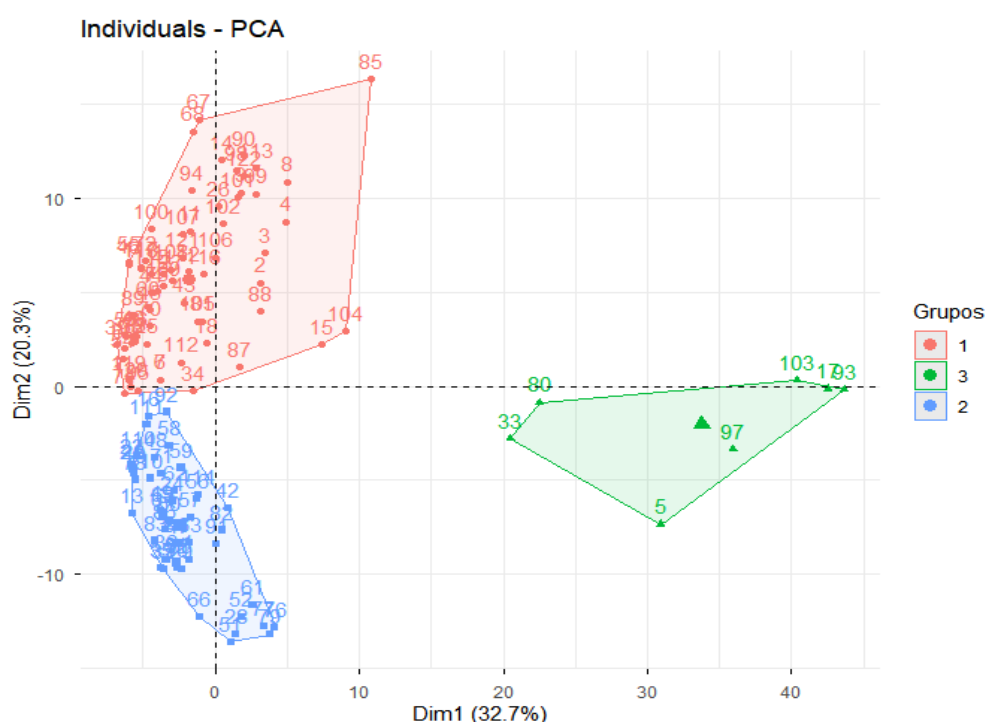
Figura 25. Gráfico de sedimentação da PCA.



A representação gráfica dos scores da PCA no plano definido pela primeira e segunda componentes principais (**Figura 26**) evidencia uma separação clara

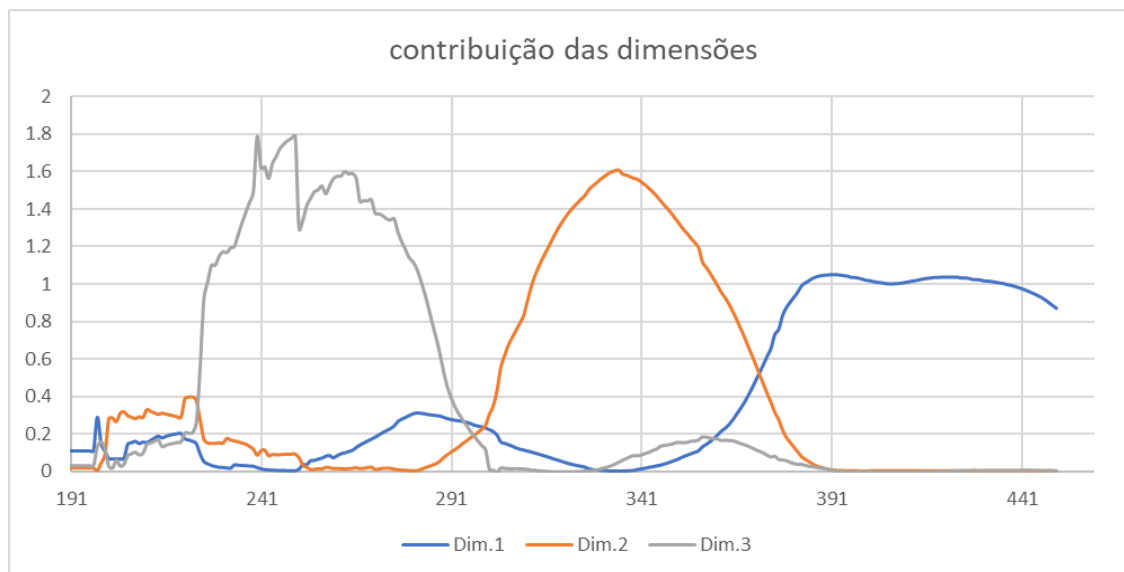
dos espectros experimentais em três grupos distintos. Observa-se que a separação do grupo 3 ocorre predominantemente ao longo da primeira componente principal (Dim1), enquanto os grupos 1 e 2 se diferenciam principalmente ao longo da segunda componente (Dim2). Esse comportamento indica que diferentes regiões do espectro de absorção exercem papéis distintos na discriminação entre os conjuntos de espectros analisados.

Figura 26. Gráfico da PCA aplicada aos espectros de absorção experimentais de complexos de Eu^{3+} , mostrando a separação dos grupos no plano Dim1 (32,7%) × Dim2 (20,3%).



A análise das contribuições associadas às componentes principais permite associar essa separação a faixas específicas de comprimento de onda. Conforme apresentado na **Figura 27**, a dimensão 1 é dominada por variáveis localizadas nas regiões de maior comprimento de onda, apresentando contribuições no intervalo de 365 a 450 nm. Esses resultados indicam que variações na região de menor energia do espectro são determinantes para a separação observada ao longo da Dim1, explicando o deslocamento do grupo 3 em relação aos demais.

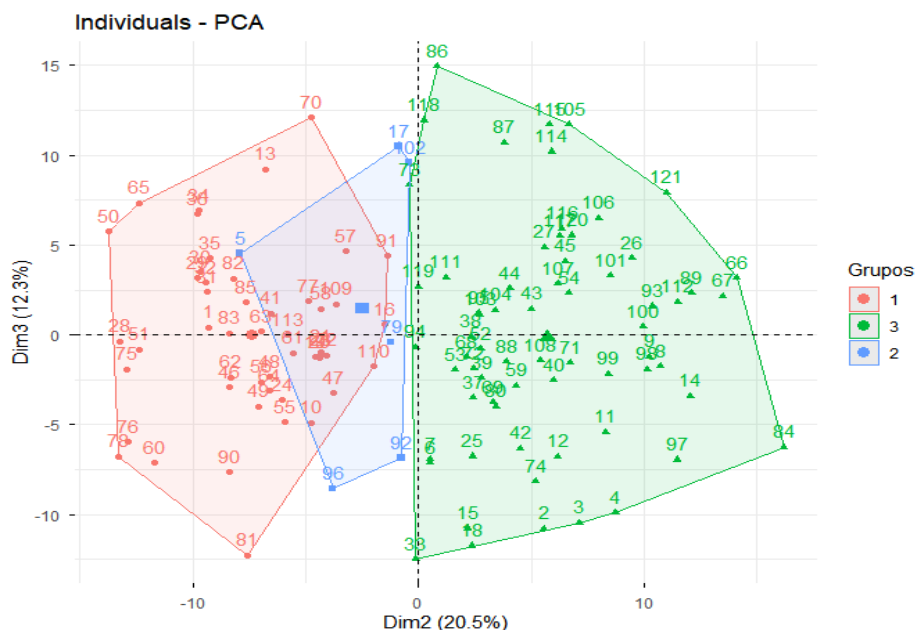
Figura 27. Gráfico das contribuições das variáveis para as três primeiras componentes principais da PCA dos espectros de absorção experimentais de complexos de Eu^{3+} .



Por sua vez, a dimensão 2 apresenta como principais contribuições variáveis associadas a comprimentos de onda intermediários, conforme evidenciado pela banda formada no intervalo entre 295 e 385 nm. Essa componente está relacionada a diferenças no formato das bandas principais de absorção, particularmente no que se refere à distribuição de intensidade e à largura espectral, sendo responsável pela separação entre os Grupos 1 e 2 observada na **Figura 26**. A dimensão 3, embora inclua contribuições de variáveis associadas a comprimentos de onda menores, como indicado na **Figura 28**, tem impacto limitado na separação dos grupos.

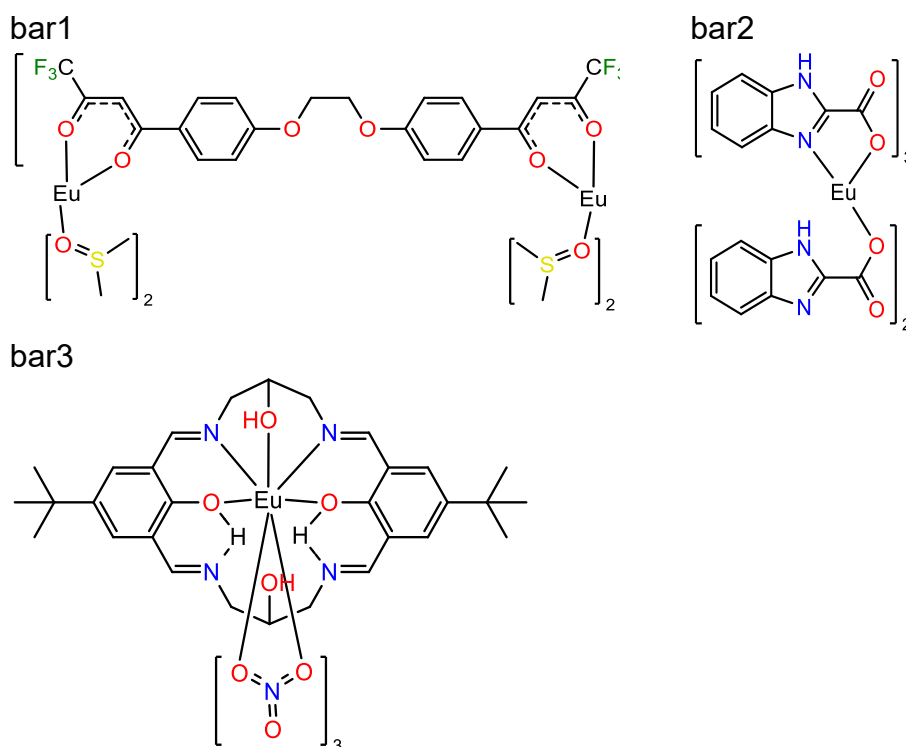
A projeção dos dados experimentais no plano definido pelas dimensões 2 e 3 (**Figura 28**) revela significativa sobreposição entre os grupos ao longo da terceira componente principal. Isso indica que a variabilidade capturada por essa dimensão está associada predominantemente a flutuações internas dentro dos grupos, e não a diferenças sistemáticas entre eles.

Figura 28. Gráfico da PCA dos espectros de absorção experimentais de complexos de Eu^{3+} no plano Dim2 (20,5%) × Dim3 (12,3%).



A partir dos agrupamentos obtidos da PCA, foi realizada a seleção de um indivíduo dentro de cada grupo obtido na **Figura 29**, considerando os espectros mais próximos do baricentro. O complexo **1** e seu espectro foram extraídos do trabalho de Zhu e colaboradores [97], e consiste em um complexo bis- β -dicetona $[\text{Eu}_2(\text{BTPE})_3(\text{DMSO})_4]$ que adota uma estrutura dinuclear de tripla cadeia na qual os dois íons Eu^{3+} são envolvidos helicoidalmente por três ligantes bis-bidentados (1,2-bis-(4,40-bis(4,4,4-trifluor-1,3-dioxobutil))fenoxietano (BTPE)). Cada íon Eu^{3+} é coordenado por seis átomos de oxigênio dos ligantes e dois átomos de oxigênio das moléculas de DMSO coordenadas. No caso do composto **2**, obtido através do trabalho Xia e colaboradores [98], trata-se de um polímero de coordenação de európio feito a partir do ácido 1H-benzimidazol-2-carboxílico. A estrutura utilizada consiste em um fragmento contendo o ambiente de coordenação completo do íon Eu^{3+} . Acerca do complexo **3**, sintetizado por Duncan e colaboradores [99], configura-se como um complexo macrocíclico de tetraiminodifenolato de európio (III) de fórmula $[\text{Eu-TIDP-PrOH-tBu}(\text{NO}_3)_3]$, sendo composto por um ligante 4-terc-butil-2,6-diformilfenol (TIDP) bem como três ânions nitrato bidentado. Essa seleção permitiu definir representantes de cada cluster experimental para a posterior comparação com os espectros teóricos.

1637 **Figura 29.** Compostos selecionados de cada grupo presente na PCA.



1638 As estruturas de partida dos complexos bar1, bar2 e bar3 foram obtidas a
 1639 partir de coordenadas cristalográficas com códigos CSD MUJLEK, FEPMUK e
 1640 IKICEM, respectivamente. Em seguida, essas estruturas foram submetidas à
 1641 otimização geométrica por DFT, utilizando o funcional híbrido PBE1PBE e o
 1642 conjunto de bases TZVP, abordagem já reportada como eficiente para a
 1643 descrição estrutural de complexos de Eu^{3+} [ref]. Para a estrutura bar2, no
 1644 entanto, foram necessárias adaptações prévias, uma vez que o sistema
 1645 corresponde a um polímero de coordenação de lantanídeo e a estrutura
 1646 cristalográfica disponível apresentava apenas sua formulação mínima. Dessa
 1647 forma, a estrutura foi ajustada para representar de maneira mais adequada o
 1648 ambiente de coordenação descrito no artigo original, antes de sua otimização
 1649 geométrica.

1650 7 Análise quimiométrica dos espectros teóricos

1651 A análise quimiométrica dos espectros de absorção foi conduzida com o
 1652 objetivo de avaliar sistematicamente a similaridade entre os espectros teóricos
 1653 obtidos por TDDFT e os dados experimentais. O critério adotado neste estudo
 1654 foi utilizar PCA como ferramenta multivariada para a comparação global dos
 1655 espectros. A PCA global construída anteriormente a partir dos espectros

1656 experimentais foi utilizada como espaço no qual os cálculos teóricos foram
 1657 projetados separadamente para cada baricentro experimental.

1658 Para cada conjunto de cálculos realizados para os representantes dos
 1659 grupos, a PCA global foi replicada. Os 48 espectros teóricos resultantes da
 1660 combinação de seis funcionais de troca e correlação e oito corridas (“runs”) (

1661 **Tabela 14)** foram projetados como indivíduos suplementares. Esse
 1662 procedimento resultou em três projeções independentes de PCA, apresentadas
 1663 nas

1664

1665

1666

1667

1668

1669 Figura 30(A), (B) e (C), correspondentes aos baricentros dos grupos 1, 2 e
 1670 3, respectivamente.

1671 **Tabela 14.** Estrutura das corridas para um mesmo funcional.

Corrida	Base	D3	Solvente	TDA	Número de Raízes
1	SVP	com	sem	sem	100
2	TZVP	com	sem	sem	25
3	SVP	sem	sem	com	100
4	TZVP	sem	sem	com	25
5	SVP	com	com	sem	25
6	TZVP	com	com	sem	100
7	SVP	sem	com	com	25
8	TZVP	sem	com	com	100

1672

1673

1674

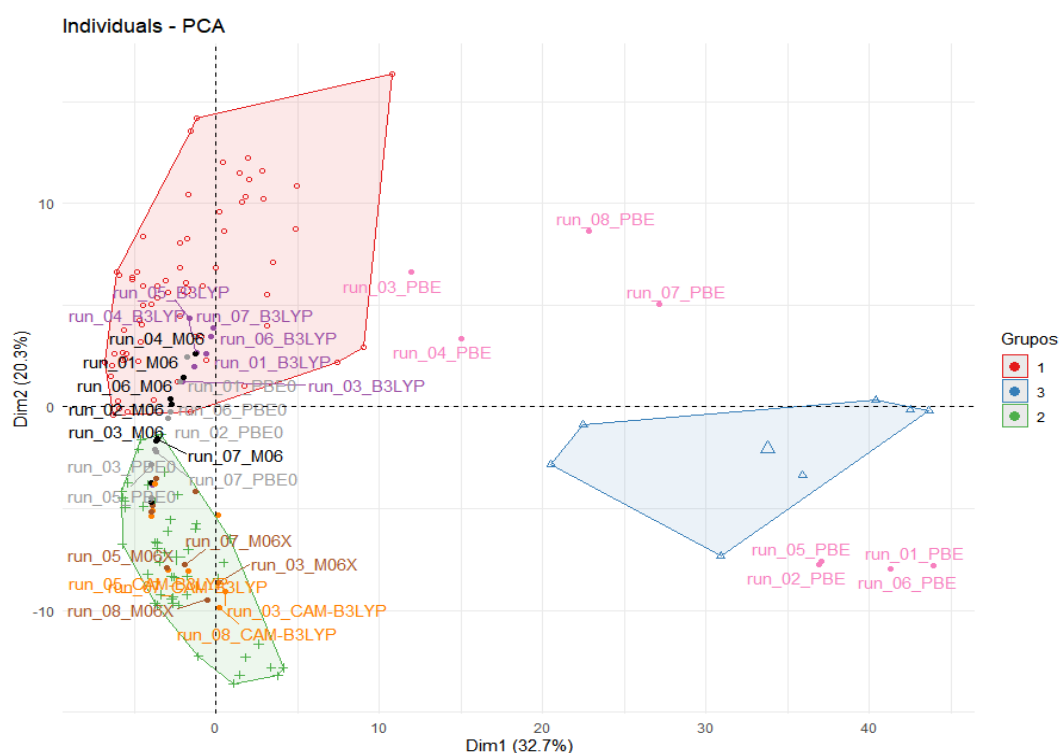
1675

1676

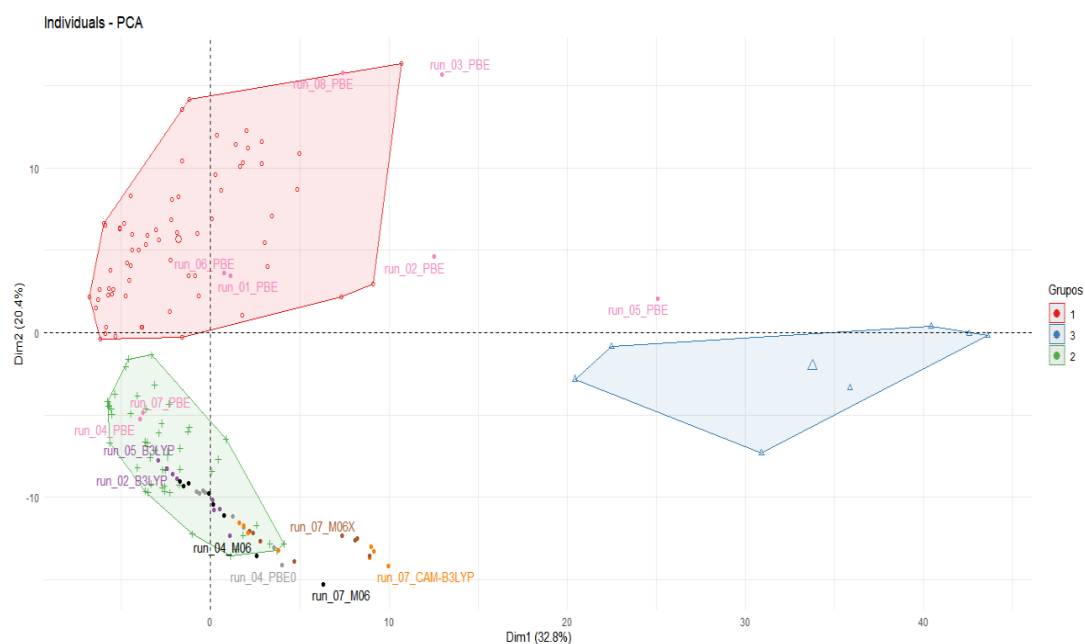
1677

1678

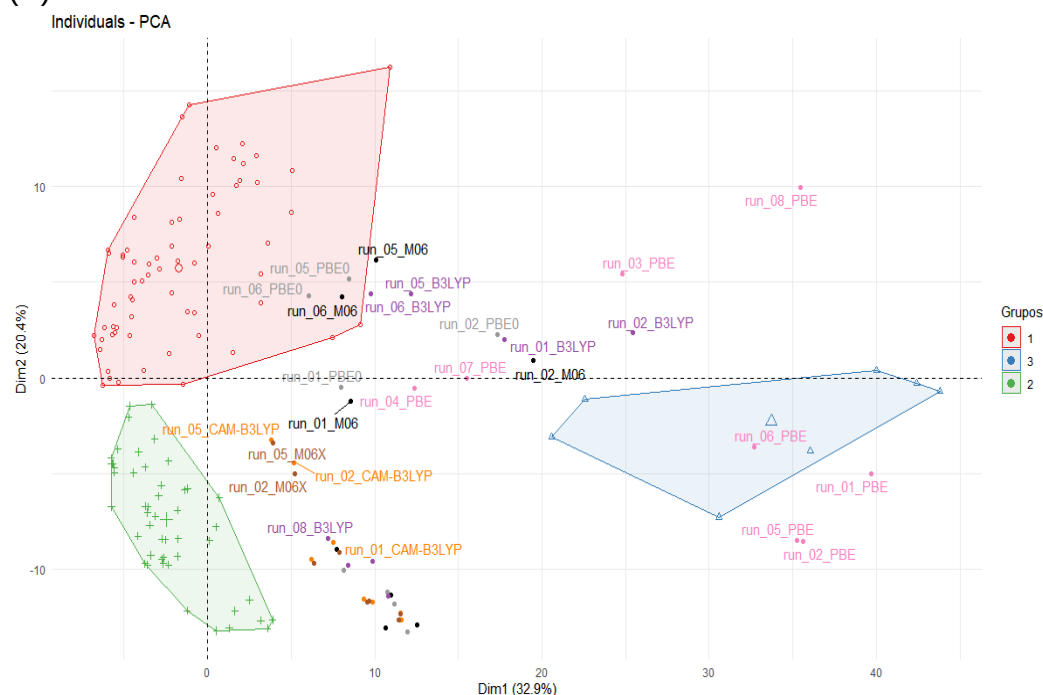
1679 **Figura 30. (A)** Projeção dos espectros teóricos (6 funcionais $\times$ 8 corridas)
 1680 relacionados ao indivíduo 1 (grupo 1), no espaço do PCA global. **(B)** Projeção do
 1681 indivíduo 2. **(C)** Projeção do indivíduo 3.



(A)



(B)



(C)

1682

1683 As projeções PCA evidenciam qualitativamente que os espectros teóricos
 1684 não se distribuem de forma aleatória no espaço multivariado, mas se organizam
 1685 em agrupamentos que dependem fortemente do funcional empregado. Em todas
 1686 as figuras, observa-se que a separação entre funcionais é mais pronunciada do
 1687 que a dispersão associada às diferentes corridas. Este resultado indica que a
 1688 escolha do funcional exerce influência predominante sobre a forma global do
 1689 espectro calculado. As variações introduzidas pelos fatores aparecem como

ajustes secundários dentro de cada agrupamento funcional, reforçando que o método quântico é o principal determinante da posição dos indivíduos no espaço PCA.

Para complementar a análise qualitativa fornecida pelas projeções PCA, foi realizada uma avaliação quantitativa da similaridade entre os espectros teóricos e os padrões experimentais. Essa avaliação foi feita por meio do cálculo das distâncias de Mahalanobis, quantificando a distância de cada corrida em relação ao baricentro correspondente. Essa métrica foi adotada por considerar não apenas a distância entre os pontos no espaço PCA, mas também a estrutura de covariância dos dados, sendo, portanto, mais adequada que a distância euclidiana simples para a comparação entre espectros em um espaço multivariado correlacionado. Os valores médios e desvios padrão das distâncias de Mahalanobis, organizados por funcional e por baricentro, estão apresentados na **Tabela 15**, a qual permite uma comparação direta e objetiva do desempenho relativo dos métodos avaliados.

Tabela 15. Distâncias médias e desvios padrão de Mahalanobis dos espectros teóricos (6 funcionais × 8 *runs*) em relação aos baricentros experimentais obtidos a partir das projeções PCA.

Baricentro	Ranking	Funcional	Média	Desvio Padrão
1	1	B3LYP	1.6782	1.9602
	2	M06	3.4923	2.3386
	3	PBE0	3.5813	2.0480
	4	M06X	12.8030	5.8744
	5	CAM-B3LYP	14.0954	6.3713
	6	PBE	125.9597	94.8346
2	1	B3LYP	0.8382	0.7950
	2	PBE0	2.2877	2.2329
	3	M06	2.4452	3.6969
	4	M06X	12.4548	8.7818

	5	CAM-B3LYP	14.0273	11.4699
	6	PBE	154.6697	153.9317
3	1	PBE	8.6236	7.4118
	2	B3LYP	12.3366	5.2384
	3	CAM-B3LYP	12.5236	2.4503
	4	M06X	12.5985	2.4345
	5	M06	15.1712	6.9474
	6	PBE0	15.7134	5.9941

1708 A análise das distâncias de Mahalanobis revela uma clara hierarquia entre
 1709 os funcionais. O funcional B3LYP destaca-se de forma consistente,
 1710 apresentando as menores distâncias médias nos baricentros 1 e 2, além de baixa
 1711 dispersão entre as corridas, indicando elevada estabilidade e forte similaridade
 1712 com os espectros experimentais desses grupos. No baricentro 3, embora não
 1713 apresente o menor erro absoluto de distância, o B3LYP mantém desempenho
 1714 competitivo, com erros intermediários e comportamento estatisticamente estável,
 1715 evidenciando seu caráter equilibrado e generalista.

1716 Os funcionais PBE0 e M06 apresentam desempenho intermediário, com
 1717 distâncias moderadas e maior sensibilidade às condições de cálculo avaliadas.
 1718 Isso sugere que, embora adequados para determinados regimes espectrais, não
 1719 exibem a mesma consistência global observada para o B3LYP. Em contraste, os
 1720 funcionais CAM-B3LYP e M06-2X mostram afastamento sistemático dos
 1721 baricentros experimentais, especialmente nos dois primeiros grupos. Desse
 1722 modo, há um indicativo de que a ênfase em efeitos de troca de longo alcance ou
 1723 elevado conteúdo de Hartree-Fock compromete a reprodução quantitativa dos
 1724 padrões experimentais analisados neste estudo.

1725 Um comportamento distinto é observado para o funcional PBE, que
 1726 apresenta desempenho insatisfatório nos baricentros 1 e 2, mas se destaca
 1727 como o funcional mais próximo do baricentro 3. Esse resultado sugere que o
 1728 terceiro baricentro está associado a um regime eletrônico diferente,
 1729 possivelmente dominado por transições mais localizadas, para as quais

funcionais do tipo GGA puro tendem a apresentar melhor desempenho. Ainda assim, devido à sua baixa robustez global e à elevada variabilidade observada entre as corridas, o PBE não foi selecionado como funcional principal para a análise espectral dos grupos.

Com base na análise integrada das projeções PCA (

Figura 30) e das distâncias de Mahalanobis (**Tabela 15**), o funcional B3LYP foi selecionado como referência para as análises dos espectros de cada grupo. Essa escolha garante que os efeitos observados reflitam predominantemente variações associadas aos fatores investigados, e não desvios sistemáticos introduzidos pela metodologia eletrônica. Consequentemente, a utilização do B3LYP confere maior confiabilidade e melhor interpretação dos resultados na análise dos espectros de absorção teóricos.

Tabela 16. Distâncias de Mahalanobis dos espectros teóricos B3LYP em relação aos baricentros experimentais obtidos a partir das projeções PCA.

Corrida	Distâncias de Mahalanobis		
	composto 1	composto 2	composto 3
01	1,2754	0,2536	9,0689
02	1,3380	0,1866	5,9075
03	1,5822	0,9487	9,9913
04	0,9732	2,4222	13,0027
05	0,1763	0,1948	10,8442
06	0,9130	0,2162	9,5649
07	0,7544	1,1732	19,1771

08	6,4129	1,3104	21,1358
----	--------	--------	---------

1749

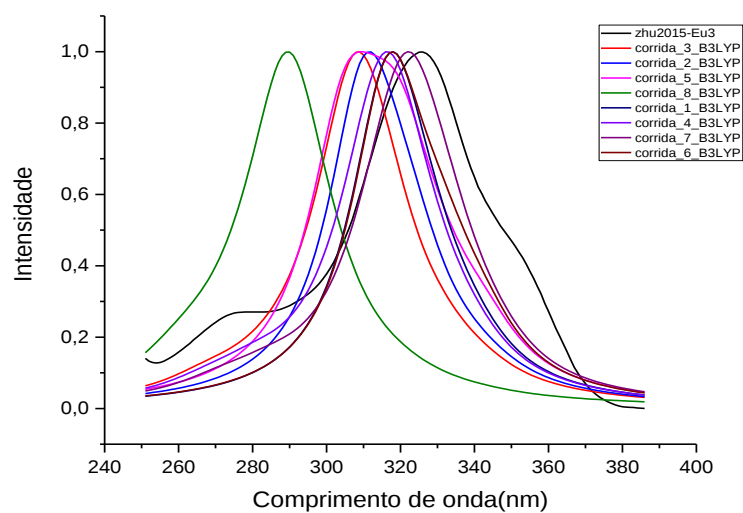
1750 Prosseguiu-se, então, com as análises dos espectros de cada grupo **Figura**
 1751 **31(A)**. Ao inspecionar os espectros do **grupo 1**, é possível observar pequenas
 1752 diferenças entre os espectros teóricos de diferentes corridas, em que um dado
 1753 deslocamento espectral pode ser atribuído a um efeito sinérgico entre os
 1754 parâmetros, corroborando a maior dependência do funcional para a reprodução
 1755 do espectro. Logo, para o **grupo 1**, os resultados indicam que não há um único
 1756 parâmetro computacional capaz de explicar isoladamente a qualidade da
 1757 reprodução espectral e, de forma geral, os perfis mantêm elevada semelhança
 1758 entre si, sugerindo que o grupo 1 apresenta menor sensibilidade às variações
 1759 metodológicas consideradas.

1760 Para o grupo 2, é possível notar que as corridas 1, 2, 5 e 6 são as que
 1761 possuem os espectros mais coerentes com o espectro experimental **Figura**
 1762 **31(B)**, sendo que essas corridas possuem ausência da TDA (**Tabela**
 1763 **14**) diferente dos espectros mais deslocados que possuem o TDA. O perfil do
 1764 espectro experimental em relação aos teóricos para o grupo 2 confirma que os
 1765 agrupamentos do PCA estão majoritariamente relacionados ao $\lambda_{\text{máx}}$ dos
 1766 espectros, evidenciando baixa concordância do formato espectral entre os
 1767 espectros teóricos e o experimental, mas baixo valor médio das distâncias de
 1768 Mahalanabis (**Tabela 15**). Esse resultado sugere que, para esse grupo, a
 1769 ausência da aproximação TDA favorece uma descrição espectral mais próxima
 1770 do perfil experimental.

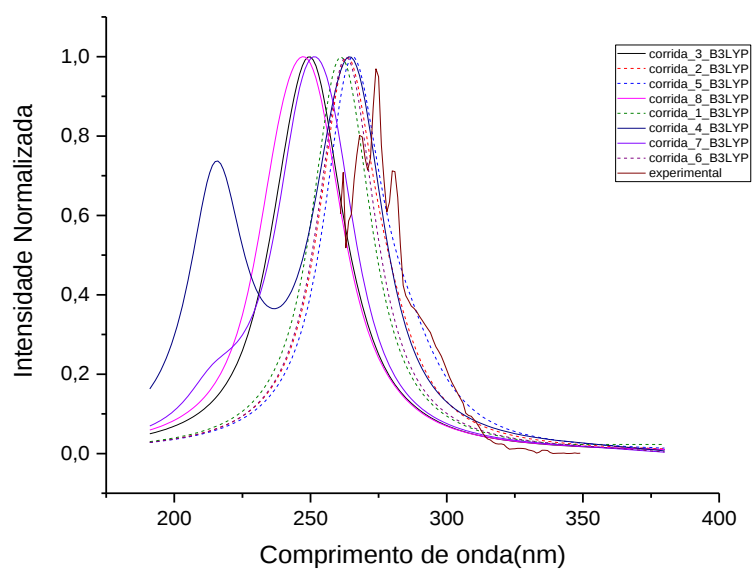
1771 Na análise dos espectros para o grupo 3, é possível notar que os espectros
 1772 pontilhados na **Figura 31(C)** são os que possuem os perfis mais coerentes com
 1773 o espectro experimental, sendo que essas corridas possuem a presença da
 1774 dispersão e ausência de TDA (

1775 **Tabela 14**), diferente dos espectros tracejados que não possuem esses
 1776 parâmetros. Esse comportamento indica que, para esse conjunto de espectros,
 1777 a combinação entre correção de dispersão e ausência de TDA tende a produzir
 1778 melhor concordância com o perfil experimental.

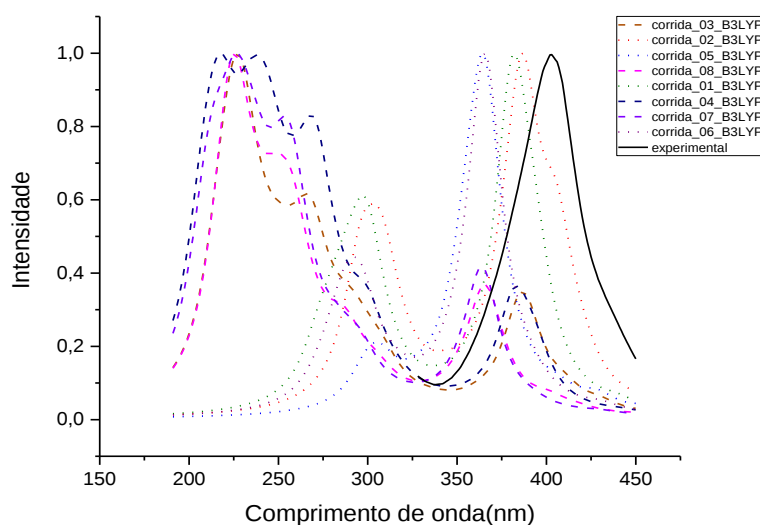
1779 **Figura 31. (A)** Comparação entre os espectros teóricos e experimental
 1780 relacionados ao grupo 1, (B) grupo 2 e (C) grupo 3 .



(A)



(B)



(C)

Uma análise comparativa dos três *clusters* evidencia que a influência das condições metodológicas empregadas na TDDFT não é uniforme ao longo do conjunto de sistemas avaliados. Para o grupo 1, as diferentes condições produzem variações relativamente discretas entre os espectros. Para o grupo 2, observa-se tendência de melhor concordância com o espectro experimental nas condições sem TDA. Já para o grupo 3, os espectros visualmente mais próximos do perfil experimental sugerem contribuição favorável da presença da correção de dispersão associada à ausência de TDA. Em conjunto, esses resultados indicam que a sensibilidade às condições metodológicas depende da região espectral em que se localiza o $\lambda_{\text{máx}}$ e do perfil global das bandas de absorção.

8 CONCLUSÕES

Neste trabalho, um estudo detalhado da transferência de energia em complexos de Eu^{3+} coordenados a ligantes β -dicetonatos foi conduzido, utilizando a abordagem TDDFT em conjunto com diferentes funcionais de densidade. Inicialmente, a análise dos complexos **Eu-1** e **Eu-2** revelou que o protocolo teórico convencional empregado por nosso grupo de pesquisa, apesar de apresentar desvios na descrição das propriedades espectroscópicas em certas situações, pode fornecer resultados concordantes com os dados experimentais. Porém, em alguns casos, foi necessário recorrer a abordagens alternativas, como no tratamento de **Eu-3**. Todos os complexos apresentam

1802 baixa simetria no ambiente de coordenação do Eu^{3+} , sendo condição favorável
1803 à luminescência.

1804 Nos complexos **Eu-1** e **Eu-2**, os orbitais envolvidos nas transições
1805 eletrônicas mais relevantes estão predominantemente localizados no ligante
1806 principal DPTB. A análise indicou que as moléculas de água e o ligante neutro
1807 BathPhen não estão envolvidos na composição da banda de absorção mais
1808 intensa, porém o ligante BathPhen contribuiu para a constituição dos principais
1809 estados excitados (S_1 e T_1) que participam do processo de TE. A aplicação do
1810 mesmo conjunto de taxas de decaimento ($S_1 \rightarrow T_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$) para os complexos
1811 **Eu-1** e **Eu-2** forneceu rendimento quântico e eficiência de sensibilização que se
1812 aproximaram dos obtidos experimentalmente. A eficiência de sensibilização é
1813 maior em **Eu-1** do que em **Eu-2** devido à maior taxa de decaimento $T_1 \rightarrow S_0$ neste
1814 último.

1815 O estudo dos diferentes funcionais, realizado para o complexo **Eu-3**, mostrou
1816 que os funcionais híbridos globais B3LYP, PBE0, TPSSh e X3LYP, bem como o
1817 método INDO/S-CIS, apresentaram o melhor desempenho na reprodução do
1818 espectro experimental. Esta observação foi confirmada por análises
1819 quimiométricas (PCA e HCPC), que agruparam os funcionais em três grupos e
1820 posicionaram o espectro experimental próximo aos espectros obtidos por estes
1821 métodos. As transições são majoritariamente $\pi \rightarrow \pi^*$ nos ligantes e o ligante
1822 neutro domina a banda de absorção mais intensa, mas contribui pouco para a
1823 TE por causa do baixo acoplamento ressonante com os níveis 5D_0 e 5D_1 do Eu^{3+} .
1824 A TE ocorre principalmente via o canal $T_1(\beta\text{-dicetonato}) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. A eficiência
1825 experimental de 67,3% sugere a existência de canais adicionais de
1826 despopulação do T_1 . Ajustes nas taxas de decaimento não radiativas dos
1827 ligantes (especialmente, $T_1 \rightarrow S_0 = 10^7 \text{ s}^{-1}$) alinharam os resultados teóricos aos
1828 experimentais.

1829 No estudo dos parâmetros para os cálculos TDDFT, a aplicação da análise
1830 quimiométrica (PCA) aplicada a 122 espectros de absorção UV-Vis
1831 experimentais de complexos de Eu^{3+} permitiu identificar três agrupamentos
1832 distintos. Esses agrupamentos foram associados principalmente a variações no
1833 $\lambda_{\text{máx}}$ e no formato das bandas em regiões de menor energia (365-450 nm) e
1834 intermediária (295-385 nm). A projeção de espectros teóricos gerados com seis

funcionais representativos (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, PBE, M06 e M06-2X) no espaço PCA global, combinada com as distâncias de Mahalanobis, revelou o desempenho superior do B3LYP. Este funcional apresentou as menores distâncias médias e maior estabilidade nos baricentros 1 e 2, com comportamento competitivo no grupo 3. Funcionais de longo alcance (como CAM-B3LYP) e meta-híbridos com alto percentual de troca exata (M06-2X) mostraram afastamento sistemático. Já o funcional PBE destacou-se apenas no grupo 3, sugerindo sensibilidade ao regime das transições eletrônicas. Assim, o B3LYP foi selecionado como referência para análises subsequentes.

O planejamento fatorial fracionado 2^{5-2} revelou que a influência dos parâmetros metodológicos (conjunto de bases, número de estados excitados, TDA, solvente implícito e correções de dispersão) não é uniforme entre os grupos identificados. No grupo 1, os efeitos foram pouco significativos, com o espectro sendo dominado pelo funcional escolhido. No grupo 2, a ausência da aproximação TDA favoreceu maior similaridade com o espectro experimental, reduzindo deslocamentos espectrais. No grupo 3, correções de dispersão e ausência de TDA contribuíram para melhores perfis, destacando sensibilidade a interações de dispersão em transições mais localizadas ou de menor energia.

Este trabalho destaca a necessidade de escolha criteriosa do funcional em cálculos TDDFT e de seus parâmetros para complexos de európio. Além disso, as técnicas multivariadas demonstraram importância na avaliação de desempenho de métodos, contribuindo para o refinamento de protocolos de modelagem de transferência de energia em sistemas luminescentes de európio.

9 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Realizar um planejamento completo para o funcional B3LYP para entender as interações entre os parâmetros dos cálculos TDDFT para investigar a melhor combinação deles.
- Utilizar outras métricas além da distância de Mahalanobis para avaliar melhor a reprodução do formato do espectro sem considerar o deslocamento $\lambda_{\text{máx}}$.
- Estudar os espectros de absorção teóricos com a metodologia CASSCF em trabalhos futuros.

10 REFERÊNCIAS

- [1] Santos PRS, Pereira DKS, Costa IF, Silva IF, Brito HF, Faustino WM, et al. Concise inorganic chemistry / Lee J.D. 2008:1072.
- [2] Galvão R, Menezes JFS. Breve Discussão Histórica sobre a “Descoberta” dos Lantanídeos e sua Relação com as Teorias de Luz e Cores de Maxwell e Einstein. 38volume 2016.
- [3] Bünzli J-CG, Eliseeva S V. Basics of Lanthanide Photophysics. In: Hänninen P, Härmä H, editors. Lanthan. Lumin., vol. 7, Springer Berlin Heidelberg; 2010, p. 1–45. https://doi.org/10.1007/4243_2010_3.
- [4] Kuriki K, Koike Y, Okamoto Y. Plastic optical fiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes. Chem Rev 2002;102:2347–56. <https://doi.org/10.1021/cr010309g>.
- [5] Xu H, Sun Q, An Z, Wei Y, Liu X. Electroluminescence from europium(III) complexes. Coord Chem Rev 2015;293–294:228–49. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2015.02.018>.
- [6] Li Y, Chen C, Liu F, Liu J. Engineered lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biosensing and bioimaging application. Microchim Acta 2022 1893 2022;189:1–28. <https://doi.org/10.1007/S00604-022-05180-1>.
- [7] Abo El-Maali N, Wahman AY, Aly AAM, Nassar AY, Sayed DM. Anticancer activity of lanthanum (III) and europium (III) 5-fluorouracil complexes on Caco-2 cell line. Appl Organomet Chem 2020;34. <https://doi.org/10.1002/aoc.5594>.
- [8] Teo RD, Termini J, Gray HB. Lanthanides: Applications in Cancer Diagnosis and Therapy. J Med Chem 2016;59:6012–24. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01975>.
- [9] Karlsson H, Fryknäs M, Senkowski W, Larsson R, Nygren P. Selective radiosensitization by nitazoxanide of quiescent clonogenic colon cancer tumour cells. Oncol Lett 2022;23:1–9. <https://doi.org/10.3892/ol.2022.13243>.
- [10] Aulsebrook ML, Graham B, Grace MR, Tuck KL. Lanthanide complexes for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes. Coord Chem Rev 2018;375:191–220. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.018>.
- [11] Hasegawa Y, Kitagawa Y, Nakanishi T. Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide

- complexes /639/638/439/943 /639/638/911 review-article. NPG Asia Mater 2018;10:52–70. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0012-y>.
- [12] Szakács Z, Vauthey E. Excited-State Symmetry Breaking and the Laporte Rule. J Phys Chem Lett 2021;12:4067–71. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.1C00893>/ASSET/IMAGES/LARGE/JZ1C00893_0005.JPEG.
- [13] Moore EG, Samuel APS, Raymond KN. From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence. Acc Chem Res 2009;42:542–52. <https://doi.org/10.1021/ar800211j>.
- [14] 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>.
- [15] 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>.
- [16] Romanova KA, Freidzon AY, Bagaturyants AA, Galyametdinov YG. Ab initio study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of Europium(III) and Terbium(III) ions. J Phys Chem A 2014;118:11244–52. <https://doi.org/10.1021/jp509492e>.
- [17] Kisel KS, Linti G, Starova GL, Sizov V V., Melnikov AS, Pushkarev AP, et al. Syntheses, Structures, and Photophysical Properties of Eu and Lu Diketonates with a Neutral Polydentate Imidazolymethanamine Ligand. Eur J Inorg Chem 2015;2015:1734–43. <https://doi.org/10.1002/ejic.201403186>.
- [18] Kasprzycka E, Carneiro Neto AN, Trush VA, Jerzykiewicz L, Amirkhanov VM, Malta OL, et al. How minor structural changes generate major consequences in photophysical properties of RE coordination compounds; resonance effect, LMCT state. J Rare Earths 2020;38:552–63. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.02.001>.
- [19] 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>.
- [20] Stratmann RE, Scuseria GE, Frisch MJ. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation

- 1935 energies of large molecules. *J Chem Phys* 1998;109:8218–24.
 1936 <https://doi.org/10.1063/1.477483>.
- 1937 [21] Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and
 1938 correlation effects. *Phys Rev* 1965;140:1133-
 1939 <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- 1940 [22] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev*
 1941 1964;136:B864-. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- 1942 [23] Ullrich C. Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and
 1943 Applications. OUP Oxford; 2012.
- 1944 [24] Malta OL. Ligand - Rare-earth ion energy transfer in coordination
 1945 compounds. A theoretical approach. *J Lumin* 1997;71:229–36.
 1946 [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00126-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00126-3).
- 1947 [25] Silva FRGE, Malta OL. Calculation of the ligand-lanthanide ion energy
 1948 transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange
 1949 interactions. *J Alloys Compd* 1997;250:427–30.
 1950 [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(96\)02563-7](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(96)02563-7).
- 1951 [26] Malta OL. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving
 1952 lanthanide ions revisited. *J Non Cryst Solids* 2008;354:4770–6.
 1953 <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.023>.
- 1954 [27] Carneiro Neto AN, Moura RT, Malta OL. On the mechanisms of non-
 1955 radiative energy transfer between lanthanide ions: centrosymmetric
 1956 systems. *J Lumin* 2019;210:342–7.
 1957 <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.049>.
- 1958 [28] Ribeiro NA dos S, Flores L da S, Sebastião R de C de O, Conceição FC
 1959 da, Freire RO, Marques LF, et al. Synthesis, crystal structure, and energy-
 1960 transfer investigation of a highly photoluminescent Eu³⁺ β -diketonate: The
 1961 first study of luminescent marker applied to 12-gauge ammunition.
 1962 *Inorganica Chim Acta* 2026;589:122941.
 1963 <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2025.122941>.
- 1964 [29] Al-Sharji H, Ilmi R, Oliveira WF, Al-Saadi BS, Dutra JDL, Abou-Zied OK, et
 1965 al. Deciphering intersystem crossing and energy transfer mechanisms in a
 1966 nonacoordinated ternary europium(iii) complex: a combined spectroscopic
 1967 and theoretical study. *RSC Adv* 2024;14:32573–82.
 1968 <https://doi.org/10.1039/D4RA06727D>.

- 1969 [30] Ilmi R, Xia X, Dutra JDL, Santos GS, Zhou L, Wong WY, et al. Highly
 1970 Efficient Red-Emitting OLEDs Prepared from Nona-Coordinated
 1971 Europium(III) Complexes. *ACS Appl Electron Mater* 2024;6:2624–38.
 1972 <https://doi.org/10.1021/ACSAELM.4C00208/ASSET/IMAGES/LARGE/EL>
 1973 [4C00208_0010.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACSAELM.4C00208_0010.JPEG).
- 1974 [31] Ahlawat P, Kumari P, Lather V, Kumar M, Kumar R. Warm red light emitting
 1975 Eu(III) complexes synthesis and analysis including computational methods
 1976 for photonic applications. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*
 1977 2025;324:124976. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2024.124976>.
- 1978 [32] Dutra JDL, Bispo TD, Freire RO. LUMPAC lanthanide luminescence
 1979 software: Efficient and user friendly. *J Comput Chem* 2014;35:772–5.
 1980 <https://doi.org/10.1002/jcc.23542>.
- 1981 [33] Borges AS, Dutra JDL, Santos GS, Diniz R, Kai J, Araujo MH. Theoretical
 1982 and experimental spectroscopic investigation of new Eu(III)-FOD complex
 1983 containing 2-pyrrolidone ligand. *J Mol Model* 2021;27:1–15.
 1984 <https://doi.org/10.1007/S00894-021-04883-1/TABLES/7>.
- 1985 [34] Al-Busaidi IJ, Ilmi R, Zhang D, Dutra JDL, Oliveira WF, Al Rasbi NK, et al.
 1986 Synthesis and photophysical properties of ternary β -diketonate
 1987 europium(III) complexes incorporating bipyridine and its derivatives. *Dye*
 1988 *Pigment* 2022;197:109879. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109879>.
- 1989 [35] Ilmi R, Yin J, Dutra JDL, Al Rasbi NK, Oliveira WF, Zhou L, et al. Single
 1990 component white-OLEDs derived from tris(β -diketonato) europium(iii)
 1991 complexes bearing the large bite angle N^N 2-(4-thiazolyl)benzimidazole
 1992 ligand. *Dalt Trans* 2022;51:14228–42. <https://doi.org/10.1039/d2dt01873j>.
- 1993 [36] Ilmi R, Xia X, Dutra JDL, Santos GS, Zhou L, Wong WY, et al. The Impact
 1994 of Ancillary Ligand in Tris(β -Diketonato) Europium(III) Complexes on the
 1995 Electroluminescence Color and Organic Light-Emitting Diodes
 1996 Performance. *Eur J Inorg Chem* 2025;28:e202400855.
 1997 <https://doi.org/10.1002/EJIC.202400855;WGROUP:STRING:PUBLICATION>.
 1998 ON.
- 1999 [37] Al-Sharji H, Ilmia R, Santos GS, Dutra JDL, Hassan SI, Khan MS. A
 2000 combined experimental and theoretical approach to rationalise the role of
 2001 ligands to sensitise Sm/Eu (III) emission in ternary nona-coordinate Sm /
 2002 Eu (III) complex. *Inorg Chem Commun* 2026;183:115732.

- 2003 <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.115732>.
- 2004 [38] Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen
 2005 Mehrkörperproblems. Zeitschrift Für Phys 1930;61:126–48.
 2006 <https://doi.org/10.1007/BF01340294/METRICS>.
- 2007 [39] Slater JC. Note on Hartree's Method. Phys Rev 1930;35:210.
 2008 <https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.210.2>.
- 2009 [40] Thomas LH. The calculation of atomic fields. Math Proc Cambridge Philos
 2010 Soc 1927;23:542–8. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>.
- 2011 [41] Fermi E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta
 2012 dell'atome. Rend Accad Naz Lincei 1927;6:32.
- 2013 [42] Runge E, Gross EKV. Density-functional theory for time-dependent
 2014 systems. Phys Rev Lett 1984;52:997–1000.
 2015 <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>.
- 2016 [43] Petersilka M, Gossmann UJ, Gross EKV. Excitation Energies from Time-
 2017 Dependent Density-Functional Theory. Phys Rev Lett 1996;76:1212.
 2018 <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.1212>.
- 2019 [44] Dirac PAM. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. Math
 2020 Proc Cambridge Philos Soc 1930;26:376–85.
 2021 <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>.
- 2022 [45] Wigner E. Effects of the electron interaction on the energy levels of
 2023 electrons in metals. Trans Faraday Soc 1938;34:678–85.
 2024 <https://doi.org/10.1039/TF9383400678>.
- 2025 [46] Ceperley D. Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte
 2026 Carlo study in two and three dimensions. Phys Rev B 1978;18:3126.
 2027 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.3126>.
- 2028 [47] Ceperley DM, Alder BJ. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic
 2029 Method. Phys Rev Lett 1980;45:566.
 2030 <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- 2031 [48] Gunnarsson O, Lundqvist BI, Wilkins JW. Contribution to the cohesive
 2032 energy of simple metals: Spin-dependent effect. Phys Rev B 1974;10:1319.
 2033 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.1319>.
- 2034 [49] Perdew JP, Yue W. Accurate and simple density functional for the
 2035 electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. Phys
 2036 Rev B 1986;33:8800. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800>.

- 2037 [50] Yanai T, Tew DP, Handy NC. A new hybrid exchange-correlation functional
2038 using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem Phys Lett*
2039 2004;393:51–7. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.
- 2040 [51] Goerigk L, Grimme S. Efficient and accurate double-hybrid-meta-GGA
2041 density functionals- evaluation with the extended GMTKN30 database for
2042 general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent
2043 interactions. *J Chem Theory Comput* 2011;7:291–309.
2044 <https://doi.org/10.1021/ct100466k>.
- 2045 [52] Van Voorhis T, Scuseria GE. A novel form for the exchange-correlation
2046 energy functional. *J Chem Phys* 1998;109:400–10.
2047 <https://doi.org/10.1063/1.476577>.
- 2048 [53] Kristyán S, Pulay P. Can (semi)local density functional theory account for
2049 the London dispersion forces? *Chem Phys Lett* 1994;229:175–80.
2050 [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)01027-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)01027-7).
- 2051 [54] Cohen AJ, Mori-Sánchez P, Yang W. Insights into Current Limitations of
2052 Density Functional Theory. *Science* (80-) 2008;321:792–4.
2053 <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1158722>.
- 2054 [55] Iikura H, Tsuneda T, Yanai T, Hirao K. A long-range correction scheme for
2055 generalized-gradient-approximation exchange functionals. *J Chem Phys*
2056 2001;115:3540–4. <https://doi.org/10.1063/1.1383587>.
- 2057 [56] Baer R, Neuhauser D. Density functional theory with correct long-range
2058 asymptotic behavior. *Phys Rev Lett* 2005;94:043002.
2059 <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.94.043002/FIGURES/2/MEDIUM>.
- 2060 [57] Gerber IC, Ángyán JG. Hybrid functional with separated range. *Chem Phys*
2061 *Lett* 2005;415:100–5. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2005.08.060>.
- 2062 [58] Baer R, Livshits E, Salzner U. Tuned range-separated hybrids in density
2063 functional theory. *Annu Rev Phys Chem* 2010;61:85–109.
2064 [https://doi.org/10.1146/ANNUREV.PHYSCHEM.012809.103321/CITE/RE](https://doi.org/10.1146/ANNUREV.PHYSCHEM.012809.103321/CITE/REFERENCES)
2065 [FWORKS](https://doi.org/10.1146/ANNUREV.PHYSCHEM.012809.103321/CITE/REFERENCES).
- 2066 [59] Livshits E, Baer R. A well-tempered density functional theory of electrons
2067 in molecules. *Phys Chem Chem Phys* 2007;9:2932–41.
2068 <https://doi.org/10.1039/B617919C>.
- 2069 [60] Vydrov OA, Scuseria GE. Assessment of a long-range corrected hybrid
2070 functional. *J Chem Phys* 2006;125. <https://doi.org/10.1063/1.2409292>.

- 2071 [61] Nagy B, Jensen F. Basis Sets in Quantum Chemistry 2017:93–149.
 2072 <https://doi.org/10.1002/9781119356059.CH3>.
- 2073 [62] Kato T. On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum
 2074 mechanics. *Commun Pure Appl Math* 1957;10:151–77.
 2075 <https://doi.org/10.1002/CPA.3160100201>;PAGEGROUP:STRING:PUBLI
 2076 CATION.
- 2077 [63] Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the
 2078 stationary states of any molecular system. *Proc R Soc London Ser A Math*
 2079 *Phys Sci* 1950;200:542–54. <https://doi.org/10.1098/RSPA.1950.0036>.
- 2080 [64] Jensen F. Atomic orbital basis sets. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci*
 2081 2013;3:273–95.
 2082 <https://doi.org/10.1002/WCMS.1123>;JOURNAL:JOURNAL:17590884;PA
 2083 GE:STRING:ARTICLE/CHAPTER.
- 2084 [65] Mahamiya V, Bhattacharyya P, Shukla A. Benchmarking Gaussian Basis
 2085 Sets in Quantum-Chemical Calculations of Photoabsorption Spectra of
 2086 Light Atomic Clusters. *ACS Omega* 2022;7:48261–71.
 2087 <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C06373>/ASSET/IMAGES/LARGE/A
 2088 O2C06373_0005.JPEG.
- 2089 [66] Ditchfield R, Hehre WJ, Pople JA. Self-Consistent Molecular-Orbital
 2090 Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital
 2091 Studies of Organic Molecules. *J Chem Phys* 1971;54:724–8.
 2092 <https://doi.org/10.1063/1.1674902>.
- 2093 [67] Hellmann H. A new approximation method in the problem of many
 2094 electrons. *J Chem Phys* 1935;3:61. <https://doi.org/10.1063/1.1749559>.
- 2095 [68] Hay PJ, Wadt WR. Ab initio effective core potentials for molecular
 2096 calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J Chem*
 2097 *Phys* 1985;82:270–83. <https://doi.org/10.1063/1.448799>.
- 2098 [69] Fuentealba P, Preuss H, Stoll H, Von Szentpály L. A proper account of
 2099 core-polarization with pseudopotentials: single valence-electron alkali
 2100 compounds. *Chem Phys Lett* 1982;89:418–22.
 2101 [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)80012-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)80012-2).
- 2102 [70] Dolg M, Stoll H, Savin A, Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for
 2103 the rare earth elements. *Theor Chim Acta* 1989;75:173–94.
 2104 <https://doi.org/10.1007/BF00528565>.

- 2105 [71] Freeman AJ, Desclaux JP. Dirac-Fock studies of some electronic
2106 properties of rare-earth ions. *J Magn Magn Mater* 1979;12:11–21.
2107 [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(79\)90328-7](https://doi.org/10.1016/0304-8853(79)90328-7).
- 2108 [72] Malta OL, Gonçalves E Silva FR. A theoretical approach to intramolecular
2109 energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds
2110 of rare earth ions. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc*
2111 1998;54:1593–9. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00086-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00086-9).
- 2112 [73] Judd BR. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys Rev*
2113 1962;127:750–61. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>.
- 2114 [74] Opelt GS. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J Chem Phys*
2115 1962;37:511–20. <https://doi.org/10.1063/1.1701366>.
- 2116 [75] Malta OL, Ribeiro SJL, Faucher M, Porcher P. Theoretical intensities of 4f-
2117 4f transitions between stark levels of the Eu³⁺ ion in crystals. *J Phys Chem*
2118 *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).
- 2119 [76] Malta OL. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu³⁺ system.
2120 A simple overlap model. *Chem Phys Lett* 1982;88:353–6.
2121 [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)87103-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)87103-0).
- 2122 [77] Malta OL. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. *Chem*
2123 *Phys Lett* 1982;87:27–9. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)83546-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)83546-X).
- 2124 [78] Dutra JDL, Lima NBD, Freire RO, Simas AM. Europium Luminescence:
2125 Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of
2126 Theoretical Intensity Parameters. *Sci Rep* 2015;5:13695.
2127 <https://doi.org/10.1038/srep13695>.
- 2128 [79] Zhang Y, Thor W, Wong KL, Tanner PA. Determination of Triplet State
2129 Energy and the Absorption Spectrum for a Lanthanide Complex. *J Phys*
2130 *Chem C* 2021;125:7022–33. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00158>.
- 2131 [80] Tanner PA, Thor W, Zhang Y, Wong KL. Energy Transfer Mechanism and
2132 Quantitative Modeling of Rate from an Antenna to a Lanthanide Ion. *J Phys*
2133 *Chem A* 2022;126:7418–31. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCA.2C03965>.
- 2134 [81] Ilmi R, Yin J, Dutra JDL, Al Rasbi NK, Oliveira WF, Zhou L, et al. Single
2135 component white-OLEDs derived from tris(β -diketonato) europium(
2136 $\text{N}^{\text{N}}2$ -(4-thiazolyl)benzimidazole ligand. *Dalt Trans* 2022;51:14228–42.
2137 <https://doi.org/10.1039/d2dt01873j>.
- 2138

- 2139 [82] Ilmi R, Wang J, Dutra JDL, Zhou L, Wong W, Raithby PR, et al. Efficient
2140 Red Organic Light Emitting Diodes of Nona Coordinate Europium Tris(β -
2141 Diketonato) Complexes Bearing 4'-Phenyl-2,2':6',2''-Terpyridine. *Chem – A*
2142 *Eur J* 2023;29:e202300376. <https://doi.org/10.1002/chem.202300376>.
- 2143 [83] Wu L, Fang Y, Zuo W, Wang J, Wang J, Wang S, et al. Excited-State
2144 Dynamics of Crossing-Controlled Energy Transfer in Europium Complexes.
2145 *JACS Au* 2022;2:853–64. <https://doi.org/10.1021/JACSAU.1C00584>.
- 2146 [84] Neese F. Software update: The <scp>ORCA</scp> program system—
2147 Version 5.0. *WIREs Comput Mol Sci* 2022.
2148 <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>.
- 2149 [85] Al-Busaidi IJ, Ilmi R, Dutra JDL, Oliveira WF, Haque A, Al Rasbi NK, et al.
2150 Utilization of a Pt(ii) di-yne chromophore incorporating a 2,2'-bipyridine-
2151 5,5'-diyl spacer as a chelate to synthesize a green and red emitting d-f-d
2152 heterotrinnuclear complex. *Dalt Trans* 2021;50:1465–77.
2153 <https://doi.org/10.1039/d0dt04198j>.
- 2154 [86] Khan MS, Ilmi R, Sun W, Dutra JDL, Oliveira WF, Zhou L, et al. Bright and
2155 efficient red emitting electroluminescent devices fabricated from ternary
2156 europium complexes. *J Mater Chem C* 2020;8:5600–12.
2157 <https://doi.org/10.1039/d0tc00749h>.
- 2158 [87] Pinsky M, Avnir D. Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical
2159 Polyhedra. *Inorg Chem* 1998;37:5575–82.
2160 <https://doi.org/10.1021/ic9804925>.
- 2161 [88] Casanova D, Llunell M, Alemany P, Alvarez S. The Rich Stereochemistry
2162 of Eight-Vertex Polyhedra: A Continuous Shape Measures Study. *Chem –*
2163 *A Eur J* 2005;11:1479–94.
2164 <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.200400799>.
- 2165 [89] Martin RL. Natural transition orbitals. *J Chem Phys* 2003;118:4775–7.
2166 <https://doi.org/10.1063/1.1558471>.
- 2167 [90] Ribeiro MMB, Franquelim HG, Castanho MARB, Veiga AS. Molecular
2168 interaction studies of peptides using steady-state fluorescence intensity.
2169 Static (de)quenching revisited. *J Pept Sci* 2008;14:401–6.
2170 <https://doi.org/10.1002/PSC.939>;JOURNAL:JOURNAL:10991387;WGRO
2171 UP:STRING:PUBLICATION.
- 2172 [91] Ilmi R, Sun W, Dutra JDL, Al-Rasbi NK, Zhou L, Qian PC, et al.

- 2173 Monochromatic red electroluminescence from a homodinuclear
 2174 europium(III) complex of a β -diketone tethered by 2,2'-bipyrimidine. *J Mater*
 2175 *Chem C* 2020;8:9816–27. <https://doi.org/10.1039/d0tc02181d>.
- 2176 [92] Ilmi R, Zhang D, Tensi L, Al-Sharji H, Al Rasbi NK, Macchioni A, et al. Salts
 2177 of Lanthanide(III) Hexafluoroacetylacetonates [Ln = Sm(III), Eu(III) and
 2178 Tb(III)] with Dipyritylammonium cations: Synthesis, characterization,
 2179 photophysical properties and OLED fabrication. *Dye Pigment*
 2180 2022;203:110300. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2022.110300>.
- 2181 [93] Ilmi R, Zhang D, Dutra JDL, Dege N, Zhou L, Wong W-Y, et al. A tris β -
 2182 diketonate europium(III) complex based OLED fabricated by thermal
 2183 evaporation method displaying efficient bright red emission. *Org Electron*
 2184 2021;96:106216. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106216>.
- 2185 [94] Strasser A, Vogler A. Phosphorescence of gadolinium(III) chelates under
 2186 ambient conditions. *Inorganica Chim Acta* 2004;357:2345–8.
 2187 <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.01.024>.
- 2188 [95] Yamamoto M, Kitagawa Y, Nakanishi T, Fushimi K, Hasegawa Y. Ligand-
 2189 Assisted Back Energy Transfer in Luminescent Tb III Complexes for
 2190 Thermosensing Properties. *Chem – A Eur J* 2018;24:17719–26.
 2191 <https://doi.org/10.1002/chem.201804392>.
- 2192 [96] I A-BIJ, Ilmi R, Dutra JDL, Oliveira WF, Haque A, Al Rasbi NK, et al.
 2193 Utilization of a Pt(II) di-yne chromophore inc[1] I. J. Al-Busaidi et al., “
 2194 Utilization of a Pt(II) di-yne chromophore incorporating a 2,2'-bipyridine-
 2195 5,5'-diyl spacer as a chelate to synthesize a green and red emitting d-f-d
 2196 heterotrinnuclear complex. *Dalt Trans* 2021;50:1465–77.
 2197 <https://doi.org/10.1039/d0dt04198j>.
- 2198 [97] Zhu T, Chen P, Li H, Sun W, Gao T, Yan P. Structural effects on the
 2199 photophysical properties of mono- β -diketonate and bis- β -diketonate EuIII
 2200 complexes. *Phys Chem Chem Phys* 2015;17:16136–44.
 2201 <https://doi.org/10.1039/C5CP01392E>.
- 2202 [98] Xia Z, Wei Q, Yang Q, Qiao C, Chen S, Xie G, et al. Lanthanide
 2203 coordination compounds with 1H-benzimidazole-2-carboxylic acid:
 2204 syntheses, structures and spectroscopic properties. *CrystEngComm*
 2205 2013;15:86–99. <https://doi.org/10.1039/C2CE26120K>.
- 2206 [99] Duncan AK, McBride CN, Benjamin TGR, Madsen MP, Bowers KT, De

- 2207 Bettencourt-Dias A, et al. Tuning the structural and lanthanide
2208 luminescence properties of macrocyclic tetraaminodiphenolate
2209 europium(III) complexes. Polyhedron 2016;114:451–8.
2210 <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2016.03.052>.
- 2211 [100] Lenth R V. Quick and easy analysis of unreplicated factorials.
2212 Technometrics 1989;31:469–73.
2213 [https://doi.org/10.1080/00401706.1989.10488595;PAGE:STRING:ARTIC](https://doi.org/10.1080/00401706.1989.10488595;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER)
2214 [LE/CHAPTER](https://doi.org/10.1080/00401706.1989.10488595;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER).
- 2215