



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

JOCELIA SILVA MACHADO RODRIGUES

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE COMPLEXOS LUMINESCENTES DE
EU³⁺: ELUCIDAÇÃO DOS MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE
ENERGIA E DESENVOLVIMENTO DE UM PROTOCOLO
COMPUTACIONAL PARA PREDIÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO**

***THEORETICAL INVESTIGATION OF EU³⁺ LUMINESCENT
COMPLEXES: ELUCIDATION OF ENERGY TRANSFER
MECHANISMS AND DEVELOPMENT OF A COMPUTATIONAL
PROTOCOL FOR QUANTUM YIELD PREDICTION***





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

JOCELIA SILVA MACHADO RODRIGUES

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE COMPLEXOS LUMINESCENTES DE
EU³⁺: ELUCIDAÇÃO DOS MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE
ENERGIA E DESENVOLVIMENTO DE UM PROTOCOLO
COMPUTACIONAL PARA PREDIÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO**

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire

***THEORETICAL INVESTIGATION OF EU³⁺ LUMINESCENT
COMPLEXES: ELUCIDATION OF ENERGY TRANSFER
MECHANISMS AND DEVELOPMENT OF A COMPUTATIONAL
PROTOCOL FOR QUANTUM YIELD PREDICTION***

*Doctorate presented to the
Postgraduate Program in Chemistry of
the Federal University of Sergipe to
obtain Ph.D. in Chemistry.*



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

R696i Rodrigues, Jocelia Silva Machado
Investigação teórica de complexos luminescentes de eu^{3+} :
elucidação dos mecanismos de transferência de energia e
desenvolvimento de um protocolo computacional para predição do
rendimento quântico / Jocelia Silva Machado Rodrigues;
orientador Ricardo Oliveira Freire - São Cristóvão, 2026.
173 f. : il.

Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2026.

1. Compostos de európio. 2. Metais de terras-raras. 3.
Luminescência. Freire, Ricardo Oliveira orient. II. Título.

CDU 54

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Jocelia Silva Machado Rodrigues apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 27/07/2026.

Documento assinado digitalmente
 **RICARDO OLIVEIRA FREIRE**
Data: 28/07/2026 11:09:58-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **JOSE DIOGO DE LISBOA DUTRA**
Data: 30/07/2026 11:04:20-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **VICTOR HUGO VITORINO SARMENTO**
Data: 30/07/2026 10:39:44-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento
Departamento de Química do Campus de Itabaiana – UFS

Documento assinado digitalmente
 **JORGE FERNANDO SILVA DE MENEZES**
Data: 29/07/2026 16:22:35-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Jorge Fernando Silva de Menezes
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Documento assinado digitalmente
 **RODRIGO DA SILVA VIANA**
Data: 29/07/2026 21:15:32-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Rodrigo da Silva Viana
Universidade Estadual de Alagoas

SÃO CRISTÓVÃO - SE

Julho, 2026

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar teoricamente as propriedades luminescentes de complexos de Eu^{3+} contendo ligantes β -dicetonatos, com foco na compreensão dos mecanismos de transferência e retrotransferência de energia responsáveis pela eficiência luminescente desses sistemas. Utilizando metodologias semiempíricas, foram estudados quatro complexos com potencial aplicação tecnológica: $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$, aplicados na construção de dispositivos OLED, e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$, investigados como marcadores luminescentes para resíduos de disparo de arma de fogo. A investigação teórica desses sistemas se fez necessária para a compreensão, em escala microscópica, dos processos fotofísicos que governam o desempenho luminescente dos complexos, permitindo correlacioná-los com as propriedades ópticas observadas experimentalmente. Os resultados teóricos obtidos concordaram bem com os dados experimentais fornecidos por colaboradores, evidenciando que as propriedades calculadas descrevem de forma consistente o comportamento luminescente dos compostos estudados e explicam sua eficiência em diferentes aplicações tecnológicas. Além dos estudos fotofísicos, esta tese também envolveu o desenvolvimento de um novo protocolo computacional para predição do rendimento quântico em complexos de Eu^{3+} . O modelo foi parametrizado e validado utilizando dados experimentais de rendimento quântico disponíveis na literatura para uma biblioteca composta por 17 complexos de Eu^{3+} . Os resultados demonstraram elevada exatidão na reprodução dos rendimentos quânticos experimentais, apresentando erro médio absoluto em torno de 10%, valor significativamente inferior aos observados para os modelos analíticos tradicionalmente empregados na literatura, cujos erros médios variaram entre aproximadamente 20% e 55%. Dessa forma, este trabalho contribui para a elucidação dos mecanismos fotofísicos de complexos de Eu^{3+} e apresenta uma nova metodologia computacional para a predição precisa do rendimento quântico.

Palavras-chave: Complexos de európio; Lantanídeos; Luminescência; LUMPAC; Métodos semiempíricos.

ABSTRACT

This work aimed to theoretically investigate the luminescent properties of Eu^{3+} complexes containing β -diketonate ligands, focusing on understanding the energy transfer and backtransfer mechanisms responsible for the luminescent efficiency of these systems. Using semi-empirical methodologies, four complexes with potential technological applications were studied: $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ and $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$, applied in the construction of OLED devices, and $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ and $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$, investigated as luminescent markers for gunshot residue. The theoretical investigation of these systems was necessary to understand, at the microscopic scale, the photophysical processes that govern the luminescent performance of the complexes, allowing them to be correlated with the optical properties observed experimentally. The theoretical results obtained agreed well with the experimental data provided by collaborators, demonstrating that the calculated properties consistently describe the luminescent behavior of the studied compounds and explain their efficiency in different technological applications. In addition to photophysical studies, this thesis also involved the development of a new computational protocol for predicting the quantum yield in Eu^{3+} complexes. The model was parameterized and validated using experimental quantum yield data available in the literature for a library composed of 17 Eu^{3+} complexes. The results demonstrated high accuracy in reproducing the experimental quantum yields, presenting a mean absolute error of around 10%, a value significantly lower than those observed for the analytical models traditionally employed in the literature, whose mean errors ranged between approximately 20% and 55%. Thus, this work contributes to the elucidation of the photophysical mechanisms of Eu^{3+} complexes and presents a new computational methodology for the precise prediction of quantum yield.

Keywords: *Europium complexes; Lanthanides; Luminescence; LUMPAC; Semiempirical methods.*

Sumário

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Lantanídeos	20
1.2 Luminescência	23
1.3 Compostos luminescentes de európio trivalente	30
1.4 Modelos de campo ligante	33
1.5 Métodos teóricos para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas contendo lantanídeos	36
1.5.1 O Modelo Sparkle	36
1.5.2 Modelo RM1 Parametrizado para Lantanídeos	38
1.6 Modelos para cálculos das taxas de transferência de energia em sistemas contendo íons lantanídeos	40
1.7 Cálculo do rendimento quântico com base em taxas de transferência de energia	58
1.8 Transições eletrônicas em lantanídeos	60
1.9 Programa LUMPAC	62
2 OBJETIVOS	65
2.1 Objetivo Geral	65
2.2 Objetivos Específicos	66
3 METODOLOGIA	66
3.1 Estudo de compostos à base de Eu^{3+} aplicados como marcadores de munção e emissores de dispositivos OLED	66
3.2 Parametrização do Modelo para Determinação do Rendimento Quântico ...	73
4 ESTUDO TEÓRICO DE SISTEMAS LUMINESCENTES À BASE DE EURÓPIO COM LIGANTES β -DICETONATOS	76
4.1 Investigação teórica das propriedades luminescentes de compostos de európio com ligantes orgânicos aplicados como emissores em dispositivos OLED (Estudo 1)	77

4.1.1 Objetivo	77
4.1.2 Resultados e discussão	77
4.2 Processos luminescentes em complexos de európio com β -dicetonatos e ligante lactâmico: investigação teórica (Estudo 2).	97
4.2.1 Objetivo	97
4.2.2 Resultados e discussão	97
5 PARAMETRIZAÇÃO DO MODELO PARA DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO	113
6 CONCLUSÕES	129
7 PERSPECTIVAS DO TRABALHO	131
8 REFERÊNCIAS	132
ANEXOS	142

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Linha do tempo de descoberta dos elementos Terras-raras.	20
Figura 2 - Representação dos processos de transferência de energia do ligante ao íon central pelo efeito antena.	25
Figura 3 - Espectro de emissão dos compostos $[Eu(btfa)_3(phenNO)]$ e $[Eu(dbm)_3L]$	27
Figura 4 - Espectro de emissão dos compostos sintetizados por Dalal et al., 2024.	28
Figura 5 - Sistema de coordenadas de interação de troca de Coulomb entre íon e ligante proposto por Malta (1997).	53
Figura 6 - Esquema representativo das taxas de transferência e retrotransferência.	59
Figura 7 - Representação estrutural dos ligantes na síntese dos complexos 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (dmbpy), 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona (tta) e 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (btfa).	78
Figura 8 - Geometria do estado fundamental dos complexos, a) $[Eu(tta)_3(5,5'-dmbpy)]$ e b) $[Eu(btfa)_3(5,5'-dmbpy)]$ otimizadas com o modelo <i>Sparkle/PM3</i>	79
Figura 9 - Comprimentos de ligação interatômica obtidos pelo modelo <i>Sparkle/PM3</i> e experimentalmente dos compostos $[Eu(tta)_3(5,5'-dmbpy)]$ e $[Eu(btfa)_3(5,5'-dmbpy)]$.	81
Figura 10 - Geometria do estado fundamental dos compostos $[Eu(tta)_3(5,5'-dmbpy)]$ e $[Eu(btfa)_3(5,5'-dmbpy)]$, calculadas com o modelo <i>Sparkle/PM3</i> , destacando os ligantes primários no poliedro de coordenação.	83
Figura 11 - Espectros de emissão dos compostos $[Eu(tta)_3(5,5'-dmbpy)]$ (a) e $[Eu(btfa)_3(5,5'-dmbpy)]$ (b).	86
Figura 12 - Diagrama de transferência de energia para os compostos $[Eu(tta)_3(5,5'-dmbpy)]$ e $[Eu(btfa)_3(5,5'-dmbpy)]$	94
Figura 13 - Diagrama de cromaticidade $[Eu(tta)_3(5,5'-dmbpy)]$ e $[Eu(btfa)_3(5,5'-dmbpy)]$	95
Figura 14 - Representação estrutural dos ligantes na síntese dos complexos 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona (tta), 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (btfa) e δ -valerolactama (δ -val).	98

Figura 15 - Geometria do estado fundamental dos compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$, calculadas com o método RM1.	99
Figura 16 - Espectros de emissão dos compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$	103
Figura 17 - Diagrama do processo de transferência de energia do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$	110
Figura 18 - Diagrama do processo de transferência de energia do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$	110
Figura 19 - Diagrama de cromaticidade $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$	111
Figura 20 - Comparação gráfica do rendimento experimental x calculado.	116
Figura 21 - Comparação entre o rendimento experimental e teórico obtido pelos diferentes modelos.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de $\theta(t, \lambda)$ para o íon európio.....	70
Tabela 2 - Comprimentos de ligação interatômica obtidos pelo modelo <i>Sparkle</i> /PM3 e experimentalmente dos compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	80
Tabela 3 - Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação, fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) associados a cada ligação Eu^{3+} – átomo ligante do composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	82
Tabela 4 - Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação, fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) associados a cada ligação Eu^{3+} –átomo ligante do composto $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	84
Tabela 5 - Energia das transições $^5\text{D}_0$ a $^7\text{F}_J$ dos sistemas $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	85
Tabela 6 - Energias de estado tripleto e singleto e seus respectivos R_L para os compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	88
Tabela 7 - Dados teóricos e/ou experimentais dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	89
Tabela 8 - Dados teóricos e/ou experimentais de taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) do composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	90
Tabela 9 - Dados teóricos e/ou experimentais de taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) do composto $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	91
Tabela 10 - Taxas de transferência de energia (TE) e retrotransferência de energia (RTE) do composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	92
Tabela 11 - Taxas de transferência de energia (TE) e retrotransferência de energia (RTE) do composto $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	92
Tabela 12 - Comprimentos de ligação íon-ligante, ângulos polares (Θ) e azimutais (Φ), fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) associados a cada ligação Eu^{3+} –átomo ligante do composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ obtidos com modelo RM1.	100

Tabela 13 - Comprimentos de ligação íon-ligante, ângulos polares (Θ) e azimutais (Φ), fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) associados a cada ligação Eu^{3+} –átomo ligante do composto $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ obtidos pelo modelo RM1.....	101
Tabela 14 - Energia das transições $^5\text{D}_0$ a $^7\text{F}_J$ dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$	103
Tabela 15 - Energias de estado tripleto e singleto e seus respectivos R_L dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$	104
Tabela 16 - Dados teóricos e/ou experimentais de taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) dos compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$	106
Tabela 17 - Taxas de transferência de energia (TE) e retrotransferência de energia (RTE) dos compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$	108
Tabela 18 - Conjunto de complexos de Eu^{3+} utilizada para a parametrização e validação do modelo fotofísico.	114
Tabela 19 - Erros relativos e análise de desempenho do modelo para o conjunto de nove estruturas testadas.	116
Tabela 20 - Conjunto de parâmetros otimizados, obtidos após processo de parametrização utilizando os complexos do conjunto de treinamento. São apresentados os quatro parâmetros de compõe o modelo tanto em seus valores exatos quanto em notação aproximada.	118
Tabela 21 - Rendimentos quânticos de emissão experimentais (q_{exp}) e calculados pelo modelo (q_{calc}), erros absolutos e erros percentuais obtidos para os nove complexos que compõem o conjunto de treinamento (complexos 0, 2, 3, 4, 6, 10, 12, 13 e 15), juntamente com o erro médio percentual.	119
Tabela 22 - Rendimentos quânticos de emissão experimentais (q_{exp}) e calculados pelo modelo (q_{calc}), erros absolutos e erros percentuais obtidos para os oito complexos que compõem o conjunto teste (complexos 1, 5, 7, 8, 9, 11, 14 e 16), juntamente com o erro médio percentual.	121
Tabela 23 - Comparação entre os rendimentos quânticos experimentais (q_{exp}) e os valores teóricos, calculados pelo protocolo de Malta associado a três diferentes modelos de transferência de energia (q_{1997} , q_{2008} , q_{2019}) e pelo modelo desenvolvido	

nesta tese (q_{2026}), para os 15 complexos do banco de dados nos quais foi possível obter os parâmetros de intensidade necessários à aplicação do protocolo de Malta.	123
Tabela 24 - Erros percentuais, em relação ao valor experimental, dos rendimentos quânticos calculados pelos quatro modelos comparados (q_{1997} , q_{2008} , q_{2019} e q_{2026}), para 15 complexos da Tabela 23.	126
Tabela 25 - Erros percentuais, em relação ao valor experimental, dos rendimentos quânticos calculados pelos quatro modelos (q_{1997} , q_{2008} , q_{2019} e q_{2026}), após a retirada do complexo 38, identificado como <i>outlier</i> em razão dos erros superiores a 400% apresentados pelo protocolo de Malta para esse sistema.	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Sigla/Termo	Descrição/Significado
AD -	Acoplamento Dinâmico
AM1 -	Austin Model 1
BOM -	Modelo de Recobrimento de Ligação (<i>Bond Overlap Model</i>)
btfa -	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona
CSD -	Banco de Dados Estruturais de Cambridge (<i>Cambridge Structural Database</i>)
DE -	Dipolo Elétrico
DEF -	Dipolo Elétrico Forçado
DM -	Dipolo Magnético
dmbpy -	5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina
DRX -	Difração de Raios X
INDO/S-CIS -	<i>Intermediate Neglect of Differential Overlap for Spectroscopy – Configuration Interaction Singles</i>
LCMD -	Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (<i>Light-Converting Molecular Devices</i>)
LGSR -	Resíduos Luminescentes de Disparo (<i>Luminescent Gunshot Residue</i>)
LMCT -	Transferência de Carga Ligante-Metal (<i>Ligand-to-Metal Charge Transfer</i>)
LUMPAC -	<i>Luminescence Package</i>
MOPAC -	<i>Molecular Orbital Package</i>
OLED -	Diodo Orgânico Emissor de Luz (<i>Organic Light Emitting Diode</i>)
PM3 -	<i>Parametric Method 3</i>
QE -	Quadrupolo Elétrico
RM1 -	<i>Recife Model 1</i>
RTE -	Retrotransferência de Energia
SMLC -	<i>Sparkle Model for Lanthanide Complexes</i>

SOM -	Modelo Simples de Recobrimento (<i>Simple Overlap Model</i>)
TCL -	Teoria do Campo Ligante
TE -	Transferência de Energia
TR -	Terras-raras
tta -	4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona
δ-val -	δ-valerolactama

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição
α	Polarizabilidades
α'	Polarizabilidade efetiva do ligante
α_{OP}	Polarizabilidade do recobrimento de ligação
A_{nrad}	Taxa de emissão não radiativa
A_{rad}	Taxa de emissão radiativa
$\beta_{0,J}$	Razões de ramificação
B_q^k	Parâmetros de campo ligante
$C_q^{(k)}$	Componente q de um operador tensorial irredutível de ordem k
ΔE	Diferença de energia entre os níveis
e	Carga elementar do elétron
E_{inc}	Campo elétrico da radiação incidente
ϵ	Erro percentual relativo
η	Eficiência quântica
F	Fator de sobreposição espectral
Φ	Ângulo azimutal
ϕ	Taxa de absorção de fótons pelo ligante
g	Fator de carga
γ_p^t	Parâmetros ímpares de campo de ligantes
γ_L / γ_{TR}	Largura de banda à meia altura do ligante / do íon terra-rara
GSS	Integral de 2-elétrons envolvendo orbitais s
$\hbar$	Constante de Planck reduzida
H_{CL}	Hamiltoniano de campo ligante
H_{dir}	Interação direta de Coulomb
H_{exc}	Interação de troca de Coulomb
HHW	Largura de banda a meia altura (Half-Height Width)
J	Momento angular total do íon lantanídeo

m	Massa do elétron
M	Projeção do momento angular total J
μ_{ind}	Momento de dipolo induzido
N_i	População normalizada do nível eletrônico
Ω_λ	Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ($\lambda = 2, 4, 6$)
P_{jk}	Operador de troca
q	Rendimento quântico de emissão
q_{calc}	Rendimento quântico calculado teoricamente
q_{exp}	Rendimento quântico experimental
R	Fator de confiabilidade (Fator R de difratometria de raios X)
S	Operador de spin do elétron
S_0	Estado eletrônico fundamental singleto
S_1	Primeiro estado eletrônico excitado singleto
SE	Superdeslocalizabilidade do átomo ligante
S_{ed}	Parâmetro de dipolo elétrico forçado
S_L	Operador total de spin do ligante / Força de dipolo da transição
S_{LA}	Operador total de spin do lantanídeo
S_{md}	Parâmetro de dipolo magnético
T_1	Primeiro estado eletrônico excitado tripleto
τ	Tempo de vida de luminescência (estado excitado)
Θ	Ângulo polar
$U^{(\lambda)}$	Operador de tensor unitário (Elementos de matriz reduzidos)
W_{BT}	Taxa de retrotransferência de energia térmica
W_{ET}	Taxa de transferência de energia total
W_{ex}	Taxa de transferência de energia pelo mecanismo de troca
W_{mp}	Taxa de transferência de energia pelo mecanismo multipolar
Y_q^k	Harmônico esférico
$(1-\sigma_0)$	Fator de blindagem monopolar

1 INTRODUÇÃO

Os materiais luminescentes constituem uma classe de compostos capazes de emitir radiação eletromagnética após a absorção de energia por mecanismos distintos da excitação térmica. Essa emissão pode ocorrer em diferentes regiões do espectro eletromagnético, incluindo o ultravioleta, o visível e o infravermelho. Uma das formas mais comuns de classificação da luminescência baseia-se no mecanismo responsável pela geração do estado excitado, em processos como quimioluminescência, bioluminescência, termoluminescência, eletroluminescência e fotoluminescência. Nesta última, a emissão pode ocorrer por processos de fluorescência ou fosforescência, dependendo da natureza dos estados excitados envolvidos. Em virtude de suas diversas formas de excitação e emissão, os materiais luminescentes apresentam aplicações em áreas como iluminação, bioimagem, telecomunicações e dispositivos fotônicos [1–3]. Dentre as diferentes classes de emissores, os complexos de coordenação contendo íons lantanídeos trivalentes destacam-se por suas elevadas purezas cromáticas, longos tempos de vida de emissão e alta eficiência luminescente, características que os tornam promissores para o desenvolvimento de Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (LCMDs).

O íon európio trivalente (Eu^{3+}) é um dos centros metálicos mais explorados nesta classe de compostos. A configuração eletrônica deste metal faz com que ele tenha propriedades ópticas únicas, como tempos de vida de emissão longos e bandas de emissão estreitas e bem definidas. Contudo, os íons lantanídeos isolados apresentam coeficientes de absorção molar extremamente baixos devido à natureza proibida de suas transições intraconfiguracionais 4f-4f. Para contornar esta limitação, pode-se usar compostos de coordenação com ligantes orgânicos altamente absorvedores, como aqueles a base de β -dicetonatos, que atuam como “antenas” eficientes, transferindo energia de forma não radiativa para os níveis emissores do lantanídeo, processo este que resulta em eficiências quânticas drasticamente superiores às obtidas por excitação direta do íon [4-7].

Nesse sentido, compreender as propriedades químicas e estruturais dos compostos luminescentes é fundamental, pois esse conhecimento permite não apenas a interpretação detalhada de suas características, mas também a otimização de propriedades específicas de interesse. Os estudos teóricos desempenham um papel essencial nesse processo, fornecendo uma visão aprofundada sobre os mecanismos eletrônicos que regem a luminescência. Por meio de cálculos computacionais, é possível determinar geometrias do estado fundamental, energias de estados excitados, taxas de transferência e retrotransferência de energia entre ligantes e íons metálicos, entre outros parâmetros [8].

Nessa perspectiva, o rendimento quântico de emissão (q) é visto como um dos parâmetros mais críticos e desafiadores na caracterização de complexos de lantanídeos [9]. Esse desafio decorre, em grande parte, das limitações cinéticas dos modelos analíticos tradicionais. Historicamente, para viabilizar os cálculos das equações de taxa, tornou-se prática comum na literatura a adoção de “números típicos” e estáticos para representar as taxas de decaimento orgânico do ligante, como fixar o cruzamento intersistema ($S_1 \rightarrow T_1$) e a desativação do tripleto ($T_1 \rightarrow S_0$) para as mais diversas estruturas. Embora essa simplificação paramétrica seja útil para avaliações qualitativas, ela “engessa” a dinâmica eletrônica de ligantes com características químicas completamente distintas. Ao forçar o sistema a obedecer a essas taxas padronizadas, o modelo frequentemente superestima a eficiência de sensibilização do ligante (que artificialmente se aproxima de 100%).

Apesar da evolução e do amplo uso dos modelos desenvolvidos por Malta e colaboradores [10-13], que estabeleceram as bases para a descrição das taxas de transferência de energia e consolidaram o formalismo para a predição da luminescência, a existência de diferentes protocolos de cálculo dentro deste mesmo formalismo evidencia que a predição dessa propriedade ainda é uma área em constante desenvolvimento.

Dada a relevância do rendimento quântico para o desempenho de materiais luminescentes, torna-se imperativa a exploração de novas perspectivas metodológicas [9]. Essa diversidade de abordagens é fundamental para garantir que

os processos cinéticos envolvidos, inerentes à competição entre as vias de decaimento radiativo e não radiativo, sejam capturadas com precisão, superando as limitações impostas por simplificações inerentes a uma única abordagem.

Portanto, a dependência exclusiva de uma única abordagem teórica limita a capacidade de triagem de novos materiais, evidenciando a necessidade de desenvolver protocolos alternativos que ampliem a confiabilidade da modelagem dos processos luminescentes.

É nesse cenário que a presente tese se justifica, estruturando-se em duas vertentes principais: a investigação fotofísica de novos materiais aplicados como marcadores de munição e compostos emissores em dispositivos OLED, utilizando metodologias teóricas consolidadas, e o posterior desenvolvimento de uma nova abordagem metodológica computacional semiempírica voltada ao cálculo do rendimento quântico de emissão.

Na primeira etapa, por meio de metodologias atualmente disponíveis, o estudo teórico das geometrias moleculares e dos canais dominantes de transferência de energia permitiu elucidar os mecanismos microscópicos responsáveis pelo desempenho luminescente de complexos à base de Eu^{3+} . Esses estudos possibilitaram compreender tanto o sucesso de compostos aplicados na construção de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) quanto a elevada eficiência luminescente de sistemas contendo o ligante δ -valerolactama em sua inédita aplicação forense para identificação de resíduos de disparo de arma de fogo.

A segunda vertente do trabalho concentrou-se no desenvolvimento de um novo protocolo computacional preditivo, concebido de forma independente e implementado em linguagem Python, com foco na modelagem do rendimento quântico de emissão em complexos de Eu^{3+} .

Dessa forma, a presente tese contribui tanto para a compreensão dos mecanismos fotofísicos envolvidos no desempenho luminescente de novos complexos de Eu^{3+} aplicados à optoeletrônica e à ciência forense, quanto para o desenvolvimento de uma nova abordagem computacional semiempírica voltada à predição do rendimento quântico de emissão. A metodologia proposta busca ampliar

o conjunto de ferramentas disponíveis para o estudo teórico de sistemas luminescentes, oferecendo uma nova abordagem computacional acessível para a investigação de complexos luminescentes de európio.

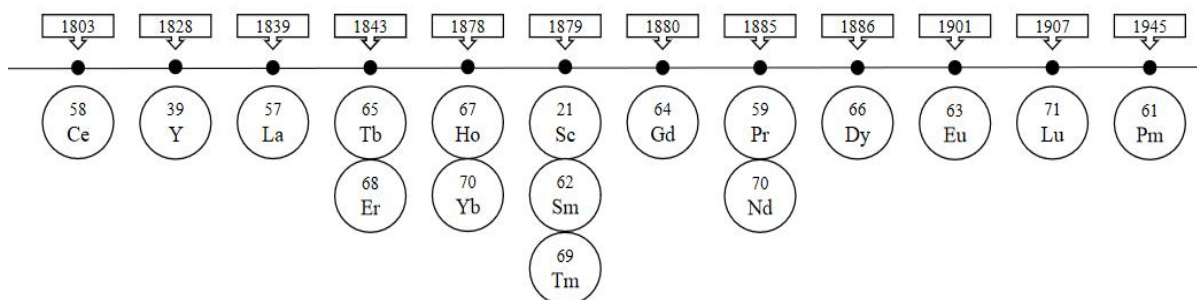
1.1 Lantanídeos

Os lantanídeos têm configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n$, com n variando de 1 a 14, no caso do lutécio, último elemento do período, há ainda um subnível $5d^1$. Os lantanídeos fazem parte, junto com o escândio (Sc) e ítrio (Y), dos elementos denominados terras-raras (TR) e são encontrados normalmente na forma de óxidos não puros. Todos os lantanídeos apresentam o estado de oxidação +3 como sendo o mais estável, mesmo que alguns possam apresentar os estados iônicos +2 e +4, sendo essa uma das causas da dificuldade no processo de purificação destes elementos, uma vez que os minerais encontrados geralmente apresentam dois ou mais metais TR em sua composição.

Apesar da nomenclatura histórica, os elementos terras-raras não são propriamente escassos na crosta terrestre. Apresentam uma abundância relativa entre 10 e 300 ppm, valores superiores aos de alguns metais de transição, como: cobalto, níquel, chumbo, prata, entre outros [14].

Na Figura 1 é possível observar a linha do tempo de descoberta dos 17 elementos que compõem o grupo das Terras-raras.

Figura 1 - Linha do tempo de descoberta dos elementos terras-raras.



Os lantanídeos tendem a perder elétrons para adquirir uma configuração eletrônica mais estável. Uma peculiaridade na formação de cátions de lantanídeos é que mesmo o subnível 4f sendo mais interno que o 5s e 5p, por exemplo, a perda de elétrons para a terceira ionização acontece nele. Isso acontece porque, apesar de internos, os elétrons f possuem menor penetrabilidade em direção ao núcleo devido à ausência de regiões nodais internas, tornando-os energeticamente mais favoráveis para a remoção durante a ionização.

Os lantanídeos tendem a formar compostos com ligantes doadores de elétrons, como as bases de Lewis, com números de coordenação variando de 6 a 12, sendo 8 e 9 os mais comuns. Classificados como ácidos duros, esses elementos se coordenam bem com bases duras, especialmente as que contêm oxigênio e nitrogênio como elementos doadores [15-17].

As estruturas geométricas dos compostos de lantanídeos são determinadas principalmente por efeitos estéricos, de modo a minimizar a repulsão ligante-ligante, isso porque os orbitais 4f, devido serem mais internos, têm baixa participação no estabelecimento de ligações e não causam efeito direcionante de ligantes. Essa baixa participação dos orbitais 4f também faz com que nesses compostos as ligações iônicas sejam predominantes [18].

Assim como orbitais 4f mais internos fazem com que eles não “afetem” os ligantes, a recíproca é verdadeira, os ligantes têm baixa influência sobre o tipo de transferência eletrônica dos lantanídeos. Devido ao efeito de blindagem causado pelos orbitais 5s e 5p, o ambiente tem baixa influência sobre as transições f-f, fazendo com que as linhas de emissão e absorção tenham pouca variação causada pelo ambiente químico [18].

A singularidade estrutural e eletrônica dos lantanídeos confere a estes elementos uma notável versatilidade, permitindo sua aplicação em um amplo espectro tecnológico. Em virtude destas propriedades, pesquisadores como Schultz et al. [1] e Muterle [19] sintetizaram diferentes compostos à base de terras-raras,

abrangendo desde óxidos mistos até complexos de coordenação, demonstrando sua viabilidade e eficiência para uso como catalisadores em processos químicos.

Contudo, apesar da relevância em processos catalíticos, é no campo da fotofísica e da luminescência que os lantanídeos encontram suas aplicações mais notáveis, com particular destaque para o íon európio trivalente (Eu^{3+}). A obtenção de complexos de Eu^{3+} desperta imenso interesse científico e tecnológico devido às suas propriedades espectroscópicas singulares. Estes compostos exibem bandas de emissão extremamente estreitas e bem definidas na região espectral do vermelho (centradas em aproximadamente 611 nm), associadas a tempos de vida de emissão notavelmente longos (na escala de milissegundos) e a uma elevada pureza cromática. Essas características ópticas singulares fazem com que a obtenção de tais sistemas seja altamente interessante para o desenvolvimento de tecnologias de ponta, tais como Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) de alta eficiência, bioimagem, sensores luminescentes seletivos e marcadores ópticos forenses.

No entanto, os íons Eu^{3+} isolados apresentam coeficientes de absorção molar extremamente baixos em decorrência da natureza proibida de suas transições eletrônicas intraconfiguracionais 4f–4f. Para contornar essa limitação física e obter materiais altamente eficientes, torna-se indispensável a síntese de complexos de coordenação contendo ligantes orgânicos funcionalizados (como os β -dicetonatos). Estes ligantes atuam como “antenas” químicas eficientes, absorvendo a radiação incidente e transferindo a energia de forma não radiativa para os estados emissores do metal (o efeito antena).

O desempenho óptico e a eficiência de emissão desses complexos de coordenação de Eu^{3+} , no entanto, são fortemente dependentes da primeira esfera de coordenação, uma vez que pequenas alterações estruturais e a vizinhança química ao redor do metal modulam drasticamente os canais competitivos de transferência e desativação de energia.

Evidenciando esta sensibilidade, Ahlawat et al. [2] sintetizaram seis complexos de Eu^{3+} , tendo como ligante principal o 2-(4-clorofenil)-1-(2-hidroxi-4-

metoxifenil)etan-1-ona (L) e diferentes ligantes auxiliares, como batofenantrolina (batho), neocuprina (neo), 2,2'-bipiridil (bipy), 1,10-fenantrolina (phen) e 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina (dmph). O grupo também sintetizou um complexo contendo moléculas de água na esfera de coordenação.

Ao investigarem as propriedades luminescentes, identificaram que o complexo $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentou a menor eficiência luminescente da série. Essa redução drástica foi atribuída à presença da água, cujas oscilações vibracionais das ligações O–H atuam como supressores, favorecendo processos de relaxação não radiativa (*quenching*).

A luminescência é, portanto, uma característica intrínseca valiosa em muitos compostos orgânicos de lantanídeos, especialmente naqueles à base de európio trivalente. No entanto, como demonstrado, a eficiência deste processo exige uma coordenação adequada. Isso possibilita aplicações robustas em diversas áreas tecnológicas [3, 19, 20] e reforça a necessidade de ferramentas teóricas capazes de explicar como o ambiente químico afeta a transferência de energia nesses sistemas.

1.2 Luminescência

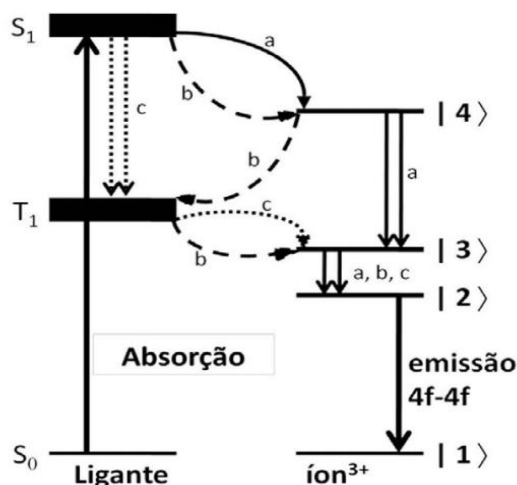
A luminescência é um processo fenomenológico no qual uma espécie química excitada retorna ao estado fundamental emitindo luz, sem liberação significativa de calor. Dependendo da natureza mecânico-quântica deste decaimento, o fenômeno recebe classificações distintas. Quando o sistema decai a partir de um estado excitado para o estado fundamental sem mudança na multiplicidade de spin (ex: $S_1 \rightarrow S_0$), o processo é denominado fluorescência. Por outro lado, caso o retorno exija uma variação de multiplicidade de spin (ex: $T_1 \rightarrow S_0$), tem-se a fosforescência. Uma vez que as transições intersistema são formalmente proibidas pelas regras de seleção de spin, o tempo de vida da fosforescência é significativamente mais longo, permitindo a observação da emissão luminosa mesmo após a interrupção da fonte de excitação [21].

A excitação primária que leva um sistema a esses estados emissores pode ser promovida por diversas fontes externas, como a absorção direta de radiação eletromagnética, estímulos térmicos ou reações químicas. Uma vez excitada, a espécie química isolada tende a relaxar dissipando sua energia, o que pode ocorrer pela emissão direta de um fóton ou por decaimento térmico. Entretanto, em sistemas multicomponentes, este relaxamento frequentemente envolve uma etapa intermediária: a transferência de energia. Estes mecanismos de transferência podem ser de natureza intermolecular ou intramolecular. Na transferência intermolecular radiativa (também conhecida como reabsorção trivial), o processo ocorre em duas etapas consecutivas: o doador emite radiação que é, subsequentemente, absorvida pelo aceitador, sendo a eficiência determinada pela sobreposição dos espectros de emissão do doador e de absorção do receptor. Já na transferência não radiativa, a interação entre doador e receptor se efetiva em uma única etapa ressonante, com o decaimento do doador ocorrendo de forma simultânea à excitação do receptor [22].

A transferência intramolecular de energia ganha destaque particular na química de coordenação de complexos metálicos. Nestes sistemas, a energia absorvida pelos ligantes orgânicos é transferida não radiativamente ao íon central, intensificando o processo de emissão. Como a excitação direta das transições intrínsecas de um íon terra-rara é notoriamente ineficiente, a coordenação com um ligante orgânico permite uma via de excitação indireta. Este mecanismo clássico é conhecido na literatura como “efeito antena”.

Neste processo, o ligante atua como um “sensibilizador”, transferindo a energia recebida para o íon central, obtendo-se compostos muito mais luminescentes do que com a excitação direta do metal. A dinâmica desse processo se dá de acordo com o seguinte esquema (Figura 2) [22].

Figura 2 - Representação dos processos de transferência de energia do ligante ao íon central pelo efeito antena.



Fonte: Sousa e Sigoli, 2012.

Na primeira etapa ocorre a excitação do ligante após absorção de energia, indo do estado fundamental singlete, S_0 para o estado excitado singlete, S_1 . Posterior há três processos que podem ocorrer para que o nível emissor $|2\rangle$ (5D_0) do íon central receba essa energia que será emitida de forma radiativa: a) o estado excitado do ligante, S_1 , transfere energia não radiativa para um estado excitado de maior energia do íon central, $|4\rangle$ (5D_4), que decai de forma não radiativa para o estado $|2\rangle$ (5D_0); b) após receber a energia no seu estado de maior energia, $|4\rangle$ (5D_4), o metal retorna essa energia para o ligante, que recebe no seu estado tripleto de menor energia, T_1 e transfere para os estados $|2\rangle$ (5D_0) ou $|3\rangle$ (5D_1) do íon central; c) a energia do estado S_1 do ligante decai ao estado T_1 também do ligante e então é transferida ao $|2\rangle$ (5D_0) ou $|3\rangle$ (5D_1) do íon.

De acordo com evidências experimentais, o mecanismo “c” é mais encontrado em alguns íons lantanídeos, como Eu^{3+} e Tb^{3+} , sendo que a eficiência da conversão está ligada ao grau de sobreposição dos estados S_1 e T_1 do ligante, logo moléculas com diferenças de energia maiores entre os estados excitados predominam sua luminescência pelos outros mecanismos.

Após os processos de absorção e subsequente transferência de energia, os complexos de lantanídeos podem emitir luz. Devido à natureza proibida das

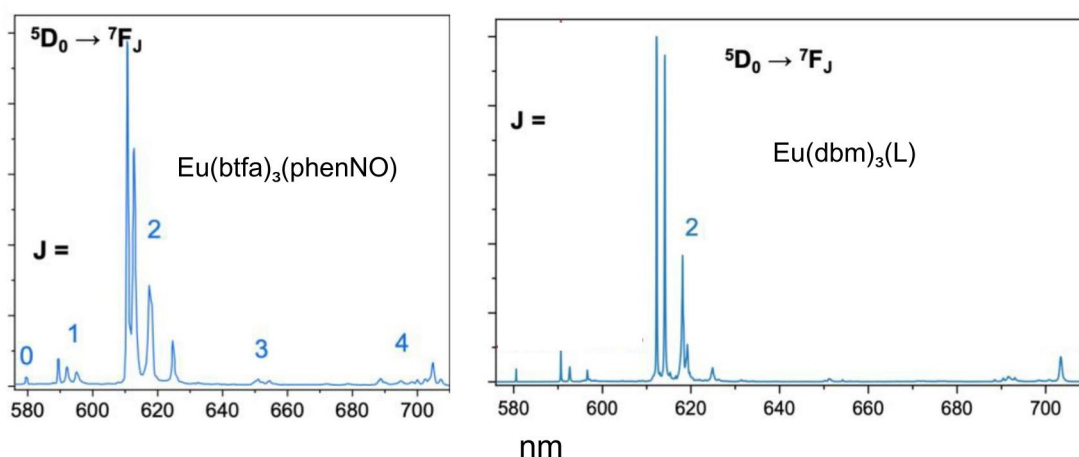
transições eletrônicas f-f, esta emissão possui tempos de vida tipicamente longos, podendo perdurar de forma mensurável mesmo após a interrupção da fonte de excitação. No entanto, pode ocorrer também a redução ou extinção desta emissão, processo chamado de supressão não radiativa (ou *quenching*). Esse fenômeno manifesta-se quando o sistema luminescente interage com moléculas ou íons capazes de interferir nas vias de decaimento pela formação de reações no estado excitado, transferência de energia retroativa, formação de complexos, extinção por colisão ou, de forma crítica nestes compostos metálicos, pela dissipação de energia via acoplamento com osciladores vibracionais de alta energia (como ligações O-H e N-H) presentes no ambiente de coordenação ou no solvente.

Em 2024, Waygen Thor e colaboradores [8] publicaram uma revisão sobre a química de coordenação do európio (III), enfatizando a relação entre estrutura e espectroscopia. O trabalho destaca a necessidade de uma caracterização espectral completa e padronizada para complexos desse íon. Ao tratar da razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, chamada tradicionalmente de razão de assimetria, os autores chamam atenção para outros fatores que influenciam essa razão, além da simetria, incluindo a polarizabilidade dos ligantes, a mistura de estados eletrônicos e efeitos do campo cristalino, e sugerem chamá-la de razão de hipersensibilidade (R_2). A revisão inclui um levantamento de 262 compostos e apresenta cálculos teóricos que correlacionam as intensidades espectrais com parâmetros estruturais.

Entre os sistemas com estudos reportados na literatura, destacam-se complexos de Eu^{3+} com β -dicetonatos, uma classe amplamente utilizada devido à sua eficiência na transferência de energia pelo efeito antena. Os autores apresentam espectros de emissão de diversos compostos, evidenciando variações na intensidade das bandas em função da estrutura de coordenação. As assinaturas espectrais obtidas revelam diferenças significativas na distribuição das bandas de emissão, atribuídas à influência do ligante na estabilização dos estados excitados do íon. No caso dos complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{phenNO})]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$ ($\text{L} = (-)-4,5$ Pineno bipiridina), os espectros apresentados (Figura 3) [8] mostram a diferença nas

intensidades de transição, principalmente $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ que tem maior sensibilidade ao ambiente químico.

Figura 3 - Espectro de emissão dos compostos $[Eu(btfa)_3(phenNO)]$ e $[Eu(dbm)_3L]$.



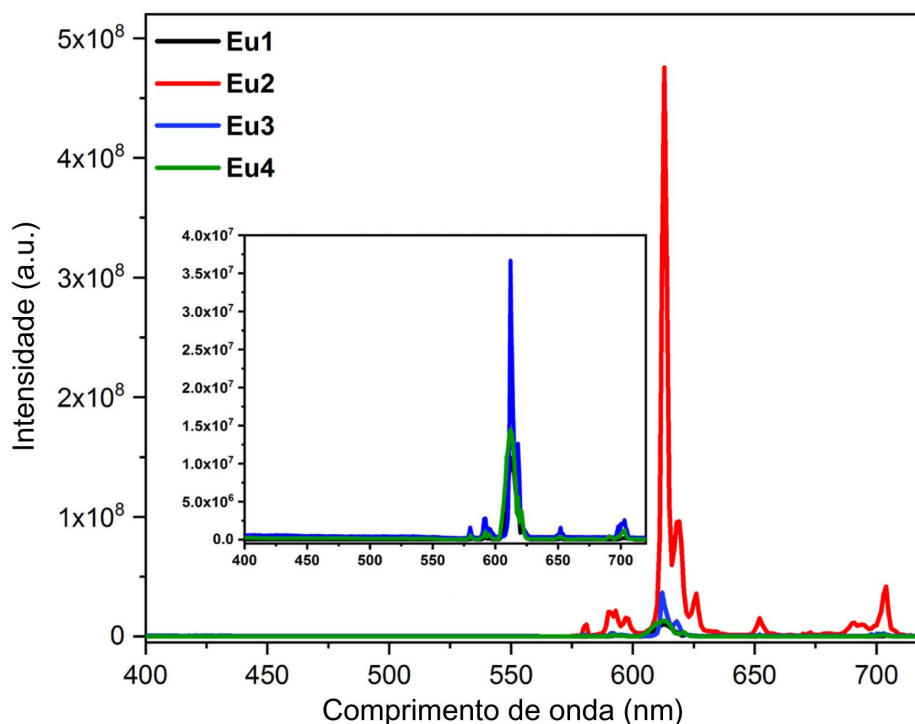
Fonte: Adaptada de Thor et al., 2024.

Para o complexo $Eu(btfa)_3(phenNO)$, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ apresenta uma intensidade maior, sugerindo um sítio de Eu^{3+} com menor simetria e maior polarizabilidade. Essas diferenças espectrais demonstram como modificações nos ligantes afetam a distribuição de carga ao redor do Eu^{3+} , alterando a probabilidade de transições eletrônicas e, consequentemente, a luminescência do sistema. Os espectros apresentados no estudo reforçam essa relação, destacando a importância de caracterizações espectroscópicas detalhadas para a compreensão dos mecanismos de emissão em complexos de lantanídeos.

Em um trabalho desenvolvido em 2024, Dalal et al.,[23] investigaram a influência de diferentes ligantes neutros nas propriedades luminescentes de complexos de Eu^{3+} , analisando como a modificação do ambiente químico ao redor do íon metálico afeta sua eficiência fotoluminescente. Para o estudo os pesquisadores sintetizaram quatro complexos, $[Eu(tfaa)_3(L)_n]$, (tfaa = 1,1,1-trifluoroacetilacetona, L = trioctilfosfina óxido-Eu1, 1,10-fenantrolina-Eu2, 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina-Eu3 ou 4,7-difenil-1,10-fenantrolina-Eu4 e n varia de 1 a 2, para ligantes bidentados e monodentados, respectivamente). O trabalho apresentou os

espectros de emissão dos quatro compostos sintetizados (Figura 4) [23], com a presença de bandas características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3$ e 4), sendo $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a com maior intensidade.

Figura 4 - Espectro de emissão dos compostos sintetizados por Dalal et al., 2024.



Fonte: Dalal et al., 2024

O complexo Eu2, com ligante 1,10-fenantrolina apresentou mais intensidade nas transições, segundo os pesquisadores, isso se deve a maior rigidez do ligante auxiliar. Também foram verificados os tempos de vida de todos os complexos, que variou de 0,7891 a 0,9780 ms, sendo a maior valor referente ao Eu2. O complexo com maior eficiência quântica foi o Eu1, com o ligante monodentado trioctilfosfina óxido, com 44,84%.

A sensibilidade dos complexos de Eu^{3+} à simetria local do sítio de coordenação reflete-se na divisão dos níveis eletrônicos em subníveis Stark. No

ambiente ligante, o campo eletrostático rompe a simetria esférica do íon Eu^{3+} , causando o desdobramento dos níveis 7F_J em até $2J+1$ componentes. A quantidade e o padrão desse desdobramento dependem diretamente do grupo pontual de simetria do complexo. A obtenção de espectros de fotoluminescência de alta resolução permite identificar esses subníveis. Por exemplo, a observação de múltiplas componentes na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ que, em teoria, deveria aparecer como um único pico, pode indicar a presença de defeitos, isomerias ou efeitos vibroeletônicos. Dessa forma, o estudo do desdobramento dos níveis Stark pode ser usado como uma ferramenta de diagnóstico para correlacionar as características estruturais dos complexos de Eu^{3+} com seu desempenho luminescente. Nesse sentido, Ghenea e colaboradores [24] publicaram em 2024 um trabalho com uma discussão acerca da interpretação de espectros de emissão de compostos de Eu^{3+} , tomando o composto $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{NO})_3(\text{phen})]_2.\text{phen}$ como exemplo. A sensibilidade dos complexos de Eu^{3+} à simetria local do sítio de coordenação reflete-se na divisão dos níveis eletrônicos em subníveis Stark. No ambiente ligante, o campo eletrostático rompe a simetria esférica do íon Eu^{3+} , causando o desdobramento dos níveis 7F_J em até $2J+1$ componentes. A quantidade exata e o padrão deste desdobramento dependem diretamente do grupo pontual de simetria ao qual o complexo pertence.

Para entender o que ocorre com esse tipo de complexo é importante considerar as teorias que foram adaptadas para estudos destes, são elas: a teoria de Förster e a teoria de Dexter [25], [26].

A teoria de Förster descreve a transferência de energia não radiativa entre o doador e o receptor por interação dipolo-dipolo, considerando três condições principais: ressonância entre oscilações de campo elétrico, sobreposição espectral entre o espectro de absorção do receptor e de emissão do doador e orientação espacial adequada dos dipolos. A taxa de transferência é dependente da distância entre os dipolos, e o raio de Förster, R_0 , que define a distância à qual a eficiência de transferência é 50%. Já a teoria de Dexter expande essa ideia, incorporando interações de troca de multipolos, como dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, com dependência da distância R^{-8} e R^{-10} , respectivamente. A teoria de Förster é

mais aplicada em sistemas com boa sobreposição espectral, enquanto a de Dexter pode ser mais relevante quando essa sobreposição não ocorre, como em íons lantanídeos com interações 4f-4f. De acordo com análises espectroscópicas, observa-se que diferentes sistemas tendem a predominar mais ao mecanismo de Dexter ou ao de Förster [22].

1.3 Compostos luminescentes de európio trivalente

Compostos luminescentes de európio trivalente têm despertado grande interesse científico e tecnológico devido às suas notáveis propriedades ópticas, como longos tempos de vida de emissão e emissões estreitas e bem definidas na região do vermelho. Essas características únicas decorrem das transições eletrônicas intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} , que são pouco influenciadas pelo ambiente químico ao redor do íon. No entanto, como os íons lantanídeos possuem baixa absorvidade molar, a eficiência luminosa dos compostos de európio é frequentemente melhorada por meio do efeito antena, em que ligantes orgânicos absorvem a energia da radiação incidente e a transferem eficientemente para o centro metálico [27].

Kitagawa et al. [28] sintetizaram e estudaram de forma teórica e experimental o complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{MCPO})_2]$ (MCPO = 3,6-dimetoxi-9H-carbazol-9-il)difenil fosfina), com oito coordenações, sendo três ligantes carregados negativamente e dois ligantes neutros. Os pesquisadores analisaram a estrutura cristalográfica dos complexos por DRX identificando uma distância interatômica európio-oxigênio com média de 2,498 Å para os oxigênios dos ligantes NO_3 e média de 2,368 Å para os oxigênios dos ligantes MCPO. Os valores obtidos com cálculos quânticos usando DFT das estruturas apresentaram valores de distâncias interatômicas ligeiramente menores, com valores médios de 2,474 Å para $\text{Eu}-\text{O}(\text{NO}_3)$ e de 2,321 Å para $\text{Eu}-\text{O}(\text{MCPO})$. Com os estudos fotofísicos usando o programa LUMPAC (do inglês, *Luminescence Package*) [29], os autores calcularam as taxas de transferência de energia do estado tripleto excitado do ligante T_1 para os estados $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ do íon, obtendo valores de $6,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ e $5,9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Segundo os

autores, esses valores indicam uma transferência eficiente de energia dos estados excitados do ligante para os níveis emissores do európio.

Um tipo de complexo de európio amplamente estudado é aquele formado com ligantes β -dicetonatos. Devido às suas propriedades de quelação, esses ligantes desempenham um papel crucial na estabilização do íon metálico e no aumento da eficiência das transições de luminescência. Investigando o papel de ligantes auxiliares nestes sistemas, Al-Busaidi et al. [4] sintetizaram e estudaram as propriedades fotoluminescentes de complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{L}]$, variando o ligante nitrogenado L para $\text{Br}_2\text{-bpy}$ e $\text{PhE}_2\text{-bpy}$ (btfa =4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona, $\text{Br}_2\text{-bpy}$ =5,5'-dibromo-2,2'-bipiridina e $\text{PhE}_2\text{-bpy}$ =5,5'-bis(feniletinil)-2,2'-bipiridina). Para usar como referência na análise dos efeitos de modificação dos ligantes nitrogenados, os pesquisadores também sintetizaram o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$, já conhecido [30]. O grande diferencial deste trabalho foi correlacionar diretamente os resultados experimentais com modelagens teóricas avançadas (TD-DFT e INDO/S-CIS). Através da síntese de análogos de gadolínio, os autores determinaram que a modificação estrutural do ligante auxiliar altera diretamente a energia do estado tripleto (T_1), posicionando-o em aproximadamente 21.645 cm^{-1} para o $\text{Br}_2\text{-bpy}$ e 19.305 cm^{-1} para o $\text{PhE}_2\text{-bpy}$. Com base nesses valores, os ΔE calculados sugerem que o complexo que utiliza o ligante $\text{Br}_2\text{-bpy}$, deve apresentar uma emissão mais eficiente do que o complexo que contém o ligante $\text{Ph}_2\text{-bpy}$. Refletindo a tendência apontada pelos cálculos, os valores de rendimento quântico teóricos e experimentais tiveram valores de aproximadamente 40% para $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{Br}_2\text{-bpy})]$, 16% para $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{PhE}_2\text{-bpy})]$ e 60% para $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{bpy})]$.

Este desempenho fotofísico otimizado justificou a escolha dos complexos com ligante 'bpy' para a fabricação de dispositivos OLED, os quais atingiram desempenhos (luminância e brilho) superiores aos de compostos clássicos da literatura, como o $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{Phen})]$. Esses resultados evidenciam, portanto, como a combinação de síntese e química computacional é uma ferramenta poderosa para racionalizar as propriedades ópticas e elucidar os mecanismos estruturais que governam a eficiência de materiais emissores.

Dalal et al. [31] sintetizaram e estudaram de forma teórica e experimental quatro complexos de európio com o ligante dicetona tenoiltrifluoroacetona (TTFA) e diferentes ligantes auxiliares, 2,2'-bipiridina (bpy) e seus derivados, como 5,5'-dibromo-2,2'-bipiridina (DBr), 5-bromo-5'-(3,4-[etilenodioxo]tien-2-il)-2,2'-bipiridina (MD) e 5,5'-bis(3,4-[etilenodioxo]tien-2-il)-2,2'-bipiridina (DD), objetivando verificar os efeitos de cada ligante nas propriedades optoeletrônicas e de fotoluminescência dos complexos. Espectros de excitação e emissão de fotoluminescência confirmaram a transferência eficiente de energia dos ligantes para o Eu^{3+} , resultando em intensas emissões na região do vermelho, centradas em 611 nm, associadas à transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. A maior razão de intensidade ($I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$) foi de 22,13 observada para o sistema com o ligante neutro MD, indicando maior assimetria local e melhor eficiência de emissão, segundo os pesquisadores reforçando o potencial desses complexos como fósforos vermelhos para dispositivos emissores de luz. Os complexos de európio apresentaram variação de eficiência quântica, refletindo o impacto da natureza dos ligantes e dos processos de transferência de energia. O complexo com 2,2'-bipiridina destacou-se com a maior eficiência (61,40%), o sistema com o ligante DBr também apresentou boa eficiência (59,26%), o complexo com MD teve eficiência de 47,08% e com ligante DD apresentou o menor valor de eficiência (29,87%), resultado da ocorrência de maior taxa de retrotransferência de energia, que limitou fortemente a luminescência do complexo.

Explorando outras classes de sensibilizadores, complexos de Eu^{3+} contendo a β -dicetona derivada de indol EIFD (1-(1-etil-1H-indol-3-il)-4,4,4-trifluorobutan-1,3-diona) associados a ligantes auxiliares oxigenados e nitrogenados foram investigados por Dong et al. [32]. Os pesquisadores sintetizaram e caracterizaram cinco complexos à base de európio: $\text{Eu}(\text{EIFD})_3(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (complexo 1), $\text{Eu}(\text{EIFD})_3(\text{DMSO})$ (complexo 2), $\text{Eu}(\text{EIFD})_3(\text{DMF}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (complexo 3), $\text{Eu}(\text{EIFD})_3(\text{phen}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (complexo 4) e $\text{Eu}(\text{EIFD})_3(\text{bpy})$ (complexo 5), onde phen representa 1,10-fenantrolina e bpy representa 2,2'-bipiridina. A caracterização estrutural revelou que esses complexos apresentam diferentes geometrias de coordenação, variando de hepta a octacoordenadas, dependendo da presença de

ligantes auxiliares, o que impacta diretamente suas propriedades fotofísicas. Os espectros de emissão mostraram as transições características do Eu^{3+} , com destaque para a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 611 nm, confirmando a eficiência da transferência de energia do ligante para o íon metálico. A substituição de moléculas de solvente por ligantes auxiliares contendo oxigênio e nitrogênio resultou em aumentos significativos nos rendimentos quânticos de luminescência, atingindo até 32,54% para o complexo $\text{Eu}(\text{EIFD})_3(\text{bpy})$. Os tempos de vida luminescente variaram entre os compostos com valores de 1315,51 ns, 340,67 ns, 557,15 ns, 673,55 ns e 642,01 ns, para os complexos 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente, demonstrando que a rigidez estrutural e a eficiente sensibilização pelos ligantes auxiliares são fatores-chave para minimizar processos não radiativos e otimizar a eficiência luminescente. Assim, o estudo teórico e experimental reforça a importância do controle da coordenação e da escolha estratégica de ligantes para projetar novos complexos luminescentes de európio com alto desempenho, aplicáveis em dispositivos optoeletrônicos e sensores de alta eficiência.

1.4 Modelos de campo ligante

Dentre os modelos que buscam descrever as propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos, destacam-se aqueles baseados na Teoria do Campo Ligante (TCL), que considera os efeitos do campo cristalino gerado pelos ligantes sobre os níveis energéticos do íon metálico. Dentre esses modelos tem-se o modelo simples de recobrimento (*Simple Overlap Model* - SOM) proposto por Malta [33] com objetivo de corrigir falhas do modelo eletrostático de carga pontual, até então o mais usado para descrever os termos de paridade ímpares do íon lantanídeo de acordo com o ambiente químico no qual está inserido. Ou seja, descrever o comportamento dos elétrons em orbitais f quando ocorre a formação do complexo.

O modelo se baseia em dois postulados:

1-A energia potencial dos elétrons 4f, devida à presença de um ambiente químico, é produzida por cargas uniformemente distribuídas sobre pequenas regiões centradas ao redor da meia distância entre o íon metálico e os ligantes.

2-A carga total em cada região corresponde a $-ge\rho$, em que ρ é o módulo da integral de recobrimento entre o íon metálico e o ligante, g é um parâmetro (fator de carga), onde o valor máximo é dado pela valência do íon e “e” é a carga elementar.

O SOM incorpora os efeitos de covalência através do produto $ge\rho_j$. O modelo assume que o campo ligante é produzido de forma localizada no eixo lantanídeo-ligante a uma distância bariocêntrica efetiva dada por $R_j/2\beta_j$. O parâmetro β_j é definido como $\beta_j=1/(1\pm\rho_j)$, onde o sinal positivo (+) é usado quando o raio iônico do Ln^{n+} é maior que o raio iônico do átomo coordenante, e o sinal negativo (-) é aplicado no caso inverso. A grandeza ρ representa a integral de recobrimento entre os orbitais 4f do metal e os orbitais s e p dos ligantes. No caso dos íons lantanídeos, as interações com o campo ligante rompem a simetria esférica do íon. Isso provoca a quebra da degenerescência dos multipletos $^{2S+1}L_J$ (pertencentes à configuração eletrônica intrínseca $4f^N$), fenômeno conhecido como desdobramento Stark. O Hamiltoniano associado a este campo (H_{CL}) pode ser expresso e calculado de acordo com a Equação 1:

$$H_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) \quad (1)$$

onde $C_q^{(k)}(i)$ é a componente q de um operador tensorial irredutível de ordem k, e B_q^k são os parâmetros campo ligante. No tratamento das transições intraconfiguracionais f-f, a ordem do tensor (k) assume os valores k = 2, 4, 6, enquanto q representa a projeção deste tensor, assumindo 2k+1 valores (-k, -k+1, ..., k-1, k.). No âmbito do SOM, o valor dos parâmetros de campo ligante, B_q^k , pode ser obtido pela Equação 2:

$$B_q^k = e^2 \langle r^k \rangle \sum_j g_j \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \frac{Y_q^{k*}(\Omega_j)}{R_j^{k+1}} \quad (2)$$

onde e é a carga do elétron, $\langle r^k \rangle$ são integrais radiais esperadas para os orbitais 4f. $\Omega_j = (\Theta_j, \Phi_j)$ representa as coordenadas angulares do j-ésimo ligante, permitindo a inserção da geometria tridimensional do complexo no modelo para prever as propriedades óticas. Y_q^{k*} é o complexo conjugado do harmônico esférico Y_q^k e g_j é o fator de carga.

Uma versão melhorada do SOM foi proposta mais recentemente por Moura et al. [34], o modelo de recobrimento de ligação (*Bond Overlap Model* – BOM). O BOM leva em consideração a polarizabilidade que ocorre durante o recobrimento Ln-ligante, o valor dessa propriedade é expresso por momento de dipolo induzido ($\vec{\mu}$) que é igual à soma da polarizabilidade do recobrimento de ligação (α_{op}) mais a polarizabilidade efetiva do ligante (α') sendo esta soma multiplicada pelo campo elétrico da radiação incidente (E_{inc}).

$$\vec{\mu}_{ind} = (\alpha_{op} + \alpha')E_{inc} \quad (3)$$

A polarizabilidade do recobrimento de ligação (α_{op}) é obtida pela integral de recobrimento íon-ligante (ρ) e a energia envolvida nessa ligação ($2\Delta\epsilon$) de acordo com:

$$\alpha_{op} = \frac{e^2 \rho^2 R^2}{2\Delta\epsilon} \quad (4)$$

sendo R a distância de ligação íon-ligante e “e” a carga elementar.

Em termos de aplicação prática neste trabalho, os formalismos matemáticos do SOM e do BOM constituem a base teórica dos cálculos implementados no pacote computacional LUMPAC [29]. A partir das coordenadas geométricas obtidas via otimização estrutural, o *software* utiliza estes modelos de recobrimento para determinar tanto os parâmetros de campo ligante B_q^k , ($k = 2, 4, 6$) responsáveis pelo desdobramento Stark, quanto os fatores geométricos de intensidade (γ_p^t , com $t = 3, 5, 7$), necessários para o cálculo subsequente dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_λ , ($\lambda = 2, 4, 6$). Este acoplamento teórico elimina a necessidade de ajustes puramente empíricos, permitindo que as taxas de decaimento radiativo e os tempos de vida do estado excitado sejam determinados diretamente a partir da estrutura tridimensional do complexo.

1.5 Métodos teóricos para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas contendo lantanídeos

1.5.1 O Modelo *Sparkle*

Até o início da década de 1990, mesmo com a evolução dos métodos teóricos, com desenvolvimento e melhoria de vários modelos computacionais, os elementos do bloco f ainda eram pouco contemplados, mas essa história muda em 1994 com o desenvolvimento do modelo *Sparkle*, pelo grupo de Arquitetura Molecular da UFPE [35].

A ideia do modelo *Sparkle* foi de tratar o íon lantanídeo como uma carga pontual, em compostos com ligantes volumosos, visto o elevado comportamento eletrostático da interação lantanídeo-ligante. O primeiro lantanídeo parametrizado foi o íon de európio trivalente [35].

O modelo *Sparkle*, desenvolvido inicialmente para o modelo AM1 (*Austin Model 1*) [36] teve dois parâmetros ajustados, a dureza do *Sparkle* (α) e outro associado à integral de 2-elétrons envolvendo orbitais s (GSS). Para isso, utilizou-se como referência a estrutura cristalográfica de um complexo de európio com número de coordenação oito, permitindo estabelecer uma função resposta fundamentada na comparação entre distâncias internucleares experimentais e calculadas. Esse procedimento buscou garantir a capacidade do modelo em reproduzir, de forma consistente, a geometria do ambiente de coordenação ao redor do íon metálico.

A validação inicial do modelo foi posteriormente estendida a sistemas com diferentes números de coordenação, confirmando sua aplicabilidade em distintos arranjos estruturais. Como resultado desse processo, a primeira versão do modelo, denominada *Sparkle-SMLC* (*Sparkle Model for Lanthanide Complexes*), foi implementada no pacote computacional MOPAC [37], consolidando-se como uma ferramenta eficiente para a predição de geometrias de complexos de lantanídeos com custo computacional reduzido.

Anos depois, uma nova versão do modelo *Sparkle* foi desenvolvida, o SMLC II, trazendo avanços importantes ao método [38]. Nessa versão, foram incorporadas algumas modificações, como inclusão da massa atômica do európio possibilitando o cálculo de propriedades espectroscópicas e cinéticas do átomo. A adição de 2 funções gaussianas possibilitou uma melhor descrição das distâncias íon-ligante, a reparametrização no modelo AM1 considerando todas as distâncias do poliedro de coordenação e a implementação no pacote MOPAC93r2 [39].

O modelo ainda conta com outra versão, parametrizada no modelo AM1, *Sparkle/AM1*. A versão *Sparkle/AM1* teve como objetivo ir além de apenas melhorar as versões anteriores, mas sim de constituir um modelo capaz de obter resultados tão exatos quanto os obtidos por métodos *ab initio* e com as vantagens dos métodos semiempíricos, como o reduzido custo computacional [40].

Para atingir esse objetivo, algumas estratégias foram adotadas, como a definição de uma função resposta mais adequada, o aumento do número de estruturas utilizadas na parametrização, o uso de métodos de minimização multidimensional não linear e a validação do modelo por meio de comparações com versões anteriores e com resultados de métodos *ab initio*.

Uma das principais modificações foi a reformulação da função resposta, que passou a considerar, além das distâncias $\text{Eu}^{3+}\text{--L}$, os ângulos formados entre os ligantes ($\text{L--Eu}^{3+}\text{--L}$), corrigindo limitações observadas nas versões anteriores. Essa nova abordagem permitiu uma descrição estrutural mais completa do ambiente de coordenação.

Para a parametrização, foi utilizado um conjunto representativo de estruturas contendo o íon európio trivalente, incluindo diferentes tipos de ligantes e ambientes de coordenação, selecionados a partir da base de dados CSD (*Cambridge Structural Database*) [41]. Esse conjunto possibilitou a obtenção de parâmetros mais consistentes e a ampliação da aplicabilidade do modelo.

Com os avanços da versão, o modelo *Sparkle* passou a apresentar um aumento significativo na exatidão, tornando as versões anteriores muito aquém dessa última, com resultados de elevada exatidão na previsão de geometria de

poliedros de coordenação comparáveis ou até superiores às apresentadas pelos métodos *ab initio*.

O modelo *Sparkle* foi parametrizado também para todos os íons lantanídeos trivalentes e para diferentes métodos semiempíricos, se tornando além do *Sparkle/AM1* [38], *Sparkle/PM3* [42], *Sparkle/PM6* [43], *Sparkle/PM7* [44] e *Sparkle/RM1* [45].

O modelo *Sparkle* tem sido amplamente utilizado no estudo teórico de compostos à base de európio. Rodrigues et al. [46] empregaram o modelo *Sparkle/AM1* para prever geometrias otimizadas do complexo de lantanídeo $\text{Na}_2[\text{Eu}(\text{pic})_5]$, avaliando as distâncias interatômicas íon central–ligante (Eu–O e Eu–N), que apresentaram valores próximos aos obtidos por DRX. Além disso, os autores utilizaram outros métodos teóricos, com os quais o *Sparkle/AM1* apresentou boa concordância.

Romanova e Galyametdinov [47] estudaram complexos binucleares de európio com até 704 átomos, utilizando o modelo *Sparkle/RM1* na otimização das geometrias. Segundo os autores, a combinação do modelo *Sparkle* com o método RM1 mostrou-se adequada devido à sua capacidade de prever distâncias interatômicas íon–ligante. Foram observados valores entre 2,36 e 2,59 Å para ligações Eu–O e entre 2,55 e 2,80 Å para Eu–N.

1.5.2 Modelo RM1 Parametrizado para Lantanídeos

No ano de 2014, foi publicada a parametrização do modelo RM1 para os íons lantanídeos trivalentes, como európio (Eu^{3+}), gadolínio (Gd^{3+}) e térbio (Tb^{3+}). O modelo RM1 buscou ampliar a exatidão dos modelos *Sparkle* anteriores, tornando possível a predição de geometrias em complexos nos quais o íon lantanídeo central se encontra coordenado a átomos além de oxigênio e nitrogênio [48]. Para isso, foi proposta uma abordagem que incorpora a contribuição de orbitais s, p e d na

descrição das interações lantanídeo–ligante, permitindo representar de forma mais adequada sistemas com maior caráter covalente.

Segundo os autores, foi necessário incluir orbitais no modelo porque o grau de covalência do íon central com alguns ligantes como carbono, enxofre, cloro e bromo, não podia ser desprezado. Como os elétrons da camada f possuem um comportamento essencialmente inativo na formação de ligações, assumiu-se que todos os lantanídeos têm a seguinte configuração $\{[\text{Xe}] 4f^n\}5d^1 6s^2$, com n variando de 6 a 8. $\{[\text{Xe}] 4f^n\}$ foi representado pelo potencial de núcleo efetivo contido no modelo semiempírico, e a carga do núcleo do lantanídeo fixada com sendo +3e. Para representar os orbitais de valência, foi usada uma base semiempírica composta por orbitais 5d, 6s e 6p, assumindo que os elétrons da camada f possuem participação limitada na formação de ligações químicas, totalizando nove orbitais, assim cada lantanídeo contribuiu com três elétrons na camada de valência.

Os autores consideram os lantanídeos como um dubleto com configuração de valência $6s^2 5d^1$ que forma singleto com a presença de ligantes com carga -3. O modelo foi, assim, parametrizado apenas para complexos de lantanídeos com carga +3.

A parametrização do modelo foi realizada a partir de estruturas cristalográficas obtidas da *Cambridge Crystallographic Database* [41], utilizando complexos representativos contendo diferentes tipos de ligantes e ambientes de coordenação. Os parâmetros foram ajustados de modo a reproduzir distâncias e ângulos de ligação observados experimentalmente, sendo posteriormente realizada uma validação estatística para verificar a capacidade do modelo em reproduzir as geometrias experimentais.

Os erros obtidos com o modelo RM1 foram comparados com aqueles obtidos pelos modelos *Sparkle*. Para distâncias envolvendo Eu^{3+} – Eu^{3+} e európio coordenado a átomos de oxigênio e nitrogênio, o modelo RM1 apresentou erros semelhantes aos modelos *Sparkle*, uma vez que esses modelos já possuíam parâmetros bem ajustados para esse tipo de interação. No entanto, para ligações envolvendo átomos como carbono, enxofre, cloro e bromo, o erro do modelo RM1 foi

significativamente menor, sendo cerca de 7,5 vezes inferior ao obtido com os modelos *Sparkle*, evidenciando a melhoria do modelo para a descrição de sistemas com maior caráter covalente.

Os autores também destacam que não foram encontrados complexos de gadolínio e térbio de alta qualidade cristalográfica com enxofre diretamente coordenado, nem complexos de térbio diretamente coordenados a bromo. Ainda assim, para os complexos disponíveis, os resultados obtidos foram semelhantes aos observados para os complexos de európio, indicando que o modelo RM1 apresentou melhor exatidão na predição das geometrias quando comparado aos modelos *Sparkle* anteriores. Essa é uma característica importante visto que as propriedades de emissão dependem intrinsecamente da simetria e do posicionamento espacial dos ligantes.

Dessa forma, o modelo RM1 parametrizado para lantanídeos representa um avanço importante em relação aos modelos *Sparkle*, pois permite uma descrição mais geral das interações lantanídeo–ligante, mantendo o baixo custo computacional dos métodos semiempíricos e ampliando o campo de aplicação desses métodos no estudo teórico de complexos de lantanídeos.

1.6 Modelos para cálculos das taxas de transferência de energia em sistemas contendo íons lantanídeos.

Entre os modelos para estudar o processo de transferência de energia envolvendo íons lantanídeos trivalentes há os desenvolvidos por Malta e colaboradores 1997 [10, 11], 2008 [12] e 2019 [13].

No ano de 1997 foram publicados dois trabalhos [10, 11], o primeiro trouxe uma abordagem teórica sobre os processos de transferência de energia entre íons Terras-raras e ligantes em complexos luminescentes, fazendo uma discussão sobre os mecanismos e as regras de seleção envolvidos. Além disso, o estudo propôs uma expressão aproximada para o fator de sobreposição espectral, considerando que as bandas possuem distribuição gaussiana, onde a largura de banda dos

estados excitados do ligante são substancialmente maiores do que as dos níveis excitados 4f do íon lantanídeo.

No primeiro trabalho, a interação de troca de Coulomb não foi levada em consideração e a interação de Coulomb entre as nuvens eletrônicas do íon central j e do ligante k é dada por:

$$H = \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{jk}} \quad (5)$$

onde e é a carga elementar e $r_{j,k}$ representa a distância intereletrônica entre o elétron j do íon lantanídeo e o elétron k do ligante.

A Equação 5 pode ser reescrita usando a expansão bipolar em termos de tensores irredutíveis, permitindo separar as dependências espaciais e angulares da interação de Coulomb.

$$H = e^2 \sum_{j,k,l,t,q,q',Q} (1)^l \left[\frac{(2l+2t+1)!}{(2l)!(2t)!} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l & t & l+t \\ q & q' & -Q \end{pmatrix} \frac{C_{-Q}^{(l+t)}(L)}{R_L^{l+t+1}} r_k^t C_{q'}^{(t)}(k) r_j^l C_q^{(l)}(j) \quad (6)$$

os índices j e k identificam, respectivamente, os elétrons individuais do íon lantanídeo e do ligante. O somatório é regido pelos índices da expansão multipolar (l,t,q,q',Q) e inclui um símbolo 3-j (termo entre parênteses), o qual é fundamental para descrever matematicamente o acoplamento angular e as interações entre os diferentes sistemas quânticos. As variáveis r_j e r_k denotam as coordenadas espaciais relativas aos elétrons j e k , R_L é a distância entre o centro doador e o aceitador de energia, compreendida do núcleo do íon lantanídeo até o centro de massa do estado eletrônico do ligante envolvido no processo.

Os ângulos polares presentes nos tensores de Racah, indicados como $C^{(l+t)}(L)$ e $C^{(l)}(j)$, referem-se às coordenadas do íon terra rara e os ângulos polares em $C^{(t)}(k)$ estão associados ao sistema de coordenadas do ligante, que é definido em uma região específica do ligante onde a transferência de energia ocorre. Essa expansão assume que os valores de R_L são maiores que r_j e r_k . Normalmente, essa distância R_L varia entre 3 e 5 Å. Esse valor é relevante, pois a interação entre o

doador e o aceitador depende diretamente dessa distância. Quanto menor for a distância, mais forte será a interação e mais eficiente será a transferência de energia. O termo entre parênteses é um símbolo 3-j, o qual é fundamental na descrição do acoplamento angular e interações entre diferentes sistemas quânticos.

No modelo de sistema independente, utilizado para descrever a transferência de energia em complexos ligante-metal, os estados inicial e final do par ligante-terra rara são considerados, respectivamente, como:

$$|i\rangle = |\psi, u; \Phi', v\rangle \quad (7)$$

$$|f\rangle = |\psi', u'; \Phi, v'\rangle \quad (8)$$

O íon terra rara e o ligante inicialmente tem os estados eletrônicos ψ e Φ' e vibracionais u e v . Após a transferência de energia, os estados passam a serem ψ', Φ, u' e v' . De acordo com a regra de ouro de Fermi, a transferência de energia dos estados iniciais e finais ($\widetilde{W}_{ET}$) é dada por:

$$\widetilde{W}_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|H|i\rangle|^2 W_i \delta(E_i - E_f) \quad (9)$$

em que W_i é a distribuição de probabilidade de Boltzmann, $\hbar$ a constante de Planck reduzida, $\langle f|H|i\rangle$ o elemento de matriz do Hamiltoniano de interação entre os estados quânticos final e inicial e E_i e E_f são as energias iniciais e finais do sistema e são dadas por:

$$E_i = E(\psi) + \mathcal{E}_u^{RE} + E(\Phi') + \mathcal{E}_v^L \quad (10)$$

$$E_f = E(\psi') + \mathcal{E}_{u'}^{RE} + E(\Phi) + \mathcal{E}_{v'}^L \quad (11)$$

em que $E(\psi)$ e $E(\psi')$ são as energias eletrônicas do íon terra-rara nos estados inicial e final, $E(\Phi')$ e $E(\Phi)$ representam as energias eletrônicas do ligante nos estados inicial e final, enquanto $\mathcal{E}_u^{RE}$ e $\mathcal{E}_{u'}^{RE}$ correspondem às energias dos estados vibracionais do íon terra-rara e $\mathcal{E}_v^L$ e $\mathcal{E}_{v'}^L$ indicam as energias dos estados vibracionais do ligante.

A taxa de transferência de energia total é expressa por:

$$W_{ET} = \sum_{v,v',u,u'} \int \widetilde{W}_{ET} g_d(E) g_a(E') dE dE' \quad (12)$$

onde W_{ET} é a taxa de transferência de energia total, a soma ocorre sobre os estados vibracionais iniciais e finais do doador (u, u') e do aceitador (v, v'), $\widetilde{W}_{ET}$ representa a taxa de transferência correspondente à parte puramente eletrônica e g_d e g_a representam as funções espectrais vibrônicas correspondentes à emissão do doador e à absorção do aceitador, respectivamente. Como o foco principal é na parte eletrônica do elemento de matriz apresentado na Equação 6, é válido reescrever a Equação 12 da seguinte forma:

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi' \Phi | H | \psi \Phi \rangle|^2 F \quad (13)$$

onde W_{ET} é a taxa de transferência de energia total, $\hbar$ é a constante de Planck reduzida, $\langle \psi' \Phi | H | \psi \Phi \rangle$ representa o elemento de matriz puramente eletrônico do Hamiltoniano de interação entre os estados combinados final e inicial e F é o fator de sobreposição espectral, que depende da temperatura, contém os fatores de Franck-Condon e governa as condições de desajuste de energia (ressonância) do sistema.

Os estados $|\psi\rangle$ e $|\psi'\rangle$ do íon terra rara no complexo podem ser considerados como estados 4f do íon livre ou como estados 4f que estão combinados com configurações excitadas de paridade oposta, devido à influência do campo ligante, de acordo com a teoria de Judd-Ofelt [49,50], dependente do valor de l na Equação 6. As regras de seleção de paridade servem para mostrar que independentemente do caso, os primeiros termos no elemento de matriz do operador H correspondem a $t = 1$. No caso dos estados $|\Phi\rangle$ e $|\Phi'\rangle$ dos ligantes terem multiplicidades de spin diferentes, a interação spin-órbita no ligante tem que ser considerada, pois o hamiltoniano H não inclui a contribuição de operadores de spin. Deste modo, a análise deve ser realizada em duas partes: a primeira para os casos em que $l = 2, 4$ e 6 e a segunda para $l = 1$. No primeiro caso, os estados 4f do íon livre são

considerados e para o segundo os estados seguem a descrição da teoria de Judd-Ofelt.

Para $l = 2, 4$ e 6 , o elemento da matriz é dado pela Equação 14:

$$\begin{aligned} & \langle \psi' \Phi | H | \psi \Phi \rangle \\ &= e^2 \sum_{l, Q, q, q'} \left[\frac{(2l+3)!}{(2l)!} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l & t & l+1 \\ q & q' & -Q \end{pmatrix} \frac{C_{-Q}^{(l+1)}(L)}{R_L^{l+2}} \langle \alpha' J' M' | D_q^{(l)} | \alpha J M \rangle \langle \Phi | D_{q'}^{(1)} | \Phi' \rangle \end{aligned} \quad (14)$$

onde $\langle \psi' \Phi | H | \psi \Phi \rangle$ representa o elemento de matriz de interação, e é a carga elementar, o termo entre parênteses é um símbolo 3- j , $C_{-Q}^{(l+1)}(L)$ é a componente do tensor de Racah, R_L é a distância doador-aceitador, J e J' são os momentos angulares totais do íon terra-rara nos estados inicial e final, com projeções M e M' (os quais são considerados bons números quânticos aproximados), α e α' definem os termos espectroscópicos associados à configuração 4f do íon e $D_q^{(l)}$ e $D_{q'}^{(1)}$ são os operadores tensoriais associados ao íon e ao ligante, respectivamente. Esses operadores tensoriais $D^{(K)}$ são definidos como:

$$D^{(K)} = \sum_i r_i^K C^{(K)}(i) \quad (15)$$

onde $D^{(K)}$ é o operador tensorial de ordem K , o somatório ocorre sobre os elétrons i do sistema, r_i^K é a coordenada radial do i -ésimo elétron, e $C^{(K)}(i)$ representa o operador tensorial irreduzível de Racah de ordem K associado às coordenadas angulares desse elétron.

O emprego de operadores tensoriais indica que os estados do ligante também precisam ser representados de forma que possibilite a aplicação do teorema de Wigner-Eckart. Para isso, os estados $|\Phi\rangle$ e $|\Phi'\rangle$ são reescritos como: $|\varphi \Gamma_{\Phi} \xi\rangle$ e $|\varphi' \Gamma_{\Phi'} \xi'\rangle$, respectivamente. Os conjuntos de estados, cujos componentes são especificados por ξ e ξ' , formam as bases para suas respectivas representações

irredutíveis Γ_ϕ e $\Gamma_{\phi'}$ do grupo pontual da simetria do ligante isolado. O uso do símbolo φ é para distinguir cada conjunto de estados.

No geral, o operador tensorial $D_{q'}^{(l)}$ é expresso como uma combinação linear dos componentes de um operador tensorial T , sendo essa combinação definida por uma transformação unitária. Esses componentes T formam a base de uma representação irredutível Γ_a associada ao grupo de simetria do ligante:

$$D_{q'}^{(1)} = \sum_m C_{q'm} T_m \quad (16)$$

onde $D_{q'}^{(1)}$ é a componente do operador tensorial de ordem 1 associado ao ligante, $C_{q'm}$ são os coeficientes da matriz de transformação unitária e T_m são os componentes do operador tensorial T que formam a base da representação irredutível Γ_a .

Considerando o teorema de Wigner-Eckart pode-se, então, escrever:

$$\langle \phi | D_{q'}^{(1)} | \phi' \rangle = \sum_m C_{q'm} \langle \Gamma_\phi \xi | \Gamma_a m \Gamma_\phi \xi' \rangle \langle \varphi \Gamma_\phi || T || \varphi' \Gamma_{\phi'} \rangle \quad (17)$$

onde $\langle \phi | D_{q'}^{(1)} | \phi' \rangle$ é o elemento de matriz do operador tensorial do ligante, $C_{q'm}$ são os coeficientes da transformação unitária, a quantidade $\langle \Gamma_\phi \xi | \Gamma_a m \Gamma_\phi \xi' \rangle$ é a componente análoga aos coeficientes de Clebsch-Gordan (ou símbolos 3-j) aplicados ao grupo pontual de simetria do ligante, e representa o elemento de matriz reduzido do operador T .

De forma similar, o elemento de matriz $D_q^{(l)}$ pode ser escrito como:

$$\langle \alpha' J' M' | D_q^{(l)} | \alpha J M \rangle = (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & l & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \langle \alpha' J' || D^{(l)} || \alpha J \rangle \quad (18)$$

onde $\langle \alpha' J' M' | D_q^{(l)} | \alpha J M \rangle$ é o elemento de matriz do operador tensorial associado ao íon lantanídeo, o termo entre parênteses representa o símbolo 3-j, $\langle \alpha' J' || D^{(l)} || \alpha J \rangle$ é o elemento de matriz reduzido do operador $D^{(l)}$, J e J' são os momentos angulares

totais nos estados inicial e final, com projeções M e M' e α e α' definem os termos espectroscópicos associados à configuração 4f.

O cálculo do módulo do quadrado da Equação 18 juntamente com o somatório sobre M , M' , ξ e ξ' fornecem o elemento total da matriz quadrada $|H_{da}|^2$ entre doador e receptor. Com isso, assume-se que há uma povoação igualitária nos componentes dos estados iniciais do doador e receptor. Portanto, a soma deve ser dividida por $(2J + 1)G$, sendo G o número de componentes iniciais do ligante, dado pela multiplicidade de spin do estado doador do ligante envolvido.

Ao usar as relações de ortonormalidade para símbolos 3-j e os coeficientes de Clebsh-Gordan, pode-se mostrar que:

$$|H_{da}|^2 = \frac{e^4}{(2J + 1)G} \sum_{l, q} (l + 1) \frac{C_{-q}^{(L+1)}(L) C_{-q}^{(L+1)*}(L)}{(R_L^{L+1})^2} \langle \phi \Gamma_\Phi \| T \| \phi' \Gamma_{\Phi'} \rangle^2 \langle \alpha' J' \| D^{(l)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (19)$$

onde $|H_{da}|^2$ é o quadrado do elemento de matriz total da interação entre o doador e o receptor, e é a carga elementar, J é o momento angular total do íon lantanídeo, G é a degenerescência (número de componentes) do estado inicial do ligante, $C_{-q}^{(L+1)}(L)$ e seu complexo conjugado $C_{-q}^{(L+1)*}(L)$ são os tensores de Racah, R_L é a distância doador-aceitador, e os dois últimos termos representam os quadrados dos elementos de matriz reduzidos dos operadores tensoriais do ligante (T) e do íon terra-rara $D^{(l)}$, respectivamente.

O termo $e^2 \langle \phi \Gamma_\Phi \| T \| \phi' \Gamma_{\Phi'} \rangle^2$ é a força do dipolo S_L da transição $|\Phi'\rangle \rightarrow |\Phi\rangle$ do ligante e pode ser medida espectroscopicamente. $\langle \alpha' J' \| D^{(l)} \| \alpha J \rangle$ é o elemento de matriz do íon terra rara e pode ser expresso pela Equação 20, com $\langle r^l \rangle$ sendo o valor esperado da integral radial de r^l para 4f e U um operador de tensor unitário:

$$\langle \alpha' J' \| D^{(l)} \| \alpha J \rangle = \langle r^l \rangle \langle 3 \| C^{(l)} \| 3 \rangle \langle \alpha' J' \| U^{(l)} \| \alpha J \rangle \quad (20)$$

onde $\langle \alpha' J' \| D^{(l)} \| \alpha J \rangle$ é o elemento de matriz reduzido do operador tensorial do íon lantanídeo, $\langle r^l \rangle$ é o valor esperado da integral radial de r^l para a subcamada 4f,

$\langle 3 \| C^{(l)} \| 3 \rangle$ é o elemento de matriz reduzido do tensor de Racah (que corresponde essencialmente a um símbolo 3-j) e $U^{(l)}$ é um operador tensorial unitário.

Substituindo a Equação 20 na Equação 19, e considerando a relação $\sum_Q C_{-Q}^{(K)}(L) C_{-Q}^{(K)*}(L) = 1$, a taxa de interação pode ser simplificada e a Equação 19 é reescrita na forma:

$$|H_{da}|^2 = \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} \sum_l \gamma_l \langle \alpha' J' \| U^{(l)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (21)$$

onde $|H_{da}|^2$ é o quadrado do elemento de matriz total da interação, e é a carga elementar, S_L é a força de dipolo da transição do ligante, J é o momento angular total do íon lantanídeo, G é a degenerescência do estado inicial do ligante, γ_l é um fator dependente da distância e da integral radial, e $\langle \alpha' J' \| U^{(l)} \| \alpha J \rangle$ é o elemento de matriz reduzido do operador tensorial unitário $U^{(l)}$. Sendo γ_l dado por:

$$\gamma_l = (l+1) \frac{\langle r^l \rangle^2}{(R_L^{l+2})^2} \langle 3 \| C^{(l)} \| 3 \rangle^2 \quad (22)$$

em que l determina a ordem da expansão multipolar, $\langle r^l \rangle$ é o valor esperado da integral radial para a subcamada 4f, R_L é a distância doador-aceitador e $\langle 3 \| C^{(l)} \| 3 \rangle$ é o elemento de matriz reduzido do tensor de Racah.

Estas equações diferenciam entre os mecanismos dipolo e 2^l -polo, com as correspondentes regras de seleção, $|\Delta J| \leq l$ (exceto para o caso em que $J' = J = 0$). As contribuições relativas desses mecanismos podem ser estimadas usando razões de γ_l . Considerando que os elementos de matrizes $U^{(l)}$ tem a mesma ordem de grandeza, na Equação 21 e assumindo uma distância curta de R_L (3Å) obtém-se valores de γ_4/γ_2 na ordem de 10^{-2} e γ_6/γ_2 na ordem de 10^{-3} . Esses valores diminuem com o aumento de R_L , evidenciando a prevalência do mecanismo de dipolo quadrupolo.

A segunda parte da análise do pesquisador vale para $l = 1$, com prevalência do mecanismo de dipolo-dipolo. De acordo com a teoria de Judd-Ofelt o elemento de matriz do operador dipolo de íons Terras-raras, $D_q^{(l)}$, é dado por:

$$\langle \Psi | D_q^{(l)} | \Psi' \rangle = \sum_{\lambda, t, p} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p - q & p \end{pmatrix} B_{\lambda, t, p}^{e.d.} \langle \alpha' J' M' \| U_{p+q}^{(\lambda)} \| \alpha J M \rangle \quad (23)$$

onde $\langle \Psi | D_q^{(l)} | \Psi' \rangle$ é o elemento de matriz do operador dipolo elétrico associado ao íon lantanídeo, o termo entre parênteses é um símbolo 3-j, $B_{\lambda, t, p}^{e.d.}$ são os parâmetros de intensidade do dipolo elétrico e $\langle \alpha' J' M' \| U_{p+q}^{(\lambda)} \| \alpha J M \rangle$ é o elemento de matriz do operador tensorial unitário $U^{(\lambda)}$ entre os estados do íon.

Os parâmetros de intensidade do dipolo elétrico $B_{\lambda, t, p}^{e.d.}$ são diretamente proporcionais aos parâmetros de campo ligantes γ_p^t e $\lambda = 2, 4$ e 6 . Para simplificar a expressão de $|H_{da}|^2$, que se torna muito complicada, são feitas algumas suposições: (i) considera-se que R_L deve estar alinhado com o eixo z do sistema de coordenadas dos íons de Terras-raras, com isso apenas o componente cilíndrico ($Q = 0$) de $C^{(2)}(L)$ e nesse caso, $C_0^{(2)}(L)C_0^{(2)*}(L) = 1$. (ii) a segunda suposição é substituir o quadrado do símbolo 3-j por um valor médio igual a $1/15$. Seguindo esse procedimento, obtém-se a seguinte equação:

$$|H_{da}|^2 = \frac{2e^2 S_L}{(2J + 1) G R_L^6} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{e.d.} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (24)$$

sendo $|H_{da}|^2$ o quadrado do elemento de matriz total da interação, e a carga elementar, S_L é a força de dipolo da transição do ligante, J é o momento angular total do íon lantanídeo, G é a degenerescência do estado inicial do ligante, R_L a distância doador-aceitador, $\langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle$ o elemento de matriz reduzido do operador tensorial unitário e $\Omega_{\lambda}^{e.d.}$ os parâmetros de intensidade do dipolo elétrico, dados por:

$$\Omega_{\lambda}^{e.d.} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda,t,p}^{e.d.}|^2}{(2t + 1)} \quad (25)$$

λ assume os valores 2, 4 e 6 e $B_{\lambda,t,p}^{e.d.}$ são os parâmetros de intensidade do dipolo elétrico relacionados ao campo ligante.

Deve-se observar que usar o modelo de campo do ligante para calcular a quantidade $e^2 \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{e.d.} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2$, como força de dipolo na transição $J \rightarrow J'$, em íons de Terras-raras, é incorreto. Isso porque os parâmetros da Equação 25 não incluem o chamado mecanismo de acoplamento dinâmico de intensidades entre transições 4f-4f, que seria necessário para descrever corretamente essas interações.

A comparação entre os mecanismos de dipolo-dipolo ($d-d$) e dipolo-quadrupolo ($d-q$) pode ser feita considerando $\lambda = 2$. Os parâmetros de intensidades, Ω_{λ} , tem ordem de grandeza de 10^{-20} cm^2 para compostos de coordenação com ligantes orgânicos. Quando assumidos $\Omega_{\lambda}^{e.d.} = 2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $R_L = 3 \text{ Å}$, a contribuição do dipolo elétrico de Ω_2 é calculada como:

$$\frac{d-q}{d-d} = \frac{2\Omega_2^{e.d.}}{\gamma_2 R_L^6} \approx 10^{-2} \quad (26)$$

onde $d-q/d-d$ é a razão entre as taxas de transferência de energia pelos mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-quadrupolo, $\Omega_2^{e.d.}$ é o parâmetro de intensidade de dipolo elétrico para a transição associada a $\lambda = 2$, γ_2 é o fator dependente da distância para a expansão quadrupolar ($l=2$), e R_L é a distância doador-aceitador.

Assim, os mecanismos seriam de magnitude comparável com $R_L = 30 \text{ Å}$, mostrando que o dipolo-quadrupolo prevalece. Conclui-se, portanto, que uma condição ideal para o processo de transferência de energia entre o ligante e o íon terra-rara ocorre quando os estados J inicial e final estão ligados por um elemento de matriz reduzido significativo. Isso indica uma interação intensa entre esses estados, o que favorece a transferência de energia.

É importante destacar que a descrição feita anteriormente para a interação de Coulomb não inclui correções para a possível presença de nuvens de carga entre o

ligante e o íon TR^{3+} , para isso seria necessário usar uma constante dielétrica local, ϵ , que depende das características dessa nuvem. Outro ponto é que fatores de blindagem causados pelas subcamadas externas preenchidas (5s e 5p) do íon terra-rara não foram levados em consideração.

O fator de sobreposição espectral F , que aparece na Equação 13, é geralmente obtido de forma experimental a partir da sobreposição entre as bandas de emissão do doador e de absorção do aceitador, pois a determinação do fator F envolve equações complexas. Apesar disso, é possível obter uma expressão aproximada para F . Para tanto, os detalhes das estruturas de bandas envolvidas devem ser desconsiderados, assumindo que as bandas sigam uma distribuição gaussiana, em que a largura da banda do ligante é muito maior do que a largura da banda dos íons Terras-raras trivalentes.

Essa aproximação é justificada, visto que é difícil determinar com precisão a distribuição de densidade de fônons e os modos específicos que facilitam a transferência de energia em um composto de coordenação. A abordagem consiste em usar funções espectrais tanto para o ligante quanto para o íon TR^{3+} , como:

$$f_L(E) = \frac{1}{\hbar\gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{E - E_L}{\hbar\gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (27)$$

$$f_{TR}(E) = \frac{1}{\hbar\gamma_{TR}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{E - E_{TR}}{\hbar\gamma_{TR}} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (28)$$

onde $f_L(E)$ e $f_{TR}(E)$ são as funções espectrais normalizadas para o ligante e para o íon terra-rara, respectivamente (assumidas como distribuições gaussianas), γ_L e γ_{TR} são as larguras de banda à meia altura dos ligantes e do íon terra-rara, respectivamente, E é a energia, E_L e E_{TR} são as energias correspondentes aos picos das bandas de emissão do doador (ligante) e de absorção do aceitador (íon). A partir dessas definições, a variação de energia entre os picos das bandas é estabelecida como $\Delta E = E_L - E_{TR}$.

Com isso, a taxa de transferência de energia total passa a ser expressa pela integral do produto dessas funções:

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi' \Phi | H | \psi \Phi' \rangle|^2 \int f_L(E) f_{TR}(E) d(E) \quad (29)$$

Como considerou-se $\gamma_L \gg \gamma_{TR}$, tem-se:

$$F = \frac{1}{\hbar\gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\Delta E}{\hbar\gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (30)$$

onde F é o fator de sobreposição espectral, γ_L é a largura de banda à meia altura do doador (ligante) e ΔE é a diferença de energia entre os picos das bandas de emissão e absorção.

O fator F associado à taxa de retrotransferência térmica pode ser obtido multiplicando-se a Equação 30 pelo fator populacional de Boltzmann, resultando em:

$$F_{retro} = \frac{1}{\hbar\gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\Delta E}{\hbar\gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \exp \left(- \frac{|\Delta E|}{K_B T} \right) \quad (31)$$

Com isso assume-se que a dependência da taxa de transferência de energia com a temperatura está contida na largura da banda do ligante, γ_L .

O segundo artigo publicado em 1997 considerou a interação de troca nos cálculos de transferência de energia, antes negligenciada [11]. O primeiro passo foi considerar que a interação de Coulomb que aparece na Equação 5 é formada pela soma da interação direta de Coulomb (H_{dir}) com a interação de troca de Coulomb (H_{exc}), como pode ser visto na Equação 32.

$$H = H_{dir} + H_{exc} \quad (32)$$

sendo a interação direta, H_{dir} , dado por:

$$H_{dir} = \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{j,k}} \quad (33)$$

a interação de troca, H_{exc} , dado por:

$$H_{exc} = - \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{j,k}} P_{jk} \quad (34)$$

Os valores de j e k correspondem aos elétrons do íon lantanídeo e dos ligantes, respectivamente, e P_{jk} corresponde ao operador de troca, dado por:

$$P_{jk} = \frac{1}{2} + 2\vec{s}_j \cdot \vec{s}_k \quad (35)$$

onde P_{jk} é o operador de troca espacial e s_j e s_k são os operadores de spin dos elétrons do lantanídeo e do ligante, respectivamente (dados em unidades de $\hbar$).

A componente $1/2$ da Equação 35 atua sobre as coordenadas espaciais e pode ser incorporada ao termo de interação direta de Coulomb. Substituindo a parte dependente de spin do operador na Equação 34, a interação de troca efetiva de interesse (H'_{exc}) assume a forma:

$$H'_{exc} = - 2 \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{j,k}} \vec{s}_j \cdot \vec{s}_k \quad (36)$$

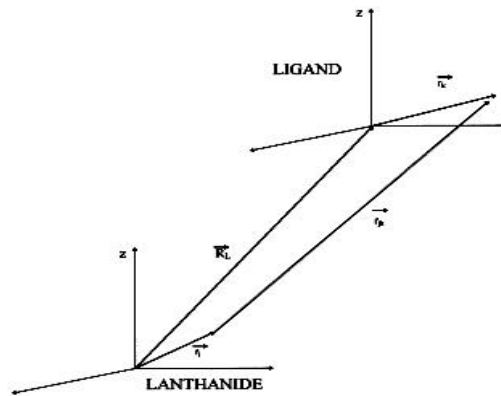
H'_{exc} pode ser escrita em termos de operadores tensoriais, para isso deve-se considerar o sistema de coordenadas de interação de troca de Coulomb entre o íon e o ligante (Figura 5) [11] e uma expansão bipolar de operadores tensoriais, obtendo, assim, a Equação 37.

$$H'_{exc} = - 2e^2 \sum_{j,k,m,l,t,q,q',Q} (-1)^{l+m} \left[\frac{(2l+2t+1)}{(2l)! (2t)!} \right]^{1/2} \times \begin{pmatrix} l & t & l+t \\ q & q' & Q \end{pmatrix} \frac{C_{-Q}^{(l+t)}(L)}{R_L^{l+t+1}} r_j^l C_q^{(l)}(j) s_m(j) r_k^t C_{q'}^{(t)}(k) s_{-m}(k) \quad (37)$$

onde o termo entre parênteses representa um símbolo 3- j , os índices l e t determinam a ordem da expansão multipolar para os elétrons do lantanídeo e do ligante, m é a componente esférica do spin, $C_{-Q}^{(l+t)}(L)$, $C_q^{(l)}(j)$ e $C_{q'}^{(t)}(k)$ são as

componentes dos tensores de Racah associados aos ângulos polares do vetor distância R_L , dos elétrons do íon lantanídeo e dos elétrons do ligante, respectivamente e $s_m(j)$ e $s_{-m}(k)$ são as componentes esféricas dos operadores de spin correspondentes.

Figura 5 - Sistema de coordenadas de interação de troca de Coulomb entre íon e ligante proposto por Malta (1997).



Fonte: Malta, 1997.

A expansão multipolar do hamiltoniano de troca, especialmente em sistemas com interações de troca entre spins, é comumente dividida em uma parte isotrópica e uma parte anisotrópica. A parte isotrópica, com $l = 0$ e $t = 0$, refere-se à interação que é independente da orientação espacial ou direcional dos spins, enquanto a parte anisotrópica, com l e/ou $t \neq 0$, descreve interações que dependem da direção dos spins. Considerando a parte isotrópica e usando definições de símbolos 3-j e operadores de Racah, a Equação 37 é reduzida à Equação 38.

$$H'_{exc(isot)} = -2 \frac{e^2}{R_L} \sum_{j,k,m} (-1)^m s_m(j) s_{-m}(k) = -2 \frac{e^2}{R_L} \vec{S}_{LA} \cdot \vec{S}_L \quad (38)$$

onde $H'_{exc(isot)}$ é a componente isotrópica do Hamiltoniano efetivo de troca, $\vec{S}_{LA}$ é o operador total de spin do lantanídeo e $\vec{S}_L$ é o operador total de spin do ligante. O

estado do íon lantanídeo pode ser dado por $|\alpha JM\rangle$, sendo J o momento angular total, M é a projeção do momento angular total J no eixo z e α específica o termo espectroscópico 4f. Com isso, nota-se que a contribuição $H'_{exc(isot)}$ para a taxa de transferência de energia envolve um elemento de matriz do tipo: $\langle \alpha' J' M' | \vec{S}_{LA} | \alpha JM \rangle \langle \Phi | \vec{S}_L | \Phi' \rangle$, sendo a interação spin-órbita no ligante desprezível, e Φ e Φ' sendo singleto, singleto (com spin total igual a zero) ou tripleto, singleto (com operador de spin diagonal em relação aos estados de spin), o elemento $\langle \Phi | \vec{S}_L | \Phi' \rangle$, desaparece. Com isso, não se deve esperar a contribuição do hamiltoniano de troca da parte isotrópica.

Na parte anisotrópica, os autores consideraram apenas situações com $l = 0$ e $t = 1$. Isso se justifica pelo fato que considerar $l = 1$ tornaria possível a mistura de paridades opostas causadas pelos estados excitados. Os autores chamaram a atenção ao fato dessa mistura ser causada por uma interação de campo ligante bastante fraca comparada à interação spin-órbita do lantanídeo. Deste modo, não a levar em consideração garante uma maior exatidão do modelo. A contribuição da parte anisotrópica é dada pela Equação (39).

$$H'_{exc(anisotr)} = -\frac{2e^2}{R_L^2} \sum_{k, q', m} (-1)^{1-q'+m} C_{-q'}^{(1)}(L) s_m(LA) r_k C_{q'}^{(1)}(k) s_{-m}(k) \quad (39)$$

onde $H'_{exc(anisotr)}$ é a componente anisotrópica do Hamiltoniano efetivo de troca, $C_{-q'}^{(1)}(L)$ e $C_{q'}^{(1)}(k)$ são as componentes dos tensores de Racah de ordem 1, $s_m(LA)$ e $s_{-m}(k)$ são as componentes esféricas dos operadores de spin do lantanídeo e do elétron do ligante, respectivamente, e o termo $r_k C_{q'}^{(1)}(k)$ atua efetivamente como o operador de dipolo elétrico para os elétrons do ligante.

Ao escolher o vetor na direção z pode-se simplificar a Equação 39, pois apenas $q' = 0$ é necessário em (L) e o hamiltoniano de interesse fica:

$$\langle \Psi' \Phi | H'_{exc(anisotr)} | \Psi \Phi' \rangle = 2 \frac{e^2}{R_L^2} \sum_m (-1)^{m+J'-M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & m & M \end{pmatrix}$$

$$\times \langle \alpha' J' | \vec{S}_{LA} | \alpha J \rangle \left\langle \Phi \left| \sum_k r_k C_0^{(1)}(k) s_{-m}(k) \right| \Phi' \right\rangle \quad (40)$$

onde $\langle \Psi' \Phi | H'_{exc(anisot)} | \Psi \Phi' \rangle$ é o elemento de matriz do Hamiltoniano anisotrópico de troca, o termo entre parênteses representa um símbolo 3-j, $\langle \alpha' J' | \vec{S}_{LA} | \alpha J \rangle$ é o elemento de matriz reduzido do operador de spin total do lantanídeo, $\left\langle \Phi \left| \sum_k r_k C_0^{(1)}(k) s_{-m}(k) \right| \Phi' \right\rangle$ é o elemento de matriz do operador acoplado de dipolo e spin associado ao ligante.

Usando o teorema de Wigner-Eckart no elemento da matriz de $s_m(LA)$ no hamiltoniano, tomando o quadrado da Equação 40, realizando uma soma sobre os componentes M e M' , para obter o elemento total da matriz quadrada, assumindo que os componentes de J e J' são igualmente preenchidos, o que implica na introdução de um fator $1/(2J+1)$, e usando as relações de ortonormalidade para símbolos 3-j, obtém-se a Equação 41:

$$h_{exc}^2 = \frac{4}{3} \frac{e^4}{R_L^4} \frac{1}{(2J+1)} \langle \alpha' J' | \vec{S}_{LA} | \alpha J \rangle^2 \sum_m \left\langle \Phi \left| \sum_k r_k C_0^{(1)}(k) s_{-m}(k) \right| \Phi' \right\rangle^2 \quad (41)$$

onde h_{exc}^2 é o quadrado do elemento de matriz da interação de troca e o fator $4/3$ surge da elevação ao quadrado das constantes e da soma sobre o símbolo 3-j

Com isso, pode-se obter a equação de taxa de transferência de energia considerando a parte anisotrópica da interação de troca de Coulomb, sendo F dado pela Equação 30.

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} h_{exc}^2 F \quad (42)$$

onde W_{ET} é a taxa de transferência de energia devido à parte anisotrópica da interação de troca.

No trabalho publicado em 2008 [12], Malta fez uma revisão crítica dos modelos de taxa de transferência de energia não radiativa envolvendo íons lantanídeos, com ênfase no efeito de blindagem causado pelas camadas 5s e 5p e no uso dos parâmetros de intensidades das transições 4f-4f. O trabalho também propôs, baseado em aproximações do tipo Múlliken, um hamiltoniano de troca

efetivo e uma expressão para o fator de sobreposição espectral que considera o desajuste energético em condições ressonantes ou quase ressonante. O efeito de blindagem foi expresso em termos de integrais de sobreposição (ρ) entre a subcamada 4f e a camada de valência de um átomo de ligado na primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo, como demonstrado na Equação 43.

$$(1 - \sigma_k) = \rho (2\beta)^{k+1} \quad (43)$$

Para íons lantanídeos ρ tem valor típico de 0,05 e β é um valor bem próximo de 1. Com isso, para valores de $k = 2, 4$ e 6 o fator de blindagem $(1 - \sigma_k)$ tem valores de 0,4, 1,6 e 6,4, respectivamente. O autor afirma que a relação da Equação 43 deve ser considerada com uma relação muito observacional, mas que os valores citados concordaram bem com os obtidos por cálculos teóricos.

Este trabalho de 2008 trouxe correções cruciais aos estudos anteriores, que haviam negligenciado o efeito de blindagem nas equações puras de 1997. Na prática dos cálculos para o mecanismo de troca, a literatura vinha adotando o fator empírico de blindagem $(1 - \sigma_0)^2$ para contabilizar o recobrimento íon-ligante. Malta (2008) afirmou que isso era conceitualmente impreciso e estabeleceu que a integral de sobreposição $\langle 4f|L \rangle^4$ deveria substituir definitivamente o uso do $(1 - \sigma_0)^2$, levando a uma mudança de aproximadamente três ordens de magnitude nas taxas calculadas por esse mecanismo, conforme indica a Equação 44:

$$W_{ex} = \frac{\langle 4f|L \rangle^4}{(2J + 1)} \frac{8\pi e^2}{3\hbar R_L^4} \langle \alpha'J' | \vec{S}_{LA} | \alpha J \rangle^2 F \sum_m \left\langle \Phi \left| \sum_k r_k C_0^{(l)}(k) s_{-m}(k) \right| \Phi' \right\rangle^2 \quad (44)$$

onde $\langle 4f|L \rangle$ é a integral de sobreposição radial entre os orbitais 4f do lantanídeo e os orbitais do ligante.

O autor afirma que apesar das correções, as taxas estimadas de transferência de energia entre o ligante e o íon por esse mecanismo permaneceram muito altas, superando em muito as taxas típicas de decaimento 4f–4f, tanto radiativo quanto não radiativo, confirmando a validade das conclusões gerais dos estudos anteriores sobre os rendimentos quânticos teóricos de emissão em compostos de coordenação com európio trivalente.

No trabalho mais recente, publicado em 2019, Malta e colaboradores realizaram uma revisão crítica abrangente da evolução dos modelos de transferência de energia intramolecular em complexos de lantanídeos [13]. O grande marco desta publicação foi a reavaliação do mecanismo de troca de Coulomb.

Os autores evidenciaram que as correções introduzidas no modelo de 2008, ao trocar os fatores de blindagem $(1 - \sigma_0)^2$ pela integral de sobreposição $\langle 4f|L \rangle^4$, resultavam em uma superestimativa das taxas de transferência por troca, gerando valores fisicamente inconsistentes com as taxas de decaimento radiativo observadas. Diante desta constatação, o trabalho de 2019 concluiu que a formulação original proposta em 1997 para o mecanismo de troca descreve a física do sistema de maneira muito mais adequada e confiável. Consequentemente, os autores recomendaram o retorno formal à equação de troca de 1997.

Para solucionar este problema e descrever a física do sistema de uma melhor forma, a abordagem de 2019 estabeleceu não apenas o tratamento desse fator como um parâmetro ajustável (obedecendo à condição $\sigma_0 > 0,9$), mas também avançou para uma modelagem consistente que garante o decaimento espacial apropriado. Neste cenário, o fator de blindagem no mecanismo de troca passa a ser modelado pela equação:

$$(1 - \sigma_0) = \rho \left(\frac{R_{min}}{R_L} \right)^{7/2} \quad (45)$$

Nesta expressão, ρ representa a integral de recobrimento entre as camadas de valência do íon lantanídeo e do átomo ligante (assumindo um valor empírico de aproximadamente 0,05), R_{min} é a menor distância de ligação na primeira esfera de coordenação do complexo, e R_L corresponde à distância entre o núcleo do lantanídeo e o baricentro eletrônico do estado doador. Essa formulação inclui de forma implícita o efeito de blindagem gerado pelas subcamadas preenchidas 5s e 5p do lantanídeo, garantindo que a interação de troca possua a exata dependência com a distância.

Outro ponto relevante foi que a revisão aprimorou as discussões em torno do fator de sobreposição espectral (F) em condições de quase ressonância térmica.

Nesta atualização, a aproximação gaussiana estática foi superada pela introdução do acoplamento elétron-fônon via parâmetros de Huang-Rhys. Ao modelar quantitativamente como a criação e aniquilação de fônons compensam o desajuste energético (ΔE), o processo passou a incorporar uma dependência térmica real à probabilidade de transferência, evidenciando a complexidade inerente à predição luminescente.

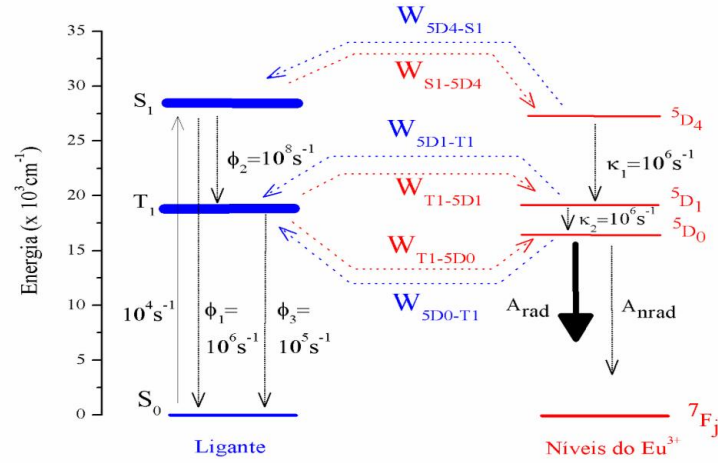
Assim, o trabalho de 2019 estabelece que a formulação de 1997 para os mecanismos multipolar e de troca, associada a um cálculo mais rigoroso do fator de sobreposição espectral (F), constitui a abordagem teórica mais adequada para descrever a dinâmica fotofísica de complexos de lantanídeos.

A evolução histórica destas equações de taxa evidencia a imensa complexidade matemática inerente à predição luminescente. A alta sensibilidade do rendimento quântico à estipulação paramétrica da blindagem, aliada à necessidade de determinação espacial dinâmica da distância doadora-aceitadora (R_L), reforça a necessidade de buscar evoluções para as metodologias adotadas.

1.7 Cálculo do rendimento quântico com base em taxas de transferência de energia

A cinética de emissão dos íons lantanídeos envolve o equilíbrio entre taxas de absorção e decaimento radiativo e não radiativo, descritas por um sistema de equações de taxas baseadas em taxas para uma unidade microscópica ligante- Ln^{n+} , que permite descrever propriedades fotofísicas macroscópicas como: Luminescência, rendimento quântico de emissão intrínseca ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$), rendimentos quânticos de emissão (Q_{Ln}^{L}) e tempos de vida. A Figura 6 [29] representa um esquema mostrando as principais taxas envolvidas no processo luminescente em complexos.

Figura 6 - Esquema representativo dos principais canais envolvidos no processo luminescente do európio.



Fonte: Dulta et al., 2014.

O rendimento quântico de emissão pode então ser calculado como:

$$q = \frac{A_{rad}\eta(^5D_0)}{\phi\eta(S_0)} \quad (46)$$

onde q é o rendimento quântico global de emissão, $A_{rad}\eta(^5D_0)$ quantifica o número de fótons emitidos pelo íon lanatídeo absorvidos a intensidade de emissão do íon Eu^{3+} na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, que ocorre após a transferência de energia do ligante, sendo A_{rad} a taxa de emissão radiativa e $\eta(^5D_0)$ a população do nível emissor do íon. $\phi\eta(S_0)$ quantifica a intensidade de absorção do ligante que capta os fótons, sendo ϕ a taxa de absorção do ligante que atuará como “antena” transferindo energia de forma não radiativa para íon, sendo $\eta(S_0)$ a população do estado fundamental do ligante.

No estado estacionário, a população normalizada de um determinado nível excitado (η_j) é obtida assumindo que a variação temporal de sua ocupação é nula ($d\eta/dt=0$). Matematicamente, o balanço populacional é regido pela diferença entre os canais de despopulação e população do nível, conforme expresso pela equação de taxas:

$$\frac{d\eta_j}{dt} = - \left(\sum_{i \neq j} W_{ji} \right) \eta_j + \sum_{i \neq j} W_{ij} \eta_i \quad (47)$$

A predição teórica do rendimento quântico de emissão (q) permanece como um dos maiores e mais intrincados desafios da química computacional de lantanídeos. O cálculo das taxas de transferência de energia envolve uma grande quantidade de variáveis dependentes, como a distância efetiva (R_L), os fatores de sobreposição espectral, as condições de ressonância e os parâmetros de intensidade, o que exige um tratamento multivariado rigoroso para estabelecer os fatores principais e suas interações.

Historicamente, para contornar o custo computacional proibitivo exigido no cálculo puramente ab initio dos acoplamentos vibro-eletrônicos e spin-órbita da antena orgânica, a resolução das equações de taxa fenomenológicas frequentemente dependeu da adoção de estimativas baseadas em ordens de grandeza. Tornou-se prática comum na literatura assumir "números típicos" e estáticos para as taxas intraligantes, como, por exemplo, fixar a taxa de cruzamento intersistema ($S_1 \rightarrow T_1$) em 10^8 s^{-1} e o decaimento tripleto ($T_1 \rightarrow S_0$) em 10^5 s^{-1} para os mais diversos complexos.

Embora a adoção desses valores típicos seja válida para avaliações qualitativas do mecanismo fotofísico, a fixação paramétrica "engessa" a dinâmica individual do ligante. Ao forçar moléculas estruturalmente distintas a obedecerem à mesma cinética orgânica de relaxação, os modelos analíticos clássicos limitam drasticamente a sua exatidão preditiva quantitativa.

1.8 Transições eletrônicas em lantanídeos

Os lantanídeos apresentam camada 4f com preenchimento incompleto, o que possibilita transições eletrônicas do tipo 4f-4f, essas transições ocorrem pela absorção de radiação na região entre ultravioleta e o infravermelho, passando pelo visível [51].

O tipo de interação da luz para com os átomos, íons ou moléculas determina o mecanismo pelo qual as transições ocorrem, que podem ser por dipolo elétrico

(DE), dipolo magnético (DM) ou quadrupolo elétrico (QE). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, por ser permitida pelo mecanismo de dipolo magnético, tem uma intensidade pouco variável pelo ambiente químico e por isso é usada como referência em análises espectrais em complexos de Eu^{3+} [51].

Para o íon livre, as transições intraconfiguracionais (4f-4f) via mecanismo de dipolo elétrico são formalmente proibidas pelas regras de seleção, a regra de spin e a regra de Laporte. A regra de spin estabelece que não deve haver mudança na multiplicidade de spin durante a transição eletrônica. Desta forma, transições entre estados com a mesma multiplicidade, como $^5D \rightarrow ^5F$, são permitidas por esta regra, enquanto transições que envolvem mudança de spin, como $^5D \rightarrow ^7F$, são proibidas. Por outro lado, a regra de paridade de Laporte postula que, em sistemas com centro de inversão (centrossimétricos), as transições de dipolo elétrico permitidas devem necessariamente envolver mudança de paridade. Assim, transições interconfiguracionais como $s \rightarrow p$ ou $4f \rightarrow 5d$ (que mudam a paridade) são permitidas, enquanto as transições $p \rightarrow p$ e $4f \rightarrow 4f$ (que ocorrem sem mudança de paridade) são rigorosamente proibidas por Laporte [51, 52].

Outros mecanismos são: dipolo elétrico forçado (DEF), que ocorre graças à mistura de configurações com paridades opostas, e acoplamento dinâmico (AD), que ocorre pelo efeito de polarização dos ligantes, pelos quais as transições f-f podem ocorrer. Esses mecanismos relacionam a sensibilidade do íon lantanídeo ao ambiente químico no qual está inserido [53, 54].

Quando o íon metálico encontra-se em um campo ligante sua simetria é quebrada e uma nova pode ser adquirida, a depender do ligante inserido. Essa quebra de simetria explica a observação de bandas nas análises espectrais realizadas experimentalmente do tipo f-f, antes proibida [55].

Chen e colaboradores [56] investigaram a influência de diferente ligante nas propriedades de luminescência de complexos de lantanídeo-titânio. Os lantanídeos utilizados foram o európio e o térbio com 3 ligantes de ácidos carboxílicos com diferentes substituintes. Segundo os pesquisadores, quanto maior a capacidade de

doação do substituinte dos ligantes menor a sua energia de tripleto, o que leva a uma diminuição de luminescência.

O tipo de transição eletrônica existente no material analisado determina a banda que aparece no espectro, bem como sua intensidade. Transições f-f por dipolo elétrico tem bandas mais intensas, já por dipolo magnético são mais fracas. Essas observações foram feitas por Van Vleck, que também postulou que transições proibidas por dipolo elétrico podem ocorrer pela distorção eletrônica do campo cristalino, mas para isso não pode haver simetria com centro de inversão [57].

1.9 Programa LUMPAC

O LUMPAC: *Luminescence Package* é um *software* que foi desenvolvido no Laboratório Pople de Química Computacional, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe, sob a coordenação do professor Ricardo Freire. O programa começou a ser desenvolvido em 2008 e teve sua primeira versão publicada em 2014 [29].

O *software* é dividido em 4 módulos e conta com integração a outros *softwares* de química computacional, como MOPAC [58] e ORCA [59].

O módulo 1 é destinado a otimização da geometria dos sistemas a serem estudados, para isso o programa é integrado ao MOPAC e possibilita escolher diferentes modelos semiempíricos, como: RM1, *Sparkle*/RM1, *Sparkle*/AM1, *Sparkle*/PM3, *Sparkle*/PM6 e *Sparkle*/PM7. Também é possível visualizar, no módulo, as estruturas de entrada e saída. No módulo 2 é possível calcular as energias dos estados excitados singleto e tripleto, através da integração com o ORCA [59]. Os cálculos são realizados no método INDO/S-CIS [60,61]. Nesta etapa, o íon lantanídeo é tratado puramente como uma carga pontual +3, sem a inclusão explícita de seus orbitais na base de cálculo. Essa é uma aproximação razoável e amplamente aceita para estes sistemas, uma vez que os elétrons da subcamada 4f são internos e blindados pelas camadas 5s e 5p, participando minimamente das ligações químicas covalentes. Portanto, a principal influência do íon metálico sobre os níveis de energia do ligante é de natureza eletrostática, que é bem capturada

pela aproximação de carga pontual. Para contornar essa aproximação e obter uma descrição eletrônica que inclua os orbitais do metal e os efeitos de acoplamento spin-órbita, seria necessário abdicar do baixo custo computacional e utilizar métodos mecânico-quânticos mais rigorosos, como cálculos *ab initio* multiconfiguracionais.

O módulo 3 é dividido em submódulos e é destinado ao cálculo de propriedades luminescentes. No submódulo 3.1 é necessário fornecer apenas o espectro emissor e o tempo de vida do complexo em estudo, e obtém-se propriedades como: i) razão de intensidades das transições ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) / ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$); ii) parâmetros experimentais de intensidades de Judd-Ofelt, Ω_λ ($\lambda=2$ e 4); iii) taxas de emissão radiativa, A_{rad} e não radiativa, A_{nrad} ; e iv) eficiência quântica, η . No submódulo 3.2 é possível obter os valores teóricos dos parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_λ ($\lambda=2, 4$ e 6) e da taxa de emissão radiativa. O submódulo 3.3 fornece as taxas de transferência e retrotransferência de energia entre o ligante e o íon, permitindo o cálculo do rendimento quântico global, q . O submódulo 3.4 é destinado à obtenção do espectro teórico de absorção. O módulo 4 do LUMPAC é uma ferramenta que possibilita a conversão de arquivos.

Nos últimos anos, diversos trabalhos foram publicados utilizando o LUMPAC como ferramenta para a investigação teórica das propriedades luminescentes de complexos de lantanídeos. O *software* foi empregado para o cálculo de parâmetros espectroscópicos e fotofísicos, como rendimentos quânticos, parâmetros de Judd-Ofelt, taxas de energia radiativa e não radiativa e taxas de transferência de energia [62-65].

Na Rússia, Savchenko, Zhuravlev e Tsaryuk utilizaram o software LUMPAC para estudo de uma série de carboxilatos de európio diméricos $\text{Eu}(\text{RCOO})_3\text{L}$ (L=1,10-fenantrolina ou 2,2'-bipiridina e R=1-naftilcarboxílico, 4-metoxibenzóico, benzóico, 2-furanocarboxílico, 2-metoxibenzóico, fenilacético, fenoxiacético, capróico, 3-nitropropiónico, acético ou propiónico), todos com número de coordenação 9 e diferentes graus de distorção no ambiente de coordenação. Segundo os pesquisadores, os estudos mostraram que taxa de decaimento radiativo é diretamente influenciada pelo grau de distorção do poliedro de coordenação, sendo

maior em ambientes altamente assimétricos. Por outro lado, taxa de decaimento não radiativo é afetada pela rigidez da rede cristalina e pela presença de vibrações de alta energia próximas ao Eu^{3+} , como grupos $-\text{CH}$ ou moléculas de solvente. A substituição isotópica por deutério demonstrou ser uma estratégia eficaz para reduzir a energia não radiativa e, conseqüentemente, aumentar a eficiência quântica [64].

Ahlawat et al. [66] sintetizaram e analisaram seis compostos de európio trivalente e o LUMPAC foi usado para cálculos teóricos das taxas de emissão radiativa e decaimento não radiativo, parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) e rendimento quântico. No trabalho os pesquisadores sintetizaram seis compostos com o ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-1,4-diidro-8-metoxi-7-(3-metil-1-piperazinil)-4-oxo-3-quinolinacarboxílico (L) (ácido β -cetocarboxílico) como ligante principal, um composto teve a esfera de coordenação completada com água e os outros cinco tiveram diferentes ligantes nitrogenados, 1,10-fenantrolina (phen), neocuprina (neo), 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina (dmph), 2,2'-bipiridil (bipy) e batofenantrolina (batho), formando os compostos identificados pelos autores como: $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{L})_3\text{batho}]$, $[\text{Eu}(\text{L})_3\text{dmph}]$, $[\text{Eu}(\text{L})_3\text{phen}]$, $[\text{Eu}(\text{L})_3\text{neo}]$, $[\text{Eu}(\text{L})_3\text{bipy}]$. O maior rendimento quântico foi observado para o complexo $[\text{Eu}(\text{L})_3\text{bipy}]$ sendo de 38,8%. Os compostos apresentaram taxas de emissão radiativa bem próximas entre si, variando entre 206,10 a 220,34 s^{-1} , no entanto houve maior variação na emissão não radiativa, com valores entre 497,87 s^{-1} para o complexo com maior rendimento quântico e 725,86 s^{-1} para o complexo com menor rendimento quântico, o $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Todos os valores teóricos tiveram boa concordância com os obtidos experimentalmente. Os autores concluíram que o envolvimento de ligantes auxiliares aumentou a luminescência.

Dalal et al. [67] usaram o LUMPAC para realizar o estudo teórico de compostos à base de európio tendo como ligantes o 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-butanodiona fluorada (TFNB), 2,2'-bipiridina (Bpy) e alguns derivados, 2,2'-bipiridina dihidrobrometo (DBr), 5-bromo-5'-(3,4-(etilenodioxo)tien-2-il)2,2'-bipiridina (MD) e 5,5'-bis(3,4-(etilenodioxo)tien-2-il)2,2'-bipiridina (DD), formando quatro compostos: $[\text{Eu}(\text{TFNB})_3\text{Bpy}]$, $[\text{Eu}(\text{TFNB})_3\text{DBr}]$, $[\text{Eu}(\text{TFNB})_3\text{MD}]$ e $[\text{Eu}(\text{TFNB})_3\text{DD}]$. Os compostos tiveram seus valores de energia radiativa e não radiativa, parâmetros de Judd-Ofelt

(Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) e eficiência quântica calculados de acordo com o protocolo implementado no LUMPAC, e os dados obtidos concordaram bem com dados experimentais. O complexo [Eu(TFNB)₃Bpy] apresentou a maior eficiência quântica (62,00%), refletindo uma combinação favorável entre uma alta taxa de emissão radiativa (666,62 s⁻¹) e uma taxa não radiativa relativamente baixa (408,65 s⁻¹), associada a um valor elevado de Ω_2 (19,04 x 10²⁰ cm²), indicando alta sensibilidade do ambiente de coordenação. O complexo [Eu(TFNB)₃DBr], por outro lado, apresentou uma redução expressiva na eficiência quântica (39,38%), com uma taxa de emissão radiativa menor (605,82 s⁻¹) e uma taxa não radiativa significativamente maior (932,64 s⁻¹), mas com um Ω_2 relativamente elevado (16,57 x 10²⁰ cm²). O complexo [Eu(TFNB)₃MD] exibiu comportamento semelhante ao [Eu(TFNB)₃DBr], com eficiência de 38,70%, emissão radiativa de 667,25 s⁻¹ e alta taxa não radiativa (1056,88 s⁻¹), acompanhada por um Ω_2 de 17,02 x 10²⁰ cm². Já o complexo [Eu(TFNB)₃DD] apresentou a menor eficiência quântica (34,02%), reflexo da maior taxa de desativação não radiativa (1374,49 s⁻¹), mas com a maior taxa radiativa (708,85 s⁻¹). Os pesquisadores concluíram que todos os compostos apresentaram bons resultados nos estudos e se mostram promissores para aplicações na construção de dispositivos OLED.

Esses dados da literatura refletem como modificações estruturais pontuais nos ligantes afetam diretamente as taxas competitivas de decaimento radiativo e não radiativo, determinando a performance luminescente final do complexo. Ao mesmo tempo, evidenciam como os estudos teóricos são indispensáveis para a compreensão profunda desses processos fotofísicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver, implementar e validar um novo protocolo computacional semiempírico para o cálculo preditivo do rendimento quântico de emissão em complexos de Eu³⁺, bem como aplicar metodologias atuais para investigar as

propriedades luminescentes e os mecanismos de transferência de energia em complexos de Eu^{3+} voltados a aplicações optoeletrônicas e forenses.

2.2 Objetivos Específicos

- Elucidar, em escala microscópica, os processos fotofísicos e a influência estrutural local dos ligantes β -dicetonatos e da base nitrogenada 5,5'-dmbpy na eficiência de emissão de complexos de európio aplicados a diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs).
- Racionalizar os mecanismos de transferência de energia e o desempenho óptico de novos complexos contendo o ligante lactâmico δ -valerolactama, correlacionando a blindagem molecular contra perdas térmicas com a viabilidade de sua aplicação forense como marcadores de resíduos de disparo de arma de fogo.
- Desenvolver uma nova rotina computacional (baseada em Python) para o cálculo preditivo do rendimento quântico em complexos de európio trivalente.
- Calibrar e parametrizar o protocolo desenvolvido por meio de otimização estocástica global (Dual Annealing), avaliando sua exatidão preditiva frente a uma biblioteca de complexos reais extraídos da literatura.
- Avaliar a exatidão preditiva do protocolo desenvolvido por meio de uma análise comparativa frente a aplicação dos modelos de transferência de energia (aplicados de acordo com o protocolo estabelecido no LUMPAC) na determinação do rendimento quântico da biblioteca de complexos estudada.

3 METODOLOGIA

3.1 Estudo de compostos à base de Eu^{3+} aplicados como marcadores de munição e emissores de dispositivos OLED.

Os métodos teóricos foram aplicados de acordo com o protocolo implementado no *software* LUMPAC. Inicialmente, as geometrias do estado

fundamental dos sistemas foram calculadas através de metodologias quânticas semiempíricas. Os modelos *Sparkle*/PM3 (Estudo 1) e RM1 (Estudo 2), os quais são amplamente utilizados para a modelagem estrutural de sistemas contendo íons lantanídeos, foram escolhidos, pois apresentam resultados em boa concordância com dados experimentais em trabalhos anteriores [68-73]. O modelo *Sparkle*/PM3 foi escolhido para a modelagem dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ por ter apresentado melhor concordância com os dados experimentais após comparação com os resultados obtidos com outros métodos disponíveis (RM1, *Sparkle*/RM1, *Sparkle*/AM1, *Sparkle*/PM3, *Sparkle*/PM6 e *Sparkle*/PM7). O RM1 foi usado para a otimização da geometria dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$, considerando seu desempenho previamente validado em estudo anterior com compostos similares, nos quais resultados com boa concordância com dados experimentais obtidos [7].

Os cálculos de estrutura molecular foram feitos usando o *software* MOPAC, com as palavras-chaves: PM3, SPARKLE ou (RM1), PRECISE (para uso de critérios mais rigorosos), GEO-OK (algumas verificações de segurança), XYZ (operações geométricas em coordenadas cartesianas), T=10D (limite de tempo de execução de 10 dias), ALLVEC (fornecimento dos autovetores), BFGS (procedimento Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno para a otimização de geometria) e GNORM=0.25 (concluir quando a norma do gradiente cair abaixo de $0,25 \text{ kcal mol}^{-1}\text{\AA}^{-1}$).

As energias dos estados excitados singleto (S_1) e tripleto (T_1) dos compostos foram calculadas, partindo da geometria do estado fundamental otimizada, utilizando o método semiempírico INDO/S-CIS (*Intermediate Neglect of Differential Overlap for Spectroscopy – Configuration Interaction/Single*) [60,61]. Os cálculos foram realizados com o auxílio do *software* ORCA, que fornece uma implementação bem estabelecida e confiável do método INDO/S-CIS. Uma carga pontual de +3e foi usada para representar o íon európio trivalente, aproximação justificada pelo fato de a influência do centro metálico sobre o sistema eletrônico dos ligantes ocorrer predominantemente via campo eletrostático, dada a natureza blindada dos orbitais 4f.

Os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ , $\lambda = 2$ e 4) foram obtidos utilizando o LUMPAC, a partir do espectro de emissão obtido experimentalmente, seguindo os fundamentos da teoria de Judd-Ofelt. Considerando que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é regida pelo mecanismo de dipolo magnético e pouco variável pelo ambiente do íon, logo pode ser usada como referência. A taxa de emissão espontânea para essa transição de referência foi obtida de acordo com a Equação 48:

$$A_{rad}^{exp}[^5D_0 \rightarrow ^7F_1] = (0,31 \times 10^{-11} cm^3 s^{-1}) n^3 \nu[^5D_0 \rightarrow ^7F_1]^3 \quad (48)$$

sendo “n” o índice de refração do meio e $\nu[^5D_0 \rightarrow ^7F_1]$ é o baricentro da transição. A partir deste referencial, as taxas de decaimento radiativo das demais transições de dipolo elétrico, foram determinadas relacionando as áreas sob as curvas dos picos de emissão e seus respectivos baricentros de energia, conforme a Equação 49:

$$A_{rad}^{exp}[^5D_0 \rightarrow ^7F_J] = A_{rad}^{exp}[^5D_0 \rightarrow ^7F_1] \left(\frac{S[^5D_0 \rightarrow ^7F_J]}{S[^5D_0 \rightarrow ^7F_1]} \right) \left(\frac{\nu[^5D_0 \rightarrow ^7F_1]}{\nu[^5D_0 \rightarrow ^7F_J]} \right) \quad (49)$$

sendo $\nu[^5D_0 \rightarrow ^7F_J]$ são as energias dos baricentros e $S[^5D_0 \rightarrow ^7F_J]$ as áreas das respectivas transições. Com isso os parâmetros de intensidade (Ω_λ , $\lambda = 2$ e 4) podem ser obtidos pela Equação 50:

$$\Omega_{\lambda=J}^{exp} = \frac{3\hbar A_{rad}^{exp}[^5D_0 \rightarrow ^7F_J]}{32e^2\pi^3\chi\nu[^5D_0 \rightarrow ^7F_J]^3|\langle ^5D_0 || U^{(\lambda)} || ^7F_J \rangle|^2} \quad (50)$$

sendo $\Omega_{\lambda=J}^{exp}$ o parâmetro de intensidade experimental para o estado excitado. O termo $\hbar$ é a constante de Planck reduzida, enquanto A_{rad}^{exp} é a taxa de emissão radiativa obtida experimentalmente para a transição específica entre o nível emissor 5D_0 e o nível fundamental 7F_J , o termo e é a carga elementar. A constante χ é o fator de correção do meio, definido como $\chi = n(n^2+2)^2/9$. Por fim, o elemento $|\langle ^5D_0 || U^{(\lambda)} || ^7F_J \rangle|^2$ corresponde ao quadrado dos elementos de matriz reduzidos dos tensores de dipolo elétrico, constantes espectroscópicas invariáveis para o íon Eu^{3+} , como sendo 0,0032, 0,0023 e 0,0002 para $J = 2, 4$ e 6 respectivamente [74].

As transições analisadas correspondem a decaimentos do estado excitado 5D_0 para os estados 7F_J . O espectro de emissão foi utilizado para determinar as

intensidades relativas das bandas de emissão associadas a essas transições, enquanto o tempo de vida de emissão foi empregado para calcular a taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}).

Os parâmetros de intensidades teóricos, $\Omega_{\lambda}^{\text{calc}}$, foram obtidos de acordo com a Equação 51:

$$\Omega_{\lambda}^{\text{calc}} = (2\lambda + 1) \sum_{t=\lambda-1}^{\lambda+1} (\text{impar}) \sum_{p=-t}^t (\text{todos}) \frac{|B_{\lambda,t,p}|^2}{(2t+1)} \quad (51)$$

onde $B_{\lambda,t,p}$ são os parâmetros que descrevem as componentes ativas das transições 4f-4f. O índice t representa a ordem da expansão do campo ligante e o índice p representa a projeção espacial desse campo.

Os parâmetros $B_{\lambda,t,p}$ são obtidos pelas contribuições de dipolo elétrico forçado, $B_{\lambda,t,p}^{\text{ed}}$ e de acoplamento dinâmico, $B_{\lambda,t,p}^{\text{dc}}$ de acordo com a Equação 52:

$$B_{\lambda,t,p} = B_{\lambda,t,p}^{\text{ed}} + B_{\lambda,t,p}^{\text{dc}} \quad (52)$$

em que:

$$B_{\lambda,t,p}^{\text{ed}} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t \quad \text{e}, \quad (53)$$

$$B_{\lambda,t,p}^{\text{dc}} = - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{1/2} \langle r^{\lambda} \rangle (1 - \sigma) \langle f || C^{(\lambda)} || f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t,\lambda+1} \quad (54)$$

O termo ΔE é uma constante correspondente à diferença de energia entre os baricentros do estado fundamental 4f e a primeira configuração do estado excitado de paridade oposta 4f-5d do íon central. Para o íon Eu^{3+} as integrais radiais, r^{λ} , assumem valores de $r^2 = 0,9175$ a.u., $r^4 = 2,0200$ a.u. e $r^6 = 9,0390$ a.u. [75]. Para o Eu^{3+} $\theta(t, \lambda)$ tem valores estabelecidos de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de $\theta(t, \lambda)$ para o íon európio.

$\theta(t, \lambda)$	Valor
$\theta(1, 2)$	-0,170
$\theta(3, 2)$	0,345
$\theta(3, 4)$	0,180
$\theta(5, 4)$	-0,240
$\theta(5, 6)$	-0,240
$\theta(7, 6)$	0,240

Fonte: Malta et al., (1991)

Os parâmetros γ_p^t ($t = 1, 3, 5$ e 7) correspondem aos chamados parâmetros ímpares de campo de ligantes. Esses parâmetros descrevem a influência do ambiente químico em torno do íon lantanídeo e são calculados com base na contribuição de todos os átomos ligantes diretamente coordenados ao íon metálico central. Esses parâmetros envolvem a aplicação de harmônicos esféricos conjugados, que dependem das coordenadas esféricas dos átomos do ligante, e são obtidos com base no Modelo de Sobreposição Simples (SOM) [34]. De acordo com:

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} e^2 \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad (55)$$

As quantidades γ_p^t e Γ_p^t , utilizadas nos cálculos dos parâmetros de intensidade teóricos, são determinadas com base nos fatores de carga (g_i) e nas polarizabilidades (α_i) presentes nas equações correspondentes. Esses parâmetros são obtidos por meio do Modelo da Unicidade QDC [76], que emprega o ajuste de três parâmetros Q, D e C relacionadas às densidades eletrônicas dos átomos no poliedro de coordenação e às suas superdeslocalizabilidades. De acordo com esse modelo, os fatores de carga são definidos pela expressão $g_j = Q \cdot q_j$ e $\alpha_j = SE_j \cdot D + C$ em que q representa a densidade eletrônica dos átomos diretamente coordenados ao íon lantanídeo e SE a superdeslocalizabilidade do átomo ligante. Essa abordagem

permite considerar, de forma parametrizada, os efeitos do ambiente químico local na interação entre o íon central e seus ligantes.

Também usando o LUMPAC, foram calculadas as taxas de transferência e retrotransferência de energia entre o íon metálico Eu^{3+} e os ligantes, com base nos modelos teóricos desenvolvidos por Malta e colaboradores [13] e deduzidas nas equações 9 a 44 da fundamentação teórica desse trabalho, com destaque para as equações 29, 30, 31 e 42. Esses modelos descrevem os processos de transferência de energia em sistemas envolvendo íons lantanídeos de forma quantitativa, permitindo a análise detalhada das interações entre os estados excitados do íon Eu^{3+} e dos ligantes.

Além disso, foram calculadas as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}). No cálculo da A_{rad} foram considerados os mecanismos de dipolo magnético e dipolo elétrico forçado. Considerando a equação:

$$A(^5D_0 \rightarrow ^7F_J) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3h(2J+1)} [\chi S_{ed} + n^3 S_{md}] \quad (56)$$

Os parâmetros S_{ed} refere-se ao mecanismo de dipolo elétrico forçado e S_{md} ao de dipolo magnético, sendo calculados a partir das equações 56 e 57, com o termo “m” representando a massa do elétron:

$$S_{ed} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle ^5D_0 | U^{(\lambda)} | ^7F_J \rangle|^2 \quad (57)$$

$$S_{md} = \frac{\hbar^2}{4mc^2} |\langle J' || L + 2S || J \rangle|^2 \quad (58)$$

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ não possui contribuições do mecanismo de dipolo elétrico e é quantificada teoricamente como sendo $S_{md} = 9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$ [13]. E as transições com $J = 0, 3$ e 5 têm valores de contribuições iguais a 0, devido serem proibidas por ambos os mecanismos.

As contribuições individuais de cada transição para a taxa de emissão radiativa total são determinadas a partir das razões de ramificação ($\beta_{0,J}$), as quais representam a probabilidade de decaimento do estado emissor 5D_0 para os níveis 7F_J . Estas razões são calculadas conforme a seguinte relação:

$$\beta_{0J} = \frac{A_{0J}}{A_{\text{rad}}} \quad (59)$$

A taxa de decaimento não radiativo (A_{nrad}) foi quantificada a partir do tempo de vida de luminescência (τ) e da taxa de emissão radiativa (A_{rad}), visto que ainda não existe um protocolo teórico consolidado para sua determinação. Esta estimativa baseia-se na relação entre as taxas de decaimento, conforme descrito pela Equação 59.

$$A_{\text{nrad}} = \tau^{-1} - A_{\text{rad}} \quad (60)$$

A partir das taxas radiativa e não radiativa, calculou-se a eficiência quântica (η) do processo, de acordo com a relação:

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (61)$$

Com todas essas propriedades calculadas, foi possível determinar o rendimento quântico teórico de emissão (q) que é a razão entre o número de fótons emitidos sobre o número de fótons absorvidos, de acordo com a Equação 46. E a população normalizada de um nível η_j obtida considerando a taxa de transferência entre dois níveis i e j (W_{ij}) e j e i (W_{ji}) de acordo com a Equação 47.

Os compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ foram testados na construção de dispositivos OLED, sendo a deposição dos filmes finos realizada por evaporação térmica e resistiva em alto vácuo (10^{-6} Pa) dentro de uma *glove box*, onde os compostos foram aquecidos e depositados sequencialmente no substrato, com controle preciso da espessura por um sensor na câmara de vácuo [77].

Os complexos de Eu^{3+} $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ foram testados como marcadores luminescentes em munições. Os compostos foram incorporados à carga de projéteis, e os testes foram realizados em parceria com a Polícia Civil do Rio de Janeiro e peritos forenses. Os disparos foram efetuados em campo de tiro regulamentado, e a luminescência dos resíduos foi analisada sob luz UV, demonstrando a viabilidade dos compostos como marcadores forenses [78].

3.2 Parametrização do Modelo para Determinação do Rendimento Quântico

A construção do banco de dados baseou-se no levantamento sistemático de complexos de Eu^{3+} reportados na literatura, selecionando-se sistemas que apresentassem simultaneamente o conjunto completo de parâmetros fotofísicos necessários para a parametrização, taxas de emissão radiativa (A_{rad}), taxas de emissão não radiativa (A_{nrad}) e rendimentos quânticos experimentais (q_{exp}). Para garantir a validade estatística do modelo, o banco de dados foi particionado em dois grupos distintos, um conjunto de treinamento, compreendendo 53% da amostra, utilizado para a convergência dos parâmetros globais do modelo, e um conjunto de teste, composto por 47% do conjunto.

A otimização da geometria do estado fundamental dos complexos do banco de dados foi realizada empregando o *software* MOPAC (versão v22.0.6) [79], utilizando as palavras-chave RM1 PRECISE GEO-OK XYZ T=10D ALLVEC BFGS GNORM=0,25. A partir das estruturas otimizadas, os cálculos das energias dos estados excitados (singleto e tripleto) e os seus respectivos R_L foram executados por meio do pacote computacional ORCA (versão 5.0.3) [80], empregando o método semiempírico INDO/S-CIS [60,61]. Os valores de energia do estado tripleto e seus respectivos R_L extraídos atuaram diretamente como as condições de contorno geométricas e energéticas (dados de entrada) no protocolo computacional.

Para a aplicação da rotina de cálculo, estruturou-se um banco de dados unificado em formato .txt, atuando como o arquivo de entrada (*input*) do algoritmo do novo protocolo. Este documento centralizou os parâmetros fotofísicos intrínsecos e estruturais de cada complexo analisado. Especificamente, o arquivo compilou a identificação de cada composto, as taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e decaimento não radiativo (A_{nrad}) do íon európio, a distância doadora-aceitadora (R_L) e a energia do estado tripleto (T_1). Crucialmente, incluiu-se o rendimento quântico experimental (q_{exp}), que funcionou como o alvo matemático para a calibração do modelo. Adicionalmente, implementou-se uma variável de controle de fluxo computacional (*flag*) para conferir flexibilidade à parametrização, permitindo que a rotina extraísse os dados energia tripleto e o respectivo R_L diretamente dos arquivos de saída do

ORCA (*flag* = 1), ou utilizasse os valores fixados manualmente pelo usuário (*flag* = 2) ou ainda desconsiderasse aquele composto na rodada (*flag* = 0).

COMP, Arad, Anrad, q_exp, RL_trip, energ_trip, flag (0:N, 1:Y, 2:AY)

O cálculo das taxas de transferência de energia intermolecular (do ligante para o íon central) foi executado computacionalmente, dividindo o processo em dois canais de transferência complementares. A taxa total de transferência de energia (W_{ET}) foi computada como a soma das contribuições do mecanismo multipolar (W_{mp}) e do mecanismo de troca (W_{ex}). Para o componente multipolar (W_{mp}), o algoritmo considerou as interações dipolo-dipolo e dipolo-multipolo, utilizando os fatores de blindagem, as integrais radiais e os elementos de matriz tensorial irredutível, tabelados para as transições do íon Eu^{3+} . A componente de troca (W_{ex}) foi modelada em função do elemento de matriz do operador dipolo acoplado ao spin e do recobrimento orbital, modulado pelo fator empírico de sobreposição (ρ) e pelo fator de sensibilidade à distância (n). A condição de ressonância foi avaliada através do cálculo do fator de Franck-Condon, assumindo um alargamento de linha espectral Gaussiano com largura a meia altura (do inglês, *Half-Height Width*-HHW). Adicionalmente, o programa computou rigorosamente as taxas de retro-transferência térmica (W_{BT}) para todos os canais de energia operantes, aplicando o fator populacional de Boltzmann associado ao gap de energia (ΔE) entre os níveis do ligante e do metal a 300 K. Todas estas taxas parciais foram consolidadas em uma matriz cinética para a resolução do diagrama de Jablonski em regime estacionário.

A obtenção do rendimento quântico de emissão foi feita pela determinação do balanço populacional de todos os estados eletrônicos envolvidos no processo. Para tal, o algoritmo estruturou as taxas de transferência (multipolares, de troca e retro-transferências), bem como os decaimentos radiativos e não radiativos intrínsecos ao íon, numa matriz de equações diferenciais acopladas. Assumindo um regime de excitação contínua, o modelo operou sob a aproximação de estado estacionário, onde a variação temporal das populações dos estados excitados do diagrama de Jablonski é nula ($dP/dt=0$). Este sistema linear foi resolvido algebricamente utilizando a biblioteca matemática *NumPy* em linguagem *Python*, impondo a

condição de contorno de conservação populacional (somatório das frações igual a 1). O rendimento quântico global (q_{cal}) de cada composto foi então computado diretamente como a razão entre a taxa total de emissão radiativa do estado emissor e a taxa de absorção inicial do ligante-antena.

A otimização dos parâmetros selecionados (dipolo de transição, taxas de transferência $S_1 \rightarrow S_0$, $S_1 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow S_0$) foi formulada como um problema de minimização de função não-linear. Dada a complexidade da superfície de erro e a existência de múltiplos mínimos locais, utilizou-se o algoritmo *Dual Annealing*. Empregou-se um estimador de *Huber Loss* ($\delta = 5,0$), que confere ao modelo uma resiliência superior frente a valores atípicos, evitando que oscilações experimentais pontuais distorçam a tendência global do sistema. O algoritmo executou ciclos de aquecimento e resfriamento simulado (20 rodadas, 10^5 iterações por ciclo), garantindo a exploração exaustiva do espaço paramétrico.

A implementação em arquitetura de processamento paralelo permitiu a validação cruzada em subconjuntos aleatórios, sendo possível selecionar o número de estruturas que iria compor o conjunto treino e o número de conjuntos que iriam ser selecionados simultaneamente, assegurando que os coeficientes otimizados fossem intrínsecos à física do sistema e não um sobre ajuste em relação a um grupo específico.

A avaliação do desempenho do modelo foi estabelecida através de uma análise comparativa rigorosa entre os rendimentos quânticos calculados (q_{calc}) e experimentais (q_{exp}). A métrica de sucesso foi definida pela função erro, implementada no algoritmo de otimização, que quantifica a divergência entre os valores previstos e os calculados de acordo com:

$$\epsilon = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{exp,i} - q_{calc,i}}{q_{exp,i}} \right| \quad (62)$$

onde ϵ é a função erro (que representa o erro relativo médio do conjunto analisado), n é o número total de complexos lantanídicos avaliados na rodada, $q_{exp,i}$ é o

rendimento quântico obtido experimentalmente para o i -ésimo complexo, e $q_{calc,i}$ é o correspondente rendimento quântico predito computacionalmente pelo modelo.

Este procedimento computacional gera um arquivo de saída detalhado, que permite não apenas a extração da função erro, mas também a análise individualizada de cada composto. O algoritmo fornece, de forma tabulada, as diferenças absolutas ($q_{exp}-q_{calc}$) médias e individuais, o erro individual para cada sistema e os desvios médios para o conjunto. Esta análise é essencial para identificar sistemas que, por apresentarem desvios superiores à média, funcionam como indicadores de fenômenos físicos não contemplados pelo formalismo cinético padrão, conferindo ao modelo uma capacidade de diagnóstico que vai além do simples ajuste matemático.

4 ESTUDO TEÓRICO DE SISTEMAS LUMINESCENTES À BASE DE EURÓPIO COM LIGANTES β -DICETONATOS.

Neste trabalho de doutorado foram desenvolvidos dois estudos aplicados, os quais tiveram como objetivo investigar sistemas luminescentes à base de Eu^{3+} empregados na construção de dispositivos eletroluminescentes (OLEDs – Estudo 1) e como marcadores luminescentes para resíduos de disparo de arma de fogo (Estudo 2). Estas investigações foram conduzidas em colaboração com o grupo de pesquisa da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), sob a coordenação do professor Dr. Lippy Marques. Enquanto a equipe parceira foi responsável pelas etapas de síntese e caracterização experimental, toda a modelagem fotofísica e a elucidação computacional dos mecanismos de transferência de energia dos sistemas foram integralmente realizadas no escopo desta tese. A seguir, serão apresentados os resultados, as discussões e as conclusões referentes a cada um dos estudos, os quais culminaram na publicação de dois artigos científicos nos periódicos *Optical Materials* e *Journal of Luminescence* [77, 78].

4.1 Investigação teórica das propriedades luminescentes de compostos de európio com ligantes orgânicos aplicados como emissores em dispositivos OLED (Estudo 1).

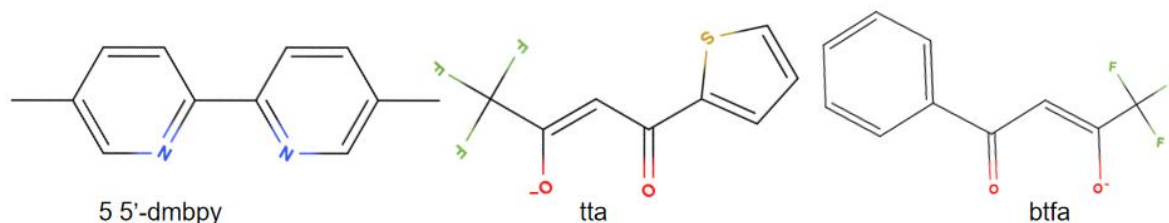
4.1.1 *Objetivo*

Investigar teoricamente as propriedades fotofísicas de complexos de Eu^{3+} com ligantes orgânicos, mapeando suas taxas de transferência de energia e o rendimento quântico. O intuito é fornecer uma racionalização em nível molecular que explique as eficiências observadas, identificando os fatores estruturais determinantes para o desempenho em dispositivos OLED.

4.1.2 *Resultados e discussão*

Foram estudados dois compostos formados pelo cátion de Eu^{3+} como íon central coordenado a ligantes orgânicos. O sistema 1, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$, é formado pelo íon Eu^{3+} com oito coordenações, contendo três ligantes β -dicetonatos, 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona (tta), com carga negativa, que se coordena pelos oxigênios e um ligante nitrogenado, 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (dmbpy), sem carga, que se coordenam pelos nitrogênios. O sistema 2, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$, tem um poliedro de coordenação similar, variando apenas o ligante β -dicetonato, que nesse caso é o 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (btfa). Os ligantes carregados negativamente compensam a carga do cátion Eu^{3+} , resultando na formação de complexos neutros. A Figura 7 apresenta as estruturas dos compostos utilizados como ligantes na síntese dos sistemas estudados.

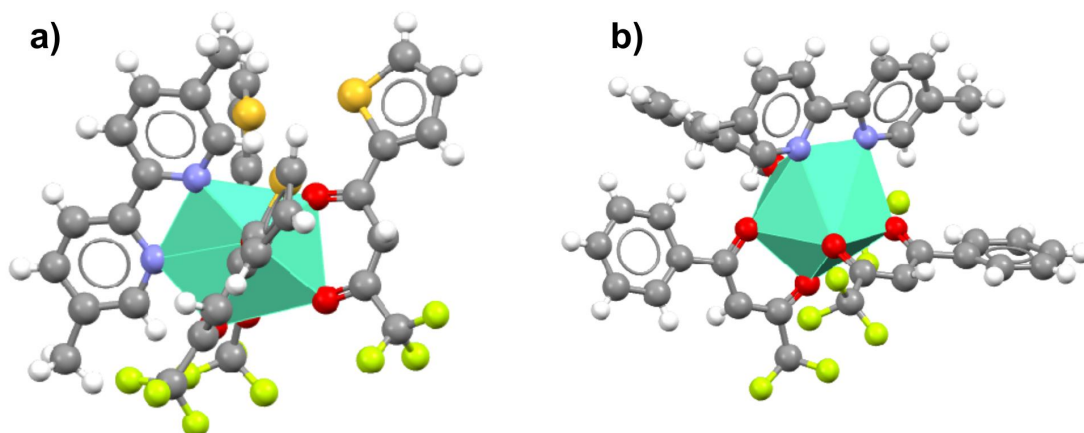
Figura 7 - Representação estrutural dos ligantes na síntese dos complexos 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (dmbpy), 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona (tta) e 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (btfa).



A principal diferença entre os sistemas reside na estrutura dos ligantes β -dicetonatos, o tta possui um anel de tiofeno (tienil) ligado à estrutura da dicetona e btfa apresenta um anel fenílico (fenil) na mesma posição. Estudos apontam que tanto o tta quanto o btfa são eficientes no processo de transferência de energia ligante-íon, através do efeito antena, e que apesar da similaridade composicional e estrutural, a pequena diferença reflete nas propriedades luminescentes dos complexos [6, 20, 81 e 82].

A caracterização estrutural dos compostos foi realizada por difração de raios X (DRX), técnica que permitiu determinar o sistema cristalino de cada complexo: o $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ apresenta simetria triclinica, enquanto o $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ é monoclinico. As geometrias do estado fundamental destes complexos foram otimizadas via cálculos teóricos utilizando o modelo *Sparkle/PM3*. A representação tridimensional destas estruturas otimizadas é ilustrada na Figura 8.

Figura 8- Geometria do estado fundamental dos complexos, a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e b) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ otimizadas com o modelo *Sparkle/PM3*.



Os comprimentos das ligações químicas presentes no poliedro de coordenação foram determinados por método teórico e confrontados com a estrutura cristalográfica (experimental) para os dois compostos. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 2 e ilustrados na Figura 9, sendo as distâncias (R) dadas em angstrom ($\text{\AA}$):

Tabela 2 - Comprimentos de ligação interatômica obtidos pelo modelo *Sparkle*/PM3 e experimentalmente dos compostos [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] e [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)].

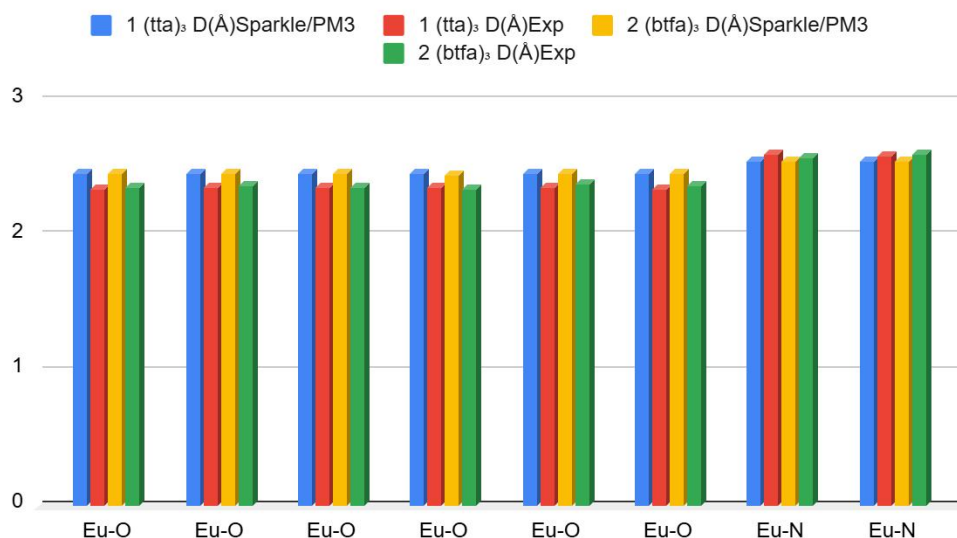
Átomos da ligação	1 (tta) ₃	1 (tta) ₃	2 (btfa) ₃	2 (btfa) ₃
	R _(A) Sparkle/PM3	R _(A) Experimental	R _(A) Sparkle/PM3	R _(A) Experimental
Eu-O1	2,4552	2,3510	2,4575	2,3600
Eu-O2	2,4562	2,3520	2,4556	2,3747
Eu-O3	2,4575	2,3620	2,4563	2,3620
Eu-O4	2,4569	2,3540	2,4539	2,3493
Eu-O5	2,4575	2,3610	2,4546	2,3793
Eu-O6	2,4570	2,3480	2,4551	2,3649
Eu-N1	2,5513	2,5970	2,5526	2,5800
Eu-N2	2,5518	2,5930	2,5534	2,5980

*1 (tta)₃ se refere a [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] e 2 (btfa)₃ a [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)]

A Figura 8 permite a análise visual da semelhança entre as distâncias Eu-átomo ligante experimentais e teóricas para os compostos.

Figura 9 - Comprimentos de ligação interatômica obtidos pelo modelo *Sparkle/PM3* e experimentalmente dos compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$.

Comprimentos de ligação interatômica Eu-Ligante



As distâncias calculadas com o modelo *Sparkle/PM3* concordam bem com os valores experimentais, com variações próximas às reportadas na literatura para compostos similares [83, 84]. Os comprimentos de ligação do európio com o oxigênio variam de 2,4552 Å a 2,4575 Å, (média de 2,4563 Å), nos resultados teóricos e de 2,348 Å a 2,362 Å, (média de 2,355 Å), nos valores experimentais para o composto 1. Para o composto 2 variou de 2,4539 Å a 2,4575 Å (média de 2,4557 Å) nos valores teóricos e de 2,3493 Å a 2,3793 Å (média de 2,3643 Å) nos dados experimentais.

A concordância entre as estruturas teóricas e experimentais foi quantificada pelo fator R (fator de confiabilidade), que resultou em 4,3% para $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e 3,9% para $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$. Como valores de fator R até 5% são critérios aceitos para classificar estruturas de alta fidelidade cristalográfica [85], os resultados obtidos indicam excelente concordância entre os dados, atestando a confiabilidade das geometrias otimizadas. Adicionalmente as distâncias encontradas indicam ligações relativamente fortes e estáveis [86, 87].

As ligações európio-nitrogênio apresentaram valores maiores que as com oxigênio em ambos os compostos, tendência confirmada tanto pelos dados experimentais quanto pelos teóricos. Isso geralmente acontece devido às diferenças existentes entre os elementos, como raio atômico, eletronegatividade e caráter de ligação entre os átomos envolvidos. O oxigênio, sendo mais eletronegativo que o nitrogênio, tende a formar ligações mais curtas e fortes com o íon európio. Além disso, o oxigênio é menor do que o nitrogênio, implicando em uma maior aproximação com o íon central, o que favorece a formação de ligações mais curtas [88-89].

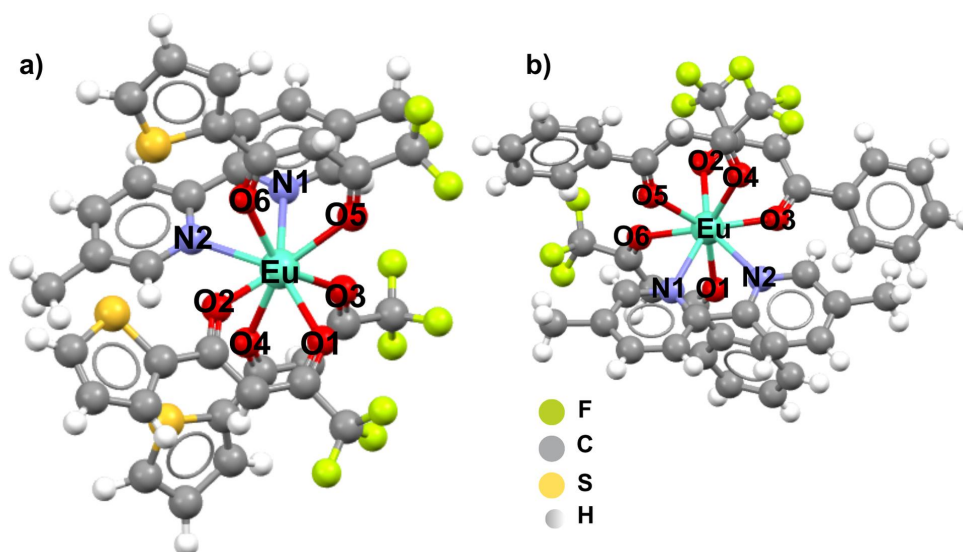
As coordenadas esféricas do poliedro de coordenação, ângulos polar e azimutal, de ambos os compostos, bem como os fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) associados a cada ligação Eu^{3+} –átomo ligante estão apresentadas nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação, fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) associados a cada ligação Eu^{3+} – átomo ligante do composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$.

Átomo ligante	Θ (°)	Φ (°)	g	α ($\text{\AA}^3$)
O1	107,87	127,14	0,5973	0,8506
O2	106,72	60,32	0,5995	0,0093
O3	121,16	222,00	0,5978	2,0470
O4	155,61	315,56	0,5990	2,0698
O5	44,02	188,79	0,5978	1,9810
O6	26,22	59,30	0,5988	0,4709
N1	68,61	277,10	0,4784	3,8849
N2	82,22	342,88	0,4777	7,0991

A Figura 10 destaca a identificação individual de cada ligante no poliedro de coordenação, permitindo visualizar sua disposição espacial em relação ao íon metálico central.

Figura 10 - Geometria do estado fundamental dos compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$, calculadas com o modelo *Sparkle/PM3*, destacando os ligantes primários no poliedro de coordenação.



Para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ os ângulos polares (Θ) variaram de 26,22 a 155,61° para o oxigênio e os nitrogênios tiveram valores de 68,61 e 82,22°, essa variação indica distorções no poliedro, característica de compostos com baixa simetria. Essa quebra de simetria explica a observação de bandas nas análises espectrais realizadas experimentalmente do tipo f-f, antes proibidas [54]. Os ângulos azimutais (Φ) variaram de 59,30 a 315,56° para os oxigênios e valores de 277,10 e 342,88° para os nitrogênios.

Em relação aos parâmetros eletrônicos, o fator de carga (g) praticamente não variou entre átomos iguais, com valores de aproximadamente 0,59 para o oxigênio e 0,47 para os nitrogênios. Os valores de polarizabilidade (α) tiveram uma variação significativa para diferentes regiões da molécula, com variação de 0,0093 a 2,0698

$\text{\AA}^3$ para os oxigênios e chegou a $7,0991 \text{ \AA}^3$ para os nitrogênios, indicando que os átomos de nitrogênio possuem uma maior capacidade de deformação do seu campo eletrônico em resposta a um campo externo, quando comparados aos oxigênios.

Tabela 4 - Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação, fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) associados a cada ligação Eu^{3+} –átomo ligante do composto $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$.

Átomo ligante	Θ (°)	Φ (°)	g	α ($\text{\AA}^3$)
O1	49,50	107,16	0,4589	6,8703
O2	112,29	119,55	0,4594	7,2863
O3	147,69	19,19	0,4603	2,0300
O4	84,66	28,48	0,4583	1,8907
O5	96,83	281,14	0,4600	0,7042
O6	34,28	292,35	0,4589	0,4816
N1	65,76	194,31	0,3663	7,8466
N2	129,34	206,29	0,3655	5,8387

Para o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ os ângulos polares (Θ) variaram de $34,28$ a $147,69^\circ$ para os oxigênios e os nitrogênios tiveram valores de $65,76$ e $129,34^\circ$. Comparativamente ao complexo 1, observou-se uma dispersão angular menor para os átomos de oxigênio e uma ampliação para os átomos de nitrogênio, indicando uma reacomodação espacial do poliedro de coordenação induzida pela substituição do ligante. Os ângulos azimutais (Φ) situaram-se entre $19,19^\circ$ e $292,35^\circ$ para os oxigênios, e entre $194,31^\circ$ e $206,29^\circ$ para os nitrogênios, evidenciando uma variação maior para o ligante nitrogenado em relação ao sistema anterior.

Os valores de polarizabilidade (α) foram maiores em relação ao primeiro composto para diferentes regiões da molécula, com variação de 0,4816 a 7,2863Å³ para os oxigênios e 5,8387 a 7,8466Å³ para os nitrogênios. Nesse caso um valor de polarizabilidade maior foi observado também para átomos de oxigênio. Esta elevação na polarizabilidade, observada inclusive nos átomos de oxigênio do ligante btfa, sugere uma maior deformabilidade da nuvem eletrônica, fator que pode exercer influência direta sobre a eficiência do processo de transferência de energia ligante-lantanídeo.

A análise da geometria do poliedro de coordenação dos sistemas é muito importante, uma vez que a interação dos ligantes com o íon central está diretamente relacionada ao processo de transferência de energia ligante-lantanídeo, fundamental para uma luminescência eficiente [22].

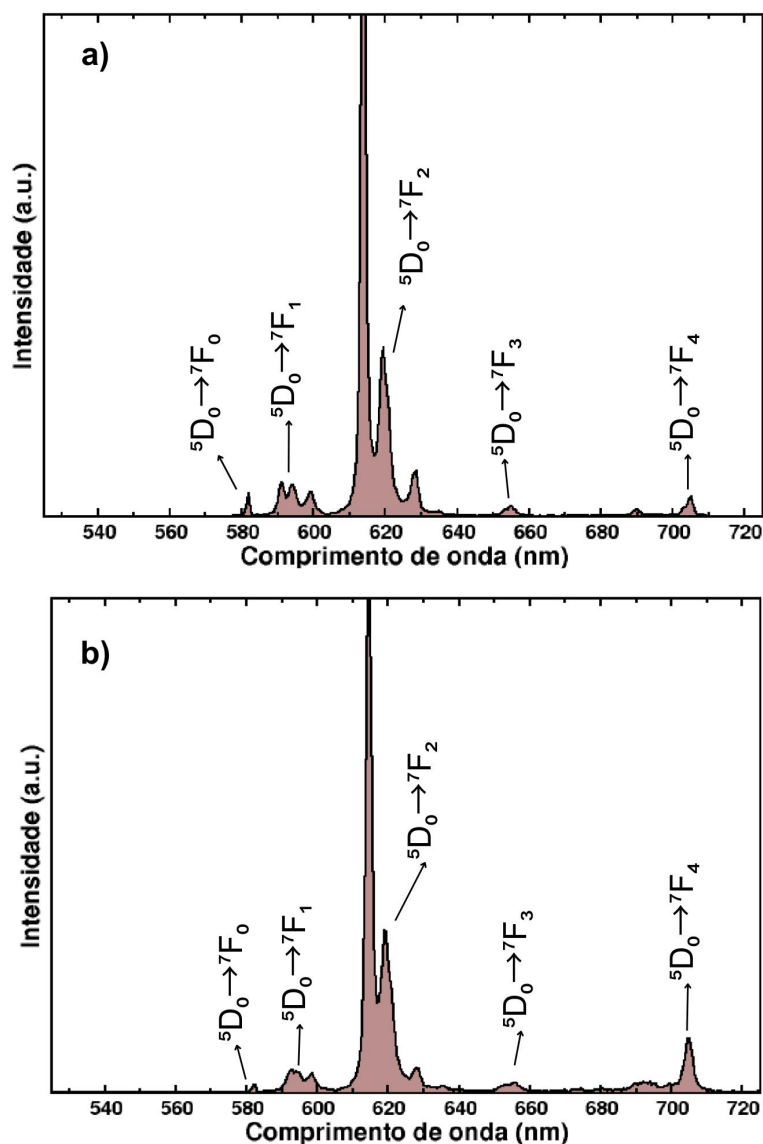
O Eu³⁺, assim como outros íons lantanídeos trivalentes, apresentam transições eletrônicas 4f-4f. Os espectros de emissão dos complexos [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] e [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)], obtidos de forma experimental com amostras sólidas excitadas no comprimento de onda máximo de absorção do ligante (transição S₀ → S₁), revelou a presença de bandas de emissão correspondentes às transições de ⁵D₀ a ⁷F_J. A Tabela 5 apresenta as energias das transições para os complexos.

Tabela 5 - Energia das transições ⁵D₀ a ⁷F_J dos sistemas [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] e [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)]

Complexo	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (cm ⁻¹)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (cm ⁻¹)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (cm ⁻¹)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (cm ⁻¹)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄ (cm ⁻¹)
[Eu(tta) ₃ (5,5'-dmbpy)]	17.188,90	16.811,22	16.217,55	15.278,42	14.301,89
[Eu(btfa) ₃ (5,5'-dmbpy)]	17.181,57	16.801,67	16.205,45	15.283,10	14.265,50

Observa-se que a variação nos valores entre os dois complexos é pequena, isso porque os orbitais f estão em um ambiente blindado pelos orbitais s e p mais externos, sofrendo pouca influência do ambiente químico. Os valores de energia de transições são tipicamente próximos a esses para complexos de Eu^{3+} , por exemplo, no trabalho de Dalal e colaboradores [23], foram estudados quatro compostos com diferentes ligantes e todos tiveram valores próximos aos aqui reportados. A Figura 11 apresenta os espectros de emissão dos compostos, em a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e em b) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$.

Figura 11 - Espectros de emissão dos compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ (a) e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ (b).



A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é uma transição hipersensível, cuja intensidade é altamente influenciada pelo ambiente químico ao redor do íon. Fatores como a simetria do complexo e a natureza dos ligantes coordenados desempenham um papel crucial na modulação dessa transição. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é uma transição magnética dipolar, com uma intensidade pouco variável pelo ambiente químico e, portanto, é usada como referência em análises de complexos de európio [51]. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, também é influenciada pela presença de ligantes e pela simetria do complexo. As transições com $J = 0, 3$ e 5 são proibidas pelos mecanismos de dipolo elétrico, dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico, e mesmo que elas apareçam no espectro, graças à mistura de J , têm menor intensidade e são geralmente negligenciadas.

Usando a razão entre as áreas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é possível fazer um comparativo sobre as intensidades das transições. Considerando $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ [87] obtêm-se o valor de 8,59 para o sistema 1 e 11,72 para o 2. Estes valores elevados sugerem baixa simetria em ambos os complexos, com o composto 2 exibindo o maior valor, o que está de acordo com os dados geométricos previamente discutidos, onde o segundo composto apresentou maior variação nos valores dos ângulos polares. Apesar da semelhança entre as estruturas, o composto 2 apresentou uma intensidade bem mais significativa na banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, mostrando a influência dos ligantes e da simetria do composto na melhora do canal de excitação, reforçando a importância desses fatores no *design* de materiais luminescentes com propriedades desejadas.

Para determinar as propriedades luminescentes de um sistema onde ligantes orgânicos atuam como sensibilizadores, é essencial realizar análises espectroscópicas que revelem o mecanismo de transferência de energia entre os ligantes e o íon central. Os complexos $[Eu(tta)_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[Eu(btfa)_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ tiveram suas energias de estado excitado singlete e tripleto calculadas teoricamente bem como as distâncias entre o centro doador de energia (situado nos ligantes) e aceitador de energia (íon central). Esses cálculos foram realizados com o método INDO/S-CIS implementado no programa ORCA, a Tabela 6 apresenta os valores obtidos.

Tabela 6 - Energias de estado tripleto e singleto e seus respectivos R_L para os compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$.

Complexo	Tripleto (cm^{-1})	R_L (Å)	Singleto (cm^{-1})	R_L (Å)
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	19.766,40	4,6880	33.285,00	4,4697
$[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	19.688,10	4,1340	34.843,60	4,0803

Os complexos apresentaram energia tripleto e singleto com valores próximos, ainda assim o complexo 2 teve menor energia tripleto e maior energia singleto em relação ao complexo 1, indicando diferenças na natureza eletrônica dos ligantes ou nas interações com o íon metálico. Essa configuração energética permite que, após a absorção de luz e a conversão intersistema ($S_1 \rightarrow T_1$) no ligante, a energia acumulada no estado tripleto seja transferida eficientemente para o nível emissor do Eu^{3+} 5D_0 com energia de 17.200 cm^{-1} [90, 91]. Esse alinhamento energético reduz perdas por desativação não radiativa e promove a luminescência característica do íon de európio. O complexo 2 também apresentou menor distância doador-aceitador, R_L , tanto no singleto como no tripleto, essa distância influencia diretamente a eficiência do processo de transferência de energia ligante- Eu^{3+} , como expresso nas equações 21, 24 e 44 desse trabalho, que descrevem a eficiência da transferência de energia em função de parâmetros como a distância e o acoplamento energético. Uma redução em R_L aumenta significativamente a probabilidade de transferência de energia, devido à dependência inversa dessas interações com a distância [12].

Foram obtidos para os dois complexos os dados teóricos e/ou experimentais dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), a Tabela 7 apresenta os valores obtidos.

Tabela 7 - Dados teóricos e/ou experimentais dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$.

Parâmetro Ω_λ (cm^2)	$[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	$[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$
Ω_2 (experimental)	$14,89 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$20,33 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
Ω_4 (experimental)	$1,60 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$6,60 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
Ω_2 (teórico)	$14,88 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$20,33 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
Ω_4 (teórico)	$1,63 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$6,59 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
Ω_6 (teórico)	$0,129 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$0,157 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$

Os parâmetros de intensidade, Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6), calculados de acordo com a teoria de Judd-Ofelt, de forma teórica e experimentalmente tiveram resultados condizentes para os dois compostos, comprovando a exatidão do modelo *Sparkle/PM3* na predição da geometria do estado fundamental dos complexos, uma vez que os parâmetros de Judd-Ofelt são sensíveis à simetria e ao ambiente eletrônico ao redor do íon Eu^{3+} . Assim, a similaridade entre os valores teóricos e experimentais indica que a geometria obtida teoricamente concorda com a estrutura real do poliedro de coordenação.

Os valores de Ω_6 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$) só podem ser obtidos de forma teórica, uma vez que a transição responsável situa-se fora da janela de detecção do espectro experimental. Este parâmetro é de particular importância por descrever as contribuições de ordem superior do campo ligante, estando intrinsecamente relacionado à rigidez estrutural do poliedro de coordenação e às probabilidades radiativas totais do sistema. Sua obtenção via cálculos teóricos é indispensável, pois o Ω_6 integra o balanço energético radiativo necessário para o cálculo rigoroso do tempo de vida e da eficiência quântica intrínseca. O valor de Ω_2 está relacionado à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, com valor proporcional a intensidade da banda. Dentre os

complexos estudados, o com ligante btfa apresentou maior valor, concordando com a razão $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ calculada.

Os dois complexos tiveram seus dados de taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) calculados de forma teórica e/ou experimental. No cálculo da A_{rad} foram considerados os mecanismos de dipolo magnético e dipolo elétrico forçado. A Tabela 8 apresenta os dados obtidos para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$.

Tabela 8 - Dados teóricos e/ou experimentais de taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) do composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$.

$[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	$\tau(\text{ms})$	$\eta (\%)$	$q (\%)$
Experimental	530,65	595,86	0,8877	47,11	---
Sparkle/PM3	520,52	605,99	---	46,21	45,72

Analisando os dados, observa-se que os valores experimentais e teóricos da A_{rad} e A_{nrad} são bastante próximos, com diferenças relativas de aproximadamente 1,9% para A_{rad} e 1,7% para A_{nrad} . O complexo apresentou A_{rad} um pouco menor que a A_{nrad} , esse comportamento também foi observado em outros estudos com o ligante tta [90]. Apesar disso, o composto apresentou um rendimento quântico próximo de 50%, valor significativamente maior que o observado por Silva e colaboradores (27,4%) ao usarem a água para completar a esfera de coordenação. Esta elevação do rendimento quântico é atribuída à substituição das moléculas de água da esfera de coordenação pela base nitrogenada 5,5'-dmbpy, a qual suprime os canais de desativação vibracional associados às vibrações de estiramento O-H e confere maior estabilidade fotofísica ao complexo, viabilizando potenciais aplicações em dispositivos optoeletrônicos [92].

A Tabela 9 apresenta os dados obtidos para o complexo [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)].

Tabela 9 - Dados teóricos e/ou experimentais de taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) do composto [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)].

[Eu(btfa) ₃ (5,5'-dmbpy)]	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	τ (ms)	η (%)	q (%)
Experimental	769,26	346,94	0,8959	68,92	---
Sparkle/PM3	759,35	356,85	---	68,03	67,29

O sistema 2 com o ligante btfa apresentou uma maior emissão radiativa, o que refletiu em um maior rendimento quântico, mostrando mais uma vez a influência causada pelo ligante β -dicetonato nas propriedades dos complexos.

Os valores de tempo de vida (τ), determinados experimentalmente por excitações nos máximos de absorção das bandas do ligante, foram de 0,8877 ms (com erro de $\pm 0,004$ ms) para o composto [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] e de 0,8959 ms (com erro de $\pm 0,005$ ms) para o [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)]. A análise fotofísica revela que o composto 2 apresenta uma eficiência quântica (η) significativamente maior (68,92%) em comparação ao composto 1 (47,11%). Este desempenho superior é resultado direto de um balanço competitivo favorável. O composto 2 exibe uma taxa radiativa expressivamente maior ($A_{rad} = 769,26$ s⁻¹) aliada a uma baixa taxa de desativação não radiativa ($A_{nrad} = 346,94$ s⁻¹), em contraste com o comportamento do composto 1 ($A_{rad} = 530,65$ s⁻¹ e $A_{nrad} = 595,86$ s⁻¹). Essa dinâmica fotofísica otimizada justifica a alta luminescência esperada para o sistema com o ligante btfa, o que de fato é comprovado tanto pelos dados experimentais como teóricos, que concordam bem entre si.

As taxas de transferência de energia (TE) e retrotransferência de energia (RTE) têm um papel fundamental em determinar a intensidade e eficiência da luminescência, as Tabelas 10 e 11 trazem os valores dessas taxas calculadas teoricamente para os compostos estudados, que são interpretadas considerando os níveis doadores do sistema ligante (S_1 e T_1) e os principais níveis emissores de Eu^{3+} (5D_1 e 5D_0).

Tabela 10 - Taxas de transferência de energia (TE) e retrotransferência de energia (RTE) do composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$.

$[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$			
Taxas TE (s^{-1})		Taxas RTE (s^{-1})	
$S_1 \rightarrow ^5D_4$	$2,78 \times 10^4$	$^5D_4 \rightarrow S_1$	$3,75 \times 10^{-8}$
$T_1 \rightarrow ^5D_1$	$1,50 \times 10^9$	$^5D_1 \rightarrow T_1$	$4,32 \times 10^7$
$T_1 \rightarrow ^5D_0$	$2,00 \times 10^9$	$^5D_0 \rightarrow T_1$	$1,41 \times 10^4$

Tabela 11 - Taxas de transferência de energia (TE) e retrotransferência de energia (RTE) do composto $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$.

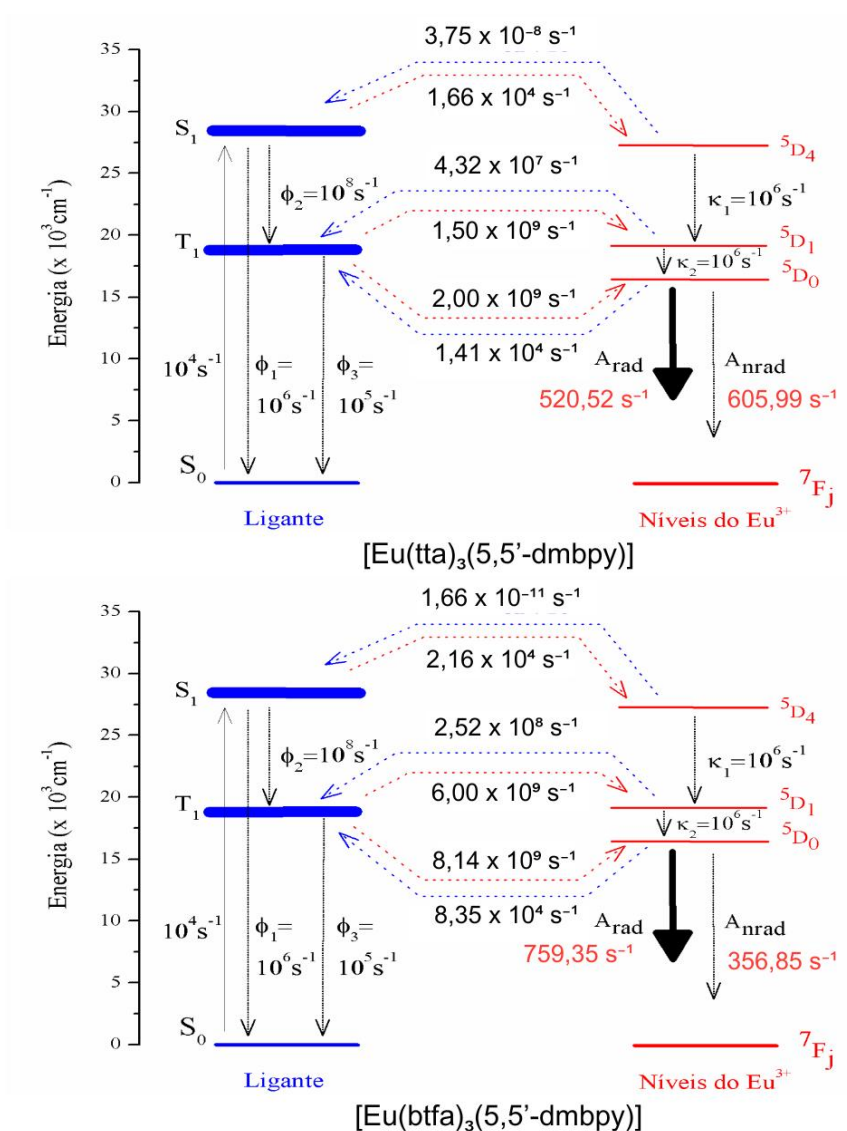
$[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$			
Taxas TE (s^{-1})		Taxas RTE (s^{-1})	
$S_1 \rightarrow ^5D_4$	$2,16 \times 10^4$	$^5D_4 \rightarrow S_1$	$1,66 \times 10^{-11}$
$T_1 \rightarrow ^5D_1$	$6,00 \times 10^9$	$^5D_1 \rightarrow T_1$	$2,52 \times 10^8$
$T_1 \rightarrow ^5D_0$	$8,14 \times 10^9$	$^5D_0 \rightarrow T_1$	$8,35 \times 10^4$

Como pode ser observado nas Tabelas 10 e 11, as taxas de transferência de energia (TE) apresentam valores significativamente mais elevados do que as taxas de retrotransferência de energia (RTE), o que indica a alta eficiência do processo de transferência de energia do ligante para o íon Eu^{3+} , favorecendo a emissão luminescente. Esse processo ocorre quando os ligantes absorvem energia e alcançam estados excitados, transferindo essa energia para o íon central, que então atinge níveis de energia mais elevados. A excitação inicial ocorre nos estados singleto (S_1) e tripleto (T_1) dos ligantes e então a energia é transferida para o íon central, através do efeito antena. Após a excitação, o íon central sofre decaimento, que pode ser radiativa, resultando em luminescência visível, ou não radiativa, que dissipa a energia sem emitir luz.

Todas as taxas de transferência são da mesma ordem de magnitude para os dois compostos, no entanto a taxa de retrotransferência $^5D_4 \rightarrow S_1$ é menor para o composto 2, isso é devido a um valor maior do estado singleto ($S_1=34.843,60 \text{ cm}^{-1}$), quando comparado ao estado S_1 do composto 1, de cerca de $33.285,00 \text{ cm}^{-1}$. Já a retrotransferência $^5D_1 \rightarrow T_1$ é menor para o composto 2, compatível com o maior valor de energia tripleto no composto 1 com $T_1=19766,40 \text{ cm}^{-1}$, e para o composto 2 $T_1=19688,10 \text{ cm}^{-1}$. A eficiência da transferência de energia do ligante para a Eu^{3+} pode ser evidenciada com base na regra empírica de Latva [93]. Essa regra leva em consideração a diferença de energia entre o estado tripleto (T_1) do ligante e o nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} . Para o composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$, a diferença entre a energia do estado tripleto para o estado emissor 5D_0 do íon central $\Delta(T_1 - ^5D_0)$ foi de $2.566,4 \text{ cm}^{-1}$, enquanto para $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$, a diferença foi de $2.488,1 \text{ cm}^{-1}$. Ambos os valores situam-se na faixa ideal de energia (típica entre 2.000 e 4.000 cm^{-1}) para minimizar a retrotransferência e maximizar a eficiência do efeito antena, confirmando que a estrutura eletrônica dos complexos favorece a luminescência eficiente.

A partir dos parâmetros de luminescência calculados é possível fazer um diagrama de transferência energia para os compostos, Figura 12, com linhas sólidas representando canais radiativos e linhas pontilhadas, canais não radiativos.

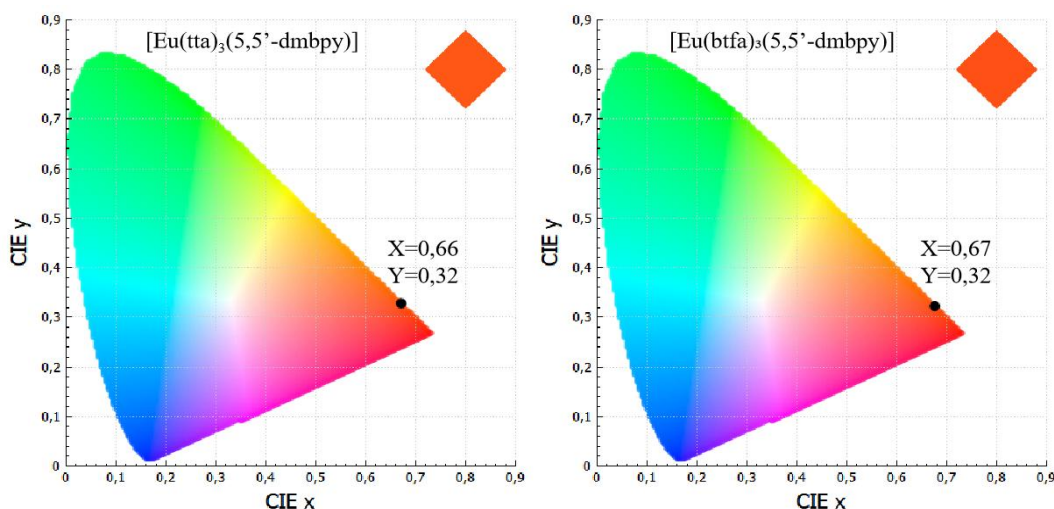
Figura 12 - Diagrama de transferência de energia para os compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$.



Fonte: Adaptada de Queiroz et al., 2024.

A cor da emissão dos compostos pode ser observada no diagrama de cromaticidade, que apresentou coloração da região do vermelho para ambos, Figura 13.

Figura 13 - Diagrama de cromaticidade $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$.



Fonte: Adaptada de Queiroz et al., 2024.

A análise das coordenadas de cor revela que ambos os sistemas exibem uma emissão concentrada na região do vermelho, o que atesta a elevada pureza cromática das amostras. A leve variação nas coordenadas (x,y) entre os dois complexos reflete a sensibilidade do ambiente químico do centro metálico à substituição dos ligantes, sem, contudo, comprometer a qualidade da emissão vermelha. Tais resultados consolidam estes materiais como candidatos promissores para aplicações em tecnologias de exibição e dispositivos fotônicos que demandam alta precisão cromática.

Após os estudos teóricos e experimentais dos compostos, eles foram usados para construir dois dispositivos OLED, o $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ foi usado para dispositivo 1 e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ para o dispositivo 2. Os dois dispositivos apresentaram bons resultados de eficiência luminescente.

O dispositivo 1, no qual foi usado o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ apresentou uma luminância máxima de 2.291 cd/m^2 a uma densidade de corrente de 172,95 mA/cm^2 , e o dispositivo 2, proveniente do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ alcançou 883 cd/m^2 a uma densidade de corrente de 132,89 mA/cm^2 .

Pode-se notar que, apesar da semelhança estrutural entre os compostos, as diferenças entre os ligantes btfa e tta influenciaram o resultado dos dispositivos desenvolvidos. Embora o estudo teórico tenha demonstrado que o complexo isolado [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] possui propriedades espectroscópicas superiores, como maior rendimento quântico e menor taxa de decaimento não radiativo, o comportamento macroscópico dos OLEDs revelou uma inversão de desempenho. O dispositivo construído com o composto 1 (com o ligante tta) apresentou uma luminância máxima quase três vezes superior (2291 cd/m² contra 883 cd/m²).

A justificativa para esse resultado pode vir da física de semicondutores orgânicos no estado sólido, a eficiência final de um OLED não é ditada exclusivamente pela luminescência da molécula isolada, mas é fortemente governada por parâmetros morfológicos e elétricos do filme fino, tais como o empacotamento intermolecular, o alinhamento dos níveis de energia e a mobilidade dos portadores de carga na camada emissora. O ligante tta possui em sua estrutura um anel tiofeno, um grupo reconhecido na literatura por promover excelente deslocalização eletrônica e otimizar o transporte de cargas em filmes orgânicos. Portanto, a presença do anel tiofeno no composto 1 favoreceu a injeção e o transporte elétrico no dispositivo, maximizando a taxa de recombinação excitônica. Essa vantagem elétrica e morfológica suplantou a superioridade fotofísica intrínseca isolada do composto 2, resultando no dispositivo de maior brilho [94].

4.2 Processos luminescentes em complexos de európio com β -dicetonatos e ligante lactâmico: investigação teórica (Estudo 2).

4.2.1 *Objetivo*

Este estudo tem por propósito a caracterização sistemática teórica dos processos luminescentes em complexos de európio constituídos por β -dicetonatos e um ligante lactâmico. O objetivo consiste em elucidar os mecanismos de transferência de energia intramolecular que governam a eficiência fotofísica desses sistemas, estabelecendo correlações entre a arquitetura molecular, a natureza dos ligantes coordenados e a resposta luminescente observada. Adicionalmente, busca-se relacionar os parâmetros espectroscópicos e fotofísicos obtidos ao desempenho desses compostos em aplicações como marcadores luminescentes para munições, avaliando a influência das propriedades eletrônicas e estruturais na intensidade de emissão, eficiência quântica e estabilidade dos sistemas.

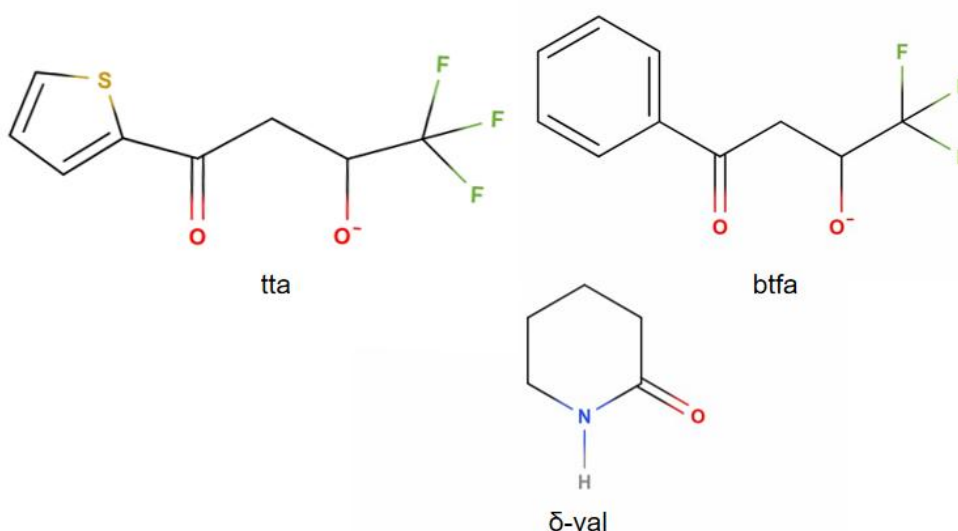
4.2.2 *Resultados e discussão*

Os complexos de Eu^{3+} , em virtude de suas propriedades luminescentes, apresentam potencial aplicação como marcadores de munição. Entretanto, antes da implementação prática desses materiais, torna-se essencial a realização de estudos detalhados capazes de elucidar suas propriedades intrínsecas, bem como os mecanismos de transferência de energia e os canais de desativação envolvidos nos processos luminescentes que justificam sua aplicação tecnológica.

Neste trabalho, foram investigados dois complexos de Eu^{3+} contendo ligantes orgânicos β -dicetonatos e um ligante lactâmico. Em ambos os sistemas, o íon Eu^{3+} encontra-se coordenado a três ligantes β -dicetonatos bidentados, um ligante monodentado δ -valerolactama (δ -val) e uma molécula de água na esfera de coordenação, totalizando número de coordenação igual a oito, exclusivamente através de átomos de oxigênio.

O complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ (composto 1) contém como β -dicetonato o ligante 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona (tta), enquanto o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ (composto 2) apresenta o ligante 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (btfa). A substituição do grupo tienila pelo grupo fenila modifica o ambiente eletrônico ao redor do íon Eu^{3+} , podendo influenciar diretamente os processos de transferência intramolecular de energia e, conseqüentemente, as propriedades fotofísicas dos complexos. As estruturas moleculares destes ligantes estão representadas na Figura 14.

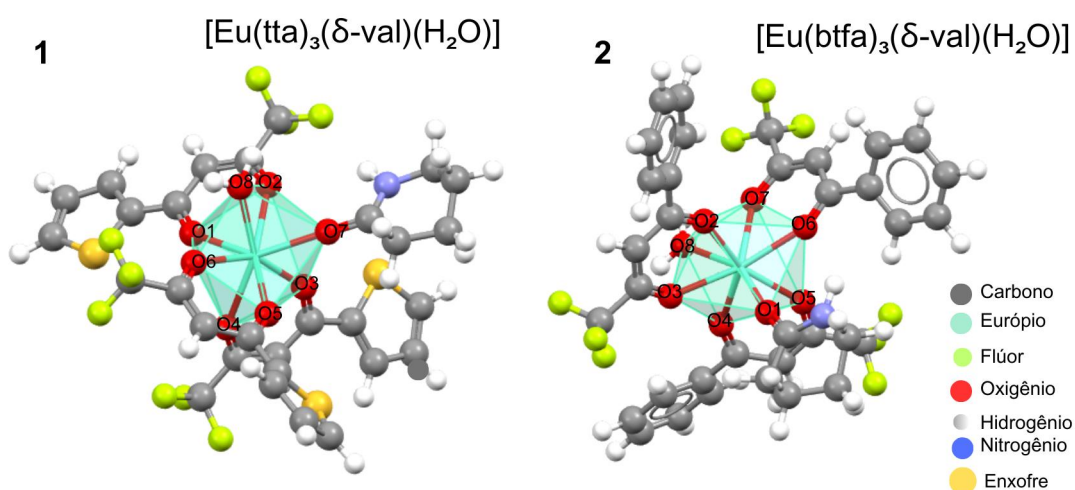
Figura 14 - Representação estrutural dos ligantes na síntese dos complexos 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona (tta), 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (btfa) e δ -valerolactama ($\delta\text{-val}$).



As geometrias de mínimo de energia do estado fundamental dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ foram determinadas a partir de cálculos teóricos utilizando o método semiempírico RM1. Nestes cálculos, a estrutura cristalográfica obtida experimentalmente foi adotada apenas como geometria de partida. A análise prévia por DRX em policristais havia permitido a identificação da simetria cristalina preliminar; contudo, a resolução estrutural completa não foi possível devido à indisponibilidade de monocristais de dimensões e

qualidade morfocristalina adequadas para a difração clássica. Complementarmente, os difratogramas de policristal obtidos apresentaram sobreposição de reflexões em baixos ângulos, o que impediu o refinamento estrutural. Sendo assim, a geometria de mínimo de energia alcançada exclusivamente pelo cálculo teórico foi fundamental para descrever com precisão a esfera de coordenação dos complexos, cujas disposições espaciais otimizadas são apresentadas na Figura 15.

Figura 15 - Geometria do estado fundamental dos compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$, calculadas com o método RM1.



Os resultados da otimização geométrica indicaram que o íon Eu^{3+} apresenta número de coordenação oito, em uma geometria descrita como prisma trigonal biencapsulado. Esta abordagem teórica, ao fornecer a configuração estrutural de menor energia, viabilizou a descrição detalhada do poliedro de coordenação, superando as limitações impostas pela caracterização experimental.

A partir dessas estruturas otimizadas, determinaram-se as distâncias interatômicas Eu-O, bem como os ângulos polares (Θ) e azimutais (Φ) associados à simetria do poliedro. A Tabela 12 sintetiza os parâmetros estruturais calculados para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$, expressando as distâncias (R) em Angströms (Å), acompanhadas pelos respectivos fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) de cada ligação Eu-O_{ligante}. Tais grandezas constituem a base para a modelagem do campo

ligante, fornecendo os subsídios quantitativos necessários para a interpretação dos processos de transferência de energia e do desempenho luminescente do sistema.

Os resultados dos cálculos indicaram que o íon Eu^{3+} é coordenado a oito átomos de oxigênio em uma geometria descrita como prisma trigonal biencapsulado. Essa abordagem teórica complementou os dados experimentais, oferecendo uma descrição adequada das geometrias moleculares dos complexos.

Tabela 12 - Comprimentos de ligação íon-ligante, ângulos polares (Θ) e azimutais (Φ), fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) associados a cada ligação Eu^{3+} –átomo ligante do composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ obtidos com modelo RM1.

[Eu(tta)₃(δ-val)(H₂O)]	R (Å)	Θ (°)	Φ (°)	g	α (Å³)
O1	2,3626	91,42	356,63	1,8272	6,2085
O2	2,4193	73,43	61,10	1,8383	5,4667
O3	2,3701	9,41	218,24	1,8276	0,0051
O4	2,4050	70,40	282,45	1,8137	1,6968
O5	2,3768	106,69	217,69	1,8262	3,7527
O6	2,3967	156,87	284,61	1,8238	3,6041
O7	2,3362	80,18	139,95	1,8323	0,2875
O8	2,4452	137,98	85,56	1,8034	4,3066

As distâncias Eu-O tiveram valor médio de aproximadamente 2,39 Å, dentro do intervalo típico, que sugere ligação fortes e estáveis [95]. O oxigênio com maior distância foi o proveniente da molécula de água (O8), o com menor ligação foi o oxigênio do ligante δ -val (O7).

Em termos de orientação espacial os ângulos polares tiveram valores entre 9,41 e 156,87°, e azimutal variou de 61,10 a 356,63°. Esses valores indicam que os

ligantes estão em uma distribuição espacial assimétrica, que é um fator importante para as propriedades luminescente dos complexos, pois influencia a quebra de paridade das transições 4f-4f, conforme descrito pela teoria de Judd-Ofelt. O fator de carga (g) quase não variou, mantendo-se em aproximadamente 1,8 para todos os oxigênios. A polarizabilidade (α) apresentou uma variação significativa para diferentes regiões da molécula, com valor mínimo de 0,0051 Å³ para o O3 e máximo de 6,2085 Å³.

O complexo [Eu(btfa)₃(δ -val)(H₂O)] também teve suas coordenadas esféricas obtidas pelo método RM1. Os valores de comprimentos de ligação íon-ligante, ângulos polares (Θ) e azimutais (Φ), fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) associados a cada ligação Eu³⁺–átomo ligante do complexo são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Comprimentos de ligação íon-ligante, ângulos polares (Θ) e azimutais (Φ), fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) associados a cada ligação Eu³⁺–átomo ligante do composto [Eu(btfa)₃(δ -val)(H₂O)] obtidos pelo modelo RM1.

[Eu(btfa) ₃ (δ -val)(H ₂ O)]	R (Å)	Θ (°)	Φ (°)	g	α (Å ³)
O1	2,3334	88,25	357,07	1,0862	2,0978
O2	2,3709	88,25	87,30	1,0823	5,9824
O3	2,4079	23,79	70,12	1,0796	5,4533
O4	2,3787	51,11	254,75	1,0840	0,0069
O5	2,4005	112,01	279,07	1,0784	0,6575
O6	2,3906	162,96	29,07	1,0823	0,8354
O7	2,3953	126,80	170,88	1,0822	1,1874
O8	2,4326	63,74	175,21	1,0699	0,9300

No composto $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ a variação dos ângulos polares foi um pouco menor que no composto com ligante tta. A polarizabilidade teve um valor um pouco menor, mas com maior variação entre os oxigênios do mesmo composto, os valores ficaram entre 1,07 e 1,09, aproximadamente, sendo menor valor para o O8, da água e o maior para o O1 do ligante $\delta\text{-val}$.

Os dois compostos apresentaram distâncias interatômicas de acordo com as esperadas para ligações Eu-O. Essa conformidade valida o modelo estrutural adotado, confirmando que as geometrias otimizadas teoricamente reproduzem com alta fidelidade a estrutura real dos compostos. Essa precisão geométrica é um requisito indispensável para a confiabilidade das etapas subsequentes do trabalho, uma vez que o cálculo teórico das taxas de transferência de energia (W_{ET}) depende criticamente de parâmetros estruturais refinados, tais como as coordenadas espaciais e a distância efetiva doador-aceitador (R_L). Os dados sugerem que os dois complexos apresentam geometrias e interações metal-ligante semelhantes, mas não idênticas, com variações que podem impactar diretamente suas propriedades eletrônicas e espectrais.

Os espectros de emissão são ferramentas fundamentais para a caracterização de sistemas luminescentes, fornecendo informações sobre as transições eletrônicas que ocorrem durante o processo de emissão de luz. Os espectros dos dois compostos foram obtidos de forma experimental a 77 K com amostras sólidas excitadas no comprimento de onda máximo de absorção do ligante (transição $S_0 \rightarrow S_1$), e revelou a presença de bandas de emissão correspondentes às transições de $^5\text{D}_0$ a $^7\text{F}_J$. As seguintes energias foram obtidas para os complexos 1 e 2 e os valores são apresentados na Tabela 14.

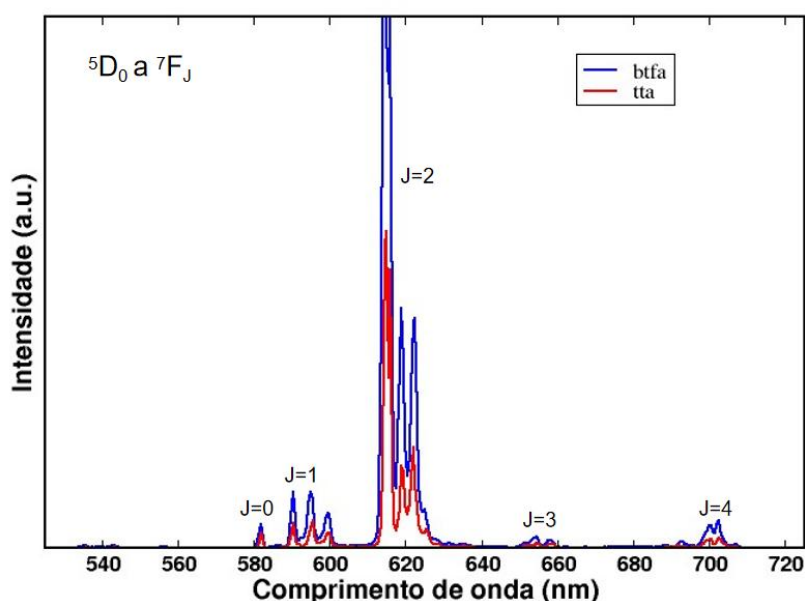
Tabela 14 - Energia das transições 5D_0 a 7F_J dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$.

Complexo	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
Transição	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$	17.183,31	16.802,55	16.194,81	15.258,67	14.289,85
$[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$	17.188,46	16.807,31	16.198,51	15.268,85	14.293,38

As transições de 5D_0 a 7F_J tem energias similares entre os dois complexos, bem como para com os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ aqui relatados, e outros complexos de európio encontrados na literatura [2], [24]. Essa similaridade energética ocorre devido à blindagem causada pelos orbitais s e p mais externos, que protegem os orbitais f da influência dos ligantes e minimizam as variações nas energias de transição.

A Figura 16 apresenta os espectros de emissão obtidos experimentalmente dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$. Os espectros foram obtidos a 77 K, na faixa de 550 a 750 nm.

Figura 16 - Espectros de emissão dos compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$.



Usando a razão entre as áreas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, que são, respectivamente, uma transição pouco influenciada pelo ambiente e por isso usada como referência para identificação de complexos de európio e uma transição hipersensível ao ambiente químico, é possível fazer um comparativo sobre as intensidades das transições. Considerando $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ obtem-se o valor de 9,24 para o complexo $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ e 9,25 para o $[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$. Estes valores elevados sugerem baixa simetria em ambos os complexos, bem como a semelhança entre os valores aponta para a pouca influência do ambiente, evidenciando a semelhança estrutural existente entre os compostos sintetizados.

Realizar análises espectroscópicas que revelem o mecanismo de transferência de energia entre os ligantes e o íon Eu^{3+} é essencial para determinar as propriedades luminescentes de um sistema onde ligantes orgânicos atuam como sensibilizadores, os complexos $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ e $[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ tiveram suas energias de estado excitado singleto e tripleto calculadas teoricamente, bem como as distâncias entre o centro doador de energia (situado nos ligantes) e aceitador de energia (íon central). Esses cálculos foram realizados com o método INDO/S-CIS implementado no programa ORCA, a Tabela 15 apresenta os valores obtidos.

Tabela 15 - Energias de estado tripleto e singleto e seus respectivos R_L dos complexos $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ e $[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$.

Complexo	Tripleto (cm^{-1})	R_L (Å)	Singleto (cm^{-1})	R_L (Å)
$[Eu(tta)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$	19.229,80	4,4807	32.369,60	4,3906
$[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$	21.109,20	4,4756	35.542,60	3,8856

Os dois compostos apresentaram resultados teóricos de energia do estado tripleto próximos aos obtidos de forma experimental, sendo os valores experimentais de $20.618,56 \text{ cm}^{-1}$ e $21.968,37 \text{ cm}^{-1}$ para os complexos 1 e 2, respectivamente.

Os valores de energia singleto e tripleto dos compostos tiveram valores próximos entre si, no entanto o composto 1 apresentou valores ligeiramente menores, enquanto os valores de R_L foram menores para o composto 2. Os valores de R_L estão diretamente relacionados à eficiência do processo de transferência de energia ligante-íon, como expresso nas equações 45 e 48 desse trabalho, que descrevem a eficiência da transferência de energia em função de parâmetros como a distância e o acoplamento energético, uma redução em R_L aumenta significativamente a probabilidade de transferência de energia, devido à dependência inversa dessas interações com a distância [50].

Foram obtidos para os dois complexos os dados teóricos e/ou experimentais de taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) e são apresentados na Tabela 16. No cálculo da A_{rad} foram considerados os mecanismos de dipolo magnético e dipolo elétrico forçado.

Tabela 16 - Dados teóricos e/ou experimentais de taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) dos compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$.

Propriedade	$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$	$[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$
Ω_2 Exp.	$16,08 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$16,09 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
Ω_2 teo.	$15,59 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$15,96 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
Ω_4 Exp.	$1,98 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$2,03 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
Ω_4 teo.	$3,76 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$2,63 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
Ω_6 teo.	$1,33 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$0,61 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
A_{rad} Exp.	$571,34 \text{ s}^{-1}$	$571,47 \text{ s}^{-1}$
A_{rad} teo.	$575,21 \text{ s}^{-1}$	$568,58 \text{ s}^{-1}$
A_{nrad} Exp.	$921,65 \text{ s}^{-1}$	$1296,99 \text{ s}^{-1}$
A_{nrad} teo.	$919,85 \text{ s}^{-1}$	$1299,96 \text{ s}^{-1}$
τ Exp.	$0,6689 \text{ ms}$	$0,5352 \text{ ms}$
η Exp.	$38,22 \%$	$30,58 \%$
η teo.	$38,47 \%$	$30,43 \%$
q teo.	$37,68 \%$	$30,12 \%$

*_{teo.} refere-se a dados obtidos de forma teórica com o modelo RM1 e _{Exp.} a dados obtidos experimentalmente.

Os valores de tempo de vida (τ), cálculos experimentalmente por excitações nos máximos de absorção das bandas do ligante, foram de 0,6689 ms, para o composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e de 0,5352 ms para $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ com erro de mais ou menos 0,01 ms. Considerando que um maior tempo de vida indica uma menor probabilidade de perdas não radiativas, espera-se que o composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ tenha maior eficiência quântica, o que de fato é comprovado tanto pelos dados experimentais como teóricos, que concordam bem entre si, apesar de apresentarem valores de energia radiativa bem próximos o compostos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ apresenta valores de energia não radiativa significativamente maiores que o composto com tta. O rendimento quântico, calculado teoricamente, também foi maior para o composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$.

Os parâmetros de intensidades, Ω_λ ($\lambda=2$ e 4), calculados de acordo com a teoria de Judd-Ofelt, de forma teórica e experimentalmente tiveram resultados próximos para os dois complexos. Os compostos também apresentaram similaridades nos valores dos parâmetros entre si, o Ω_2 , que é fortemente influenciado pelo ambiente, apresentou valores muito próximos entre os compostos, o que é esperado considerando a semelhança das estruturas. Os valores de Ω_6 só podem ser obtidos de forma teórica, pois a transição responsável fica fora do alcance do espectro experimental.

Ao comparar os resultados obtidos com os compostos sintetizados com resultados de compostos similares, sem o ligante $\delta\text{-val}$, observa-se variações em algumas propriedades. Os compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ estudados por Lima et al. [96] apresentaram valores de tempo de vida menores que os respectivos compostos desse trabalho, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2] = 0,26\text{ms}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2] = 0,35\text{ms}$. O aumento no tempo de vida refletiu em uma redução na taxa de decaimento não radiativo, que para os compostos sem o ligante $\delta\text{-val}$ tiveram valores significativamente maiores, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2] = 2873\text{ s}^{-1}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2] = 1551\text{ s}^{-1}$. Esse efeito pode ser justificado pela redução do acoplamento vibrônico com modos de alta energia, como as vibrações de estiramento O–H da água, que favorecem processos não radiativos. Além disso, a introdução do $\delta\text{-val}$ confere maior rigidez estrutural ao complexo, diminuindo a desativação por processos não

radiativos. Com isso, os rendimentos quânticos destes novos compostos apresentaram um aumento expressivo, indo de 29,3% no composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ para 37,64% no $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e de 18,9% no composto $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ para 30,12% no composto $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$.

As taxas de transferência de energia (TE) e retrotransferência de energia (RTE) têm um papel fundamental em determinar a intensidade e eficiência da luminescência. Na Tabela 17, são apresentados os valores dessas taxas, calculados teoricamente para os compostos analisados, que são interpretadas considerando os níveis doadores do sistema ligante (S_1 e T_1) e os principais níveis emissores de Eu^{3+} (5D_1 e 5D_0).

Tabela 17- Taxas de transferência de energia (TE) e retrotransferência de energia (RTE) dos compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$.

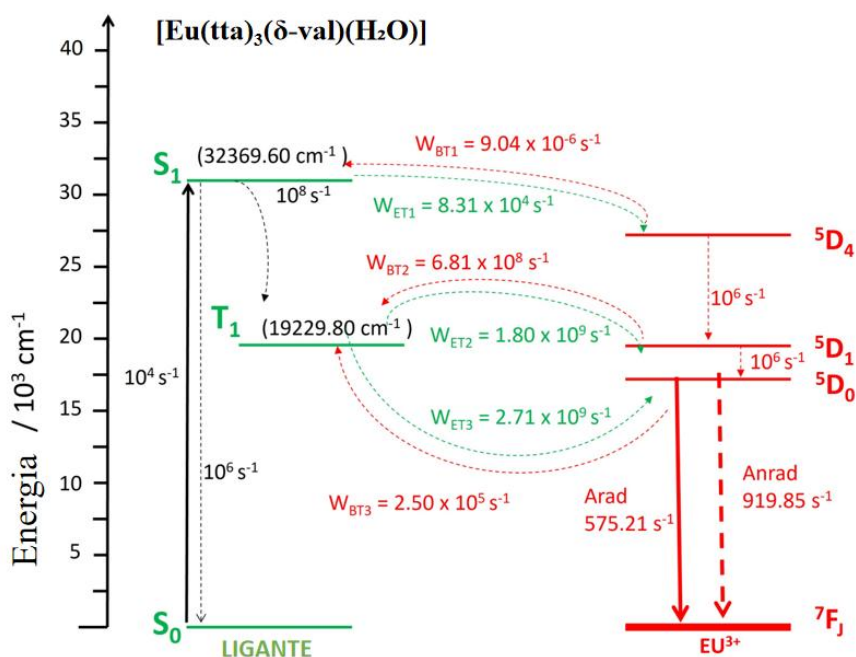
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$			
Taxas TE (s^{-1})		Taxas RTE (s^{-1})	
$S_1 \rightarrow ^5D_4$	$8,31 \times 10^4$	$^5D_4 \rightarrow S_1$	$9,04 \times 10^{-6}$
$T_1 \rightarrow ^5D_1$	$1,80 \times 10^9$	$^5D_1 \rightarrow T_1$	$6,81 \times 10^8$
$T_1 \rightarrow ^5D_0$	$2,71 \times 10^9$	$^5D_0 \rightarrow T_1$	$2,50 \times 10^5$
$[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$			
Taxas TE (s^{-1})		Taxas RTE (s^{-1})	
$S_1 \rightarrow ^5D_4$	$2,02 \times 10^4$	$^5D_4 \rightarrow S_1$	$5,41 \times 10^{-13}$
$T_1 \rightarrow ^5D_1$	$1,36 \times 10^9$	$^5D_1 \rightarrow T_1$	$6,28 \times 10^4$
$T_1 \rightarrow ^5D_0$	$1,34 \times 10^9$	$^5D_0 \rightarrow T_1$	$1,51 \times 10^1$

Os resultados obtidos no estudo demonstram que os processos de transferência de energia nos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ são altamente eficientes, com taxas de transferência na ordem de 10^9 s^{-1} para os principais canais, que correspondem às transições do estado tripleto (T_1) dos ligantes para os estados emissores $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ do íon Eu^{3+} . Esse comportamento se deve a ressonância energética eficiente entre o estado tripleto e os níveis emissores do metal, o que garante uma transferência de energia rápida e eficiente, essencial para o desempenho luminescente desses complexos [97].

A taxa de transferência de energia com valores elevados combinada com uma baixa retrotransferência, observada nos complexos investigados, assegura uma emissão intensa e estável, características fundamentais para aplicações práticas. Apesar da semelhança entre os compostos e valores de taxas de transferência de energia da mesma ordem de grandeza, o composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ apresentou maiores valores de taxas de retrotransferência, isso se deve a menor diferença energética entre o estado tripleto do ligante tta e o estado emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} .

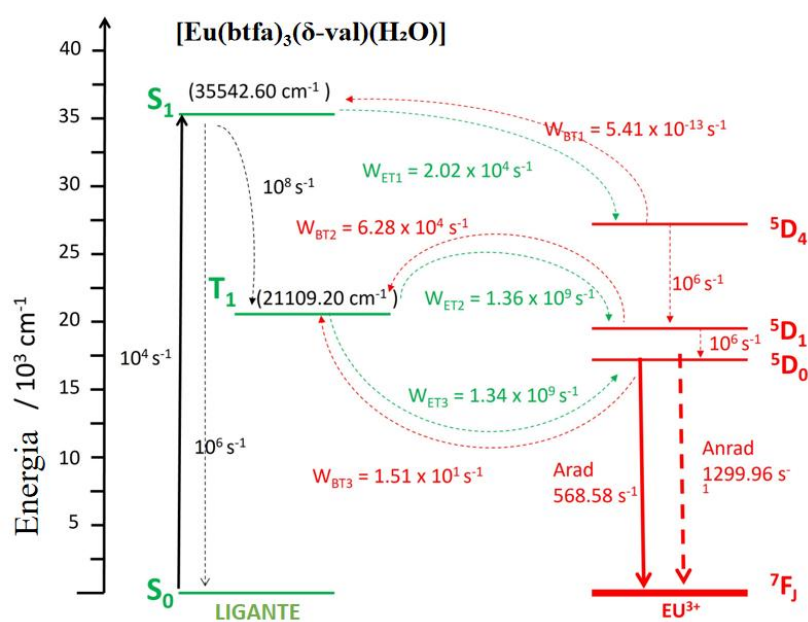
Para ilustrar o processo de transferência de energia entre diferentes estados de energia, foram elaborados diagramas de transferência de energia dos compostos estudados (Figuras 17 e 18). Esses diagramas são representados graficamente com linhas sólidas indicando decaimentos radiativos, linhas tracejadas simbolizando decaimentos não radiativos e curvas representando as transferências de energia entre estados eletrônicos.

Figura 17 - Diagrama do processo de transferência de energia do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$.



Fonte: Adaptada de Gomes et al., 2025.

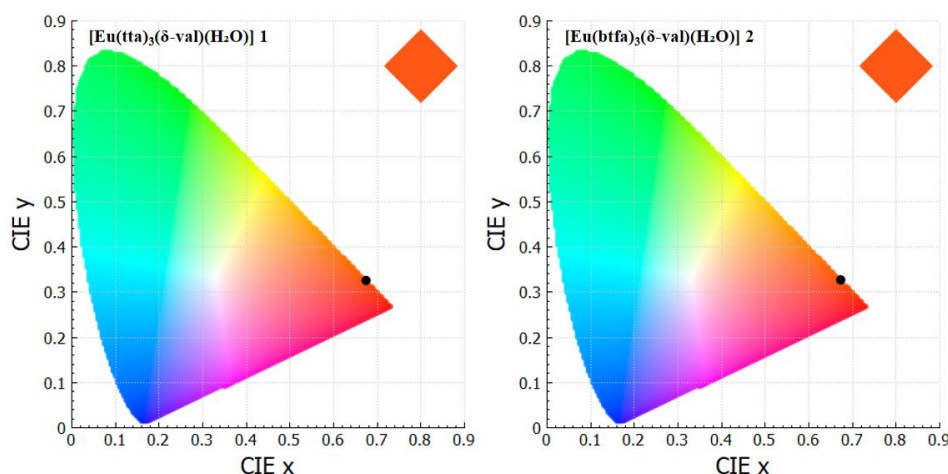
Figura 18 - Diagrama do processo de transferência de energia do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$.



Fonte: Adaptada de Gomes et al., 2025.

A cor da emissão dos compostos foi analisada por meio do diagrama de cromaticidade, que indicou uma coloração localizada na região do vermelho para ambos os complexos, conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19 - Diagrama de cromaticidade $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$.



Os estudos teóricos e experimentais realizados demonstraram que os compostos apresentavam uma combinação de boa estabilidade térmica e emissão luminescente eficiente, características que os tornam promissores para diversas aplicações tecnológicas. Com isso, os compostos foram avaliados quanto à sua viabilidade como marcadores luminescentes em munições de armas de fogo.

Os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ foram incorporados à munição utilizando um método simples, no qual os cartuchos foram desmontados com um martelo de inércia para permitir a mistura dos marcadores luminescentes com a carga propelente. Após a incorporação, os cartuchos foram remontados e utilizados em diferentes armas de fogo, incluindo duas pistolas (uma Taurus® G2C 9mm e uma Glock® 23 Gen 4.40 S&W) e um rifle Taurus® T4 5,56 mm, visando avaliar o desempenho dos compostos em diferentes cenários balísticos.

Os testes realizados abordaram aspectos variados para compreender a viabilidade dos compostos como marcadores luminescentes. Inicialmente, os

disparos foram realizados para verificar a luminescência dos resíduos de tiro (LGSR) gerados e sua capacidade de impregnar diferentes superfícies. Em outro experimento, foi avaliada a influência dos compostos na velocidade dos projéteis, garantindo que os marcadores não interferissem significativamente nas características balísticas da munição. Além disso, testes foram conduzidos para determinar a capacidade de impregnação dos resíduos em tecidos de algodão e tecido animal, simulando condições reais em alvos humanos ou vestimentas.

A detecção dos resíduos luminescentes foi feita por meio de luz UV (comprimento de onda de 380 nm), que induzia a emissão característica dos complexos de európio, tornando os resíduos facilmente visíveis. Os marcadores foram detectados em diversas superfícies, incluindo o interior do cano das armas, portas de ejeção, cartuchos usados, carregadores e em materiais como tecido de algodão e pele de tecido animal. Essa ampla capacidade de impregnação e detecção em diferentes materiais reforça a aplicabilidade dos compostos em investigações forenses, onde a coleta de resíduos de tiro é fundamental para estabelecer relações entre armas, munições e cenas de crime.

O $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ gerou resíduos com luminescência mais intensa e uniforme, atribuída à maior eficiência na transferência de energia intramolecular e à menor probabilidade de retrotransferência de energia, como indicado pelos estudos teóricos. Além disso, os resíduos gerados pelo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ apresentaram melhor capacidade de impregnação em tecidos e outros materiais, mesmo a distâncias maiores, em comparação ao $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$. Em termos de balística, ambos os compostos não causaram interferências significativas na velocidade dos projéteis, demonstrando sua compatibilidade com as características físicas das munições. Esses resultados destacam a viabilidade do uso de complexos de európio como marcadores luminescentes.

5 PARAMETRIZAÇÃO DO MODELO PARA DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO

A predição teórica do rendimento quântico (q) de complexos de Eu^{3+} permanece como um desafio na química computacional, visto que os métodos atuais apresentam desvios significativos dos valores obtidos de forma experimental, indicando uma exatidão baixa. Este trabalho buscou desenvolver um protocolo com rigor estatístico na obtenção de parâmetros capazes de descrever a diversidade estrutural dos sistemas do banco de dados. O protocolo estende a capacidade de análise da área ao oferecer uma ferramenta que apresenta resultados com uma exatidão maior que os métodos usados atualmente, contribuindo assim para o refinamento metodológico e para o avanço das ferramentas de estudo teórico de complexos de lantanídeos.

A parametrização do modelo levou em consideração um conjunto de 17 complexos de Eu^{3+} , selecionados pela disponibilidade de dados espectroscópicos na literatura. A construção desse banco de dados exigiu que os sistemas apresentassem, simultaneamente, os dados completos de taxas de emissão radiativa (A_{rad}), emissão não radiativa (A_{nrad}) e rendimento quântico experimental (q_{exp}). Essa necessidade acabou limitando o número de complexos encontrados, visto que é comum que grandes conjuntos de complexos sejam sintetizados, mas apenas uma fração mínima receba a caracterização fotofísica completa [98].

O conjunto foi estrategicamente particionado em um grupo de treinamento (9 sistemas, 53%), utilizado para parametrização do protocolo, e um grupo de teste (8 sistemas, 47%). A composição dos complexos é apresentada na Tabela 18, com a presença de variações entre os ligantes e faixa de rendimento quântico experimental significativa.

Tabela 18 - Conjunto de complexos de Eu^{3+} utilizado para a parametrização e validação do modelo fotofísico.

ID	Complexo	Esfera de coordenação*	Rendimento Quântico
0	[Eu(btfa) ₃ (Bathphen)] [99]	6-O; 2-N	56,38%
1	[Eu(tta) ₃ (Bathphen)] [99]	8-O	63,44%
2	[Eu(tta) ₃ (DBSO,TPPO)] [100]	8-O	40%
3	[Eu(tta) ₃ (PTSO,TPPO)] [100]	8-O	38%
4	[Eu(tta) ₃ (DBSO,PTSO)] [100]	8-O	37%
5	[Eu(btfa) ₃ (DBSO,TPPO)] [100]	8-O	33%
6	[Eu(btfa) ₃ (PTSO,TPPO)] [100]	8-O	31%
7	[Eu(btfa) ₃ (DBSO,PTSO)] [100]	8-O	26%
8	[Eu(tta) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂] [101]	8-O	68%
9	[Eu(tta) ₃ 2PTSO] [102]	8-O	57%
10	[Eu(tta) ₃ PHEN] [102]	6-O; 2-N	69%
11	[Eu(btfa) ₃ DPEPO] [103]	8-O	80,10%
12	[Eu(nta) ₃ DPEPO] [103]	8-O	79,20%
13	[EuLCl ₃] L=(R)-2-aminofenilpropano [104]	4-N; 2-O; 3-Cl	2,80%
14	[Eu(btfa) ₃ (FurTerPy)] [105]	6-O; 3-N	59,30%
15	[Eu(btfa) ₃ (ThioTerPy)] [105]	6-O; 3-N	59,75%
16	[Eu(btfa) ₃ (NapTerPy)] [105]	6-O; 3-N	61,48%

*átomos diretamente coordenados ao íon európio, sendo O=Oxigênio, N=Nitrogênio e Cl=Cloro.

A heterogeneidade química deste conjunto de dados constitui um fator essencial para a confiabilidade da calibração. A presença de sistemas com diferentes esferas de coordenação, ambientes eletrônicos e faixas de rendimento quântico (2,8-80,1%) permite que a função objetivo seja avaliada sob condições estruturais diversificadas, reduzindo a tendência à convergência para um cenário de sobreajuste associado a um grupo muito específico de complexos.

O desenvolvimento do protocolo computacional foi conduzido através de uma série de refinamentos sucessivos, visando a convergência entre a exatidão matemática e o rigor físico. Inicialmente, a estratégia de parametrização explorou a otimização simultânea de sete variáveis independentes, elemento de matriz do operador de spin acoplado ao dipolo, o fator de sensibilidade à distância (n), a sobreposição orbital (ρ), a largura de banda a meia altura (HHW) e as taxas $S_1 \rightarrow S_0$, $S_1 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow S_0$. Entretanto, as rodadas iniciais revelaram uma instabilidade visto que a otimização irrestrita dos sete parâmetros conduzia frequentemente a valores fisicamente incoerentes como, por exemplo, $n = 29,16$, pois impõe um decaimento espacial abrupto e irreal para a interação de troca, evidenciando um quadro de sobreajuste no qual o modelo priorizava a redução do resíduo matemático em detrimento da consistência com a teoria da transferência de energia.

Procedeu-se ainda, com estratégias de agrupamento baseadas em similaridade de ligantes ou estado físico (sólido vs. solução), mas não foram suficientes para isolar as variáveis determinantes. Diante disso, optou-se por adotar uma abordagem alternativa, baseada na fixação de determinados parâmetros do modelo, especificamente n , HHW e ρ . Os valores utilizados foram obtidos a partir de testes preliminares com um conjunto de complexos cujos rendimentos quânticos teóricos foram calculados utilizando o programa LUMPAC [29]. Nessa etapa, os valores teóricos foram tratados como dados de referência, permitindo a calibração do modelo em condições controladas.

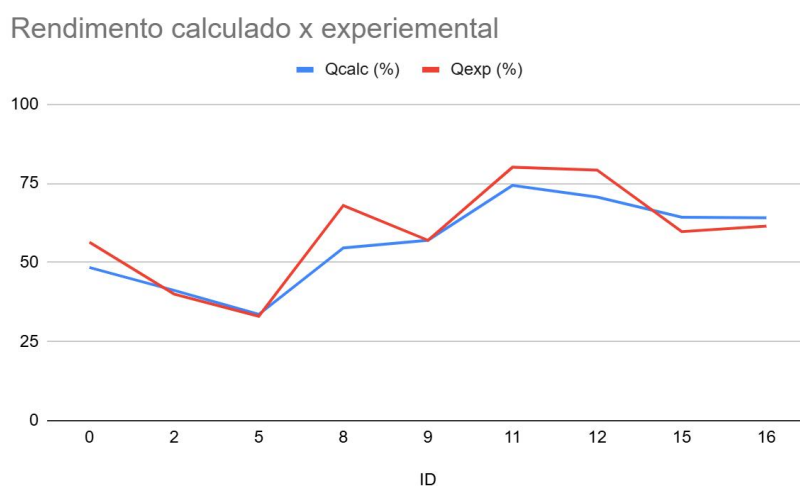
A aplicação dessa estratégia resultou em valores para os parâmetros n , HHW e ρ com valores mais próximos aqueles reportados na literatura [10-13], sendo $n = 3,5$, $\rho = 0,5$ e HHW = 3200. Esses valores inicialmente definidos para os parâmetros foram posteriormente refinados a partir de testes adicionais. Nessa etapa, adotou-se os valores $n = 2,5$, $\rho = 1,0$ e HHW = 3200, os quais foram avaliados utilizando um conjunto de 9 estruturas. A Tabela 19 sintetiza o desempenho do modelo para o conjunto de 9 estruturas avaliadas nesta etapa.

Tabela 19 - Erros relativos e análise de desempenho do modelo para o conjunto de nove estruturas testadas.

ID	q _{calc} (%)	q _{exp} (%)	Erro	Erro Percentual (%)
0	48,41	56,38	07,97	14,14
2	41,18	40,00	01,18	02,95
5	33,59	33,00	00,59	01,79
8	54,60	68,00	13,40	19,71
9	57,00	57,00	00,00	00,00
11	74,35	80,10	05,75	07,18
12	70,67	79,20	08,53	10,77
15	64,28	59,75	04,53	07,58
16	64,11	61,48	02,63	04,28
Média				7,6

A Figura 20 ilustra estes resultados, permitindo uma análise visual da concordância entre os rendimentos quânticos calculados e experimentais.

Figura 20 - Comparação gráfica do rendimento experimental x calculado.



O composto 8, $[\text{Eu}(\text{tta})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, foi o que apresentou maior diferença entre o rendimento calculado e o experimental. Vale ressaltar que a literatura sobre este composto apresenta certa discrepância, reportando uma eficiência quântica em torno de 63%, o que sugere que o desvio observado pode decorrer também de incertezas experimentais.

Considerando os resultados satisfatórios obtidos para esse conjunto de estruturas, o código foi posteriormente modificado para realizar a seleção aleatória das amostras utilizadas na parametrização, reduzindo possíveis restrições de representatividade associadas a conjuntos previamente definidos e permitindo uma avaliação mais robusta da capacidade preditiva do modelo frente à diversidade estrutural da biblioteca.

Para essa etapa, foram gerados vários conjuntos independentes, cada um composto aleatoriamente por nove estruturas selecionadas a partir da biblioteca total de complexos. O conjunto constituído pelos complexos 0, 2, 3, 4, 6, 10, 12, 13 e 15, resultou em um valor mínimo para a função erro igual a 0,06014229311612011, conforme descrito pela Equação 63:

$$\epsilon = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^9 \left| \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right| \quad (63)$$

Esse resultado indica uma boa capacidade do modelo em reproduzir os valores experimentais de rendimento quântico para o conjunto de treinamento, sugerindo uma exatidão satisfatória para os parâmetros obtidos. O conjunto de parâmetros otimizado está apresentado na Tabela 20.

Tabela 20 - Conjunto de parâmetros otimizados, obtidos após processo de parametrização utilizando os complexos do conjunto de treinamento. São apresentados os quatro parâmetros que compõem o modelo tanto em seus valores exatos quanto em notação aproximada.

Parâmetro	Descrição	Valor	Aprox.
Dipolo	Elemento de matriz do operador de spin acoplado ao dipolo	$9,907211063598652 \times 10^{-37}$	$9,9 \times 10^{-37}$
$S_1 \rightarrow S_0$	Taxa de decaimento entre o singleto excitado e fundamental $S_1 \rightarrow S_0$	2246411308,194868	$2,25 \times 10^9$
$S_1 \rightarrow T_1$	Taxa de cruzamento intersistema singleto excitado-triplete $S_1 \rightarrow T_1$	11161210680,07019	$1,12 \times 10^{10}$
$T_1 \rightarrow S_0$	Taxa de decaimento tripleto-singleto fundamental $T_1 \rightarrow S_0$	15218940,44036746	$1,52 \times 10^7$

A Tabela 21 apresenta os erros percentuais obtidos para os complexos considerados no conjunto de treinamento do modelo, calculados utilizando o conjunto de parâmetros apresentados na Tabela 20.

Tabela 21 - Rendimentos quânticos de emissão experimentais (q_{exp}) e calculados pelo modelo (q_{calc}), erros absolutos e erros percentuais obtidos para os nove complexos que compõem o conjunto de treinamento, juntamente com o erro médio percentual.

Complexo	$q_{\text{exp}}(\%)$	$q_{\text{calc}}(\%)$	Erro	Erro percentual(%)
0	56,38	46,92	9,4640	16,79
2	40,00	39,91	0,0875	0,22
3	38,00	38,79	0,7921	2,08
4	37,00	33,73	3,2685	8,83
6	31,00	34,87	3,8735	12,50
10	69,00	53,89	15,1128	21,90
12	79,20	68,46	10,7441	13,57
13	02,80	2,82	0,0203	0,73
15	59,75	62,30	2,5511	4,27
Erro médio Percentual				8,99

Os resultados apresentados na Tabela 21 demonstram que o conjunto de parâmetros otimizado (Tabela 20) apresenta uma capacidade preditiva consistente com a diversidade estrutural da biblioteca de complexos. O erro médio percentual de 8,99% para o conjunto de treinamento válida a robustez do protocolo de parametrização estocástica adotado, desenvolvido para garantir a representatividade estatística através da seleção aleatória de subconjuntos.

Dentre as nove estruturas avaliadas, nota-se uma excelente correlação para os complexos 2, 3, 13 e 15, cujos erros percentuais inferiores a 5% indicam que o modelo descreve com precisão satisfatória o regime de transferência de energia nesses ambientes de coordenação.

O desvio mais acentuado (21,9%) observado para o complexo 10 pode ser justificado pelas particularidades fotofísicas introduzidas pela coordenação do ligante bidentado 1,10-fenantrolina (Phen). A literatura demonstra que, em sistemas de coordenação mista contendo Phen, ocorrem variações estruturais que modulam o campo cristalino e, por vezes, encurtam as distâncias de ligação metal-ligante. Tais mudanças no ambiente químico promovem uma estabilização dos Estados de Transferência de Carga Ligante-Metal (LMCT), posicionando-os energeticamente próximos aos estados excitados do ligante. Consequentemente, esses estados LMCT podem atuar como canais não radiativos de desativação (*quenching*) antes que a transferência de energia ao nível emissor do lantanídeo se concretize [106]. Visto que o modelo fenomenológico desenvolvido foca prioritariamente nas vias de transferência através dos estados singleto e tripleto, a presença dessa via de supressão dominada pelo estado LMCT não é parametrizada de forma isolada no sistema de equações de taxa, o que justifica a discrepância entre a predição teórica e o valor experimental medida para esta estrutura.

De modo geral, o erro médio foi de aproximadamente 9%, para o conjunto treino. O passo seguinte foi proceder com o cálculo do conjunto teste, o qual foi composto pelos complexos 1, 5, 7, 8, 9, 11, 14 e 16. Essa etapa é essencial para verificar se os parâmetros obtidos apresentam aplicabilidade além do conjunto utilizado na parametrização, evitando que o modelo apenas reproduza os dados originalmente ajustados. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 22.

Tabela 22 - Rendimentos quânticos de emissão experimentais (q_{exp}) e calculados pelo modelo (q_{calc}), erros absolutos, erros percentuais e o erro médio percentual obtidos para os oito complexos que compõem o conjunto teste.

Complexo	$q_{\text{exp}}(\%)$	$q_{\text{teo}}(\%)$	Erro	Erro percentual(%)
1	63,44	52,82	10,6160	16,73
5	33,00	32,56	0,4426	1,34
7	26,00	32,14	6,1407	23,62
8	68,00	52,91	15,0869	22,19
9	57,00	55,01	1,9867	3,49
11	80,10	72,06	8,0382	10,04
14	59,30	66,47	7,1652	12,08
16	61,48	61,58	0,0954	0,16
Erro médio Percentual				11,20

Os resultados apresentados na Tabela 22 demonstram que o modelo foi capaz de prever os rendimentos quânticos de emissão com desvios satisfatórios, mesmo para estruturas externas ao conjunto de treinamento. Com um erro médio de 11,2% para este grupo, observa-se que o modelo mantém sua consistência física, apresentando um desempenho com variações inferiores a 2% em alguns sistemas e próximo de 20% em estruturas de maior complexidade.

Para uma avaliação global da exatidão do protocolo, consolidamos os dados das Tabelas 21 e 22 em um único conjunto de análise. Ao considerar os 17 complexos avaliados, obteve-se um erro médio geral de 10,03%. Este valor valida a eficiência do modelo proposto, confirmando sua capacidade de extrapolação para diferentes sistemas de Eu^{3+} e validando a confiabilidade dos parâmetros otimizados para a descrição dos processos de transferência de energia. A capacidade de reproduzir a luminescência com tal grau de exatidão, mesmo diante da diversidade

estrutural do conjunto de dados, atesta que o protocolo pode se tornar uma ferramenta eficiente para a triagem fotofísica de materiais luminescentes.

A literatura apresenta três abordagens distintas para o cálculo das taxas de transferência e retrotransferência de energia [10-13], e os resultados obtidos pelo protocolo estabelecido no LUMPAC são sensíveis ao protocolo adotada. Visando uma análise comparativa do modelo desenvolvido neste trabalho, aplicamos os diferentes protocolos aos 17 complexos do nosso banco de dados, no entanto, para os complexos 9 e 10, a ausência de parâmetros de intensidade (Ω_λ) inviabilizou a aplicação do protocolo de Malta, sendo estes excluídos da análise comparativa. Os resultados obtidos para os 15 complexos remanescentes estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Comparação entre os rendimentos quânticos experimentais (q_{exp}) e os valores teóricos, calculados pelo protocolo de Malta associado a três diferentes modelos de transferência de energia (q_{1997} , q_{2008} , q_{2019}) e pelo modelo desenvolvido nesta tese (q_{2026}), para os 15 complexos do banco de dados nos quais foi possível obter os parâmetros de intensidade necessários à aplicação do protocolo de Malta.

Complexo	q_{exp} (%)	Rendimento Teórico (%)			
		q_{1997}	q_{2008}	q_{2019}	q_{2026}^*
0	56,38	54,25	16,04	54,24	46,92
1	63,44	61,00	34,18	61,00	52,82
2	40,00	65,79	19,54	65,79	39,91
3	38,00	45,59	17,73	45,58	38,79
4	37,00	40,28	20,72	40,28	33,73
5	33,00	37,71	17,55	37,71	32,56
6	31,00	42,75	14,13	42,75	34,87
7	26,00	37,88	14,03	37,88	32,14
8	68,00	63,70	60,25	63,70	52,91
11	80,10	86,75	30,61	86,75	72,06
12	79,20	82,41	0,51	82,36	68,46
13	2,80	15,02	14,76	15,02	2,82
14	59,30	79,35	37,85	79,35	66,47
15	59,75	73,46	26,84	73,46	62,30
16	61,48	72,68	1,15	72,65	61,58

*Modelo desenvolvido nesta tese.

A Tabela 23 apresenta os rendimentos quânticos experimentais e aqueles calculados por quatro diferentes abordagens teóricas. O protocolo desenvolvido por

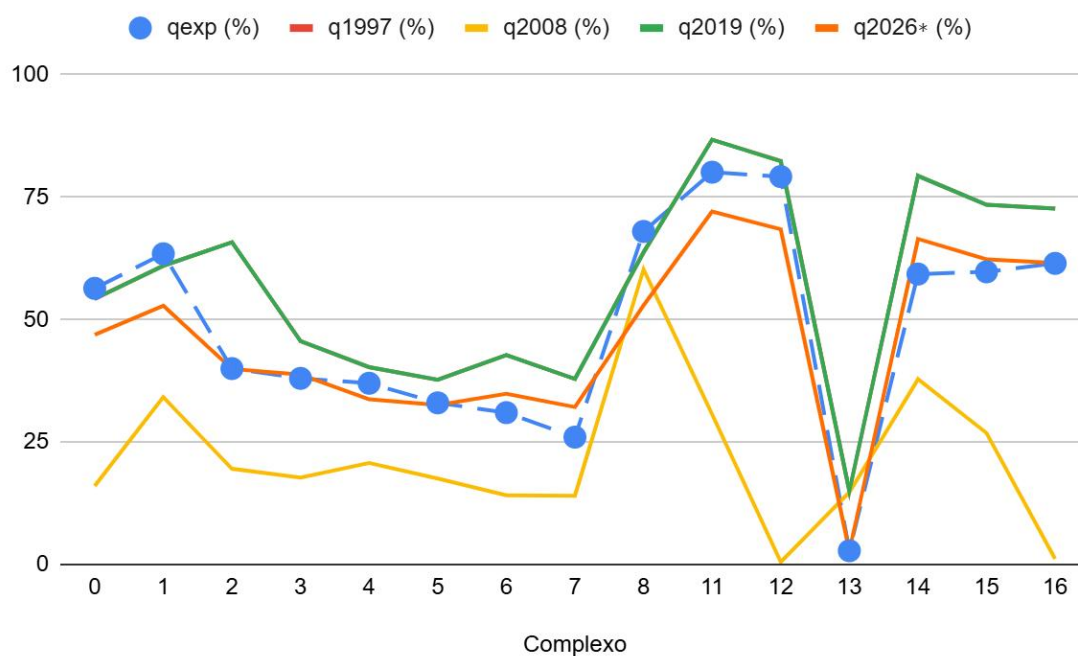
Malta combinado com os modelos de transferência de energia publicados em 1997 [10-11], 2008 [12] e 2019 [13] e o modelo desenvolvido neste trabalho.

Primeiramente, observa-se a equivalência numérica entre os valores obtidos com o modelo de transferência de energia (TE) publicado em 1997 e com o modelo publicado em 2019. É possível notar que em quase todos os complexos as diferenças entre os valores de rendimento quântico aparecem apenas na segunda casa decimal. Isso acontece porque no trabalho de 2008 foi feita uma troca do fator de blindagem $(1-\sigma_0)^2$ pela integral de recobrimento entre doador e aceitador elevado a quarta potência $(4f/L)^4$, levando uma mudança de três ordens de grandes nas taxas de transferência de energia, no entanto no trabalho de 2019 os autores consideraram que a formulação de 1997 era mais adequada por contexto de desenvolvimento teórico.

Por outro lado, os resultados obtidos com o modelo de 2008 apresentaram desvios significativamente maiores em relação aos demais modelos. Na maioria dos casos, os valores calculados foram substancialmente inferiores aos respectivos valores experimentais, sugerindo uma limitação desse formalismo na descrição dos mecanismos de transferência de energia para a classe de complexos estudada neste trabalho. O modelo desenvolvido nesta tese, por sua vez, apresenta valores próximos aos experimentais em praticamente toda a faixa avaliada, incluindo o complexo 13, cujo rendimento é muito baixo (2,80%) é calculado com grande exatidão (2,82%). Vale salientar que para esse complexo os demais modelos falham com previsões acima de 15%.

A Figura 21 permite observar o comportamento de cada modelo frente a amostra dos 15 compostos. É possível observar na Figura 21 que a linha vermelha referente ao modelo de 1997 desaparece, isso acontece pois o modelo de 2019 acaba se sobrepondo devido a similaridade entre os valores obtidos.

Figura 21 - Comparação entre o rendimento experimental e teórico obtido pelos diferentes modelos.



A Tabela 24 apresenta os erros percentuais relativos aos rendimentos quânticos experimentais para os quatro modelos investigados, permitindo uma avaliação quantitativa da capacidade preditiva de cada abordagem. Os resultados evidenciam diferenças significativas de exatidão entre os modelos, reforçando o melhor desempenho do modelo desenvolvido neste trabalho. A última linha apresenta o erro médio percentual obtido por cada modelo.

Tabela 24 - Erros percentuais, em relação ao valor experimental, dos rendimentos quânticos calculados pelos quatro modelos comparados (q_{1997} , q_{2008} , q_{2019} e q_{2026}), para 15 complexos da Tabela 23.

Complexo	Erro percentual			
	q_{1997}	q_{2008}	q_{2019}	q_{2026}^*
0	3,78	71,55	3,80	16,78
1	3,85	46,12	3,85	16,74
2	64,48	51,15	64,48	0,23
3	19,97	53,34	19,95	2,08
4	8,86	44,00	8,86	8,84
5	14,27	46,82	14,27	1,33
6	37,90	54,42	37,90	12,48
7	45,69	46,04	45,69	23,62
8	6,32	11,40	6,32	22,19
11	8,30	61,79	8,30	10,04
12	4,05	99,36	3,99	13,56
13	436,43	427,14	436,43	0,71
14	33,81	36,17	33,81	12,09
15	22,95	55,08	22,95	4,27
16	18,22	98,13	18,17	0,16
Erro médio	48,59%	80,17%	48,58%	9,67%

*Modelo desenvolvido nesta tese.

Os modelos de 1997 e 2019, como já destacado anteriormente, produzem erros médios praticamente idênticos (48,59% e 48,58%, respectivamente). O modelo de 2008 apresenta o pior desempenho, com erro médio de aproximadamente 80%. Já o modelo desenvolvido nesta tese apresenta a maior exatidão, com erro médio percentual de aproximadamente 9,7%, ou seja, quase cinco vezes mais exato que os modelos de 1997 e 2019 e cerca de oito vezes mais exato que o modelo de 2008. Contudo é importante destacar que o desempenho dos modelos baseados no protocolo de Malta é fortemente influenciado pelo resultado obtido para o complexo 13, erros percentuais que ultrapassam 400%. Diante disso, podemos considerar

esse composto um *outlier*, pois ele eleva consideravelmente os erros médios percentuais dos modelos associados ao protocolo de Malta.

Com o objetivo de realizar uma análise comparativa menos sensível à influência desse valor extremo, a Tabela 25 apresenta novamente os erros percentuais médios obtidos pelos modelos, desta vez excluindo o complexo 13 do conjunto analisado. A última linha apresenta o erro médio percentual recalculado para os 14 complexos restantes.

Tabela 25 - Erros percentuais, em relação ao valor experimental, dos rendimentos quânticos calculados pelos quatro modelos (q_{1997} , q_{2008} , q_{2019} e q_{2026}), após a retirada do complexo 38, identificado como *outlier* em razão dos erros superiores a 400% apresentados pelo protocolo de Malta para esse sistema.

Complexo	Erro percentual			
	q_{1997}	q_{2008}	q_{2019}	q_{2026}^*
0	3,78	71,55	3,80	16,78
1	3,85	46,12	3,85	16,74
2	64,48	51,15	64,48	0,23
3	19,97	53,34	19,95	2,08
4	8,86	44,00	8,86	8,84
5	14,27	46,82	14,27	1,33
6	37,90	54,42	37,90	12,48
7	45,69	46,04	45,69	23,62
8	6,32	11,40	6,32	22,19
11	8,30	61,79	8,30	10,04
12	4,05	99,36	3,99	13,56
14	33,81	36,17	33,81	12,09
15	22,95	55,08	22,95	4,27
16	18,22	98,13	18,17	0,16
Erro médio	20,89%	55,38%	20,88%	10,32%

*Modelo desenvolvido nesta tese.

** Removendo o composto 13 que é um outlier.

Sob esta nova perspectiva, os erros médios dos modelos do protocolo de Malta passam a ser iguais a 20,89% para o modelo de 1997, 55,38% para o modelo de 2008 e 20,88% para o modelo de 2019, enquanto que o erro para o modelo desenvolvido nesta tese sofre apenas uma pequena variação aumentando de 9,67% para 10,32%. Mesmo após a remoção do composto que foi considerado um *outlier* para os modelos associados ao protocolo de Malta, o modelo proposto continua apresentando o menor erro médio percentual entre as quatro abordagens, com valor cerca de duas vezes menor que o dos modelos de 1997 e 2019 e aproximadamente cinco vezes menor que o do modelo de 2008.

Os dados apresentados nas Tabelas 23, 24 e 25 sustentam a conclusão que o protocolo desenvolvido nesta tese apresenta exatidão significativamente superior à apresentada pelos modelos previamente disponíveis na literatura para o cálculo do rendimento quântico de emissão dos sistemas estudados.

6 CONCLUSÕES

A presente tese demonstrou a relevância da aplicação de metodologias computacionais no estudo de complexos luminescentes de lantanídeos, abrangendo desde a investigação fotofísica de novos materiais até o desenvolvimento de uma nova abordagem computacional semiempírica voltada à predição do rendimento quântico de emissão.

Inicialmente, foram apresentados e discutidos estudos teóricos envolvendo complexos de Eu^{3+} aplicados tanto à optoeletrônica quanto à ciência forense. Os resultados obtidos evidenciaram a elevada eficiência luminescente e a estabilidade dos sistemas investigados, características fundamentais para aplicações tecnológicas. Em todos os casos, observou-se que a natureza dos ligantes exerceu influência direta sobre as propriedades fotofísicas dos complexos, afetando os processos de transferência e retrotransferência de energia, as taxas radiativas e não radiativas e, conseqüentemente, o rendimento quântico de emissão.

Os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$, investigados visando aplicação em dispositivos OLED, apresentaram elevadas taxas de transferência de energia envolvendo principalmente os estados $T_1 \rightarrow {}^5D_0$ e $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ do íon Eu^{3+} . Entre os sistemas analisados, o complexo contendo o ligante btfa apresentou maior taxa de emissão radiativa e, conseqüentemente, maior rendimento quântico de emissão quando comparado ao sistema contendo tta. Além disso, foram observadas diferenças nos processos de retrotransferência de energia e nos parâmetros relacionados ao nível tripleto dos ligantes, evidenciando a influência da estrutura química sobre os mecanismos fotofísicos envolvidos.

Para os complexos contendo o ligante auxiliar δ -valerolactama, investigados com foco em aplicação como marcadores luminescentes de resíduos de disparo de arma de fogo, os resultados também demonstraram propriedades fotofísicas favoráveis. Os compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ apresentaram rendimentos quânticos próximos de 37% e 30%, respectivamente. Embora ambos tenham apresentado valores semelhantes para as taxas radiativas, o

complexo contendo btfa exibiu maior contribuição de processos não radiativos e maiores taxas de retrotransferência envolvendo os estados excitados do ligante, o que levou a um menor rendimento quântico.

Os resultados teóricos, associados aos dados experimentais obtidos em colaboração com outros grupos de pesquisa, demonstraram o potencial de aplicação prática dos complexos estudados. No contexto da optoeletrônica, os sistemas contendo 5,5'-dmbpy mostraram-se promissores para aplicação em dispositivos OLED, enquanto os compostos contendo δ -valerolactama apresentaram potencial para uso como marcadores luminescentes em análises forenses de resíduos de tiro. Dessa forma, os estudos realizados reforçam a versatilidade dos complexos de Eu^{3+} como materiais funcionais de interesse tecnológico.

Além da investigação fotofísica dos sistemas luminescentes, esta tese também resultou no desenvolvimento de um novo protocolo computacional semiempírico para a predição do rendimento quântico de emissão para sistemas contendo íons Eu^{3+} . A metodologia proposta foi implementada em linguagem Python e construída a partir da otimização de parâmetros associados aos mecanismos de transferência de energia e aos processos radiativos e não radiativos envolvidos na emissão luminescente dos complexos de európio.

Os resultados obtidos durante a etapa de validação demonstraram que o modelo desenvolvido foi capaz de reproduzir os rendimentos quânticos experimentais com elevada exatidão para diferentes classes estruturais de complexos. Quando comparado aos modelos clássicos de transferência de energia baseados no protocolo de Malta, o modelo proposto apresentou desempenho superior, reduzindo de forma expressiva os erros médios percentuais associados aos cálculos de rendimento quântico. Mesmo para sistemas considerados mais desafiadores, os valores calculados permaneceram próximos aos experimentais, indicando boa capacidade de generalização do protocolo desenvolvido.

Dessa forma, os resultados obtidos ao longo desta tese demonstram que a integração entre métodos teóricos, modelagem computacional e dados experimentais constitui uma ferramenta eficiente para a compreensão e previsão das

propriedades fotofísicas de sistemas luminescentes à base de európio. Além de contribuir para a interpretação dos mecanismos microscópicos envolvidos nos processos de emissão, o protocolo computacional desenvolvido amplia o conjunto de ferramentas disponíveis para o estudo teórico de complexos luminescentes, podendo futuramente auxiliar no planejamento racional e na triagem computacional de novos materiais com propriedades ópticas de interesse tecnológico.

7 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Considerando que o protocolo foi implementado em linguagem Python, uma perspectiva natural consiste no desenvolvimento de uma interface gráfica amigável e na disponibilização do programa como um *software* científico de acesso público. Essa iniciativa poderá ampliar significativamente sua utilização pela comunidade científica, favorecer a reprodutibilidade dos cálculos e estimular novas colaborações nacionais e internacionais na área de materiais luminescentes.

Ampliação da base de validação experimental utilizada no desenvolvimento do protocolo. A inclusão de novos complexos contendo diferentes classes de ligantes, números de coordenação, geometrias moleculares e ambientes químicos permitirá avaliar de forma mais abrangente os limites de aplicabilidade do modelo e contribuir para seu contínuo aperfeiçoamento.

Incorporação de novas descrições dos mecanismos de transferência de energia, incluindo, por exemplo, contribuições vibroeletrônicas. A inclusão desses efeitos poderá aumentar ainda mais a capacidade preditiva do protocolo, especialmente para sistemas que apresentam mecanismos competitivos de desativação não radiativa.

Em relação aos estudos fotofísicos, pretende-se estudar famílias de ligantes ainda pouco estudadas, buscando compreender de forma mais aprofundada as relações entre estrutura eletrônica, estados excitados dos ligantes e eficiência dos processos de sensibilização.

8 REFERÊNCIAS

- [1] Schultz, E. L.; et al. Mixed oxides obtained from hydrotalcite-type compounds containing rare earth metals and their use in steam reforming of biogas. *Catal. Today* **2020**, *344*, 2–11.
- [2] Ahlawat, P.; Kumari, P.; Lather, V.; Rathee, B.; Kumar, R. Europium-based β -hydroxyketone complexes: synthesis, optoelectronic, thermal and computational analyses. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2024**, *23*, 881–899.
- [3] Xu, X.; Ma, M.; Sun, T.; Zhao, X.; Zhang, L. Luminescent Guests Encapsulated in Metal–Organic Frameworks for Portable Fluorescence Sensor and Visual Detection Applications: A Review. *Biosensors* **2023**, *13*, 435.
- [4] Al-Busaidi, I. J.; Ilmi, R.; Zhang, D.; Dutra, J. D.; Oliveira, W. F.; Al Rasbi, N. K.; Khan, M. S. Synthesis and photophysical properties of ternary β -diketonate europium (III) complexes incorporating bipyridine and its derivatives. *Dyes Pigm.* **2022**, *197*, 109879.
- [5] Abbas, Z.; Patra, A. K. Luminescent β -diketonate coordinated europium (III) sensor for rapid and sensitive detection of *Bacillus Anthracis* biomarker. *J. Lumin.* **2022**, *244*, 118726.
- [6] Dinga, D. K.; Kasprzycka, E.; Assunção, I. P.; Winterstein, F.; Alizade, A.; Caliskanyürek, V.; Lezhnina, M. High brightness red emitting polymer beads for immunoassays: Comparison between trifluoroacetylacetonates of Europium. *Front. Chem.* **2023**, *11*, 1179247.
- [7] Gomes, E. M.; Silva, J. P. D. O.; Colaço, M. V.; Cuin, A.; Franco, D. F.; Scarpari, S. L.; Marques, L. F. Two highly photoluminescent Eu^{3+} β -diketonates complexes with ϵ -caprolactam as ancillary ligands: From synthesis to the first example as gunshot residue markers. *Opt. Mater.* **2023**, *137*, 113527.
- [8] Thor, W.; Neto, A. N. C.; Moura Jr, R. T.; Wong, K. L.; Tanner, P. A. Europium (III) coordination chemistry: structure, spectra and hypersensitivity. *Coord. Chem. Rev.* **2024**, *517*, 215927.
- [9] Bünzli, J.-C. G. On the Design of Highly Luminescent Lanthanide Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293–294*, 19–47.
- [10] Malta, O. L. Ligand—Rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. *J. Lumin.* **1997**, *71*, 229–236.

- [11] Silva, F. R.; Malta, O. L. Calculation of the ligand–lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: contributions of exchange interactions. *J. Alloys Compd.* **1997**, *250*, 427–430.
- [12] Malta, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354*, 4770–4776.
- [13] Carneiro Neto, A. N. C.; Teotonio, E. E.; de Sá, G. F.; Brito, H. F.; Legendziewicz, J.; Carlos, L. D.; Malta, O. L. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; **2019**; Vol. 56, pp 55–162.
- [14] Sousa, P. C. de; Galaço, Ayla RBS; Serra, O. A. Terras raras: Tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. *Quím. Nova* **2020**, *42*, 1208–1224.
- [15] Laurindo, E. C. A teoria de Pearson ácidos e bases duros e moles (HSAB) e suas implicações entre íons metálicos essenciais e biomoléculas. TCC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2020.
- [16] Martins, T. S.; Isolani, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Quím. Nova* **2005**, *28*, 111–117.
- [17] Batista, P. K.; et al. Desenvolvimento de β -dicetonas e estudo das propriedades luminescentes de complexos com íons lantanídeos. Dissertação de Mestrado, UFPE, 2011.
- [18] Sousa Filho, P. C. de; Serra, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Quím. Nova* **2014**, *37*, 753–760.
- [19] Mutterle, R. B. Síntese e caracterização de compostos de lantanídeos com ligantes ciclofosfazano e seus estudos catalíticos. Tese de Doutorado, UFSC, 2020.
- [19] Kumar, M.; Khatri, S.; Ahlawat, P.; Kumari, P.; Hooda, P.; Lather, V.; Kumar, R. Optical and computational analysis of red light emitting Eu (III) complexes for applications in luminescent devices. *Opt. Mater.* **2022**, *134*, 113095.
- [20] Ilmi, R.; Li, X.; Al Rasbi, N. K.; Zhou, L.; Wong, W. Y.; Raithby, P. R.; Khan, M. S. Two new red-emitting ternary europium (iii) complexes with high photoluminescence quantum yields and exceptional performance in OLED devices. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 12885–12891.
- [21] Kamber, A. Fluorescence and Phosphorescence. University of Basel, 2023.

- [22] Souza, E. R.; Sigoli, F. A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1845–1852.
- [23] Dalal, S.; Singh, D.; Dalal, A.; Kumar, S.; Malik, R. S.; Kumar, P.; Sindhu, J. Photophysical analysis and Judd–Ofelt calculation of Eu (III) complexes: Influence of various neutral ligands on luminescent properties. *J. Mol. Struct.* **2024**, *1307*, 137909.
- [24] Ghenea, V.; Culeac, I.; Buzdugan, A. Eu^{3+} as a luminescent probe for local site symmetry in Eu(III) coordination compounds. *J. Eng. Sci.* **2024**, *31*, 30–37.
- [25] Förster, Th. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55–75.
- [26] Dexter, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836–850.
- [27] Chen, Q.; Zhang, J.; Ye, Q.; Qin, S.; Li, L.; Teng, M.; Wong, W. Y. Progress in Luminescent Materials Based on Europium (III) Complexes of β -Diketones and Organic Carboxylic Acids. *Molecules* **2025**, *30*, 1342.
- [28] Kitagawa, Y.; Tomikawa, T.; Aikawa, K.; Miyazaki, S.; Akama, T.; Kobayashi, M.; Hasegawa, Y. Charge transfer emission between π -and 4f-orbitals in a trivalent europium complex. *Commun. Chem.* **2025**, *8*, 24.
- [29] Dutra, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 772–775.
- [30] Batista, H. J.; Andrade, A. V.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; Sá, G. F.; Thompson, L. C. Synthesis, crystal structure determination and theoretical prediction of the structure and electronic spectrum of Eu (btfa) 3bipy. *J. Lumin.* **1997**, *72*, 159–161.
- [31] Dalal, A.; Nehra, K.; Hooda, A.; Singh, D.; Kumar, S.; Malik, R. S. Red emissive ternary europium complexes: synthesis, optical, and luminescence characteristics. *Luminescence* **2022**, *37*, 1309–1320.
- [32] Dong, Y.; Li, G.; Li, L. Europium (III) Ion-Based photoluminescence complexes of Indole-Derivative β -diketone dominated by ancillary ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2023**, *556*, 121616.
- [33] Malta, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *87*, 27–30.

- [34] Moura Jr, R. T.; et al. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability. *J. Lumin.* **2016**, *170*, 420–430.
- [35] Andrade, A. V.; da Costa Jr, N. B.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. Sparkle model for the AM1 quantum chemical calculation of europium complexes. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 349–353.
- [36] Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.
- [37] Stewart, J. J. P. MOPAC: A General Molecular Orbital Package. *Quant. Chem. Prog. Exch.* **1990**, *10*, 86.
- [38] Stewart, J. J. P. MOPAC93 Manual; Fujitsu Limited: Tokyo, Japan, 1993.
- [39] Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu (III), Gd (III), and Tb (III). *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3299–3310.
- [40] Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J. P. Sparkle Model for the AM1 Calculation of Lanthanide Complexes: Improved Parameters for Europium. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5935–5942.
- [41] Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 171–179.
- [42] Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle/PM3 for the Modeling of Europium(III), Gadolinium(III), and Terbium(III) Complexes. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1638–1645.
- [43] Freire, R. O.; Simas, A. M. Sparkle/PM6 parameters for all lanthanide trications from La(III) to Lu(III). *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2019–2023.
- [44] Dutra, J. D. L.; Filho, M. A. M.; Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J. P. Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3333–3341.
- [45] Filho, M. A. M.; Dutra, J. D. L.; Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16747–16755.

- [46] Rodrigues, F. S.; da Silva, V. A. M.; Segovia, G. B. Q.; Bortoluzzi, A. J.; Cuin, A.; de Souza, J. I.; Camargo, M. A. Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies of the new lanthanide complexes. *Spectrochim. Acta Part A* **2023**, 296, 122677.
- [47] Romanova, K. A.; Galyametdinov, Y. G. Evaluation of Luminescent and Mesogenic Properties of Europium(III) Binuclear Complexes According to Quantum Chemical Calculations. *Opt. Spectrosc.* **2023**, 131, 1122–1129.
- [48] Filho, M. A.; Dutra, J. D. L.; Cavalcanti, H. L.; Rocha, G. B.; Simas, A. M.; Freire, R. O. RM1 Model for the Prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, 10, 3031–3037.
- [49] Judd, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* **1962**, 127, 750–761.
- [50] Ofelt, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 511–520.
- [51] Francisco, C. S. Complexos de lantanídeos contendo ligantes organofosforados como matrizes para materiais luminescentes. Tese de Doutorado, UFPE, 2009.
- [52] Galaço, A. R. B. S.; Lima, J. F.; Serra, O. A. Os lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos. *Quím. Nova* **2018**, 41, 678–690.
- [53] Lima, E. M.; et al. Efeitos térmicos em parâmetros de intensidade de compostos com íons lantanídeos: Um estudo computacional. 2020.
- [54] Carneiro Neto, A. N. C. Reinterpretando os efeitos do ambiente químico nos parâmetros de intensidades nas transições eletrônicas FF. 2018.
- [55] Lima, D. C. A. Síntese de quercetina para formação de complexos com íons lantanídeos visando sondas com propriedades luminescentes. Dissertação de Mestrado, UFPE, 2021.
- [56] Chen, R.; et al. Ligand-dependent luminescence properties of lanthanide–titanium oxo clusters. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 15008–15012.
- [57] Bunzli, J.-C. G. Lanthanide luminescence: From a mystery to rationalization, understanding and applications. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 293, 19–47.
- [58] Stewart, J. J. P. MOPAC: A General Molecular Orbital Package. *Quant. Chem. Prog. Exch.* **1990**, 10, 86.

- [59] Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78.
- [60] Ridley, J. E.; Zerner, M. C. An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy. Shakedown and comparison. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 32, 111–134.
- [61] Foresman, J. B.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. Toward a systematic molecular orbital theory for excited states. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 135–149.
- [62] Bustamante, A.; Calixto, M. E.; Rivas-Silva, J. F. Judd-Ofelt parameters and energy transfer rates of α -NaYF₄: Eu³⁺—a theoretical and experimental study. *Ceram. Int.* **2023**, 49, 41098–41105.
- [63] Al-Sharji, H.; et al. Deciphering intersystem crossing and energy transfer mechanisms in a nonacoordinated ternary europium (iii) complex: a combined spectroscopic and theoretical study. *RSC Adv.* **2024**, 14, 32573–32582.
- [64] Savchenko, V. D.; Zhuravlev, K. P.; Tsaryuk, V. I. Judd-Ofelt analysis of dimeric europium carboxylates with gradually changing distortions of the crystal field around Eu³⁺ ion. *J. Lumin.* **2024**, 276, 120839.
- [65] Cardoso, do Prado, L.; et al. Octocrylene carboxylate as an antenna in a luminescent Europium (III) complex: Experimental and theoretical insights. *J. Lumin.* **2024**, 276, 120826.
- [66] Ahlawat, P.; Kumari, P.; Lather, V.; Kumar, M.; Kumar, R. Warm red light emitting Eu (III) complexes synthesis and analysis including computational methods for photonic applications. *Spectrochim. Acta Part A* **2025**, 324, 124976.
- [67] Dalal, A.; Nehra, K.; Hooda, A.; Singh, S.; Bhagwan, S.; Singh, D.; Kumar, S. 2, 2'-Bipyridine based fluorinated β -Diketonate Eu (III) complexes as red emitter for display applications. *Inorg. Chem. Commun.* **2022**, 140, 109399.
- [68] Zahariev, T.; et al. Modulation of lanthanide luminescence by carbamoylmethylphosphine oxide ligand: A theoretical study. *Dyes Pigm.* **2024**, 224, 112043.
- [69] Fueyo-González, F.; et al. Self-assembled lanthanide antenna glutathione sensor for the study of immune cells. *ACS Sens.* **2022**, 7, 322–330.
- [70] Korshunov, V. M.; et al. Ultrafast dynamics and relaxation pathways in Eu (III) complexes with fluorinated β -diketonate ligands. *Dyes Pigm.* **2023**, 218, 111474.

- [71] Guilherme, N. A.; et al. First Eu^{3+} , Gd^{3+} and Tb^{3+} complexes containing the non-steroidal anti-inflammatory drug ketoprofen and N, N-donors ligands: Synthesis, solid state characterization and photoluminescence studies. *J. Lumin.* **2024**, 269, 120472.
- [72] Borges, A. S.; Dutra, J. D. L.; Santos, G. S.; Diniz, R.; Kai, J.; Araujo, M. H. Theoretical and experimental spectroscopic investigation of new Eu (III)-FOD complex containing 2-pyrrolidone ligand. *J. Mol. Model.* **2021**, 27, 1–15.
- [73] Queiroz, E. C.; Franco, C. H.; Ferreira, M. S.; Freire, R. O.; Machado, F. C. Complexos fotoluminescentes de Eu(III), Tb(III) e Gd(III) com 3-tiofenoacetato e 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina: Síntese, caracterização e propriedades fotofísicas. *J. Lumin.* **2022**, 249, 118990.
- [74] Carnall, W. T.; Crosswhite, H.; Crosswhite, H. M. *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of Trivalent Lanthanides in LaF_3* ; Argonne National Laboratory Report: Argonne, IL, **1978**.
- [75] Freeman, A. J.; Desclaux, J. P. Dirac-Fock Studies of Some Electronic Properties of Rare-Earth Ions. *J. Magn. Magn. Mater.* **1979**, 12, 11–21.
- [76] Dutra, J. D. L.; Lima, N. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M. Europium luminescence: electronic densities and superdelocalizabilities for a unique adjustment of theoretical intensity parameters. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 13695.
- [77] Queiroz, E. C.; et al. Thermal, kinetic of decomposition, theoretical and experimental photoluminescent studies of two Eu^{3+} -betadiketonate containing the 5, 5'-dimethyl-2, 2'-bipyridine ancillary ligand: preparation of two efficient OLEDs devices. *Opt. Mater.* **2024**, 156, 115672.
- [78] Gomes, E. M.; et al. Synthesis and characterization of two highly luminescent Eu^{3+} tris- β -diketonates with the δ -valerolactam ligand: theoretical, experimental spectroscopy studies and viability as luminescent gunshot residues. *J. Lumin.* **2025**, 278, 121069.
- [79] Moussa, J. E.; Stewart, J. J. P. *MOPAC*, version 22.0.6; Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, 2024.
- [80] Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 5.0. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2022**, 12, e1606.
- [81] Kozlov, M. I.; et al. Solution-processed OLED based on a mixed-ligand europium complex. *Materials* **2023**, 16, 959.

- [82] Oliveira, M. K.; Castro Jr, G. P.; Gonçalves, S. M.; Simas, A. M. Microwave Synthesis and Luminescence Efficiencies in Mixed-Ligand Europium Complexes. *Chem. Asian J.* **2024**, *19*, e202400800.
- [83] Mautner, F. A.; et al. Diverse coordination numbers and geometries in pyridyl adducts of lanthanide (III) complexes based on β -diketonate. *Inorganics* **2021**, *9*, 74.
- [84] Jiménez, G. L.; et al. Structural analysis of an europium-sodium complex containing 2-thenoyltrifluoroacetone and succinimide as ligands, a highly photoluminescent material. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1228*, 129778.
- [85] IUCr. R factor. Online Dictionary of Crystallography, 2017. https://dictionary.iucr.org/R_factor.
- [86] Mahapatra, T. S.; et al. White-light-emitting lanthanide and lanthanide–iridium doped metallogels: a new class of stimuli-responsive soft materials. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 9189–9197.
- [87] Torres, F. R.; Pugina, R. S.; Santos, M. V. dos; Barud, H. da S.; Caiut, J. M. A. Modified matrices of gellan gum doped with lanthanide ions for the production of sensors by 3D printing. *Anais da SBPMat* **2023**.
- [88] Marques, L. F.; et al. New photo/electroluminescent europium (III) β -diketonate complex containing ap, p'-disubstituted bipyridine ligand: Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies. *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *458*, 28–38.
- [89] Qian-Ling, G.; et al. Crystal Structure of Complex Tris (4, 4, 4-trifluoro-1-phenyl-1, 3-butanedione)(1, 10-phenanthroline) Europium (III). *Chin. J. Chem.* **2003**, *21*, 211–215.
- [90] Forster, P. L.; Parra, D. F.; Lugao, A. B.; Kai, J.; Brito, H. F. Highly luminescent polycaprolactone films doped with diaquatris (thenoyltrifluoroacetate) europium (III) complex. *J. Lumin.* **2015**, *167*, 85–90.
- [91] Cheung, T. L.; Ju, Z.; Zhang, W.; Parker, D.; Deng, R. Mechanistic Investigation of Sensitized Europium Luminescence: Excited State Dynamics and Luminescence Lifetime Thermometry. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16*, 43933–43941.
- [92] Turchetti, D. A. Síntese e caracterização de sistemas poliméricos conjugados contendo íon európio: correlações entre estrutura, superestrutura e propriedades eletro-ópticas. Tese de Doutorado, UFPR, 2015.

- [93] Latva, M.; Takalo, H.; Mikkala, V. M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Kankare, J. *J. Lumin.* **1997**, *75*, 149.
- [94] Mishra, A.; Ma, C.-Q.; Bäuerle, P. Functional Oligothiophenes: Molecular Design for Multidimensional Nanoarchitectures and Their Applications. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141–1276.
- [95] Mautner, F. A.; Bierbaumer, F.; Fischer, R. C.; Torvisco, A.; Vicente, R.; Font-Bardía, M.; Tubau, À.; Speed, S.; Massoud, S. S. Diverse Coordination Numbers and Geometries in Pyridyl Adducts of Lanthanide(III) Complexes Based on β -Diketonate. *Inorganics* **2021**, *9*, 74. DOI: 10.3390/inorganics9100074
- [96] Lima, G. B.; Bueno, J. C.; da Silva, A. F.; Carneiro Neto, A. N.; Moura Jr., R. T.; Teotonio, E. E.; ...; Faustino, W. M. Novel trivalent europium β -diketonate complexes with N-(pyridine-2-yl) amides and N-(pyrimidine-2-yl) amides as ancillary ligands: photophysical properties and theoretical structural modeling. *J. Lumin.* **2020**, *219*, 116884.
- [97] Binnemans, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283–4374.
- [98] Moura Jr., R. T.; Quintano, M.; Santos-Jr, C. V.; Albuquerque, V. A. C. A.; Aguiar, E. C.; Kraka, E.; Carneiro Neto, A. N. Featuring a new computational protocol for the estimation of f-f intensity and overall quantum yield in lanthanide chelates with applications to Eu(III) mercapto-triazole Schiff base ligands. *Opt. Mater. X* **2022**, *16*, 100216. DOI: 10.1016/j.omx.2022.100216
- [99] Ilmi, R.; Li, X.; Al Rasbi, N. K.; Zhou, L.; Wong, W.-Y.; Raithby, P. R.; Khan, M. S. Two new red-emitting ternary europium(III) complexes with high photoluminescence quantum yields and exceptional performance in OLED devices. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 12885–12891. DOI: 10.1039/d3dt02147e
- [100] Lima, N. B. D.; Gonçalves, S. M. C.; Júnior, S. A.; Simas, A. M. A Comprehensive Strategy to Boost the Quantum Yield of Luminescence of Europium Complexes. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2395. DOI: 10.1038/srep02395
- [101] Teotonio, E. E. S.; Fett, G. M.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; de Sá, G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. *J. Lumin.* **2008**, *128*, 190–198. DOI: 10.1016/j.jlumin.2007.07.005
- [102] e Silva, F. R. G.; Menezes, J. F. S.; Rocha, G. B.; Alves Jr., S.; Brito, H. F.; Longo, R. L.; Malta, O. L. Emission quantum yield of europium (III) mixed complexes

with thenoyltrifluoroacetate and some aromatic ligands. *J. Alloys Compd.* **2000**, 303-304, 364–370.

[103] Khan, M. S.; Ilmi, R.; Sun, W.; Dutra, J. D. L.; Oliveira, W. F.; Zhou, L.; Wong, W.-Y.; Raithby, P. R. Bright and efficient red emitting electroluminescent devices fabricated from ternary europium complexes. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 5600–5612. DOI: 10.1039/d0tc00749h

[104] Sahoo, J.; Lakshmi, D. S.; Subramanian, P. S.; George, T. M.; Reddy, M. L. P. Synthesis, characterization and photo-physical properties of Eu(III) complexes and its luminescent thin films. *Opt. Mater.* **2017**, 70, 83–91. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.05.015

[105] Ilmi, R.; Xia, X.; Dutra, J. D. L.; Santos, G. S.; Zhou, L.; Wong, W.-Y.; Raithby, P. R.; Khan, M. S. Highly Efficient Red-Emitting OLEDs Prepared from Nona-Coordinated Europium(III) Complexes. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2024**, 6, 2624–2638. DOI: 10.1021/acsaelm.4c00208

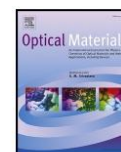
[106] Santos, P. R. S.; Pereira, D. K. S.; Costa, I. F.; Silva, I. F.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; Carneiro Neto, A. N.; Moura Jr., R. T.; Araujo, M. H.; Diniz, R.; Malta, O. L.; Teotonio, E. E. S. Experimental and theoretical investigations of the $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ luminescent complexes. *J. Lumin.* **2020**, 226, 117455. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117455

ANEXOS



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat

Research Article

Thermal, kinetic of decomposition, theoretical and experimental photoluminescent studies of two Eu^{3+} -betadiketonate containing the 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine ancillary ligand: Preparation of two efficient OLEDs devices

Eduarda C. Queiroz^a, Lippy F. Marques^{b,*,**}, Giovanni R. Carvalho^d, Emmanuel M. Gomes^b, Douglas F. Franco^c, Welber G. Quirino^d, Jocelia S.M. Rodrigues^e, Ricardo O. Freire^e, Maria B. Freitas-Marques^f, Natália R.S. Araújo^g, Maria I. Yoshida^g, Rita C.O. Sebastião^g, Carlos B. Pinheiro^h, Lucas O.M. Machado^h, Flavia C. Machado^{a,*}

^a Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-330, Brazil

^b Grupo de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos (GQCEL), Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 20550-013, Brazil

^c Laboratório de Vidros Especiais (LAVIE) e Materiais Fotônicos (LAMF), Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica (DAFQI), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, SP, 14800-900, Brazil

^d Grupo de Nanociência e Nanotecnologia (NANO), Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-330, Brazil

^e Pólo Computational Chemistry, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 49100-000, Brazil

^f Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG 37130-001, Brazil

^g Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

^h Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Photophysical properties
Diketonate complexes
Lanthanides
OLEDs

ABSTRACT

The Eu^{3+} -betadiketonate coordination compounds are intensively studied due to their intense photoluminescence, which places them as promising materials with different applications, such as ammunition markers, biological sensors, and mainly as electroluminescent materials in *Organic Light Emitting Diodes* (OLEDs). This work reports the synthesis, thermal and kinetic study, crystal structures, experimental and theoretical photoluminescence analysis of two new Eu^{3+} -betadiketonates of general formula $[\text{Eu}(\text{tta})_2(\text{5,5'-dmbpy})]$ **1** and $[\text{Eu}(\text{btf})_2(\text{5,5'-dmbpy})]$ **2**, where Htta = 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione, Hbtf = 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione and 5,5'-dmbpy = 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine. Photoluminescence spectroscopy data revealed that the compounds can be sensitized directly by the metal ion or through of the excitation of the excited states of the ligand system. Due to the high quantum efficiencies found for both complexes, they were used in the preparation of two OLED devices, with these devices exhibiting excellent efficiency and color purity, making them well-suited for organic electronic applications.

1. Introduction

Since the emergence of OLED technology, the development and research surrounding these devices have significantly progressed. Owing to their rich colors, potential for use in flexible displays, high resolution, faster response time, and slim profile, OLEDs find applications in TVs, smartphones, and various other display technologies [1–3].

Currently, OLEDs are commercially available and are manufactured using vacuum deposition methods. This deposition method holds a key advantage as it allows for the direct creation of intricate multilayer devices with uniform thickness [2,4]. However, there is still a need for further optimization and increased efficiency of OLEDs to effectively compete with other display technologies [1–3].

Due to their remarkable attributes such as high luminescence,

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: lippymarquesuerj@gmail.com (L.F. Marques), flavia.machado@ufjf.br (F.C. Machado).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115672>

Received 16 March 2024; Received in revised form 24 May 2024; Accepted 11 June 2024

0925-3467/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

thermal stability and narrow emission resulting from the shielding of 4f orbitals by 5s and 5p orbitals, lanthanide complexes are a promising candidate for the emission layer in OLEDs [2,3]. Nevertheless, direct excitation of Ln^{3+} is prohibited by Laporte's rule owing to intra-configurational 4f-4f transitions. To enhance efficiency, chromophores are coordinated to lanthanides which act as "antenna" [5]. Betadiketones are frequently employed as ligands due to their low-lying triplet energy levels, facilitating energy transfer from the triplet excited state of the ligand to the excited triplet of the lanthanide [6]. The incorporation of the C-F group in betadiketones prevents nonradiative decay of excited states, leading to an enhancement in the luminescence intensity of the complex [5]. Additionally, N,N'-donor ligands intensify luminescence and complete the coordination sphere, thereby avoiding coordination with solvent [5].

However, lanthanide-based OLEDs still do not exhibit high efficiency and achieving luminance levels in the order of 1000 cd/m^2 remains challenging [7]. Additionally, the efficiency of these devices tends to decrease with an increase in current density, due to the biexcitonic quenching model proposed by Baldo and collaborators [8,9]. To mitigate this quenching effect, host materials can be employed as co-deposited with lanthanide complexes in the emission layer to enhance the luminescence and overall efficiency of the OLED. The host material is crucial to prevent energy transfer from the excited state of the lanthanide to a higher excited state, due to the increase in the distance between the respective excited states [9].

In this paper, we present two new europium complexes coordinates with two betadiketones (4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione (Hbtf), 2-thenoyltrifluoroacetone (Htta)) and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (5,5'-dmbpy) to enhance luminescence and avoid the coordination with solvents. Recognizing the significance of thermal stability for material deposition through vacuum deposition, we include thermodynamic studies of the complexes using thermogravimetry (TG). Additionally, we show the performance of two OLEDs with high luminescence. CBP is employed as a host material in these OLEDs to prevent self-quenching of the europium complexes.

2. Methods

2.1. Materials and conventional measurements

The 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione (Hbtf), 2-thenoyltrifluoroacetone (Htta), 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (5,5'-dmbpy) and europium chloride hexahydrate were purchased from Sigma Aldrich Brazil and used as received. The elemental analyses for C and H were carried out using a PerkinElmer 2400CHN analyzer. All the FTIR spectra were obtained using the ATR mode, in the wavenumber range of 4000–500 cm^{-1} , with an average of 128 scans and 4 cm^{-1} spectral resolution, conducted on a Shimadzu IR Prestige-21 spectrophotometer. For thermal characterization, TG and Differential Thermal Analysis (DTA) simultaneous, TG/DTA curves were obtained in a thermobalance DTG-60H Shimadzu, using an open alumina crucible with about 2.5 mg of sample, accurately measured, with nitrogen flow 50 mL min^{-1} , heating rate at 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ up to 500 $^{\circ}\text{C}$. The first derivative of the thermogravimetric curves (DTG) for stages identification, was performed using TA-60 WS version 2.20 software. For thermal decomposition kinetic investigation, it was obtained three curves at different heating rates, 10, 12, and 18 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ for the $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 1 and $[\text{Eu}(\text{btf})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 2 under the same conditions. Single crystal X-ray data for $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 1 were collected using an Oxford GEMINI A - Ultra diffractometer with MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) and for $[\text{Eu}(\text{btf})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 2 using a Rigaku Synergy S - Microfocus X-ray Diffractometer with Cu K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), both at 25 $^{\circ}\text{C}$. Data collection, reduction and cell refinement were performed by CrysAlis RED, Oxford diffraction Ltda - Version 1.171.32.38 program. The structure was solved and refined by means of the SHELXL-97 program [10]. A multiscan absorption correction was applied to the data [11].

Anisotropic displacement parameters were assigned to all non-hydrogen atoms. H atoms were found in difference Fourier maps and subsequently geometrically optimized as riding atoms, with C-H = 0.93 $\text{\AA}$ for aromatic groups, 0.97 $\text{\AA}$ CH_2 groups and 0.96 $\text{\AA}$ for methyl groups, with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. Disordered thiophene (the $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 1) and Trifluoromethyl ($[\text{Eu}(\text{btf})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 2) groups were modeled with split atomic positions with restraints respecting the geometry of the disordered groups, and each occupation was refined accordingly. The structures were drawn by ORTEP-3 [12] for Windows and Mercury [13] programs.

The luminescence excitation and emission spectra were recorded using a Jobin-Yvon Model Fluorolog FL3-22 spectrophotometer, equipped with an R928 Hamamatsu photomultiplier and 450 W xenon lamp as the excitation source. The spectra were corrected concerning the Xe lamp intensity and spectrometer response. Measurements of emission decay were performed with the same equipment using a pulsed Xe (3ns bandwidth) source. Using Eq. (1) [14,15] and the emission spectrum, the experimental intensity parameters, Ω_{λ} ($\lambda = 2$ and 4), were determined for the Eu^{3+} -betadiketones:

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3hc^3A_{0 \rightarrow j}}{4e^2\omega^3\chi^2\langle F_J || U^{(\lambda)} || ^5D_0 \rangle^2} \quad (1)$$

In Eq. (1), χ is the Lorentz local field correction term, given by $\chi = n(n+2)^2/9$. The squared reduced matrix element is given by $\langle ^5D_0 || U^{(\lambda)} || ^5D_0 \rangle^2 > \langle ^7F_J || U^{(\lambda)} || ^5D_0 \rangle^2$ assuming the values of 0.0032 for the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition and 0.0023 for the $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ one. Additionally, the refractive index (n) has been assumed to be equal to 1.5. It is important to emphasize that, in this present study, the experimental Ω_6 parameter could not be estimated once the $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ transition was not observed experimentally; the spontaneous emission coefficients (A_{0j}), $[A_{01} = 0.31 \times 10^{-11}(\text{n}^3\nu_{01})^3]$, were obtained using Eq. (2), with the approximate value of 50 s^{-1} , considering the refractive index (n) defined above. In this last equation, the A_{0j} term represents the spontaneous emission coefficients of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transitions (for $\lambda = 2$ and 4, respectively) which can be calculated from the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ magnetic dipole transition, which acts as a reference transition, being this transition practically insensitive to chemical environment changing.

$$A_{0\lambda} = \frac{\nu_{01}}{\nu_{0\lambda}} \frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} (A_{01}) \quad (2)$$

Still, in this equation, S_{01} and $S_{0\lambda}$ are the calculated areas under the curves of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_{\lambda}$ transitions, with the respective ν_{01} and $\nu_{0\lambda}$ being their energy barycenter.

2.2. Theoretical calculations

The ground state geometries of the two Eu^{3+} -betadiketones were calculated using the Sparkle/PM3 model [16]. The calculations were performed in the MOPAC software [17], and the keywords used were: PM3; SPARKLE; PRECISE; GEO-OK; XYZ; T = 10D; ALLVEC; BFGS and GNORM = 0.25. The geometries of the calculated ground state were used as input for calculating the energies of singlet and triplet excited states using the INDO/S-CIS method [18,19] [18,19] implemented in the ORCA program [20]. A point charge of +3e was used to represent the trivalent europium ion. From the orbitals associated with the triplet and singlet states, it was possible to calculate the R_L that is the distance between the acceptor and the donor states in the energy transfer process. From the spherical coordinates of the coordination polyhedra, obtained from the geometries calculated with the Sparkle/PM3 model, it was possible to derive the theoretical intensity parameters (Ω_{λ} with $\lambda = 2, 4$ and 6) using the Judd-Ofelt model [21,22] [21,22]. The procedure is described in detail in Ref. [23]. The singlet and triplet, as well as the electric dipole contributions to the intensity parameters were used as input for the energy transfer and back-transfer rates calculations using the approach developed by Malta and collaborators [24]. The radiative

(A_{rad}) and non-radiative emission rates were calculated following the procedure described in Ref. [25]. In the A_{rad} calculation, the magnetic dipole and forced electric dipole mechanisms. From all these calculated properties, it was possible to determine the theoretical quantum yield of emission, (q), that is the ratio between the emitted and absorbed light intensities. Calculation of luminescent properties were carried out using the LUMPAC program [26].

2.3. Thermal decomposition kinetic study: isoconversional and artificial neural network methodologies

2.3.1. Vyazovkin isoconversional method

The kinetics of the decomposition process were studied under dynamic conditions, $\beta = \text{const}$. The rate of thermal decomposition can be described as,

$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

For this, the reaction conversion degree is assumed as $\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}$, being m_0 the initial mass, m_t the mass at time t and m_f the final mass. With $k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ as the rate constant following the Arrhenius equation and $f(\alpha)$ as the kinetic models, which can be expressed by using a wide variety of reaction models [27]. Eq. (4) is usually assumed in the form,

$$g(\alpha) = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (4)$$

For accurate calculation of E_a , a numeric integration developed by Vyazovkin for dynamic data was used. The method considers A and β independent parameters and assumes $I(E_a, T_{a1}) = \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT$. The equation can be represented as a condition of minimum value as:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{I(E_a, T_{a1})\beta_j}{I(E_a, T_{a1})\beta_i} = \text{minimum} \quad (5)$$

With n being the number of experimental heating profile. This way, TG experimental data for three different heating rates were used in the present work to determine the activation energy and frequency factor for each reaction conversion degree.

2.3.2. Artificial neural network analyses

From the non-isothermal TG data, a kinetic study of sample degradation was performed using a Multilayer Perceptron (MLP) neural network. This MLP architecture is an input layer, an intermediate layer, and an output layer, according to an algorithm already developed by our group in other works [28,29]. The MLP was constructed using E_a and A obtained from the Vyazovkin method and the integral kinetic models. The intermediate layer presents a variable number of artificial neurons, which corresponds to the number of kinetic models used in the analysis. In the literature, one can verify several works with this validated MLP model [30], which was constructed to determine the contribution of kinetic models that best describe experimental TG dynamic curves. The temperatures, for each conversion degree in different heating rates, β_i , are given to the neuron in the input layer. The interconnection weights between the intermediate and input layers are determined assuming the integral by the Vyazovkin method,

$$W1(T_{a1}) = I(E_a, T_{a1}) \quad (6)$$

In the intermediate layer, each neuron assumes a kinetic model, being activated by the integrated function, $g(\alpha)$. For each kinetic model, it is established a matrix B_i with each heating rate β_i . Assuming n heating rates, a multi-objective function must be optimized,

$$E = (W_2 B_1 - y_1)^2 + (W_2 B_2 - y_2)^2 + \dots + (W_2 B_n - y_n)^2 \quad (7)$$

With W_2 as the vector of interconnection weights between the intermediate and output layers and y_n the experimental $\alpha(T)$ data. To solve Eq. (7), a well-established Tikhonov regularization was adopted [31]. The optimization of W_2 has physical significance. It will bring information about the contribution of each kinetic model to describe a complex phenomenon of decomposition that is not explained by only one kinetic model. To measure the performance of MLP architecture, the mean squared errors (MSEs) were calculated to compare the results of the proposed MLP with other kinetic models,

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (y_{exp,j} - y_{calc,j})^2 \quad (8)$$

Which N are the total number of points, y_{exp} , the experimental α data, and y_{calc} , the predicted data.

2.4. OLED fabrication and characterization techniques

Patterned ITO electrodes with a sheet resistance of 15 Ω/sq were etched and cleaned sequentially: first with acetone, then with petroleum ether for degreasing, followed by washing with alkaline detergent. Subsequently, they underwent ultrasonic treatment with isopropyl alcohol and were finally exposed to a 30 min UV-ozone cleaning process at 100 °C. OLEDs based on the two distinct europium complexes [Eu($(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})$)] **1**, and [Eu($(\text{btf})_3(5,5'\text{-dmbpy})$)] **2**, named as **Device I** and **II** respectively, were manufactured as shown below. The thickness of each layer, in nanometers, is written in parentheses. To simplify our discussion and facilitate brevity, we will use the notations **Eu1** and **Eu2** to represent OLEDs based on [Eu($(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})$)] **1**, and [Eu($(\text{btf})_3(5,5'\text{-dmbpy})$)] **2**, respectively.

Device I: ITO/CuPc(10 nm)/ β -NPB(35 nm)/CBP:Eu1(6%wt)(40 nm)/TmPyPB(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm);

Device II: ITO/CuPc(10 nm)/ β -NPB(35 nm)/CBP:Eu2(6%wt)(40 nm)/TmPyPB(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm).

The thin films were deposited through thermal evaporation, carried out in an inert glovebox environment Vacuum Deposition System. The devices architecture was assembled by creating a heterojunction involving five organic molecular materials were, copper(II)phthalocyanine (CuPc) was deposited as the hole injection layer, N,N'-bis(naphthalen-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine (β -NPB) as the hole transport layer, **Eu1** or **Eu2** as electroluminescent materials in the molecular emissive layer. The europium complexes were co-deposited (6%wt) in a matrix of 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP). The 1,3,5-Tris[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene (TmPyPB) was used as electron transport and hole blocking layer and finely the Lithium Fluoride (LiF) as an electron injection layer. During the evaporation process, for all layers, the base pressure was maintained at approximately 6.0×10^{-4} Pa, while the pressure during evaporation reached about 1.0×10^{-4} Pa. The fabricated devices, with an active area of 5 mm² and 7 mm² (we have two patterns in our system), were operated with a forward bias voltage, employing ITO as the anode and Al as the cathode.

The electrical and optical measurements of the devices were simultaneously recorded with a custom-built LabView-based program using a Keithley 2240 current-voltage source, and a calibrated radiometer/photometer (Newport Power Meter, model 1936-c). The photoluminescence and electroluminescence spectra were obtained with Ocean Optics USB2000+UV-VIS. Optical absorption spectra in the UV-Vis range of the thermally deposited thin film (50 nm thick) were recorded with a UV-vis spectrophotometer from SHIMADZU, model UV-1800, using a clean glass substrate as reference. The cyclic voltammetry (CV) was obtained using NOVA 2.1.4 software with a scan rate of 100 mV/s. An electrode cell equipped with platinum wire auxiliary, carbon working (prepared with carbon and complexes **Eu1** and **Eu2** using the procedure describe by Fernandes and colleagues [32] and Ag/AgCl pseudo-reference electrodes was used in a 5 mmol L⁻¹ ferrocene

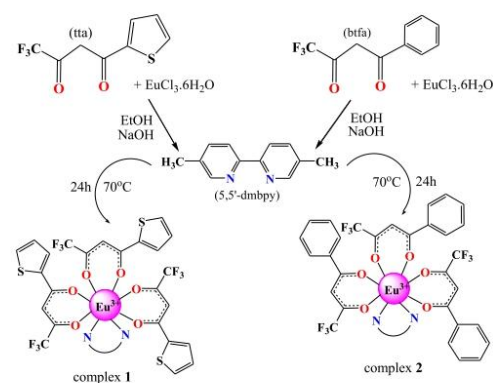
solution.

The optical energy gap (Eg) was determined using the UV–visible spectra following the procedure reported by Morita et al. [33]. The Eg values for the complexes analyzed herein are 3.30 eV and 3.19 eV for [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] and [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)], respectively. The cyclic voltammetry (CV) data can be used to estimate the ionization potential (Ip) and electron affinity (Ea) according to the empirical relationship proposed by Bredas et al. [34] where $Ip = [E'_{ox}(SCE) + 4.99 \text{ eV}]$ and $Ea = [E'_{red}(SCE) + 4.99 \text{ eV}]$, with $E'_{ox}(SCE)$ and $E'_{red}(SCE)$ representing the onset potentials for oxidation and reduction relative to the saturated calomel electrode (SCE), respectively, and 4.99 eV is the ferrocene redox potential [35]. The highest occupied molecular orbital (HOMO) values are −5.81 eV and −5.79 eV for [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] and [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)], respectively. To calculate the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), the value of Eg was subtracted from the HOMO value, resulting in −2.51 eV and −2.60 eV for complexes **1** and **2**, respectively.

A Synergy H1 (BioTek Instruments) luminescence spectrometer was used to obtain photoluminescence (PL) spectroscopy of the thermally deposited thin film to evaluate that there was no degradation of compounds during evaporation.

2.5. Synthesis of the complexes

An ethanolic solution (5 mL) of betadiketone: Hbtf (4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione) (3 mmol) or Htta (2-thenoyl-1,3-butanedione) (3 mmol), with pH adjusted to 6.0 using aqueous NaOH (1 mol L^{−1}), was added dropwise to the ethanolic solution (15 mL) containing EuCl₃·6H₂O (1 mmol) and 5,5'-dmbpy (5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine) (1 mmol). The resulting mixture was stirred and refluxed at 70 °C for 24 h (Scheme 1). Afterward, the solution was cooled to room temperature and left undisturbed for three weeks, during which single crystals formed. These crystals were washed several times with distilled water and ethanol. [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] **1**: Yield: 58 %. Anal. Calcd. for C₃₆H₂₇EuF₉N₂O₆S₃: C: 43.11 %, H: 2.71 %, N: 2.79 %. Found: C: 43.27 %, H: 2.35 %, N: 2.83 %. [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] **2**: Yield: 61 %. Anal. Calcd. for C₄₂H₃₃EuF₉N₂O₆: C: 51.23 %, H: 3.37 %, N: 2.84 %. Found: C: 51.16 %, H: 3.08 %, N: 2.72 %.



Scheme 1. The synthetic route adopted for the two Eu³⁺-betadiketones.

3. Results and discussion

3.1. Structural description of the [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] **1** and [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] **2**

The crystal structures of compounds **1** and **2** were determined by single-crystal X-ray diffraction. Compound **1** crystallizes in the triclinic crystal system and in the P-1 space group, while **2** crystallizes in the monoclinic crystal system and in the P2₁/n space group. Crystal data and details of the data collection and refinement for **1** and **2** are listed in Table 1.

The Eu³⁺ centers in both complexes are six-coordinated to two oxygen atoms from three betadiketone ligands and two nitrogen atoms from the N,N'-donor ligand. These complexes appear as classic tris-diketonates, with the charge of these three anionic ligands neutralizing the 3+ charge of the metal ion. Furthermore, the coordination of the 5,5'-dmbpy ligand is observed, which completes the first sphere of coordination of the metal ion and prevents the coordination of solvent molecules (Fig. 1a and b). The coordination number of the Eu³⁺ ions in both complexes is eight, culminating in a geometry of a distorted square antiprism (Fig. 1c and d).

The Eu–O distance lengths range from 2.3493(19) to 2.3793(19) Å for complex **1** and from 2.348(4) to 2.362(4) Å for complex **2**. The Eu–N bonds are longer, with d(Eu–N1) = 2.597(5) Å and d(Eu–N2) = 2.593(5) Å for complex **1**, and d(Eu–N1) = 2.580(2) Å and d(Eu–N2) = 2.598(2) Å for complex **2** (Table 2). These results are comparable to similar coordination modes of other complexes with tta and btfa ligands [36–38]. The Eu³⁺ environment of the complexes present disorder of the terminal trifluoromethyl (–CF₃) group, which is common in the determination of lanthanide complexes with –CF₃ from the β-diketones [39,40]. Furthermore, complex **1** exhibits disorder in two rings (containing atoms S2 and S3) of the β-diketones. Tris-betadiketones containing ancillary ligands are widely found in the literature. Marques and collaborators [36] synthesized, characterized and promoted a complete photophysical study of the complex [Eu(btfa)₃(4,4'-dmbpy)], differing from complex **2** only by the position of the –CH₃ group of the ancillary ligand. Various complexes containing β-diketones and N, N'-donor

Table 1
Summary of the crystal data and structure refinement for **1** and **2**.

	1	2
Empirical formula	C ₃₆ H ₂₇ EuF ₉ N ₂ O ₆ S ₃	C ₄₂ H ₃₃ EuF ₉ N ₂ O ₆
Formula weight/g mol ^{−1}	2005.47	984.66
T/K	293(2)	299(2)
Wavelength/Å	Mo Kα	Cu Kα
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2 ₁ /n
a/Å	10.2204(2)	15.4413(4)
b/Å	12.4585(3)	17.1159(6)
c/Å	16.0031(3)	15.6568(2)
α/°	94.979(2)	90
β/°	97.971(2)	92.123(2)
γ/°	98.582(2)	90
V/Å ³	1983.35(7)	4135.12(19)
Z	1	4
ρ _{calc} /g cm ^{−3}	1.679	1.582
Refl. Measured	48117	130618
Refl. Independent	12132 [R _{int} = 0.0336, R _{sigma} = 0.0461]	8446 [R _{int} = 0.113, R _{sigma} = 0.1187]
Data/restraints/parameters	12132/98/588	8446/24/595
Goodness-of-fit on F ²	1.058	1.073
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0372, wR ₂ = 0.0844	R ₁ = 0.0629, wR ₂ = 0.1272
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.048, wR ₂ = 0.0894	R ₁ = 0.0962, wR ₂ = 0.1424
Largest diff. peak/hole/e Å ^{−3}	1.04/−0.76	0.42/−0.55

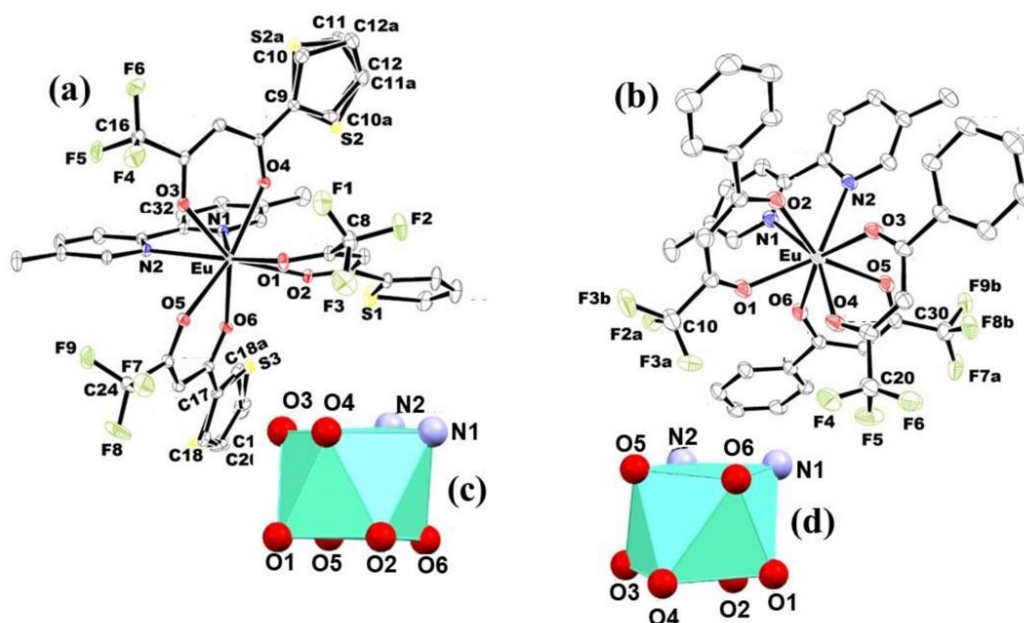


Fig. 1. Asymmetric unit of the crystal structures of compounds 1 (a) and 2 (b). ORTEP representation displays ellipsoids with 10 % probability. In complex 2, disordered fluoride atoms are omitted for clarity. In (c) and (d) are shown the coordination polyhedra for compounds 1 and 2, respectively.

Table 2

Selected bond lengths (Å) for the complexes 1 and 2.

	[Eu(tta) ₃ (5,5'-dmbpy)]	[Eu(btfa) ₃ (5,5'-dmbpy)]
Bond distance (Å)		
Eu-O1	2.351(4)	2.360(2)
Eu-O2	2.352(4)	2.375(2)
Eu-O3	2.362(4)	2.362(2)
Eu-O4	2.354(5)	2.349(2)
Eu-O5	2.361(4)	2.379 (2)
Eu-O6	2.348(4)	2.365(2)
Eu-N1	2.597(5)	2.580(2)
Eu-N2	2.593(5)	2.598(2)

ligands such as phenanthroline, 2,2'-bipyridine, and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine are reported in the literature [36,39]. Complexes 1 and 2 exhibit the same coordinated mode and structures like these complexes.

In another work, Mautner and collaborators obtained the complex [La(btfa)₃(5,5'-dmbpy)₂], with two ancillary ligand molecules coordinated to the La³⁺ metal ion, which has a coordination number equal to nine [41]. The difference between this complex and those studied here occurs due to the number of ancillary ligands, which may be related to the different synthesis methods used. The supramolecular nature of structures 1 and 2 comes from classical hydrogen bonds of the C-F...H and non-classical C-H...C types. For example, in the complex [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1 only a type of classical hydrogen bond can be found, with d(C-H...F) = 2.603 Å and different hydrogen bonds non-classical of type (C-H...C). In the compound [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2 only non-classical hydrogen bonds, of the type (C-H...C), are found. All these interactions are responsible for the formation of bimetallic supramolecular units as well as the stabilization of crystalline packing (Fig. S1 in Supplementary Material).

3.2. Vibrational spectroscopy

The infrared spectrum of the btfa, tta, 5,5'-dmbpy, [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1 and [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2 are shown in Fig. S2 in Supplementary Material. In the IR spectra of btfa, the bands observed at 1598 and 1066 cm⁻¹ can be attributed to the stretching vibrations of ν(C=O) and ν(C-F), respectively. In the complex [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2, these bands are shifted to higher wavenumbers: 1610 and 1076 cm⁻¹. The bands observed at 549 and 462 cm⁻¹ in both the complexes can be assigned to the stretching vibration of ν(Ln-O) and ν(Ln-N), respectively. Similarly, the IR spectra of tta exhibits bands at 1658 and 1122 cm⁻¹, corresponding to the stretching vibrations of ν(C=O) and ν(C-F), respectively. In the complex [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1, these bands are shifted to 1596 and 1134 cm⁻¹. Furthermore, the bands observed at 547 and 459 cm⁻¹ in the complex can be attributed to the stretching vibration of ν(Ln-O) and ν(Ln-N), respectively [42].

These shifts indicate the coordination of oxygen atoms from the diketonate ligands to the Eu³⁺ ion in both complexes. The absence of a broad band in the range of 3200–3500 cm⁻¹ suggests the absence of water molecules in the complexes. Additionally, the bands observed at 1621 and 1625 cm⁻¹ can be assigned to the stretching vibrations of ν(C=N) in the complexes [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2 and [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1, respectively. These bands are shifted to higher wavenumbers compared to the free ligands (1554 cm⁻¹), indicating coordination of the nitrogen atom in the pyridine ring to Eu³⁺ ion in the studied complexes.

3.3. Thermal analysis

The effects of thermal energy on [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1 and [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2 in oxidizing conditions were compared at heating rate 10 °C min⁻¹ as shown in Fig. 2a and b, respectively. DTA curve (black line) indicates an endothermic event at 185.8 °C (T_{onset}), shaded

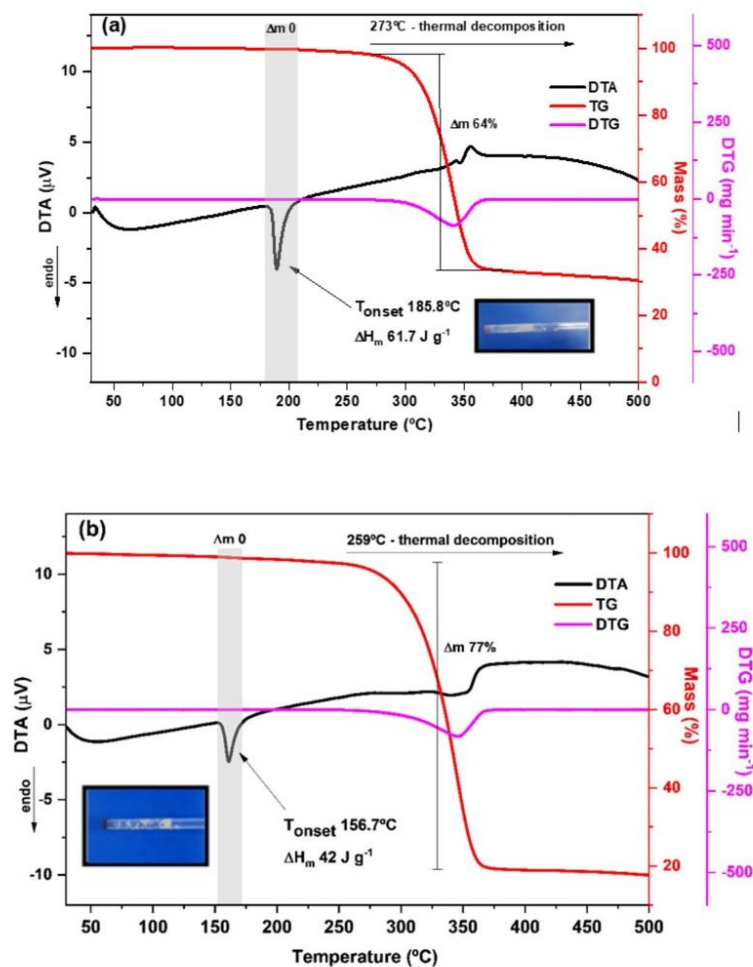


Fig. 2. Thermal behavior of (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 1 and (b) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 2 in oxidant atmosphere at 50 mL min^{-1} .

area, without mass loss (Δm 0 %) as observed TG curve (red line), corresponding to sample melting, with enthalpy (ΔH_m) $\sim 61 \text{ J g}^{-1}$ for $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 1. This phase transition was confirmed by melting point apparatus PF1500 FARMA (Gehaka), using the closed glass capillary technique. From 273°C thermal decomposition occurs in a single step, as confirmed by DTG (pink line) with $\Delta m = 64\%$.

For $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 2, DTA curve (black line) indicate an endothermic event at 156.5°C (T_{onset}), shaded area, without mass loss (Δm 0 %) as observed TG curve (red line), corresponding to sample melting, with enthalpy (ΔH_m) $\sim 42 \text{ J g}^{-1}$. This phase transition was also confirmed by melting point apparatus PF1500 FARMA (Gehaka), using the closed glass capillary technique. The thermal decomposition occurs from 259°C with 77 % mass loss (Δm) in a single step, as confirmed by DTG (pink line).

According to Marques et al. [36] the thermal decomposition of $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-dmbpy})]$ between 225 and 358°C , and mass loss of 60 % corresponds to the release of one dmbpy molecule and approximately

two btfa ligands, being accompanied of an endothermic event. For $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 2 the mass loss probably corresponds to the release of one dmbpy, 2 btfa ligands, and the $-\text{CF}_3$ and $-\text{C}_6\text{H}_5$ groups of the third btfa ligand (observed: 77 %, calculated: 77 %). For $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 1 the mass loss corresponds to the release of one dmbpy and two btfa ligands (observed: 64 %, calculated: 63 %).

For the thermal decomposition kinetic analysis, the three TG dynamic curves for each sample at 10 , 12 , and $18^\circ\text{C min}^{-1}$ were used. The set of data were converted to the conversion degree, α , as presented in Fig. S3. The isoconversional method of Vyazovkin and MLP were applied to obtain E_a , A , and the mechanism of the process.

The values of E_a and $\ln A$ are presented in Table S1. The mean value of the activation energy is 143 kJ mol^{-1} for $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 1, and 141 kJ mol^{-1} for $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 2. Fig. 3 presents the kinetic compensation effect (KCE), which means the linear relationship between $\ln A \times E_a$. As can be seen, the two complexes present similar KCE equations. The presence of only one straight line indicates that the

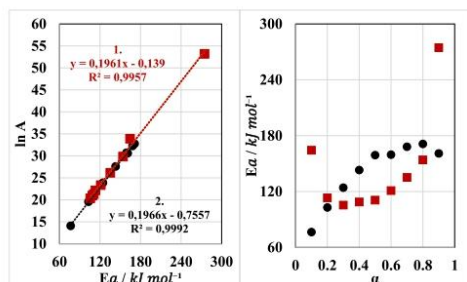


Fig. 3. (a) KCE and (b) Activation energy for thermal decomposition process of [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1 (red ■) and [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2 (black ●).

thermal decomposition can be treated as just one event, which does not necessarily mean that it is single step reaction [43]. The high variation in E_a indicates the presence of multiple reactions. The percentage of the difference between the maximum and the minimum with the mean value of the activation energy, $100 \times (E_{a_{max}} - E_{a_{min}}) / E_{a_{mean}}$, was calculated for each sample. The values for [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1 and [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2 are, respectively, 118.3 % and 67.3 %. This variance indicates a complex thermal behavior for both complexes and the use of MLP neural network can contribute to accurately evaluate the mechanism and to elucidate the physical process.

The contribution models calculated by the MLP network, and the experimental data adjustment are shown in Fig. 4. The MSE for each individual kinetic model adjustment are also shown in Fig. 4. The lowest value of MSE for an individual model had a 10^{-3} order. In contrast, the MSE for the MLP contribution model were 4.1×10^{-13} and 6.8×10^{-14} for [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1 and [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2, respectively. The result shows the great contribution of the use of neural networks, and the theory of contribution models for fitting complex data. The optimized contribution shows that the Avrami-Erofeev (Am) models presented high contribution, indicating that the decomposition starts in nucleation sites followed by diffusion of volatiles with low molecule weight. For [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1, the Am with order $n = 1.5$ is the kinetic model that most contributes to the whole curve adjustment, and for [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2 is the Am with order $n = 2$.

From the excitation spectra (from photophysical study), it can be seen the $S_0 \rightarrow S_1$ (π, π^*) transition of the ligand system, with a maximum noted at 323.49 nm for 1 and 329.73 nm for 2 at 77 K (−196 °C). The energy of a photon associated from this wavelength corresponds to 6.14×10^{-19} J for 1 and 6.02×10^{-19} J for 2. For a mole of photons the values are 369 kJ mol^{-1} for 1 and 363 kJ mol^{-1} for 2. Besides these values of excitation energy are greater (approximately two times) than the activation energy for the thermal decomposition process, one can suppose that electronic transition $S_0 \rightarrow S_1$ consumes all the energy given in the excitation process and this energy is not transferred to the thermal process. Generally, the electronic transition involves about 10 eV and vibrational and rotational transitions requires about 1000 K and 10 K,

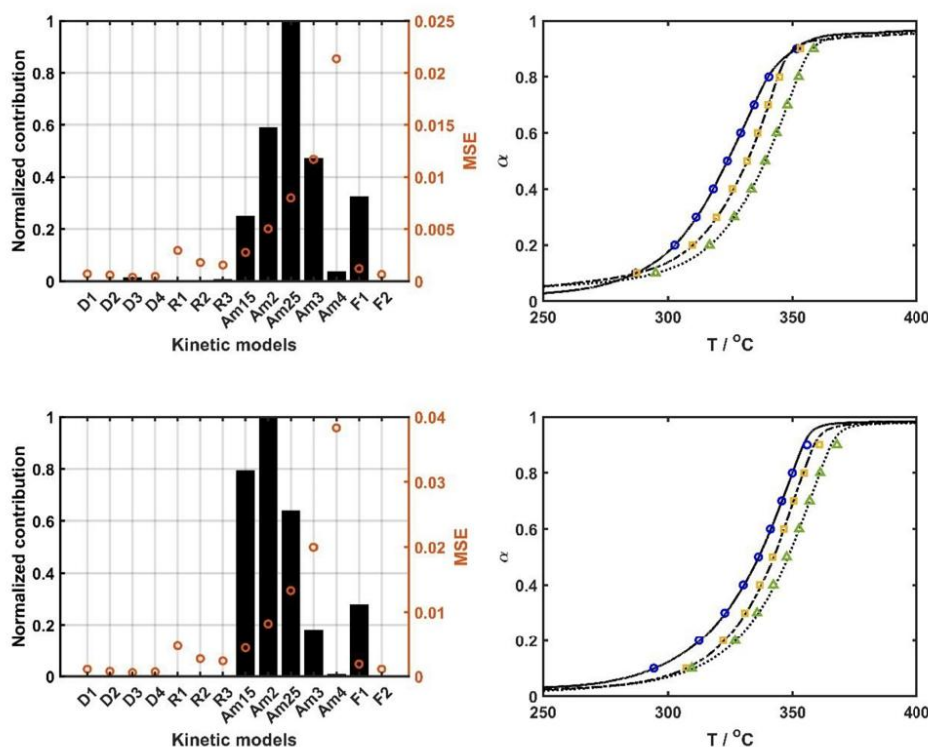


Fig. 4. Contribution model calculated by MLP network for thermal decomposition process of [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1 and [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2.

respectively. The activation energy for thermal decomposition of the complexes, presented mean value of 143 kJ mol^{-1} for **1**, and 141 kJ mol^{-1} for **2**. Therefore, for application of these complexes, one must be aware about the used temperature range and the excitation energy, as if it is greater than 369 kJ mol^{-1} for **1** and 363 kJ mol^{-1} for **2** probably it can lead to thermal degradation. The information obtained through this thermal study is of great importance for the possible production of thin films aimed at building OLEDs devices.

3.4. Eu^{3+} -betadiketonate excitation, emission and lifetimes

Fig. 5a and b displays the excitation spectra for $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **1** and $[\text{Eu}(\text{btf})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **2**, respectively. Both spectra exhibit a wide band (280–450 nm), attributed to the $S_0 \rightarrow S_1$ (π, π^*) transition of the ligand system, with a maximum noted at 323.49 nm for **1** and 329.73 nm for **2**. In addition to the electronic transition centered at the ligand levels, there is strong evidence for ligand-metal charge transfer (LMCT) in the contribution of these wide bands, as observed in other Eu^{3+} -betadiketonates [44,45].

These broad bands cover up some classic intraconfigurational Eu^{3+} ion transitions, such as ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$ ($\sim 360 \text{ nm}$), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_4$ ($\sim 374 \text{ nm}$), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ ($\sim 380 \text{ nm}$), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_5$ ($\sim 385 \text{ nm}$) and ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ($\sim 393 \text{ nm}$). Interestingly, these broad excitation bands approach the visible spectrum region, demonstrating that these complexes are excellent light absorbers. However, despite the very similar molecular structures of both betadiketonates, these spectra differ, mainly, by the intensity of the ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ intraconfigurational transition (centered at 462.92 nm in **1** and 465.37 nm in **2**). This transition is approximately 8-fold more intense in $[\text{Eu}(\text{btf})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **2** than that observed in $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **1**, comprising a more efficient excitation channel in betadiketonate **2**.

The two Eu^{3+} -betadiketonates present intense luminescence in the red region when excited with an ultraviolet light in our laboratory (Fig. 6). Fig. 6a depicts the emission spectrum of the $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **1** complex, while Fig. 6b displays the emission spectrum of the $[\text{Eu}(\text{btf})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **2** complex.

These spectra were obtained with solid samples excited at the maximum ligand absorption wavelength ($S_0 \rightarrow S_1$ transition). The similarity of both spectral compound profiles is expected, given the similarities of their crystalline structures. Characteristic ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ and 4) transitions are observed in each spectrum, which remain virtually unchanged in both emission spectra. These transitions are primarily governed by electric dipole mechanisms [46–48]. In both

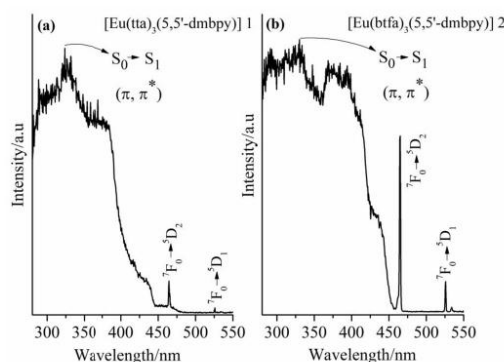


Fig. 5. Excitation spectra for (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **1** and (b) $[\text{Eu}(\text{btf})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **2** obtained in the solid state at 77 K with $\lambda_{\text{em}} = 614.50 \text{ nm}$ for **1** and 614.52 nm for **2**.

spectra, it is possible to visualize the transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. This transition is a classic example of an electric dipole transition that is completely forbidden by parity selection rules in high symmetry environments, prohibition can be partially relaxed, by breaking the Selection Rules of the Judd-Olfelt theory [49]. Such a transition is observed for both compounds, indicating that the Eu^{3+} ions in compounds **1** and **2** are in a C_{nv} , C_n or C_2 microsymmetry environment [49]. Additionally, the transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ is unfolded (582.00 nm for **1** and 582.49 nm for **2**) (see inset spectra depicted in Fig. 6a and b), indicating that all Eu^{3+} centers experience the same crystal field strength.

The ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition is governed by magnetic dipole mechanism. The lack of significant perturbation from the chemical What makes this transition fascinating is its insensitivity to the chemical environment surrounding the Eu^{3+} ion and for this it serves as a reference point for evaluating other transitions. The ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition is governed by electric dipole mechanism and is highly sensitive to the local environment around the Eu^{3+} ion. Both spectra are dominated by the hypersensitive transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (614.50 nm for **1** and 614.52 nm for **2**), justifying the intense red emission of the studied compounds. The ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ is another electric dipole transition that, while less intense than ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, still contributes to the overall emission spectrum and can be used to infer structural details.

According to Binnemans [49] the ratio (R) of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ and ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ transition intensities is often used to compare the hypersensitive transition intensities of different Eu^{3+} compounds. The determined ratios were $R = 8.30$ and 8.72 for compounds $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **1** and $[\text{Eu}(\text{btf})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **2**, respectively. A higher value of $R = 7.20$ was determined for $[\text{Eu}(\text{btf})_3(4,4'\text{-dmbpy})]$ [36]. These results indicate that the betadiketonate **2** presents the highest ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ intensity transition among the three investigated compounds, potentially associated to its higher quantum efficiency value, as discussed ahead.

Marques and collaborators synthesized the betadiketonate $[\text{Eu}(\text{btf})_3(4,4'\text{-dmbpy})]$ [34] (4,4'-dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine), very similar to compound **2** investigated herein. In this case, the emission spectra between these two compounds are very similar, as expected. In another example, the emission spectrum of $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{bpy})]$ (bpy = 2, 2'-bipyridine) [39], is also quite similar to the compounds assessed in the present study, indicating that the obtained spectral profiles are not affected by the presence or position of $-\text{CH}_3$ groups present in the 2, 2'-bipyridine ligands.

The luminescence lifetimes of the investigated compounds were determined by excitations at the absorption maxima of the ligand bands (Fig. S4, Supplementary Material), as $\tau = 0.887 \pm 0.004 \text{ ms}$ for $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **1** and $\tau = 0.895 \pm 0.005 \text{ ms}$ for $[\text{Eu}(\text{btf})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **2**. These values were adjusted to a monoexponential decay, according to Equation 1 = $A_1 \cdot \exp(-x/\tau_1) + y_0$. These data indicate that a single type of emitting site is present in both compounds, in perfect agreement with the single crystal X-ray diffraction data.

3.5. Energy transfer mechanism in the investigated Eu^{3+} -betadiketonates

Knowledge on the ground state geometry of betadiketonates is paramount for the calculation of spectroscopic luminescence parameters. Such geometries were calculated for both compounds employing the Sparkle/PM3 model. Fig. 7 displays these molecular structures, while Tables S2 and S3 (Supplementary Material) display the spherical atomic coordinates of the Sparkle/PM3 coordination polyhedron, charge factors (g), and the polarizability (α) of the coordinated ligating atoms for the $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **1** and $[\text{Eu}(\text{btf})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ **2** complexes.

A brief analysis clearly indicates that the structures calculated by the Sparkle/PM3 method and those determined by single crystal X-ray diffraction are equivalent. The average values of the Eu – O bond lengths obtained employing this model display an excellent agreement with those obtained from crystallographic studies [50,51]. Tables 3 and 4

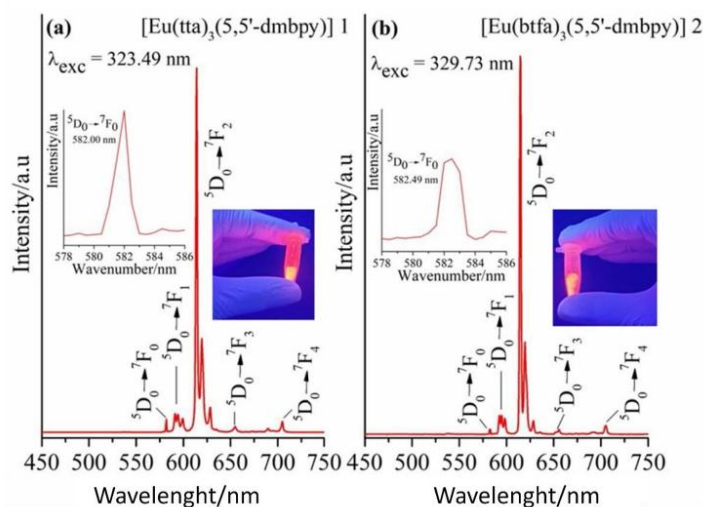


Fig. 6. Emission spectra for (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 1 and (b) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 2, obtained in the solid state, at 77 K and $\lambda_{\text{exc}} = 323.49$ nm for 1 and 329.73 nm for 2. Insert in the emission spectra, left high photoluminescence of complex 1 and right: emission for complex 2.

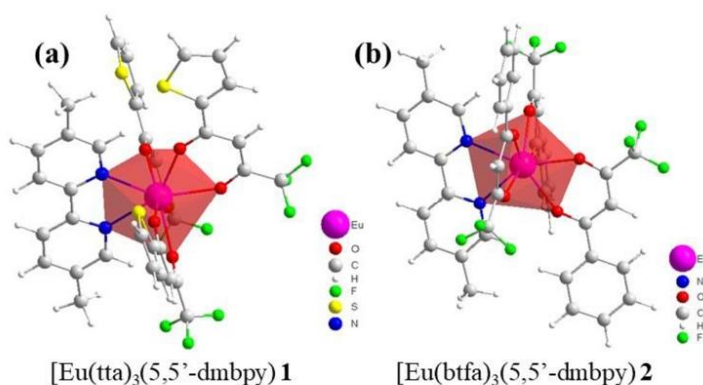


Fig. 7. Ground state geometries calculated by the Sparkle/PM3 model for $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 1 (a) and $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 2 (b).

Table 3

Theoretical and experimental intensity parameters Ω_2 , Ω_4 , and Ω_6 , radiative (A_{rad}) and nonradiative (A_{nrad}) decay rates, quantum efficiency (η) and quantum yield (q) for $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 1.

Complex 1	Ω_2 (cm^2)	Ω_4 (cm^2)	Ω_6 (cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	q (%)
Experimental	14.89	1.60	–	530.65	595.86	0.887	47.11	–
Sparkle/PM3	14.88	1.63	0.129	520.52	605.99	–	46.21	45.72

Table 4

Theoretical and experimental intensity parameters Ω_2 , Ω_4 , and Ω_6 , radiative (A_{rad}) and nonradiative (A_{nrad}) decay rates, quantum efficiency (η) and quantum yield (q) for $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 2.

Complex 2	Ω_2 (cm^2)	Ω_4 (cm^2)	Ω_6 (cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	q (%)
Experimental	20.33	6.60	–	769.26	346.94	0.895	68.92	–
Sparkle/PM3	20.33	6.59	0.157	759.35	356.85	–	68.03	67.29

compare the experimental spectroscopic parameters and those calculated for the two investigated betadiketones. Judd-Oelt parameters (Ω_2 and Ω_4) are in excellent agreement with those obtained from the emission spectra, as noted in Table 3 for [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1 and in Table 4 for [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2. Still, the Ω_2 values are quite similar, demonstrating that these betadiketones present very similar structures.

The radiative decay rates (A_{rad}) for the [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1 complex are lower than its non-radiative decay rates (A_{nrad}), explained by the low Ω_2 and Ω_4 values compared to the same parameters for the [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2 complex (in which $A_{\text{rad}} > A_{\text{nrad}}$). Obviously, due to higher A_{rad} values, compound 2 presents a higher quantum efficiency value ($\eta = 68.92\%$) than compound 1 ($\eta = 47.11\%$). It is important to note that [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2 has a much higher quantum efficiency value than complex [Eu(btfa)₃(4,4'-dmbpy)] [2] ($\eta = 43.89\%$) and, although the latter exhibits a higher lifetime value ($\tau = 0.979$ ms), its nonradiative decay rates (A_{nrad}) are higher than its radioactive decay rates (A_{rad}), leading to a lower quantum efficiency value. Table 3 lists the intramolecular energy transfer (W_{ET}) values and energy back-transfer (W_{BT}) rates for [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1 and [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2. Intramolecular energy transfer rates, as well as the energy back-transfer rates, are interpreted considering the donor levels of the ligand system (S_1 e T_1) and the main emitting levels of Eu^{3+} (5D_1 and 5D_0). It is quite evident that the energy transfer rates are greater than their respective energy back-transfer rates (see Table 5), justifying the intense luminescence of the investigated compounds. The main energy transfer rates ($T_1 \rightarrow ^5D_1$ and $T_1 \rightarrow ^5D_0$) are of the same order of magnitude in both [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1 and [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2.

However, the $^5D_4 \rightarrow S_1$ back-transfer rate in compound 2 is lower, due to a higher singlet state value ($S_1 \sim 34.843,60 \text{ cm}^{-1}$), when compared to the S_1 state of compound 1, of about $33.285,00 \text{ cm}^{-1}$. The same reasoning can be applied when analyzing the $^5D_1 \rightarrow T_1$ back-transfer, that is, a higher value of this rate is observed in complex 2, due to the better resonance condition of the T_1 state with the 5D_1 level. The compound [Eu(btfa)₃(4,4'-dmbpy)] [36] published by Marques and collaborators, besides presenting a very similar crystalline structure to [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2, also exhibits very similar W_{ET} and W_{BT} rates. The efficiency of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow$ ligand energy transfer can be explained by considering Latva's empirical rule [52]. This rule considers account the energy difference between the T_1 state of the ligand system and the 5D_0 emitter level of the Eu^{3+} ion for [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1, $\Delta(T_1 - ^5D_0) = 2.584,26 \text{ cm}^{-1}$ and for [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2, $\Delta(T_1 - ^5D_0) = 2.520,42 \text{ cm}^{-1}$, demonstrating efficient ligand $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfers for both compounds. For comparisons sake, [Eu(btfa)₃(4,4'-dmbpy)] 2 presents $\Delta(T_1 - ^5D_0) = 2.617,80 \text{ cm}^{-1}$, due to a slightly higher T_1 state value ($\sim 19.800,00 \text{ cm}^{-1}$) than those calculated for the investigated Eu^{3+} -betadiketones. Fig. 8 displays the energy transfer diagrams for the Eu^{3+} -betadiketones, with solid lines representing radiative channels and dotted lines, non-radiative channels. The curved lines are related to energy transfer and back-transfer.

Knowledge concerning the chromaticity coordinates of the synthesized compounds is paramount, as such compounds were used for the

construction of OLEDs devices. Figure S3 (Supplementary Material) depicts the CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) chromaticity diagram for [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1, [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2, with coordinates $X = 0.6714$ and $Y = 0.3245$ (for 1), and $X = 0.6658$ and $Y = 0.3246$ (for 2), demonstrating that both compounds emit in the red region.

3.6. OLED

3.6.1. Electrochemical and spectroscopic results

The thin film absorption spectra of the complexes 1 and 2 are shown in Fig. S5, in Supplementary Material. Complex 1 exhibits two absorption peaks at 241 and 312 nm, along with shoulder at 344 nm. The absorption peaks at 312 and 344 nm corresponds to $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of the ligand tta, respectively [42]. Complex 2 shows three absorption peaks at 268, 313 and 328 nm. The absorption peaks at 268 and 328 nm corresponds to $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ and transition of the ligand btfa, respectively [34]. The energy gaps (E_g) of the complexes were determined using a procedure reported by Morita and collaborators. The E_g are 3.30 and 3.19 eV for the complexes [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1 and [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2, respectively.

The electrochemical properties were analyzed by cyclic voltammetry (Fig. S7) [34]. The HOMO energies calculated for Eu1 and Eu2 were 5.81 and 5.79 eV, respectively; and the LUMO were 2.51 and 2.60 eV, respectively.

3.6.2. OLED results

Fig. 9 illustrates the energy level diagram for europium-based devices, displaying the HOMO and LUMO levels of each layer. The Eu1 and Eu2 energy values are indicated by the red and blue dashed lines. Numerous studies indicate that betadiketone rare earth complexes, acting as dopants in the emitting layer, demonstrate enhanced light emission efficiency compared to devices in which the material functions as a single layer. This enhancement is attributed to the minimized quenching mechanism resulting from the increased spacing between active sites in the devices [53].

Considering this, and after a few tests, we found a more optimized ratio of 6%wt each of Eu1 and Eu2 in a CBP host matrix as the light-emitting molecular layer. From this diagram, we can observe an energy barrier of approximately 0.4 eV for hole injection from the HOMO level of β -NPB to Eu^{3+} -complexes. Additionally, there exists an energy barrier of about 1.10 eV below the Fermi level of the anode to the HOMO of emitters. On the other hand, there are minor energy barriers, approximately 0.7 eV for electron injection from the LUMO level of TmPyPB. However, a substantial electron injection barrier of approximately 1.5 eV is evident between the Fermi level of the aluminum electrode and the LUMO level of the Eu-complexes. These findings suggest that holes are more effectively injected into the emitting layer compared to electrons. Consequently, to compensate for this difference, it was decided upon an architectural design that incorporates a suitable hole-blocking/electron-transport layer (TmPyPB) and an injection layer (LiF). We chose TmPyPB as the electron-transporting layer (ETL) due to its attractive properties, including a high LUMO (-2.73 eV) and a deep highest occupied molecular orbital level (-6.68 eV). The elevated LUMO of TmPyPB effectively suppresses energy transfer from the Eu-complex to adjacent interfaces, ensuring the consumption of all triplet excitons contributing to the emission. Additionally, the deep HOMO level confines holes within the emissive layers (EMLs). Notably, TmPyPB exhibits high electron mobility in the range of 7.0×10^{-4} to $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at electric fields between $2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ and $6.4 \times 10^5 \text{ V/cm}$, effectively compensating for higher hole injection [54]. Fig. 10a illustrates a representative electroluminescence spectrum of Devices I and II measured at room temperature. In both devices, the EL spectrum exhibits five primary peaks at wavelengths of 536, 589, 613, 651, and 703 nm. These peaks correspond to transitions from the 5D_0 to 7F_J states ($J = 0, 1, 2, 3, 4$), resulting in a striking sharp red emission characteristic of

Table 5
Calculated intramolecular energy transfer values and back-transfer rates for the [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] 1 and [Eu(btfa)₃(5,5'-dmbpy)] 2 complexes.

Complex 1	$W_{\text{ET}} (\text{s}^{-1})$ rates		$W_{\text{BT}} (\text{s}^{-1})$ rates	
Sparkle/PM3	$S_1 \rightarrow ^5D_4$	2.78×10^4	$^5D_4 \rightarrow S_1$	3.75×10^{-6}
	$T_1 \rightarrow ^5D_1$	1.50×10^9	$^5D_1 \rightarrow T_1$	4.32×10^7
	$T_1 \rightarrow ^5D_0$	2.00×10^9	$^5D_0 \rightarrow T_1$	1.41×10^4
Complex 2	$W_{\text{ET}} (\text{s}^{-1})$ rates		$W_{\text{BT}} (\text{s}^{-1})$ rates	
Sparkle/PM3	$S_1 \rightarrow ^5D_4$	2.16×10^4	$^5D_4 \rightarrow S_1$	1.66×10^{-11}
	$T_1 \rightarrow ^5D_1$	6.00×10^9	$^5D_1 \rightarrow T_1$	2.52×10^9
	$T_1 \rightarrow ^5D_0$	8.14×10^9	$^5D_0 \rightarrow T_1$	8.35×10^4

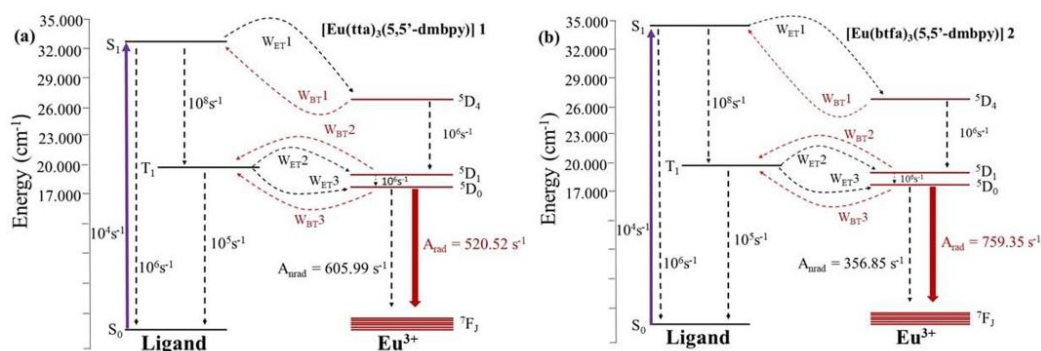


Fig. 8. Schematic energy transfer diagram for the (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 1 and (b) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ 2 complexes.

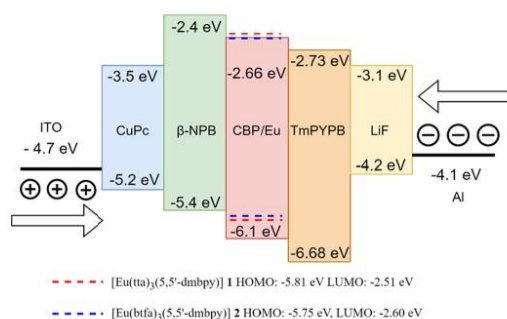


Fig. 9. Energy level diagram for europium-based devices.

the europium complexes. Furthermore, the distinct red emission characteristics of **Device I** and **II**, with $X = 0.6079$, $Y = 0.3324$ and $X = 0.5847$, $Y = 0.3603$, respectively, are also reflected in the Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) (X , Y) color coordinates displayed in

Fig. 10b.

However, a more detailed analysis reveals a slight increase in the baseline below the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transitions of **Device II**. At present, we can only attribute this slight difference in EL to the structural chemical difference between the two Eu^{3+} -betadiketone complexes. Valentina V. Utochnikova, and collaborators [7], shows in a recent study that lifetime is one of the key parameters responsible for the low brightness of lanthanide debased OLEDs. This communication concludes that the extended lifetime of excited states in various ligand classes accounts for the lower brightness, highlighting the inferiority of lanthanide complexes compared to other classes of OLED emitters. In this context, the luminescence lifetime results previously presented in section 3.4, wherein excitations at the maximum absorption of the ligand bands yielded $\tau = 0.887 \pm 0.004$ ms for $[\text{Eu}(\text{tta})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ (**Eu1**) and $\tau = 0.895 \pm 0.005$ ms for $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(5,5'\text{-dmbpy})]$ (**Eu2**), a slight difference that could be related to the subtle variations in electroluminescence presented.

For a quantitative analysis of the characteristics exhibited by both devices, we examined the luminance and current efficiency behaviors, as illustrated in Fig. 11a and b. Fig. 11a shows that **Device I** achieved a maximum luminance of 2291 cd/m^2 at a current density of 172.95 mA/cm^2 , while **Device II** reached 883 cd/m^2 at a current density of 132.89 mA/cm^2 (see also Fig. 11a). Consequently, **Device I** exhibit significantly

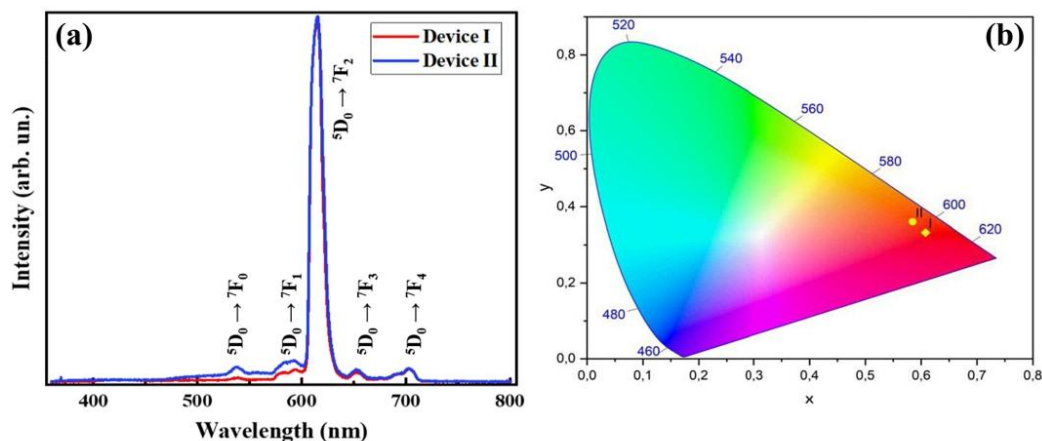


Fig. 10. (a) The electroluminescence spectra of **Device I** and **II** and (b) corresponding CIE chromaticity coordinate.

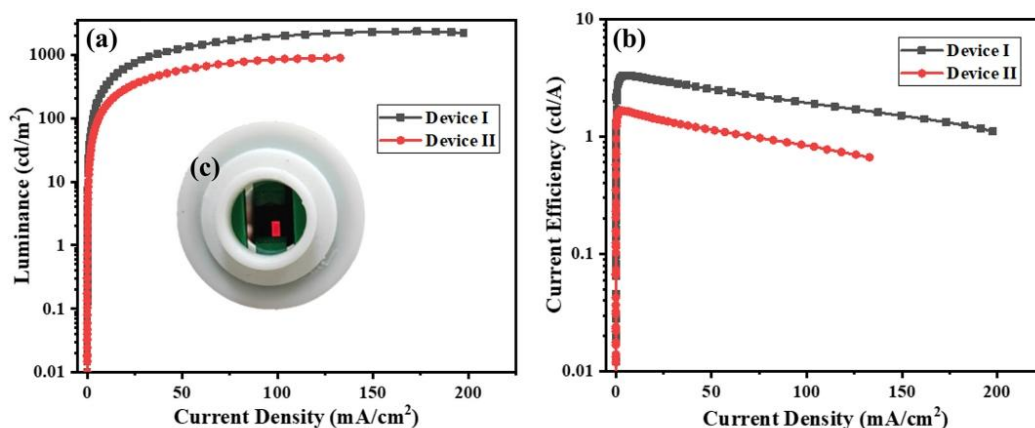


Fig. 11. Comparison between devices: (a) Luminance-current density curves and (b) current efficiency-current density curves. And in (c) Device I under operation showing a red-light emission.

higher luminance compared to Device II, with a luminance approximately 2.6 times greater. In the inset of Fig. 11a, an image of Device I in operation is presented. Fig. 11c depicts the curves of current efficiency versus current density for both devices. For Device I, a maximum efficiency of 3.30 cd/A was achieved at a current density of 4.28 mA/cm², whereas for Device II, the maximum efficiency reached 1.66 cd/A, at a current density of 2.53 mA/cm². Confirming our previous findings, Device I surpasses Device II, showcasing superior performance. These findings align with the fact that the turn-on voltage is higher (11.0V) for Device II than for Device I (9.8V), both measured at a constant luminance of 1 cd/m², indicating an increase in device electrical resistance caused by the Eu2-complex. Reiterating our previous findings, the inferior performance of Device II can be attributed to the difference in the structural chemical of the two Eu³⁺-betadiketone complexes, which may also lead to a disparity in charge carrier mobility within the devices, and potentially interfering with the recombination process.

It is worth mentioning that the presented Fig. 11(a, b and c) are representative of multiple measurements, and in the supplementary information, several graphs from various replicates are available, demonstrating good agreement and reproducibility of these quantities (Figs. S8 and S9). Table 6 summarizes the most important results for each device.

It is evident from the results presented that the distinctions between these two devices as outlined here, it is noteworthy that both devices exhibit excellent efficiency and color purity, making them well-suited for organic electronic applications.

4. Conclusion

In this work, two new Eu³⁺-betadiketones were synthesized, with the general formula [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] **1** and [Eu(btf)₃(5,5'-dmbpy)] **2**. These complexes were properly characterized using

different analytical and spectroscopic techniques. The crystal structures of both the complexes were determined by single crystal X-ray diffraction, presented as classic tris-betadiketones containing the ligand 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine completing the first sphere of coordination of the Eu³⁺ ion. The TG, DTG and DTA curves showed an excellent thermal stability for the two Eu³⁺-betadiketones, with the decomposition kinetic study providing important information for applications of these compounds. The compounds showed intense emission in the red region, which was confirmed through the excitation and emission spectra and lifetimes of their emitting states (⁵D₁ and ⁵D₀). The experimental luminescence parameters are in excellent agreement with those calculated using the Sparkle/PM3 model, with main energy transfer rates (T₁ → ⁵D₁ and T₁ → ⁵D₀) being of the same order of magnitude in both [Eu(tta)₃(5,5'-dmbpy)] **1** and [Eu(btf)₃(5,5'-dmbpy)] **2**. Due to excellent thermal properties and intense emission, the two Eu³⁺-betadiketones were used to manufacture two OLED devices, Device I for compound **1** and Device II for compound **2**. The luminance and current efficiency behaviors demonstrated that the Device I exhibit significantly higher luminance compared to Device II, with a luminance approximately 2.6 times greater. Thus, our study shows that both devices exhibit excellent efficiency and color purity, making them well-suited for organic electronic applications.

CRediT authorship contribution statement

Eduarda C. Queiroz: Writing – original draft, Investigation, Formal analysis. Lippy F. Marques: Writing – review & editing, Writing – original draft, Formal analysis. Giovanni R. Carvalho: Investigation, Formal analysis. Emmanuel M. Gomes: Investigation. Douglas F. Franco: Methodology, Formal analysis. Welber G. Quirino: Methodology, Formal analysis. Jocelia S.M. Rodrigues: Software, Methodology. Ricardo O. Freire: Software, Methodology. Maria B. Freitas-Marques: Methodology. Natália R.S. Araújo: Methodology. Maria I. Yoshida: Methodology. Rita C.O. Sebastião: Methodology, Formal analysis. Carlos B. Pinheiro: Software, Methodology, Formal analysis. Lucas O.M. Machado: Software, Methodology. Flavia C. Machado: Supervision, Resources, Project administration.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence

Table 6
Summary of OLEDs performance.

Device	V _{on}	L _{max} (cd/m ²)	CE _{max} (cd/A)	CIE (X,Y)	Dominant wavelength (nm)	Color purity (%)
I	9.8V	2291	3.30	(0.6079, 0.3324)	610	82
II	11.0V	883	1.66	(0.5847, 0.3603)	603	83

the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgment

This study was financed in part by the Brazilian agencies Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)-Finance Code 001 and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (406853/2021-5). The author Lippy F. Marques thanks financial support to Brazilian agency Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) by the research grant (Young Scientist of Our State) (E-26/202.821/2019) and Support Program for Innovation Projects of the Public Safety – FORENSIC SCIENCES 2021 – (E-26/290.044/2021). The corresponding author also thanks to Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro and Dr. Douglas Faza Franco (IQ-UNESP) by support with the photoluminescent facilities.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

CCDC 2335548 and 2335549 contain the supplementary crystallographic data for compound 1 and 2, respectively. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data as Figures and Tables also can be found in Supplementary Material.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115672>.

References

- [1] C.M. Kang, H. Lee, Recent progress of organic light-emitting diode microdisplays for augmented reality/virtual reality applications, *J. Infect. Dis.* 23 (1) (2022) 19.
- [2] S.J. Zou, Y. Shen, F.M. Xie, J.D. Chen, Y.Q. Li, J.X. Tang, Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays, *Mater. Chem. Front.* 4 (3) (2020) 788.
- [3] G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J.M. Busch, S. Bräse, A brief history of OLEDs—emitter development and industry milestones, *Adv. Mater.* 33 (9) (2021) 2005630.
- [4] H. Qi, T. Zhong, P. Huo, J. Zheng, Z. Zhao, W. Yan, Z. Bian, X. Liu, Europium(II) complexes with substituted triethylenetetramine: new emitters to construct efficient deep blue organic light emitting diodes by spin coating, *J. Mater. Chem. C* 11 (12) (2023) 4136.
- [5] C. Zhang, X. Ma, P. Cen, H. Yang, Z. He, Y. Guo, D. Tian, X. Liu, Dual-sensitized Eu(III)/Tb(III) complexes exhibiting tunable luminescence emission and their application in cellular-imaging, *Dalton Trans.* 51 (8) (2022) 3180.
- [6] K. Nehra, A. Dalal, A. Hooda, S. Bhagwan, R.K. Saini, B. Mari, S. Kumar, D. Singh, Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: a review, *J. Mol. Struct.* 1249 (2022) 131531.
- [7] V.V. Utochnikova, A.N. Aslandukov, A.A. Vashchenko, A.S. Goloveshkin, A. A. Alexandrov, R. Grzibovskis, J.C.G. Bünzli, Identifying lifetime as one of the key parameters responsible for the low brightness of lanthanide-based OLEDs, *Dalton Trans.* 50 (37) (2021) 12806.
- [8] M.A. Baldo, C. Adachi, S.R. Forrest, Transient analysis of triplet-triplet-triplet annihilation, *Am. Phys. Soc.* 62 (16) (2000) 10.
- [9] C.J. Liang, T.C. Wong, L.S. Hung, S.T. Lee, Z.R. Hong, W.L. Li, Self-quenching of excited europium ions in Eu (DBM) bath-based organic electroluminescent devices, *J. Phys. D Appl. Phys.* 34 (12) (2001) L61.
- [10] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 71 (1) (2015) 3.
- [11] R.C. Clark, J.S. Reid, The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 51 (6) (1995) 887.
- [12] L.J. Farrugia, WinGX and ORTEP for Windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (4) (2012) 849.
- [13] C.F. Macrae, J. Sovago, S.J. Cottrell, P.T. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G.P. Shields, J.S. Stevens, M. Towler, P.A. Wood, Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction, *J. Appl. Crystallogr.* 53 (1) (2020) 226.
- [14] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 , 1977.
- [15] R. Pavithran, N.S.S. Kumar, S. Biju, M.L.P. Reddy, S.A. Junior, R.O. Freire, 3-Phenyl-4-Benzoyl-5-isoxazonolate complex of Eu^{3+} with tri-N-octylphosphine oxide as promising Light-Conversion Molecular Device, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2184.
- [16] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle/PM3 for the modeling of europium (III), gadolinium(III), and terbium(III) complexes, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (9) (2009) 1638–1645.
- [17] J.J.P. Stewart, MOPAC2016, Version: 18.117L. Stewart Computational Chemistry, CO, Colorado Springs, USA, 2016.
- [18] J.E. Ridley, M.C. Zerner, Triplet-states via intermediate neglect of differential overlap - benzene, pyridine and diazines, *Theor. Chim. Acta* 42 (3) (1976) 223.
- [19] M.C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner, U.T. Muellerwesterhoff, Intermediate neglect of differential-overlap technique for spectroscopy of transition-metal complexes - ferrocene, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (2) (1980) 589.
- [20] F. Neese, The ORCA program system, *wiley interdiscip. Rev. Mol. Sci.* 2 (1) (2012) 73.
- [21] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Phys. Rev.* 127 (3) (1962) 750.
- [22] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 37 (3) (1962) 511.
- [23] J.D.L. Dutra, N.B.D. Lima, R.O. Freire, A.M. Simas, Europium luminescence: electronic densities and superdelocalizabilities for a unique adjustment of theoretical intensity parameters, *Sci. Rep.* 5 (1) (2015) 13695.
- [24] A.N.C. Neto, E.E.S. Teotônio, G.F. de Sá, H.F. Brito, J. Legendziewicz, L.D. Carlos, M.C.F.C. Felinto, W.M. Faustino, O.L. Malta, Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: a critical review and recent advances, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* 56 (2019) 55.
- [25] J.D.L. Dutra, R.O. Freire, Theoretical tools for the calculation of the photoluminescent properties of europium systems – a case study, *J. Photochem. Photobiol., A* 256 (2013) 29. A.
- [26] J.D.L. Dutra, T.D. Bispo, R.O. Freire, LUMPAC lanthanide luminescence software: efficient and user friendly, *J. Comput. Chem.* 35 (2014) 772.
- [27] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta* 520 (1–2) (2011) 1.
- [28] M.B. de Freitas-Marques, B.C.R. Araújo, P.H.R. da Silva, C. Fernandes, W.D. N. Mussel, R.D.C.D.O. Sebastião, M.I. Yoshida, Multilayer perceptron network and Vyazovkin method applied to the non-isothermal kinetic study of the interaction between lumefantrine and molecularly imprinted polymer, *J. Therm. Anal. Calorim.* 145 (2021) 2441.
- [29] B.D. Ferreira, N.R. Araújo, R.F. Ligório, F.J. Pujatti, W.N. Mussel, M.I. Yoshida, R. C. Sebastião, Kinetic thermal decomposition studies of thalidomide under non-isothermal and isothermal conditions, *J. Therm. Anal. Calorim.* 134 (2018) 773.
- [30] N.R. Araújo, R.C. Sebastião, M.B. Freitas-Marques, W. da Nova Mussel, M. I. Yoshida, L.S. Virtuoso, Multilayer perceptron neural network applied to TG dynamic data of biopolymer chitosan—a robust tool to study the kinetics of solid thermal decomposition, *Therm. Sci. Eng. Prog.* 36 (2022) 101490.
- [31] J.P. Braga, N.H. Lemes, E. Borges, R.C. Sebastião, Ill-posed inverse problems in chemistry, *Quim. Nova* 39 (2016) 886.
- [32] B.L.M. Fernandes, T.P. Lisboa, W.B.V. de Oliveira, R.C. Matos, D. Lowinsohn, A new sustainable approach using a composite material based on dimethylglyoxime and graphite immobilized on a 3D printed support for selective nickel detection, *J. Electroanal. Chem.* 941 (2023) 117538.
- [33] S. Morita, T. Akashi, A. Fujii, M. Yoshida, Y. Ohmori, K. Yoshimoto, T. Kawai, A. A. Zakhidov, S.B. Lee, K. Yoshino, Unique electrical and optical characteristics in poly (p-phenylene)-C60 system, *Synth. Met.* 69 (1–3) (1995) 433.
- [34] J.L. Bredas, R. Silbey, D.S. Boudreaux, R.R. Chance, Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (22) (1983) 6555.
- [35] G.P. Kinsling, B. Ruhstaller, K.P. Pernstich, Measuring frontier orbital energy levels of OLED materials using cyclic voltammetry in solution, *Org. Electron.* 122 (2023) 106888.
- [36] L.F. Marques, H.P. Santos, K.A. D'Oliveira, N.P. Botezine, M.C.R. Freitas, R. O. Freire, J.D.L. Dutra, J.S. Martins, C. Legnani, W.G. Quirino, F.C. Machado, New photo/electroluminescent europium (III) β -diketonate complex containing an, p'-disubstituted bipyridine ligand: synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies, *Inorg. Chim. Acta.* 458 (2017) 28.
- [37] G. Qian-Ling, Z. Wen-Xiang, G. Rong, Y. Xi, W. Ru-Ji, Crystal structure of complex tris (4, 4, 4-trifluoro-1-phenyl-1, 3-butanedione)(1, 10-phenanthroline) europium (III), *Chin. J. Chem.* 21 (2) (2003) 211.
- [38] H.Y. Wong, W.S. Lo, W.T.K. Chan, G.L. Law, Mechanistic investigation of inducing triboluminescence in lanthanide (III) β -diketonate complexes, *Inorg. Chem.* 56 (9) (2017) 5135.
- [39] H.J. Batista, A.V. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sá, N.K. Ito, L. C. Thompson, Synthesis, X-ray structure, spectroscopic characterization, and theoretical prediction of the structure and electronic spectrum of $\text{Eu}(\text{bfa})_3$. Bipy and an assessment of the effect of fluorine as a β -diketonate substituent on the Ligand – metal energy transfer process, *Inorg. Chem.* 37 (14) (1998) 3542.
- [40] Z.P. Zheng, J.F. Wang, H. Liu, M.D. Carducci, N. Peyghambarian, G.E. Jabbour, A triboluminescent europium (III) complex, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 58 (1) (2002) m50, 2002.
- [41] F.A. Mautner, F. Bierbaumer, R.C. Fischer, A. Torvisco, R. Vicente, M. Font-Bardía, A. Tubau, S. Speed, S.S. Massoud, Diverse coordination numbers and geometries in

- pyridyl adducts of lanthanide (III) complexes based on β -diketonate, *INORGA* 9 (10) (2021) 74.
- [42] G.L. Jiménez, M.J. Rosales-Hoz, M.A. Leyva, J.L. Reyes-Rodríguez, U. Galindo-García, C. Falcony, Structural analysis of an europium-sodium complex containing 2-thenoyltrifluoroacetone and succinimide as ligands, a highly photoluminescent material, *J. Mol. Struct.* 1228 (2021) 129778.
- [43] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favergeon, N. Koga, E. Moukhina, L.A. Pérez-Maqueda, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, *Thermochim. Acta* 689 (2020) 178597.
- [44] T. Ahmed, A. Chakraborty, S. Maity, S. Baitalik, A terpyridyl-imidazole based europium tris-(β -diketonate) complex as an efficient molecular luminescent thermometer and single component white light emitter via synergy in energy transfer between ligands and Eu^{3+} , *Dalton Trans.* 53 (7) (2024) 3065.
- [45] E.S. Andreiadis, N. Gauthier, D. Imbert, R. Demadrille, J. Pecaut, M. Mazzanti, M. Lanthanide complexes based on β -diketonates and a tetradentate chromophore highly luminescent as powders and in polymers, *Inorg. Chem.* 52 (24) (2013) 14382.
- [46] S. Malik, K. Jakhar, D. Singh, S. Kumar, R.S. Malik, P. Kumar, Optimizing hexafluoro-2, 4-pentanedione based Eu (III) complexes: a comprehensive study on the synthesis, spectroscopic characterization with Judd-Ofelt calculation, *Opt. Mater.* 150 (2024) (2024) 115257. P.
- [47] S. Redhu, D. Singh, A. Hooda, A. Dalal, K. Jakhar, S. Kumar, R.S. Malik, P. Kumar, 1, 1, 1-Trifluoro-5, 5-dimethyl-2, 4-hexanedione based ternary complexes of Eu (III): synthesis, structural and luminescence investigations, *Opt. Mater.* 151 (2024) 115348.
- [48] K. Nehra, A. Dalal, A. Hooda, S. Singh, D. Singh, Computational and spectroscopic evaluation of 1, 10-phenanthroline based Eu (III) fluorinated β -diketonate complexes for displays, *J. Lumin.* 251 (2022) 119111.
- [49] K. Binnemans, Interpretation of europium (III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1.
- [50] J.C. Assumpção Júnior, G.L. Santos, M.V. Colaço, R.C. Barroso, F. Furlan, M. V. Marinho, R.O. Freire, L.T. Jesus, L.F. Marques, New Eu(III) pyromellitic metal-organic framework of intense red-orange luminescence and high thermal stability for marking in gunshot residues, *J. Phys. Chem. C* 124 (18) (2020) 9996.
- [51] L.F. Marques, C.C. Correa, H.C. Garcia, T.M. Francisco, S.J.L. Ribeiro, R.O. Freire, J.D.L. Dutra, F.C. Machado, Theoretical and experimental spectroscopic studies of the first highly luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd (III) with bidentate 2, 2'-bipyridine ligand, *J. Lumin.* 148 (2014) 307.
- [52] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mukkala, C. Matachescu, J.C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield, *Journal of Luminescence, J. Lumin.* 75 (2) (1997) 149.
- [53] P.P. Sun, J.P. Duan, H.T. Shih, C.H. Cheng, Europium complex as a highly efficient red emitter in electroluminescent devices, *Appl. Phys. Lett.* 81 (5) (2002) 792.
- [54] S.J. Su, T. Chiba, T. Takeda, J. Kido, Pyridine-containing triphenylbenzene derivatives with high electron mobility for highly efficient phosphorescent OLEDs, *Adv. Mater.* 20 (11) (2008) 2125.



Full Length Article

Synthesis and characterization of two highly luminescent Eu^{3+} *tris*- β -diketonates with the δ -valerolactam ligand: Theoretical, experimental spectroscopy studies and viability as luminescent gunshot residues

Emmanuel M. Gomes^a, Júlia P. de Oliveira Silva^a, Guilherme L. dos Santos Oliveira^a,
Eduarda H.L.V. de Mello^a, Adriano C. de Oliveira Novaes^a, Marcos V. Colaço^b,
Danilo O. de Souza^b, Jocelia S.M. Rodrigues^c, Ricardo O. Freire^c, Lippy F. Marques^{a,*}

^a Grupo de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos (GQCEL), Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 20550-013, Brasil

^b Laboratório de Física Médica, Instituto de Física, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 25550-013, Brasil

^c Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, 49107-230, Brasil

ARTICLE INFO

Keywords:
Gunshot residues
Luminescence
Lanthanides
 β -diketonates

ABSTRACT

The luminescence exhibited by lanthanide ions has been increasingly applied in different areas of human knowledge. Among these metal ions, Eu^{3+} is certainly one of the most studied, due to the relative simplicity of its electronic structure and because it exhibits intense emission in the red region. An appropriate choice of ligands can result in lanthanide coordination compounds with high quantum efficiencies. The Eu^{3+} β -diketonates are intensively explored and of great interest in different applications. One of these applications is quite new, where Eu^{3+} β -diketonates are used as markers for firearm ammunition being found in the composition of gunshot residues (GSR). These GSR's are formed by lanthanide coordination compounds and can be detected in various weapon compartments, targets and spent cartridges, as well as on the clothing, hands, arms and face of the shooter by employing a simple black light lamp. In this context, Eu^{3+} β -diketonates exhibit high emission intensities and relative thermal stability, despite being completely outnumbered by lanthanide metal-organic frameworks (LnMOFs), widely employed as markers in GSR's. This study portrays an exhaustive work, from synthesis, structural characterization and photophysical studies to numerous forensic ballistics tests employing two new β -diketonates, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})] (\text{H}_2\text{O})$ **1** and $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})] (\text{H}_2\text{O})$ **2** (where $\delta\text{-val}$ = δ -valerolactam or 2-piperidinone), which can bring great advances for criminal experts and public security policy. These compounds were primarily tested as markers using a Taurus® G2C 9 mm pistol, a Glock® 23 Gen4 0.40 S&W pistol and a Taurus® T4 5.56 mm rifle. The influence of projectile velocity on the marked ammunition and potential physical or chemical interactions of these markers with the gunpowder were assessed and a luminescent gunshot residues (LGSRs) impregnation test in cotton fabric (T-shirt) and in animal tissue was carried out. Furthermore, the LGSR of compound $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})] (\text{H}_2\text{O})$ **2** were collected and analyzed through emission spectrum.

1. Introduction

Lanthanides (Ln) present gradually filled 4f orbitals. These electronic configuration arrangements are generally represented as $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$, although La and Lu are exceptions, where the 4f orbitals have not contracted sufficiently to bring the energy of 4f electrons below that of 5d electrons. The coordination chemistry of these elements is quite rich, both regarding structural terms and concerning their unique

spectroscopic properties. For example, lanthanide complexes exhibit a number of chemistry features that differentiate them from d-block coordination compounds, as well as a very wide range of coordination numbers [1], with their coordination geometries determined by ligand steric factors rather than by crystal field effects. Furthermore, they form labile "ionic" coordination compounds that undergo easy ligand exchanges. In this sense, β -diketonate ligands have been intensively explored to achieve high quantum efficiencies in Eu^{3+} complexes [2,3].

* Corresponding author.
E-mail address: lippyfmarquesuerj@gmail.com (L.F. Marques).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2025.121069>

Received 12 December 2024; Received in revised form 2 January 2025; Accepted 6 January 2025

Available online 9 January 2025

0022-2313/© 2025 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Furthermore, ancillary ligands are used to complete the first coordination sphere of the metal ion, preventing luminescence suppression caused by the presence of coordinated water molecules. In this regard, luminescent Eu^{3+} β -diketonates have found many different applications, *i.e.*, as probes for visualizing mitochondrial singlet oxygen [4] and in the preparation of efficient OLEDs devices [5] and optical temperature sensors [6], among others. An important new application for Eu^{3+} β -diketonates is as firearm ammunition markers. Ammunition control is, in fact, closely associated to the development of new markers [7,8], including markers applied to cartridges and their packaging, which contain all the crucial information for their identification. In this sense, ammunition marking is employed as a control for ammunition manufacture, transportation and sales, also employed in the field of forensic ballistics. Up to now, all vital ammunition monitoring markings are found on ammunition boxes. However, issues arise when the ammunition leave their boxes. One solution to this problem would be the possibility of marking batch numbers directly on ammunition cartridges. This idea, however, has led to considerable debates in both the political and economic spheres. For example, from an economic perspective, it would be extremely strenuous and bureaucratic to mark batch numbers on hundreds of millions of cartridges every year.

As noted above, discussions concerning ammunition marking are quite complex, allowing for the development of regional or even sub-regional marking systems. Two recent technologies can be applied in cartridge marking, namely laser technology [7,8], which would mark the cartridges after their manufacturing stage, and radio frequency marking (RFID) [9], which is based on the introduction of a chip that transfers information via radio waves to a reader. However, these marking technologies are associated only with ammunition cartridges or ammunition packaging. In this sense, one marker class presenting significant potential encompasses chemical markers, forming the so-called luminescent gunshot residues (LGSRs) detected after each shot from a weapon [10–13]. These markers are formed by lanthanide coordination compounds and can be detected in various weapon compartments, targets and spent cartridges, as well as on the clothing, hands, arms and face of the shooter by employing a simple black light lamp. This ultraviolet (U.V) light induces the luminescence process in these markers, making them more easily detectable in forensic scenarios, facilitating residue collection and establishing relationships between the firearm, the shooter and the victims. These LGSRs are overwhelmingly explored employing a class of compounds called lanthanide metal-organic frameworks. [10–13], with other classes practically non-existent concerning forensic applications.

Recently, our Research Group reported the first study in the literature employing two Eu^{3+} β -diketonates as ammunition markers using a revolver and a pistol, with extremely satisfactory results [14]. β -diketonates exhibit two advantages of over LnMOFs, *i.e.*, their higher emission intensity (allowing for smaller amounts of tracers to be added to the ammunition) and their lower interference in projectile velocity, determined as feet per second (FPS). Thus, this study aims to address the synthesis, structural characterization and complete photophysical study of two highly luminescent Eu^{3+} β -diketonate compounds, and its application in different forensic tests, using two types of pistols and a long-range, high-energy weapon, as a rifle. The intense emission of Eu^{3+} compounds allowed both compounds to act as efficient ammunition markers. Forensic tests provide extremely important information to assist Public Security, especially in tests on rifles that are widespread and without any studies in literature.

2. Experimental

2.1. Material and methods

The compounds 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione (btfa), 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione (tta) and 2-piperidione (or δ -valerolactam, δ -val) were commercially purchased from Sigma

Aldrich (99.5 % purity). The precursor $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was synthesized in our laboratory by adding HCl to the respective metallic oxide. Elemental carbon, hydrogen, and nitrogen results were obtained employing a PerkinElmer 2400CHN apparatus. Infrared spectra were obtained on a Shimadzu IR Prestige-21 spectrophotometer in the ATR mode from 400 to 4000 cm^{-1} at a 4 cm^{-1} resolution. The Raman spectra of the complexes were acquired on a Bruker RFS 100 spectrometer operating with a Nd:YAG laser (1064 nm) at 7 mW cm^{-2} . This equipment is coupled to a CCD detector (cooled with liquid N_2), providing a spectral resolution of 4 cm^{-1} (average of 1000 scans). The thermal behaviors of the complexes were investigated using about 3 mg of each sample analyzed on an SDT Q600 thermobalance ranging from $25\text{ }^\circ\text{C}$ to $800\text{ }^\circ\text{C}$ under a non-oxidizing atmosphere (nitrogen gas, 100 mL min^{-1}) and at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Structural analyses were performed employing an Empyrean X-ray diffractometer at 45 kV and 40 mA voltage and current, respectively. The scans were performed using $\text{CuK}\alpha$ radiation in a Bragg-Brentano 2θ geometry ranging from 3° to 80° with a 0.0131° step angle. Variable slits were used to ensure a fixed irradiated length at 10.0 mm . The sample holder was spun during the scan, with a 4.0 s revolution time. A 2D detector was used and a total scanning time of 3 h was applied to each sample, ensuring an adequate relationship between peak intensities and background. The steps employed herein to solve compound structures comprised indexing, applying the Pawley fit, simulated annealing, and applying the Rietveld Refinement. First, each powder diffraction pattern was indexed using the TOPAS-Academic v.7 software [15]. Then, Pawley fits [16] were performed to select a crystal system and a space group that correctly described the crystal structure of the molecule. Crystal structure determinations were carried out using a simulated annealing approach employing the DASH software [17]. The best result was then considered in the Rietveld refinement for each structure [18]. Subsequently, the Chebyshev polynomial (20 terms) was used to fit the background, the modified TCHZ peak shape was used to fit the peak profiles, and the preferred crystallite orientations were calculated using a spherical harmonics function [19]. Hydrogen atoms were introduced using the Mercury software and refined using the macro implemented in the TOPAS-Academic software [20]. Rigid-body formalism was implemented in the final stages of the Rietveld refinement [21]. Unfortunately, no robust crystal structure was determined, even after our efforts and several weeks of calculations.

The photoluminescent study was performed by acquiring emission and excitation spectra employing a Jobin-Yvon Fluorolog FL3-22 spectrofluorimeter with an Xe lamp (450 W) as the excitation source. The lifetime curves of the $^5\text{D}_0$ emitting state (from the Eu^{3+} ion) were obtained in the pulsed mode of the Xe lamp ($3\text{ }\mu\text{s}$ bandwidth). The experimental intensity parameters (Ω_λ ; $\lambda = 2$ and 4) for the Eu^{3+} β -diketonates were obtained from emission spectra and according to Eq. (1) [22,23].

$$\Omega_\lambda = \frac{3hc^3A_{0 \rightarrow J}}{4e^2\omega^3\chi^2\langle F_J || U^{(\lambda)} || ^5D_0 \rangle^2} \quad (1)$$

The parameter $\chi = n(n+2)^2/9$ is termed the Lorentz local field correction term in this equation. The integral $\langle F_J || U^{(\lambda)} || ^5D_0 \rangle^2$ is the squared reduced matrix element, with values of 0.0032 and 0.0023 for $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectively. The term (n) corresponds to the refractive index (with an assumed value of 1.5). The experimental Ω_6 parameter could not be estimated, as the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ transition was not experimentally observed. The Einstein spontaneous emission coefficients (A_{0J}) are obtained through Eq. (2). The coefficient $[A_{01} = 0.31 \times 10^{-11}(\text{n})^3(\nu_{01})^3]$ assumes an approximate value of 50 s^{-1} for the refractive index. Such coefficients can be obtained from the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition, as noted in Eq. (2), which is almost invariable even with environmental chemical changes.

$$A_{0i} = \frac{\nu_{01}}{\nu_{0i}} \frac{S_{0i}}{S_{01}} (A_{01}) \quad (2)$$

In the last equation, S_{01} and S_{0i} comprise the calculated areas under the curves of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ transitions, with the respective ν_{01} and ν_{0i} , comprising their energy barycenter.

2.2. Eu^{3+} tris- β -diketonate complexes syntheses procedures

Complex syntheses were carried out by deprotonating the β -diketonate ligands (tta or btfa), initially dissolved in ethanol, with an aqueous sodium hydroxide solution (Fig. 1). Subsequently, an aqueous europium chloride hexahydrate solution and an ethanolic β -valerolactam ligand solution were mixed with the solution containing the Eu^{3+} β -diketonate. The system was then stirred at room temperature for 12 h.

[Eu(tta) δ -val] (H_2O)] 1 complex synthesis: 5 mL of an ethanolic solution containing 0.81 mmol (179.97 mg) of tta were mixed with 0.80 mL of a 1 mol L⁻¹ NaOH solution. Then, 20 mL of an aqueous solution containing 0.27 mmol (98.93 mg) of $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was subsequently added, followed by 0.27 mmol (26.76 mg) of the β -valerolactam ligand solubilized in 5 mL of ethanol. A white crystalline solid was formed after stirring for 12 h at room temperature. This solid was washed with three aliquots of distilled water and stored under vacuum in a drybox. Anal. Calc. for $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_3\text{F}_9\text{Eu}$: %C: 37.31, %H: 2.46, %N: 1.50; Found: %C: 37.68, %H: 2.42, %N: 1.48.

[Eu(btfa) δ -val] (H_2O)] 2 complex synthesis: 0.81 mmol (172.08 mg) of btfa were dissolved in 5 mL of ethanol and mixed with 0.8 mL of a 1 mol L⁻¹ NaOH solution. Then, 0.27 mmol (98.93 mg) of $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dissolved in 20 mL of water, and 0.27 mmol (26.76 mg) of the β -valerolactam ligand solubilized in 5 mL of ethanol were added to the reaction medium. This reaction mixture was then stirred for 12 h, forming a white, crystalline solid, which was washed with three aliquots of distilled water and stored under vacuum in a drybox. Anal. Calc. for $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_3\text{F}_9\text{Eu}$: %C: 45.92, %H: 3.17, %N: 1.53; Found: %C: 46.12, %H: 3.10, %N: 1.52.

It is important to note that the Eu^{3+} compounds presented an intense emission in the red region (Fig. 1). Isostructural Gd^{3+} complexes were also synthesized, following the same synthesis procedure as the Eu^{3+} complexes. The isostructurality of the Gd^{3+} compounds to their respective Eu^{3+} complexes were confirmed through polycrystal X-ray diffraction (Figs. S1 and S2, Supplementary Material) and elemental (Table S1, in Supplementary Material) analyses.

2.3. Luminescent gunshot residue (LGSR) marker tests

Forensic tests were conducted on three separate dates (September 5th, 2023; October 14th, 2024 and October 21st, 2024) using the same protocol for disassembling and inserting the markers into the different pistol and rifle ammunitions. It is worth noting that all ammunition without markers was also dismantled and reassembled. All forensic tests were conducted in collaboration with experts from the Rio de Janeiro State Civil Police (PCERJ) Carlos Éboli Criminalistics Institute, where all weapons and ammunition were handled by forensic experts and the project coordinator, who holds a license issued by the Brazilian Army. To incorporate complexes [Eu(tta) δ -val] (H_2O)] 1 and [Eu(btfa) δ -val] (H_2O)] 2 into the ammunitions (as depicted in Fig. 2a-e), an inertia hammer was initially used to disassemble all the ammunition cartridges. A U.V lamp ($\lambda = 380$ nm) was used to aid in the detection of luminescent residues. The figures illustrating these luminescent residues were obtained with a Canon® DSLR-EOS-80D camera.

In the test on September 5th, 2023: 150 mg of the complex 2 was added to the ammunition load of the Taurus® T4 5.56 mm rifle (Fig. 2f, with a CBC® 5.56 $\times$ 45mm SS109 ammunition). Approximately 30 mg of the [Eu(btfa) δ -val] (H_2O)] 2 was added to the ammunition load of the Glock® 23 Gen4 0.40 S&W pistol (Fig. 2g, with a CBC® 0.40 S&W GOLD HEX 155gr hollow point ammunition) and the same mass of the [Eu(tta) δ -val] (H_2O)] 1 was used in the Taurus® G2C 9 mm pistol (Fig. 2h, using a CBC® 9 mm LUGER + P EXPO BONDED 147gr hollow point ammunition). The tests carried out on this date were simply intended to test the viability of the synthesized compounds as markers for pistol and rifle ammunition. The three marked rounds for each pistol (with compounds 1 and 2) and the three marked rounds for the rifle (with compound 2) were correctly closed and inserted into the magazines of each weapon. Three shots were fired with each weapon, 1.00 m from the target, composed of cardboard covered with a black mesh fabric.

In the test on October 14th, 2024: These tests aimed to evaluate the influence of the markers (complexes 1 and 2) on the firing speed of the two pistols and the rifle. To do this, a ballistic Prochron DLX chronograph was used to obtain the FPS values corresponding to projectile velocities. We used a measurement of FPS (feet per second, ft/s), obtained from a device called ballistic chronograph (where 1 ft/1s = 30.48 cm/1s). Therefore, the higher the value of this quantity, the higher the speed of the projectile and the greater the energy associated with the shot. Finally, the three marked rounds for each pistol (with compounds 1

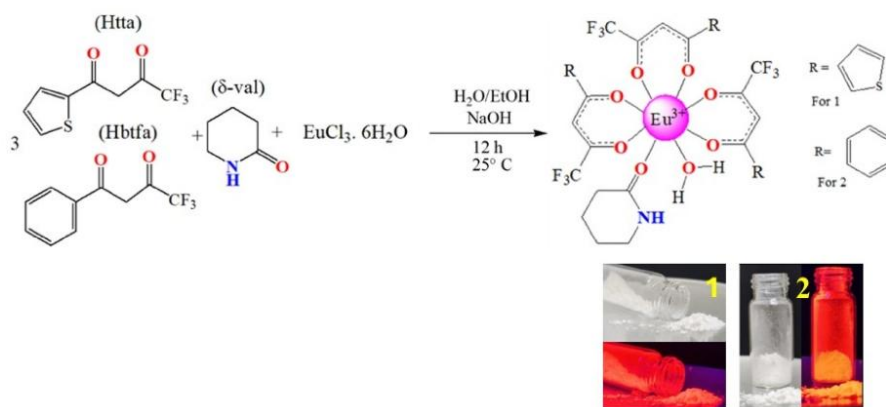


Fig. 1. (Above): synthetic route for the two synthesized complexes; (below, left): luminescence of the [Eu(tta) δ -val] (H_2O)] 1 complex; (below right): luminescence of the [Eu(btfa) δ -val] (H_2O)] 2 complex.



Fig. 2. Marker ammunition insertion and the weapons employed in the forensic tests. Caption (a) inertia hammer used to disassemble all the ammunitions; (b) 9 mm ammunition; (c) luminescent compound (not irradiated with U.V light); (d) disassembled ammunition with the compound added to the ammunition load; (e) closing of the marked ammunition; (f) Taurus® T4 rifle, 5.56 mm; (g) Glock® 23 Gen4 pistol, 0.40 S&W; and (h) Taurus® G2C pistol, 9 mm.

and 2) and the three marked rounds for the rifle (with compound 2) were correctly closed and inserted into the magazines of each weapon. Finally, three shots were fired with each weapon, 1.00 m from the target, composed of cardboard covered with a black mesh fabric. Associations between the amount and dispersion of the formed LGSR, as well as the influence of these markers on projectile velocity, were assessed.

In the test on October 21st, 2024: Here, tests were carried out on the impregnation of luminescent gunshot residues (LGSR) on fabric (T-shirt) and animal tissue (using a piece of pork belly) with the LGSR generated only from rifle shots. For this, a mannequin wearing a black cotton t-shirt was used, employing $[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2 as a marker in the Taurus® T4 5.56 mm rifle, at four distances: 40 cm (point-blank), 80 cm, 1.50 m and 2.00 m. After the first shot, cardboard plates covered with black cotton fabric were placed on the mannequin, since luminescent residues were noted on the cotton shirt after the first shot there. For the animal tissue test, a piece of pork belly, composed of a layer of skin and layers of fat and muscle, mimicking human tissue, was acquired and tied to the mannequin's abdomen (Fig. S3, in Supplementary Material). The shot was fired at a distance of 1.50 m, using the same rifle described above. This type of test is the same used by the Brazilian Army. The LGSR (from rifle shots) were collected from the firearm, spent cartridges and the mannequin's T-shirt, using conductive carbon tape, following Brazilian Federal Police procedures [24] and analyzed through emission spectra.

Observation: It is worth noting that in all tests, the same weapons and the same types of ammunition were used, with the disassembly and assembly pattern of all ammunition being repeated. Likewise, the mass quantities of each marker in the respective ammunition were maintained (30 mg of complexes 1 and 2 in the pistols) and 150 mg of complex 2 in the rifle. To avoid contamination of LGSR, a shooter was used for each weapon.

2.4. Theory/calculations

To investigate the luminescent properties of the $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 1 and $[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2 complexes, a modeling study of the ground state geometries of both systems was conducted, employing the RM1 semiempirical quantum method [25], specifically parameterized to reproduce crystallographic structures of systems containing trivalent lanthanide ions. The RM1 semiempirical basis set is composed

of 5d, 6s, and 6p orbitals, for a total of nine orbitals. Thus, the lanthanide contributes with three electrons to the valence shell. Because of this, the RM1 model, in most cases, presents higher accuracy compared to different Sparkle models [26–30], which present similar accuracy to DFT or *ab initio* calculations [31]. Ground state geometry calculations were performed using the MOPAC program, version: 18.117W [32], employing the following keywords: RM1; PRECISE; XYZ; GNORM = 0.25; T = 10D; BFGS; and GEO – OK.

To model the energy transfer and emission processes of these systems, the next step encompasses the calculation of singlet and triplet excited state energies. These calculations were performed using the ORCA program [33], applying the INDO/S-CIS model [34,35]. Calculations were carried out using the ground state geometry from the previous step, with the trivalent lanthanide ion represented as a +3e point charge.

The LUMPAC program [36] was used to calculate luminescent properties. Judd-Ofelt intensity parameters were obtained using QDC oneness models [37]. The Judd-Ofelt theory [38,39] relies on Eq. (3) to calculate intensity parameters.

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t=\lambda-1}^{\lambda+1(odd)} \sum_{p=-t}^{t} \frac{|B_{tp}|^2}{(2t+1)} \quad (3)$$

The term B_{tp} , which represents the combined effects of forced electric dipole (ed) dynamics coupling (dc), is the sum of individual contributions:

$$B_{tp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t + \left(- \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r_t \rangle (1 - \sigma_t) \langle f \| C^{(t)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \right) \quad (4)$$

All terms appearing in Equations (3) and (4) are fully described in Ref. [40].

The Malta model [41] was employed to calculate energy transfer and back-transfer rates. The A_{rad} rate is computed by considering magnetic dipole and forced electric dipole transitions. Eqs. (5) and (6) are employed for this calculation:

$$A_{\text{rad}} = \sum_{J=0}^6 A(^5D_0 \rightarrow ^7F_J) \quad (5)$$

$$A(^5D_0 \rightarrow ^7F_J) = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{\text{ed}} + n^3 S_{\text{md}} \right] \quad (6)$$

As no analytical formula for the non-radiative emission rate (A_{nrad}) is available, experimental data is employed. The lifetime (τ) of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition, combined with Eq. (7), provides the estimate applied herein. The quantum efficiency (η) is determined by dividing the radiative emission rate A_{rad} by the total absorbed radiation ($A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$), with a known value for A_{nrad} .

$$A_{\text{nrad}} = \frac{1}{\tau} - A_{\text{rad}} \quad (7)$$

The quantum yield of emission (q) is determined by Eq. (8), where q represents the ratio of absorbed to emitted energy. For further details on this section, refer to Ref. [40] and the “Theory” section of the LUMPAC homepage (<https://www.lumpac.pro.br/theory>).

$$q = \frac{A_{\text{rad}} \eta_{\text{Sb}}}{q \eta_{\text{Sb}}} \quad (8)$$

3. Results and discussion

3.1. Infrared and Raman spectroscopy

The FTIR spectra of the free ligands (tta, btfa and δ -val) are presented in Fig. S4 (Supplementary Material), while the FTIR and Raman spectra of the complexes $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **1** and $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **2** are presented in Fig. 3. Such spectra were plotted to correlate the main bands present in the free ligands with the main vibrational modes of the complexes. The main vibrational modes are detailed in Table 1.

Concerning the free tta ligand, an intense band was observed at 1658 cm^{-1} , corresponding to the $\nu(\text{C}=\text{O})$ stretching vibrational mode of carbonyl groups [42]. This band is shifted to a lower wave number (1624 cm^{-1}) in the spectrum obtained for complex **1**, suggesting the coordination of the tta ligand to the metal center of the Eu^{3+} ion. Similarly, the spectrum obtained for the free btfa ligand indicates an absorption band at 1618 cm^{-1} which can also be attributed to the $\nu(\text{C}=\text{O})$ stretching mode [43]. This band is shifted to 1602 cm^{-1} in the complex **2** spectrum, suggesting the coordination of the btfa ligand to the Eu^{3+} ion. Furthermore, absorption bands at 1063 cm^{-1} (for tta) and 1065 cm^{-1} (for btfa) were also observed in the complex spectra and attributed to the $\nu(\text{C}-\text{F})$ stretching mode of the β -diketone ligands. The vibrational modes $\nu(\text{N}-\text{H})$ and $\rho(\text{C}=\text{N})$ can be analyzed in order to suggest the δ -valerolactam ligand coordination. The $\nu(\text{C}=\text{O})$ vibrational mode of lactams is difficult to analyze to propose this ligand's coordination, as its vibrational mode $\nu(\text{C}=\text{O})$ is already located in a spectroscopically rich region of the infrared spectra. An alternative is to compare the β -diketonate spectra obtained herein with those of the previously synthesized hydrated β -diketonates $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (Figs. S5 and S6, Supplementary Material). Despite similarities between the vibrational spectra of the hydrated complexes and those investigated herein, certain differences are noted, i.e., bands at 3308 and 3240 cm^{-1} , referring to the $\nu(\text{N}-\text{H})$ vibrational mode of β -valerolactam ligands, absent in the vibrational spectrum obtained for $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **1**. A small band, at about 1651 cm^{-1} , is also noteworthy, present in the $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **1** spectrum and absent in its hydrated precursor (Fig. S5, Supplementary Material). The same analysis was carried out to compare the vibrational spectra of $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **2** and the β -diketonate $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Fig. S6, Supplementary Material). X-ray diffractograms were also obtained to demonstrate the difference between the lactam-derived complexes and the hydrated

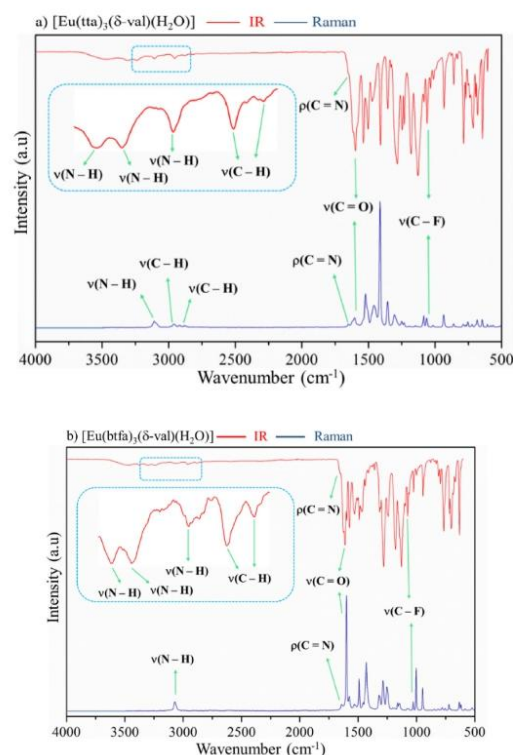


Fig. 3. Vibrational spectra (infrared and Raman) of the synthesized (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **1** and (b) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **2** compounds. Enlarged FTIR spectra for each complex portion (from 3150 to 2815 cm^{-1}) are displayed in the insets.

Table 1

Infrared wavenumbers (in cm^{-1}) and tentative assignment of the most important bands for the analyzed ligands (tta, btfa and δ -val) and complexes.

Compound	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CF})$	$\nu(\text{NH})$	$\rho(\text{CN})$	$\nu\text{CH}_{\text{(aliph)}}$
tta	1658 (s)	1063(m)	–	–	897
btfa	1618 (s)	1065 (m)	–	–	–
δ -val	1640 (s)	–	3096 (w)	1650-1500 (m)	2946 (w)
1	1624 (s)	1059 (m)	3308 (w)	1651 (w)	2959 (w)
			3240 (w)		
2	1602 (s)	1062 (m)	3379 (w)	1656 (m)	2960 (w)
			3237 (w)		

* (Abbreviations: (s) = strong; (m) = medium; (w) = weak).

ones (Figs. S7 and S8, Supplementary Material). The vibrational mode that suggests the coordination of the δ -valerolactam ligand can be associated with the $\rho(\text{C}=\text{N})$ deformation (highlighted in Fig. 3), characteristic of lactam ligands, occurring in the range of 1650 to 1500 cm^{-1} [44], noted as low intensity bands in the infrared spectra, but more prominent in Raman spectra. Additionally, an absorption band, corresponding to $\nu(\text{N}-\text{H})$ stretching [45] was observed in the Raman spectra (see Fig. 3a and b) at 3108 cm^{-1} for **1** and 3072 cm^{-1} for **2**. Absorption bands corresponding to this type of stretching are also observed in the respective infrared spectra, as verified in the enlarged region from 3350 to 2900 cm^{-1} (inserts in Fig. 3a and b). Some $\nu(\text{C}-\text{H})$ stretching bands

also stand out in the FTIR and Raman spectra.

3.2. Thermal analyses

For $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **1**, the TG curve (Fig. 4a) evidences a first mass loss event of about 1.90 % (calc. 1.93 %) between 86 and 115 °C, indicating the release of one coordination water molecule. The second mass loss, notable from 175 to 380 °C, can be attributed to the thermal degradation of the tta and $\delta\text{-val}$ ligands, resulting in a mass reduction of about 79.98 % (calc. 81.51 %). The dTG curve revealed two distinct inflection peaks, aligning with the observed mass reductions. The first peak takes place around 98 °C, associated to the release of a coordination water molecule, while the other, at 298 °C, indicates the point at which thermal ligand degradation becomes more intense. A constant mass decrease is observed from 380 °C onwards, which continues up to a maximum temperature of 800 °C, associated with the thermodecomposition of compounds possibly formed after ligand degradation, generating a residue probably formed by europium oxide, (Eu_2O_3). Regarding $[\text{Eu}(\text{btf}_a)_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **2**.

The TG curve (illustrated in Fig. 4b) presents a similar profile to that of β -diketonate **1**, as expected, with an initial mass loss of about 1.99 % (calc. 1.96 %), between 83 and 152 °C, probably associated with the release of a coordination water molecule. A significant decrease of 81.68 % (calc. 81.41 %) in mass was observed between 158 and 372 °C, attributed to the thermal degradation of the btf_a and $\delta\text{-val}$ ligands. In line with these mass reductions, the dTG curve presented two distinct inflection peaks, one at around 99 °C, related to the release of one water molecule, and another at 303 °C, indicating the temperature at which thermal ligand degradation occurs at a more pronounced rate. Finally, the complex continues to lose mass from 372 to 800 °C, leaving a residue, presumably consisting of europium oxide, (Eu_2O_3).

Despite the respective losses of coordination water molecules by $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **1** and $[\text{Eu}(\text{btf}_a)_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **2**, the dTG curve indicated a second and intense mass loss around 303 °C for **1** and 298 °C for **2**, associated to the release of the organic ligands and probably to structure collapse. Therefore, these compounds only have their emission affected at these respective temperatures (due to the impossibility of intramolecular energy transfer). The dehydration temperatures responsible for the loss of coordination water molecules are, however, not considered detrimental to their use as LGSRs, as discussed ahead.

3.3. X-ray powder diffraction data and molecular structures according to the RM1 model

Both $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **1** and $[\text{Eu}(\text{btf}_a)_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **2** are white and exhibit a high degree of crystallinity. Because of this, the polycrystal X-ray diffraction technique was used to obtain more

structural information. The obtained diffractograms (Figs. S1 and S2, in Supplementary Material) allowed for complex indexing, which presented the same symmetry group $P2_1/c$. The procedures for structure deduction from the obtained polycrystals were fully followed, similar to our previous study [14], in which it was possible to obtain the crystal structure of an analogous β -diketonate $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\epsilon\text{-cap})(\text{H}_2\text{O})]$, using Rietveld refinement [18]. Unfortunately, however, no solutions consistent with the proposed structure were found, nor were single crystals susceptible to structural determination by single crystal X-ray diffraction obtained. Our hypothesis is based on the perception of the inadequacy of the experimental data, especially with regard to the acquisition of diffractograms, which show a considerable overlap of some peaks [46,47]. Although structural determinations were not possible, the proposed structures are fully consistent with all the conducted analyses. We also resorted to theoretical calculations using the semiempirical RM1 quantum method [25], where excellent correlations between the calculated spectroscopic parameters and those obtained experimentally provides even more reliability to compound structures. Fig. 5 depicts the optimized structures of $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **1** and $[\text{Eu}(\text{btf}_a)_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **2** and their coordination polyhedrons. The Eu^{3+} ion in these complexes is coordinated to six tta or btf_a anion oxygen atoms, one oxygen atom of the δ -valerolactam ligand and one oxygen atom of a water molecule. This results in a coordination number of 8 and a geometry that can be described as a bihooded trigonal prism, with slightly distorted bases, for both compounds (see the coordination polyhedra in Fig. 5). The front triangular faces of these polyhedra are represented by yellow dashes, while the back triangular faces are represented by black dotted lines. Since examples of β -diketonates containing lactam molecules are extremely scarce, an analogy of these compounds can be carried out with others reported in the literature, such as $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\epsilon\text{-cap})(\text{H}_2\text{O})]$ [11] (where: $\epsilon\text{-cap}$ = ϵ -caprolactam), whose crystal structure has been determined, revealing the presence of a coordinating water molecule and only one lactam ligand. In another example, Borges and collaborators synthesized two β -diketonates containing the ligand N-methyl- ϵ -caprolactam $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})]$ and $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{NMC})(\text{H}_2\text{O})]$ [48], where, once again, such complexes exhibit a coordinating water molecule and only one lactam ligand. Thus, it seems that lactam ligands promote a stereochemical effect (due to the presence of their rings) preventing another lactam molecule from occupying the first coordination sphere of the metal ions. This class of compounds is quite new and, therefore, further studies and the production of new complexes should be carried out for more robust evidence. In fact, this is an interesting class of complexes, as lactam ligands are coordinated by the oxygen atoms of the carbonyl group and considerably increase the light emissions of Eu^{3+} compounds.

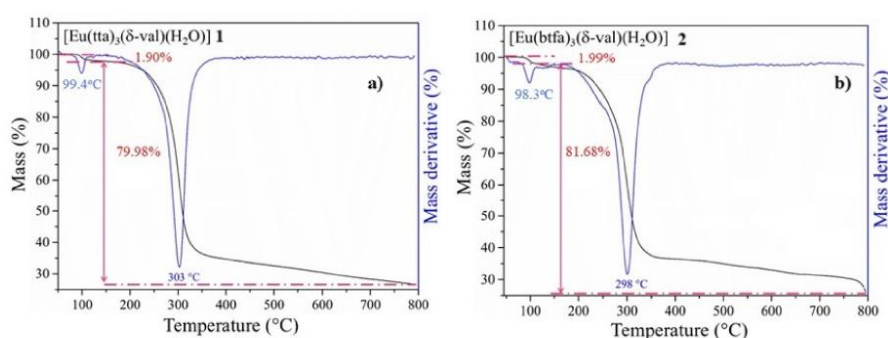


Fig. 4. TGs and dTGs curves with the main mass loss events for complexes (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **1** and (b) $[\text{Eu}(\text{btf}_a)_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **2**.

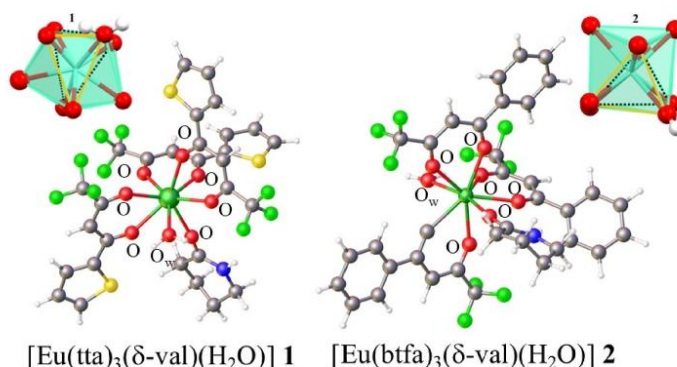


Fig. 5. Optimized structures of Eu³⁺ β -diketonates **1** and **2** and their respective coordination polyhedra. Legend: coordination polyhedrons of both complexes indicating the front (yellow lines) and back (dotted black lines) faces. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

3.4. Photoluminescence studies

3.4.1. Gd³⁺ compound phosphorescence

The efficiency of the energy transfer process between organic ligands and metal ions is strongly influenced by the location of the triplet energy state (T_1) of the system in relation to the emitting state of the Ln³⁺ ion. Thus, triplet state determinations are crucial for the rationalization of the photophysical study of the investigated β -diketonates. The energy of the triplet state of the complexes synthesized herein was determined from the phosphorescence spectrum of the respective Gd³⁺ spectra. The transition of electrons from the ground singlet state to the excited singlet state $S_0 \rightarrow S_1$ occurs during the excitation process of Gd³⁺ β -diketonates. These electrons undergo intersystem crossings (ISC), migrating to the lowest energy triplet state (T_1). Both electronic transitions are centered on the ligand system. Since the lowest energy emitting level of the Gd³⁺ ion ($^6P_{7/2}$) is high ($\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$) relative to the triplet state of most β -diketonates, the energy transfer from the triplet state to an emitting state of the Gd³⁺ ion becomes unfeasible [49,50] and, consequently, the emission centered on the Gd³⁺ ion [51]. Thus, when recording the emission spectrum of a Gd³⁺ β -diketonate, one will in fact be assessing the phosphorescence process of the ligand from the decay resulting from the transition from the triplet state to the fundamental singlet state ($T \rightarrow S_0$), with this transition appearing as a broad band. The

phosphorescence spectra of the respective Gd³⁺ complexes were recorded at 77 K, a condition that favors vibrational relaxation processes in excited ligand states, culminating in a more populated triplet energy state and intensifying the band attributed to the 0-0 phonon transition. Furthermore, in order to make the phosphorescence recording feasible, the spectra were recorded with a 0.5 ms delay eliminating ligand fluorescence processes. Fig. 6 presents the phosphorescence spectra for the [Gd(tta)₃(δ -val) (H₂O)] and [Gd(btfa)₃(δ -val) (H₂O)] complexes, with excitations for both complexes centered at 370 nm.

The energy values of the triplet states (T_1) were obtained from the phosphorescence spectra of the [Gd(tta)₃(δ -val) (H₂O)] and [Gd(btfa)₃(δ -val) (H₂O)] complexes as, respectively, 20661 cm^{-1} (484 nm) and 21834 cm^{-1} (458 nm). Furthermore, a band attributed to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition was observed in both phosphorescence spectra, characteristic of Eu³⁺ ions, which is present as a product impurity, as the gadolinium oxide itself used for the synthesis of gadolinium chloride contains a low percentage of Eu³⁺. Thus, the values attributed to the two triplet states are higher than those of the main emitting states of the Eu³⁺ ion (5D_0 and 5D_1), with energies around $\sim 17300 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 19000 \text{ cm}^{-1}$, respectively. According to Latva and collaborators, for the energy transfer process from the triplet state to an energy-emitting state of the Eu³⁺ ion to occur efficiently, an energy gap $\Delta(T_1 - ^5D_1)$ in the order of $2500\text{--}4500 \text{ cm}^{-1}$ is required [52]. The calculation is made based on the

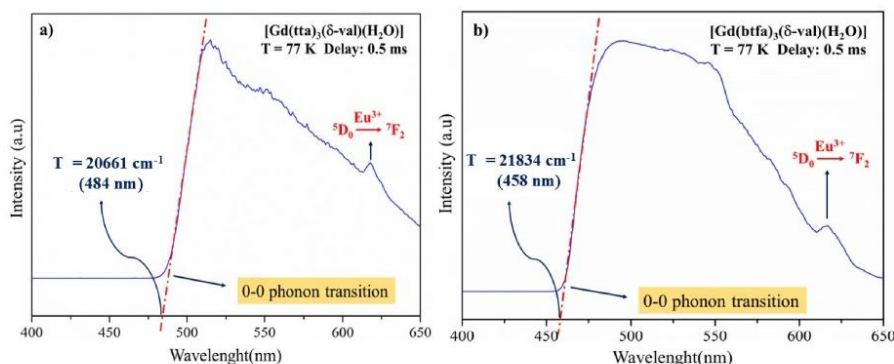


Fig. 6. Phosphorescence spectra for complexes (a) [Gd(tta)₃(δ -val) (H₂O)] and (b) [Gd(btfa)₃(δ -val) (H₂O)].

5D_1 level, because it is the state that best accepts the energy from the triplet state, as it has the highest transfer rates in terms of quantum yields [53]. On the other hand, Binnemans indicates that an effective energy transfer process occurs when the triplet level is located about 1500 cm^{-1} above the emitting level of the Ln^{3+} ion [54]. The energy differences between the mentioned states $\Delta(T_1 - ^5D_1)$ are 1661 cm^{-1} for $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **1** and 2834 cm^{-1} for $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **2**, indicating an efficient energy transfer process in these compounds.

3.4.2. Excitation and emission spectra and lifetime decays of the synthesized complexes

The excitation spectra for the Eu^{3+} complexes, illustrated in Fig. 7, were recorded in the range of 280–550 nm, at liquid nitrogen temperature (77 K). This choice is because a more intense vibronic coupling occurs at higher temperatures, generating broader peaks that impair fine spectra structure and, consequently, Stark level identification. The hypersensitive transition of the Eu^{3+} ion, attributed to $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, with a wavelength of 614 nm, was monitored during spectra acquisition.

The excitation spectra revealed a broad band, corresponding to electronic transitions $S_0 \rightarrow S_1$ (π, π^*) attributed to the employed ligands, with maximum absorption at 370 nm (for **1**) and 380 nm (for **2**). Furthermore, some intraconfigurational $4f-4f$ Eu^{3+} ion peaks were also observed corresponding to the transitions from the ground state 7F_0 to the excited levels 5L_6 , 5D_2 and 5D_1 , at 393 nm, 464 nm and 524 nm, respectively, for both complexes, with only small differences in the intensities of these transitions. A spectra analysis allows us to infer that the sensitization of such complexes, to obtain the best luminescence results, should be performed directly at the maximum absorption ligand wavelength, although the $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ transition can also comprise a sensitization channel.

Fig. 8 presents the emission spectra of the complexes obtained at 77 K and recorded from 550 nm to 750 nm. All emission spectra were obtained after excitation at the maximum ligand absorption wavelengths ($S_0 \rightarrow S_1$ (π, π^*) transition): 370 nm (for **1**) and 380 nm (for **2**).

The emission spectra present very narrow peaks related to the intraconfigurational transitions of the Eu^{3+} ion: 582 nm for $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, 594, 595 and 596 nm for $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 614, 616, 617 and 619 nm for $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, 656 and 657 nm for $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, 704 and 707 nm for $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (Fig. 8a, complex **1**). For the complex **2** such transitions appear in 582 nm for $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, 594, 595 and 596 nm for $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 614, 615, 616 and 617 nm for $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, 655 and 656 nm for $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, 706 and 707 nm for $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Furthermore, the distance between peaks representing each transition gradually increases as the total angular momentum quantum number (J) increases, faithfully corresponding to the Landé interval rule [55]. The spectral profiles of the two complexes are very similar,

indicating that both Eu^{3+} β -diketonates exhibit nearly equivalent symmetries. The absence of broad bands is an indication that the electronic transitions of the ligands attributed to the triplet-singlet decay ($T \rightarrow S_0$) did not occur [56]. This highlights the good performance of the ligands in transferring energy to excited states of Eu^{3+} ions.

After careful analysis of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transitions, centered at 582 nm for both complexes, we conclude that it consisted of a single peak, indicating a single type of Eu^{3+} emitting site present in both complexes (Appendix, Fig. 8). Furthermore, the presence of this transition indicates a low symmetry surrounding Eu^{3+} environment, as this transition is forbidden in environments with an inversion center [57], so it is likely that the metal ion is inserted in microsymmetry of the C_{nv} , C_n or C_s type. Still concerning the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition, its position allows for the proposal of correlations with the degree of covalent character of the bonds between the metal ion and the ligand [58]. The further the wavelength of this transition is shifted towards the red region of the spectrum (red shift), the greater the covalent character of the bonds [59]. Since the wavelengths of this transition in all Eu^{3+} complexes are identical, the degree of covalence of the bonds in these complexes is suggested as quite close, as expected.

The $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition, which has a magnetic dipole character ($\Delta J = 1$), is allowed in any environment, regardless of the symmetry in which the Eu^{3+} ion is inserted [60]. Since the 7F_1 level presents $J = 1$, this transition must present three Stark levels and, if this number of lines is greater, the presence of more than one non-equivalent site for the Eu^{3+} ion is suggested [61]. As its intensity is practically insensitive to chemical environment changes, it is often used as a reference for determining luminescence parameters, acting as an internal standard for measuring intensities when compared to other spectral profile bands [62]. To correlate two luminescence spectra, the (integrated) intensity of this transition must be adjusted so that it displays the same intensity in both spectra [54]. In contrast to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition, the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition, responsible for the red luminescence of Eu^{3+} complexes, is the most sensitive to chemical environment changes and is therefore called “hypersensitive”. It is a transition with energy quanta of a forced electric dipole nature, whose intensity is greatly influenced when there is low symmetry around the Eu^{3+} ion, due to considerable changes in ligand field strengths [61]. The high polarizability of the ligands, especially β -diketonates, efficiently contributes to the intensity of these transitions, through the dynamic coupling mechanism [63]. Since the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition is only slightly affected by the chemical environment and the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition is hypersensitive to it, it is possible to estimate a measure of symmetry distortion around the Eu^{3+} ion from the ratio between the relative areas under the peaks of these transitions. The $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ ratio can be designated as parameter R_{21} .

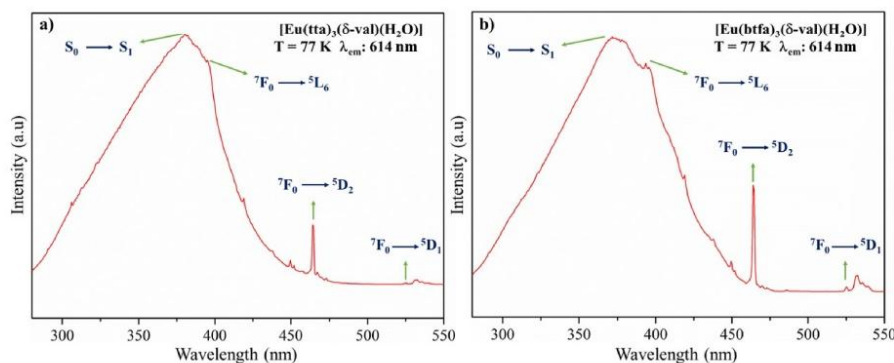


Fig. 7. Excitation spectra for complexes (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **1** and (b) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\delta\text{-val})(\text{H}_2\text{O})]$ **2**.

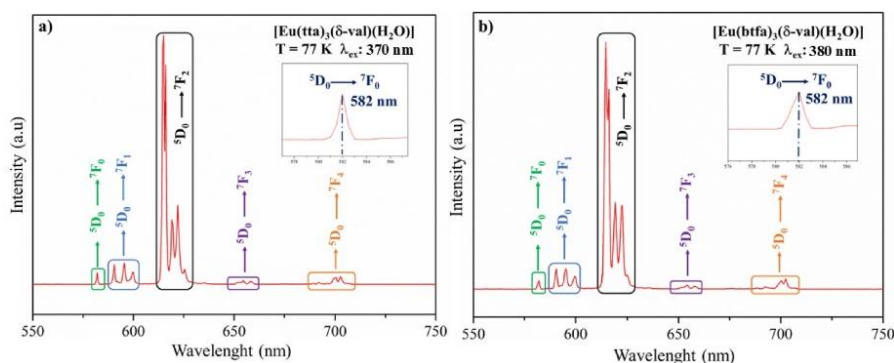


Fig. 8. Emission spectra for complexes (a) $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ 1 and (b) $[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ 2.

Since the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition occurs preferentially in environments without an inversion center, that is, in weakly symmetric sites, it can be inferred that the larger the R_{21} parameter, the lower the symmetry around the Eu^{3+} ion. The R_{21} parameter of each Eu^{3+} complex was determined (Table 2) and the observed values suggest that the environment surrounding the Eu^{3+} ion does not present significant differences in relation to this parameter, suggesting once again a high similarity between the synthesized β -diketonates.

Regarding $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ transitions, prohibited by the forced electric dipole and dynamic coupling mechanisms, these often present as low intensity and reveal little information about the chemical environment, as well as the $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transition, which occurs by the same mechanisms (but is allowed) and is more sensitive to the coordination sphere around the metal ion. The $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ transitions could not be recorded due to technical limitations, as they are outside the wavelength range of spectrofluorimeter detectors; however, they do not significantly influence the total radiative emission calculation of the complex [64].

The luminescence lifetimes extracted from the decay curves presented in Fig. S9 (Supplementary Material) were 0.66 ± 0.01 ms for $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ 1 and 0.53 ± 0.01 ms for $[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ 2. Although the complexes present a coordinating water molecule, the luminescence lifetime values were higher than other Eu^{3+} β -diketonates containing amide ligands, but without water molecules, reported in the literature. In a recent study, Lima et al. reported anhydrous amide Eu^{3+} complexes containing the ligands tta and btfa, with luminescence lifetimes from 0.36 to 0.71 ms (for complexes containing btfa) and 0.38–0.49 ms (for complexes containing tta) [65]. Considering the same reference and proposing a relationship with the complexes synthesized herein, luminescence decay times increase when the precursor complexes $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ [59] and $[Eu(btfa)_3(H_2O)_2]$ [65] have one of their water molecules replaced by the δ -val ligand. This increase is expected, as water molecules are reasonably effective in promoting the deactivation of excited states of Eu^{3+} ions via non-radiative decay, due to the movements of O–H type oscillators [66]. Furthermore, in a study recently published by our group [11], the complexes $[Eu(tta)_3(\epsilon\text{-cap})(H_2O)]$ ($\tau = 0.54 \pm 0.02$ ms) and $[Eu(btfa)_3(\epsilon\text{-cap})(H_2O)]$ ($\tau = 0.50 \pm 0.01$ ms) have shorter lifetime values than the β -diketonates reported

herein. A possible explanation would be that the ϵ -caprolactam ligand has a larger ring, containing more C–H oscillators, compared to the δ -valerolactam ligand.

3.4.3. Theoretical studies and intramolecular energy transfer

For complete energy transfer process elucidation, a theoretical spectroscopic study of the Eu^{3+} complexes was conducted with the aid of the Luminescence Package (LUMPAC) program [36]. The luminescent properties of the complexes are strongly influenced by their geometries, optimized using the RM1 model (Fig. 5) [67]. Therefore, a comparison between experimental and theoretical luminescence data can be performed to investigate agreements and bring even more reliability to the suggested structure. The calculated Judd–Ofelt parameters are in excellent agreement with those observed experimentally, obtained from emission spectra, as indicated in Table 3 for $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ 1 and Table 4 for $[Eu(btfa)_3(\epsilon\text{-cap})(H_2O)]$ 2.

The Ω_2 parameter is directly associated to the chemical environment around the Eu^{3+} ion and is inversely proportional to the peripheral symmetry. Thus, an increase in the Ω_2 parameter is observed in less symmetrical environments surrounding the metal ion. The Ω_2 parameter of both complexes presented very similar values, evidencing structural similarity. The Ω_4 parameter is related to long-range interactions and local symmetry [68]. The higher the Ω_4 value, the more intense the interaction between the ligands. The complex containing the btfa ligand is larger compared to the complexes containing the tta ligand, as the btfa ligand contains an additional carbon, forming a six-membered ring, which is larger than the five-membered ring present in the tta ligand. This difference may justify the higher Ω_4 values observed for complex 2.

When compared to the precursor *aqua* complexes (without the lactam ligand) described by Ref. [65], $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ ($A_{\text{nr}} = 2873 \text{ s}^{-1}$) and $[Eu(btfa)_3(H_2O)_2]$ ($A_{\text{nr}} = 1551 \text{ s}^{-1}$), complexes 1 and 2 non-radiative decay rates were reduced in 67.8 % and 16.4 %, respectively, with the replacement of a coordination water molecule by the δ -valerolactam ligand. These results reinforce that the presence of ligands that present groups containing O–H oscillators in the first coordination sphere of the complex, increasing A_{nr} values and exerting a direct effect on luminescence intensity. The A_{nr} rate of $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ 1 is lower than that of $[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ 2, which may be associated with the different types of rings present in the β -diketonate ligands, where the btfa ligand contains more C–H type oscillators, more easily promoting energy loss in the non-radiative form of the excited state 5D_J ($J = 0$ and 1) [69]. It is important to note that, despite high A_{nr} values, these complexes exhibit high emission intensities, with a high monochromatic character, as suggested by the respective chromaticity diagrams of the complexes (Fig. S10 in Supplementary Material).

Table 2

R_{21} parameter for complexes $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ 1 and $[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ 2.

Complex	R_{21} Parameter
$[Eu(tta)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ 1	9.24
$[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val})(H_2O)]$ 2	9.25

Table 3

Theoretical and experimental intensity parameters Ω_2 , Ω_4 , and Ω_6 , radiative (A_{rad}) and nonradiative (A_{nrad}) decay rates, quantum efficiency (η) and quantum yield (q) for $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 1.

$[Eu(tta)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 1	Ω_2 (cm^2)	Ω_4 (cm^2)	Ω_6 (cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	q (%)
Experimental	16.08	1.98	–	571.34	923.65	0.66	38.22	–
RM1	15.59	3.76	1.3276	575.21	919.85	–	38.47	37.86

Table 4

Theoretical and experimental intensity parameters Ω_2 , Ω_4 , and Ω_6 , radiative (A_{rad}) and nonradiative (A_{nrad}) decay rates, quantum efficiency (η) and quantum yield (q) for $[Eu(btf_a)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2.

$[Eu(btf_a)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2	Ω_2 (cm^2)	Ω_4 (cm^2)	Ω_6 (cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	q (%)
Experimental	16.09	2.03	–	571.47	1296.99	0.53	30.58	–
RM1	15.96	2.63	0.6126	568.58	1299.96	–	30.43	30.12

Furthermore, as anticipated, the experimental quantum efficiencies obtained for all complexes were also higher than the values of their respective hydrated precursors, of 28 % and 13 %, respectively, for $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ [70] and $[Eu(btf_a)_3(H_2O)_2]$ [71]. These precursors also present low radioactive decay rates and lower luminescence lifetimes compared to those obtained herein.

Table 5 shows the energy transfer (TE) and energy back-transfer (RTE) values for the complexes $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 1 and $[Eu(btf_a)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2, obtained through the Sparkle method.

The main energy transfer channels of all complexes evidently operate through the $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ and $T_1 \rightarrow {}^5D_0$ transitions, since the triplet state is in better resonance conditions with such levels, namely 5D_1 ($\sim 20576 \text{ cm}^{-1}$) and 5D_0 ($\sim 17182 \text{ cm}^{-1}$), of the Eu^{3+} ion. These TE rates are almost the same in the two synthesized complexes. However, concerning RTE rates, the closer in energy the emitting levels of the metal ion are to the T_1 state, the higher the back-transfer rates will be. For example, the energy of the triplet state of $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 1 is $\sim 20661 \text{ cm}^{-1}$ and that of $[Eu(btf_a)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2 is $\sim 21834 \text{ cm}^{-1}$, making the RTE rates ${}^5D_1 \rightarrow T_1$ and ${}^5D_0 \rightarrow T_1$ for the β -diketonate $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 1 four orders of magnitude higher when compared to the same RTE rates for $[Eu(btf_a)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2.

To demonstrate in detail the rationalization of the energy transfer processes between the energy states, energy transfer diagrams were sketched for both Eu^{3+} β -diketonate, represented graphically, where the solid lines indicate radiative decays (or energy absorption), the dashed lines represent nonradiative decays and the curves represent the inter-state energy transfers (Fig. 9).

3.5. Eu^{3+} β -diketonates as luminescent gunshot residue (LGSR) markers

As noted previously, the synthesized compounds showed relative thermal stability and intense emissions, making them potential firearm ammunition marker candidates. Various ballistics tests were conducted (as described in 2.3 topic), each with a very specific objective and using three different types of weapons: a Taurus® G2C 9 mm pistol, a Glock® 23 Gen4 .40S&W pistol and a long-range, high-energy weapon, a Taurus® T4 5.56 mm rifle. For example, primary tests (September 5th 2023) were performed simply to determine whether such β -diketonates would act as luminescent markers, as lanthanide metal-organic

Table 5

Calculated intramolecular energy transfer values and back-transfer rates.

Complexes	W_{ET} (s^{-1}) ^a	W_{BT} (s^{-1}) ^b
$[Eu(tta)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 1	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$
	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$
$[Eu(btf_a)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$
	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$

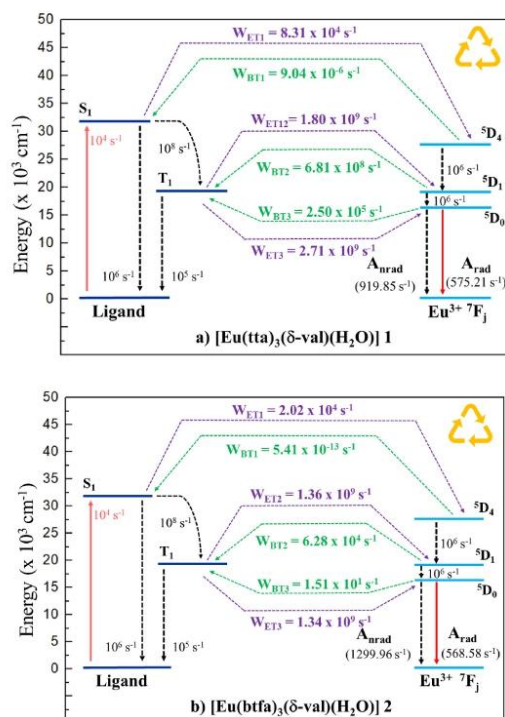


Fig. 9. Schematic energy diagram for complexes (a) $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 1 and (b) $[Eu(btf_a)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2.

frameworks (LnMOFs) already do. Subsequently, tests were performed to verify the change in projectile velocity (measured in FPS, with the aid of a chronograph) to obtain information on the influence of the markers on the gunpowder (October 14th 2024). Finally, LGSR impregnation and visualization tests on cotton fabric and animal tissue were carried out, performed with CBC® 5.56 $\times$ 45mm SS109 ammunition in a Taurus® T4 5.56 mm rifle (October 21st 2024). In this case, a total of five rounds marked with the compound $[Eu(btf_a)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2 were prepared to test the variations of four distances (40 cm, 80 cm, 1.50 m and 2.00 m) in cotton fabric impregnation, leaving one round for the animal tissue impregnation test (obtained at 1.50 m). The entire

procedure of marking the rounds and planning of the experiments is briefly described in topic 2.3.

The initial tests (September 5th 2023) began with three sequential shots fired with each of the three weapons, at a distance of 1.00 m from a cardboard target covered with black TNT fabric. Following the shots, numerous luminescent particles were detected in several compartments of the three weapons. For the Taurus® G2C 9 mm pistol (with ammunition marked with the compound $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 1, in Fig. 10a), LGSR were observed in several weapon compartments, such as inside the barrel (Fig. 10b), in the ejection port (in slide) (Fig. 10c) and on the fired cartridge (Fig. 10d) and magazine (Fig. 10e). The LGSR are highlighted with yellow circles or arrows. They were also observed on the target and on the ground, close to the shot. Likewise, three sequential shots were fired with the Glock® 23 Gen4 .40S&W pistol (using $[Eu(bffa)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2 as a marker) at the cardboard target covered with TNT fabric, at a distance of 1.00 m.

As noted for the 9 mm caliber, a series of luminescent particles spread throughout the .40S&W weapon (Fig. 11a), inside the barrel (Fig. 11b), in the ejection port (Fig. 11c), as well as on the slide and frame (Fig. 11d), the fired cartridge (Fig. 11e) and magazine (Fig. 11f), the shooter's hand (Fig. 11g) and the shooter's face (Fig. 11h). A possible explanation for the LGSR impregnation on the shooter's face may be related to the higher energy of the .40S&W caliber, which in turn expels a greater amount of gunshot residues. Finally, three sequential shots were fired using the Taurus® T4 5.56 mm rifle, also at a distance of 1.00 m from the cardboard target, using compound $[Eu(bffa)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2 as a tracer. After firing, numerous luminescent particles were also observed on the inside of the barrel (Fig. 12b and c), carrying handle (Fig. 12d), fired cartridges (Fig. 12e) and chronograph equipment (Fig. 12f).

In addition, LGSR were also observed throughout the shooter's forearm (Fig. S11, Supplementary Material). Therefore, it is quite evident that both compounds $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 1 and $[Eu(bffa)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2 act efficiently as ammunition markers for both pistols and

rifles, marking several external and internal weapon compartments, spent cartridges, and shooter forearms, hands and face. A greater amount of residue was formed due to the higher energy of the .40S&W pistol, which may be related to a number of factors, including different firing mechanisms and weapon specificities [72]. Markers in internal weapon compartments can remain intact for up to months and can be collected and adequately analyzed in physicochemical tests.

In order to verify the influence of the markers on the ammunition load, three shots were fired with a .40S&W ammunition (marked with the compound $[Eu(bffa)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2), three with a 9 mm ammunition (using the compound $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 1) as marker) and three using $[Eu(bffa)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2 in the Taurus® T4 5.56 mm rifle. For each test, a shot was also fired with ammunition without the presence of markers, as reference (also previously disassembled). A small influence of the marker on gunpowder results in a low decrease in the projectile velocity. This was duly measured using a chronograph (Figs. S12–3, Supplementary Material). Table 6 depicts all FPS values for the three weapons.

The reference shots fired with the Taurus® G2C 9 mm pistol reached 984 FPS, while the Glock® 23 Gen4 .40 mm pistol reached 1000 FPS. The average reduction in projectile velocity for shots of each pistol was approximately 1.28 % for shots fired with the Taurus® G2C 9 mm pistol and 2.80 % for shots fired with the Glock® 23 Gen4 .40S&W pistol. This is similar to previous studies that also demonstrated decreased projectile velocity due to the presence of luminescent markers [13,73]. However, the observed reductions in projectile velocities were quite subtle in the present study. Furthermore, the results indicate that the complexes $[Eu(tta)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 1 and $[Eu(bffa)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2 are effective LGSR for the Taurus® G2C caliber 9 mm and Glock® 23 Gen4 .40 mm pistols, in addition to exhibiting no apparent physical or chemical interaction with gunpowder.

Velocity measurements for the Taurus® T4 5.56 mm rifle bullets reveal that the addition of the $[Eu(bffa)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ 2 marker had a relatively small impact on the bullet velocity. The determined velocities

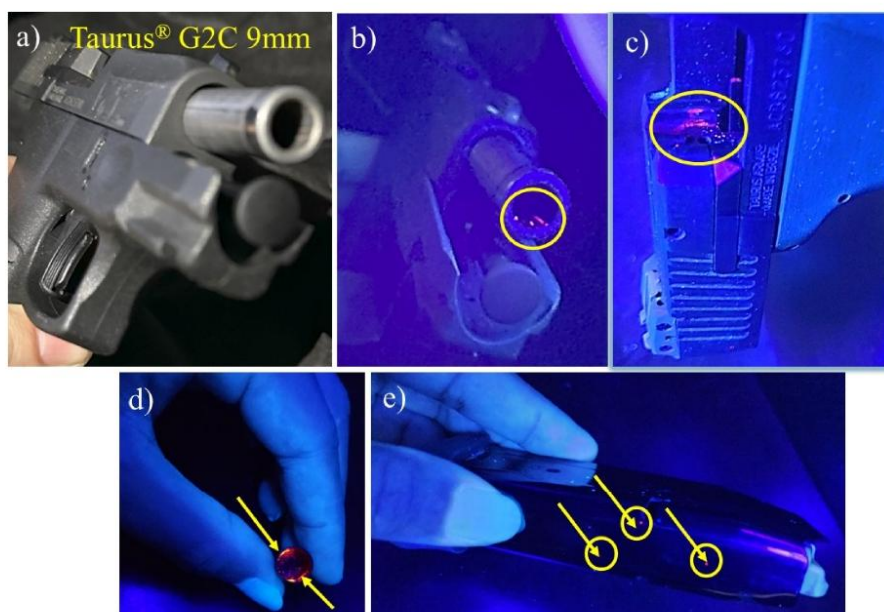


Fig. 10. Luminescent gunshot residues in a Taurus® G2C 9 mm: (a) pistol under normal light; (b) inside barrel; (c) ejection port (d) fired cartridge; (e) magazine.

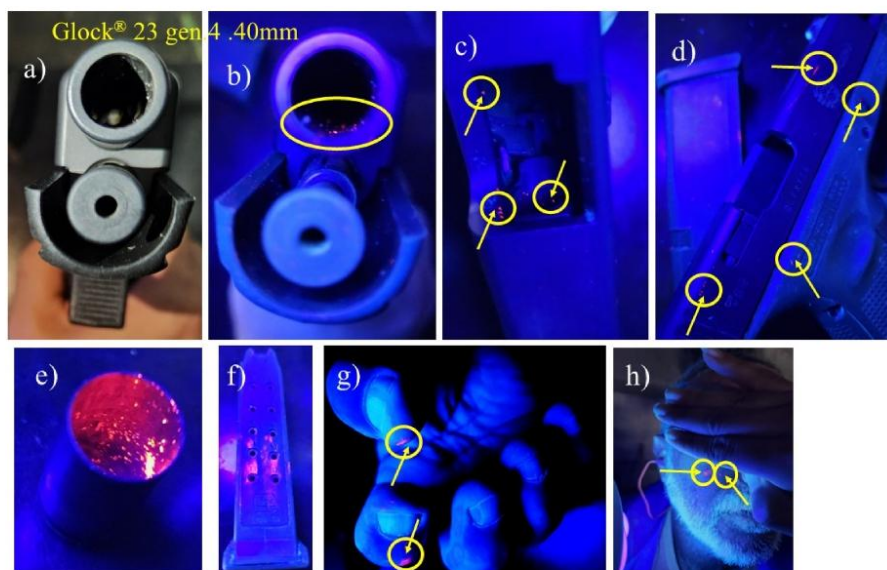


Fig. 11. Luminescent gunshot residues in a Glock® 23 Gen4 .40S&W: (a) pistol under normal light; (b) inside barrel; (c) ejection port; (d) pistol body; (e) fired cartridge; (f) magazine; (g) shooter's hand and (h) shooter's face.

were 2463 FPS, 2.477 FPS and 2.496 FPS for shots fired with marked ammunition compared to 2664 FPS for the reference shot without any marker. The average media reduction in bullet velocities with the insertion of the marker was 6.95 %, indicating that the luminescent compounds incorporated into the powder charge did not significantly alter bullet velocity. Rifle ammunition marker assessments are unprecedented in literature, as well as assessments on the possible impact of these markers on bullet velocity. Additionally, no significant change was noticeable either in cartridge ejection from the chamber or in the sound of the shot for shots fired with both the pistols and the rifle, according to the shooter's reports.

To study LGSR impregnation in the cotton fabric (October 21st 2024), a 1.80 m mannequin was dressed in a black cotton T-shirt (Fig. S3a), with four fired at four different distances (40 cm, 80 cm, 1.50 m and 2.00 m) and with a brief interval between them, to record the influence of the LGSR impregnation at each distance. After the first shot, a cardboard plate covered with the same fabric as the T-shirt was placed on top of the T-shirt, since several luminescent residues were already present after the first shot (see again Fig. S3a). A large formation and impregnation of LGSR in the cotton fabric was noted at all distances, and in the 1.50 m shot, luminescent residues were observed passing through the shirt and reaching the mannequin chest region. This is probably due to the rifle's high energy, which is capable of dispersing gunshot residues over greater distances. It is important to note that the greater the distance of the shot, the greater the residue dispersion on the shirt, further away from the bullet entry hole and more difficult to detect with the aid of the U.V. light. For example, when shot at 40 cm, a series of damage was noted on the shirt, due to the hot vapors expelled from the gun barrel, which caused the cotton fabric to burn (Figs. S13a–e, indicating the burned shirt and several luminescent particles detected). Doubling the distance of the shot (80 cm) (Fig. 13a e 13b) reveals numerous luminescent particles close to the bullet entry hole (Fig. 13c). On the contrary, when shot at 1.50 m, the GSR, although present, are more diffuse and located further away from the bullet entry hole

(Fig. 13d). By increasing the shooting distance further (2.00 m) we can still observe the impregnation of a large amount of luminescent gunshot residues (Fig. 13e).

Finally, to test LGSR impregnation in animal tissue, a piece of pork belly with skin, adipose and muscle tissue, mimicking the same region in a human being, was fixed to the mannequin's abdomen (Figs. S3b and S3c, Supplementary Material). In this case, only one shot was fired with the Taurus® T4 5.56 mm rifle, with the ammunition marked with compound $[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)] 2$, at a distance of 1.50 m. After the shot, several luminescent particles were detected, well adhered to the tissue region (Figs. S14a–d, Supplementary Material). Several mannequin movements were performed but, even so, the residues were well adhered and did not move. Gunpowder particles were also noted, forming the smoking region (Fig. S14a, Supplementary Material). Thus, the compounds synthesized herein act very efficiently both in marking the ammunition of different calibers (withstanding high temperatures during firing and the high pressure of gunpowder combustion in a rifle) and in the efficient impregnation of cotton fabric and animal tissue. Furthermore, velocity projectile measurement tests (in FPS) demonstrate a minimal decrease in velocities, strongly indicating no physical or chemical marker interaction with gunpowder. To verify this fact, a simple test was performed, burning the same amount of gunpowder contained in the CBC® 5.56 × 45mm SS109 ammunition cartridge. To this end, 1.59g of SS109 gunpowder without a bullet were burned in a metal container (the same length as a 5.56 mm rifle cartridge), and the burning time was measured with the aid of a stopwatch. Two other tests were performed, with 50 mg and 100 mg of $[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)] 2$. Surprisingly, the three burning times were approximately identical ($t \sim 9$ s), providing further evidence that such a marker does not interact physically or chemically with gunpowder, as predicted by the FPS test (Fig. S15, Supplementary Material). All the tests performed herein are of significant interest when a luminescent marker for firearm ammunition is desired, namely (i) the primary test verifying whether such compounds can actually mark weapons, spent cartridges, targets and

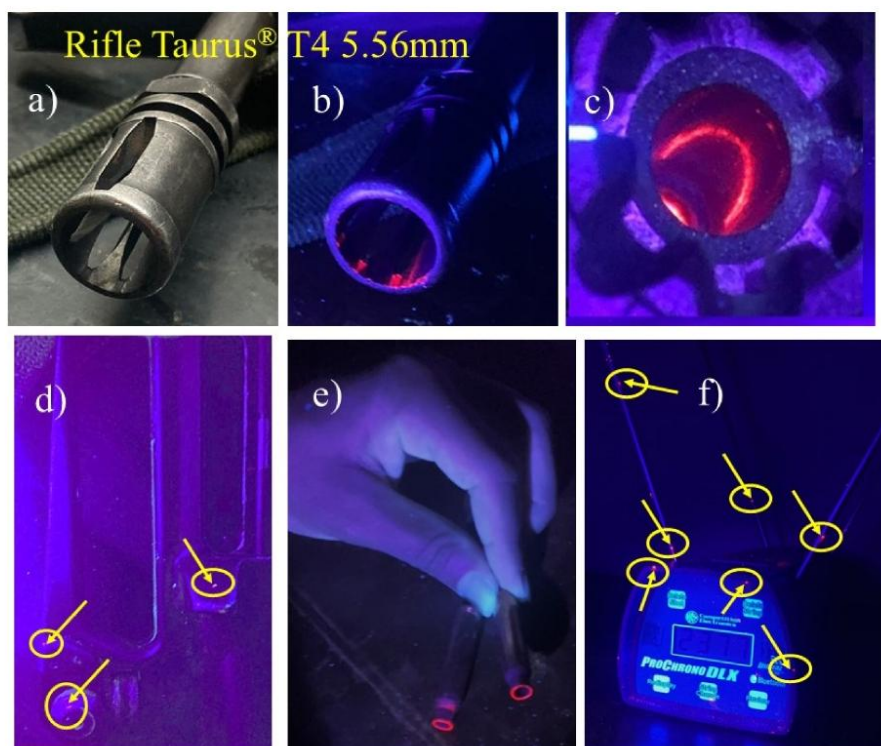


Fig. 12. Luminescent gunshot residues in a rifle Taurus® T4 5.56 mm: (a) inside barrel under normal light; (b, c) inside barrel under U.V light; (d) carrying handle (e) fired cartridge; (f) chronograph equipment.

Table 6
Feet per second (FPS) values for the three firearms utilized in our study, with shooting distance at 1 m.

Shots	Pistol Taurus® G2C 9 mm (FPS)	Pistol Glock® 23 Gen4 .40 mm (FPS)	Rifle Taurus® T4 5.56 mm (FPS)
Shot without any marker	984	1000	2664
Shot 1	970	961	2463
Shot 2	972	978	2477
Shot 3	972	977	2496

shooter, withstanding high temperatures and pressures inside the cartridges (ii) the viability of such LGSR to adhere to both clothing fabric and human tissue; (iii) the desire for non-physical or chemical interaction of such markers with gunpowder, which can seriously compromise shooting.

The LGSR of $[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ **2** were obtained from the mannequin's T-shirt and their emission spectra was analyzed. Fig. S16, in the Supplementary Material, indicates this spectrum, alongside that of compound **2**, with clear $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ Eu^{3+} ions transitions. These spectra obviously exhibit certain differences, as the spectrum of complex $[Eu(btfa)_3(\delta\text{-val}) (H_2O)]$ **2** was obtained at 77 K (allowing for Starks level visualizations) and the LGSR spectra were obtained at room temperature, possibly with a mixture of other compounds from the GSR. However, it is quite evident that, despite the high temperature and high pressure inside a 5.56 mm ammunition cartridge, intramolecular energy

transfer continues to occur, making it possible to detect LGSRs.

4. Conclusion

Herein, two new β -diketonates (containing the anions tta and btfa) derived from lanthanides (Eu^{3+} and Gd^{3+}) and containing the lactam ligand 2-piperidinone (δ -valerolactam or δ -val) were synthesized and fully characterized by several analytical and spectroscopic techniques. Experimental and theoretical photophysical studies were also performed using the RM1 model. The data demonstrates the formation of two *tris*- β -diketonates, with a δ -val ligand and a coordinating water molecule, like the few examples of β -diketonates found in the literature. The experimental luminescence data are in excellent agreement with the calculated data, providing even more reliability to the structures obtained.

Due to the intense emission presented by these compounds, they were used as luminescent markers in firearm ammunitions, more specifically a Taurus® G2C 9 mm pistol, a Glock® 23 Gen4 .40S&W pistol and a Taurus® T4 5.56 mm rifle. As part of the forensic ballistics' tests, impregnation tests of the LGSRs on cotton fabric (at various distances) and animal tissue were carried out, demonstrating significant potential. With the aid of a chronograph, the velocities (in FPS) of the projectiles of the three weapons were measured, showing a minimal decrease in velocity in the marked ammunition. This can be explained by the absence of physical or chemical interaction between the markers and the gunpowder. In the case of pistols, LGSR were observed up to a distance of 10

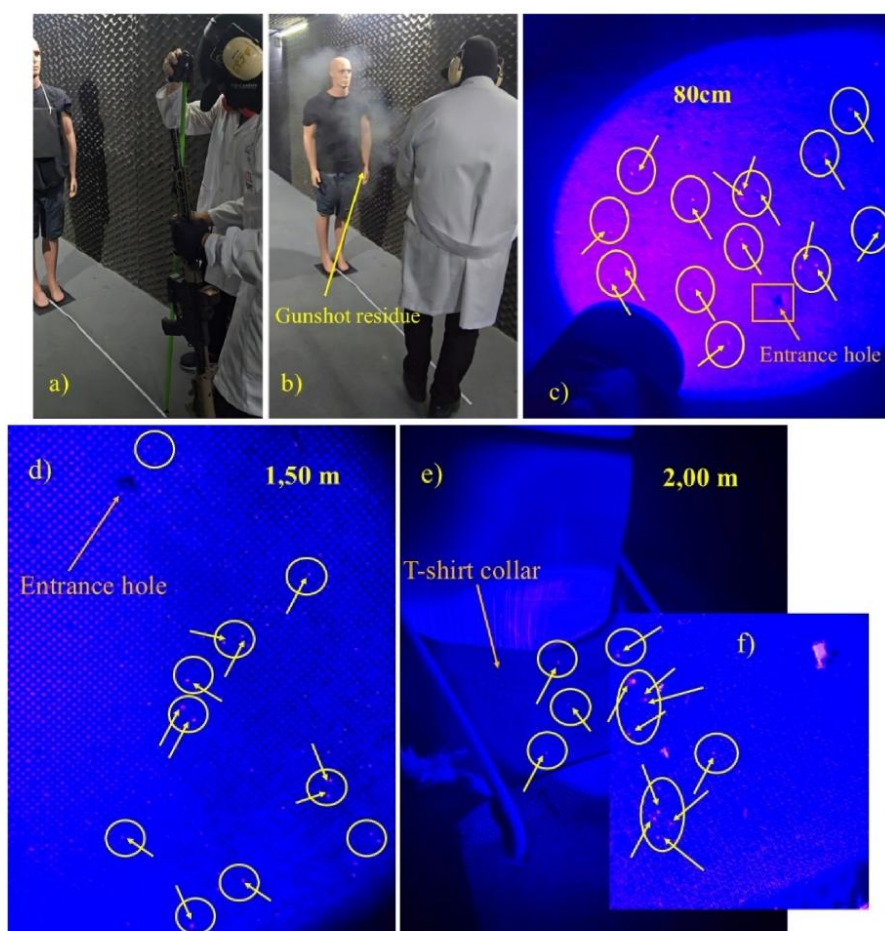


Fig. 13. (a) Precise measurement with measuring tapes; (b) Moment of the shot, with gunshot residues observed; luminescent gunshot residues observed at distances of 80 cm (c); 1.50 m (d) and 2.00 m (e); (f) Enlargement of the LGSR at 2.00 m.

m. In the case of the rifle, such residues could be detected up to 15 m from the shooter. The LGSR were collected from the mannequin's t-shirt and subjected to an emission spectrum, demonstrating that despite the temperature and pressure experienced by the marker, energy transfer still occurs from ligands $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$, making these compounds extremely promising as markers. It is important to note that this is the first assessment to include marking studies with a long-range, high-energy weapon, such as a rifle. Such studies are becoming increasingly important, given the spread of rifles in the hands of individuals committing illicit acts, allowing for direct links to be made between the shooters and weapons, which can aid forensic experts worldwide in solving homicides. Furthermore, this project is under development, with analysis of the toxicity of GSR being carried out. Likewise, all the collected gunshot residues are being analyzed using different techniques and are beyond the scope of this work.

CRediT authorship contribution statement

Emmanuel M. Gomes: Writing – original draft, Investigation, Formal analysis, Conceptualization. **Júlia P. de Oliveira Silva:** Investigation, Data curation. **Guilherme L. dos Santos Oliveira:** Investigation, Data curation. **Eduarda H.L.V. de Mello:** Validation, Investigation. **Adriano C. de Oliveira Novaes:** Validation, Formal analysis, Data curation. **Marcos V. Colaço:** Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Danilo O. de Souza:** Investigation, Formal analysis, Data curation. **Jocelia S.M. Rodrigues:** Methodology, Investigation, Data curation. **Ricardo O. Freire:** Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Lippy F. Marques:** Writing – review & editing, Validation, Project administration, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization.

Funding

This work was supported by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) in the form of a research grant (Young Scientist of Our State; E-26/202.821/2019), Support Program for Innovation Projects of the Public Safety – FORENSIC SCIENCES 2021 (E-26/290.044/2021) and CNPq (grant n°. 306015/2022–6).

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Lippy Faria Marques reports financial support was provided by Carlos Chagas Filho Foundation for Research Support of Rio de Janeiro State. Reports a relationship with that includes: Has patent pending to. If there are other authors, they declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The author Lippy F. Marques thanks Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (IQ-UNESP) for his support in the form of use of the institution's photoluminescent facilities and to the Clube de Tiro Juiz Forano (CTJF), especially to the president, Adriano Novaes. The author also thanks the Civil Police of the State of Rio de Janeiro (PCERJ) and experts Renato Pereira and Eduardo Fernandes.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2025.121069>.

Data availability

I have shared the link to my data/code at the Attach file step

References

- [1] D.E. Karraker, Hipsensitive transitions of six-, seven, and eight-coordinated neodymium, holmium, and erbium chelates, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1863–1868, <https://doi.org/10.1021/ic50056a022>.
- [2] C. Yang, J. Luo, J. Ma, L. Liang, M. Lu, Highly quantum efficiency trinuclear Eu^{3+} complex based on tris-diketonate ligand, *Inorg. Chem. Commun.* 14 (1) (2011) 61–63, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.09.031>.
- [3] C.M.B. Leite, A.G. Bispo-Jr, F.S.M. Canisares, S.A. Castilho, S.A.M. Lima, A. M. Pires, Eu^{3+} -tetrakis β -diketonate complexes for solid-state light application, *Luminescence* 34 (8) (2019) 877–886, <https://doi.org/10.1002/bio.3686>.
- [4] J. Wu, Y. Xing, H. Wang, H. Liu, M. Yang, J. Yuan, Design of a β -diketonate- Eu^{3+} complex-based time-gated luminescence probe for visualizing mitochondrial singlet oxygen, *New J. Chem.* 41 (2017) 15187–15194, <https://doi.org/10.1039/C7NJ03696E>.
- [5] E.C. Queiroz, L.F. Marques, G.R. Carvalho, E.M. Gomes, D.F. Franco, W.G. Quirino, J.S.M. Rodrigues, R.O. Freire, M.B. Freitas-Marques, N.R.S. Araújo, M.J. Yoshida, R. C.O. Sebastião, C.B. Pinheiro, L.O.M. Machado, F.C. Machado, "Thermal, kinetic of decomposition, theoretical and experimental photoluminescent studies of two Eu^{3+} -betadiketonate containing the 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine ancillary ligand: preparation of two efficient OLEDs devices, *Opt. Mater.* 154 (2024) 115672, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115672>.
- [6] R.D.L. Gaspar, P.R. Fortes, I.O. Mazali, F.A. Sigoli, I.M. Raimundo Jr., Optical temperature sensors based on europium(III) beta-diketonate complexes chemically bonded to functionalized polydimethylsiloxane, *ChemistrySelect* 3 (37) (2018) 10491–10501, <https://doi.org/10.1002/slct.201801373>.
- [7] A. Wilkinson, J. Bevan, I. Biddle, Conventional Ammunition in Surplus: A Reference Guide, Small Arms Survey, Geneva, 2007, <https://www.smallarmssurvey.org/sites/default/files/resources/SAS-Conventional-Ammunition-in-Surplus-Book.pdf>.
- [8] G.P. Paoli, The method behind the mark: a review of firearm marking technologies, Geneva, <https://www.smallarmssurvey.org/sites/default/files/resources/SAS-IB1-Method-behind-the-mark.pdf>, 2010.
- [9] G.P. Paoli, Ammunition marking: current practices and future possibilities, Geneva, <https://www.smallarmssurvey.org/sites/default/files/resources/SAS-IB3-Ammunition-Marking.pdf>, 2011.
- [10] J.C.A. Júnior, et al., New Eu(III) pyromellitic metal-organic framework of intense red-orange luminescence and high thermal stability for marking in gunshot residues, *J. Phys. Chem. C* 124 (18) (2020) 9996–10006, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01374>.
- [11] C.R. Carneiro, C.S. Silva, M.A. De Carvalho, M.F. Pimentel, M. Talhavi, I. T. Weber, Identification of luminescent markers for gunshot residues: fluorescence, Raman spectroscopy, and chemometrics, *Anal. Chem.* 91 (19) (2019) 12444–12452, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b03079>.
- [12] M.A. Silva, et al., A new photoluminescent terbium(III) coordination network constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid: synthesis, structural characterization and application as a potential marker for gunshot residues, *Inorg. Chim. Acta* 495 (May) (2019) 118967, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.118967>.
- [13] I.T. Weber, et al., Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context, *Forensic Sci. Int.* 244 (2014) 276–284, <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.09.001>.
- [14] E.M. Gomes, et al., Two highly photoluminescent Eu^{3+} β -diketonates complexes with ϵ -caprolactam as ancillary ligands: from synthesis to the first example as gunshot residue markers, *Opt. Mater.* 137 (February) (2023), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113527>.
- [15] A.A. Coelho, TOPAS, TOPAS-academic technical reference version 7, Bruker-AXS (2020) 267, <http://www.topas-academic.net/TechnicalReference.pdf>.
- [16] G.S. Pawley, Pawley1981.Pdf, *J. Appl. Crystallogr.* 14 (1981) 357–361.
- [17] W.I.F. David, K. Shankland, J. Van De Streek, E. Pidcock, W.D.S. Motherwell, J. C. Cole, DASH: a program for crystal structure determination from powder diffraction data, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (6) (2006) 910–915, <https://doi.org/10.1107/S0021889806042117>.
- [18] R.A. Young, The Rietveld Method, 1995, <https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.8.643a>, Oxford.
- [19] C.F. Macrae, et al., Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2) (2008) 466–470, <https://doi.org/10.1107/S0021889807067908>.
- [20] R.E. Dinnebier, A. Leineweber, J.S.O. Evans, Rietveld Refinement: Practical Powder Diffraction Pattern Analysis Using TOPAS, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.
- [21] R.E. Dinnebier, Rigid bodies in powder diffraction. A practical guide, *Powder Diff.* 14 (2) (1999) 84–92, <https://doi.org/10.1017/S0885715600010356>.
- [22] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃, Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States), 1978.
- [23] R. Pavithran, N.S. Saleesh Kumar, S. Biju, M.L.P. Reddy, S.A. Junior, R.O. Freire, 3-Phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone complex of Eu^{3+} with tri-n-octylphosphine oxide as a promising light-conversion molecular device, *Inorg. Chem.* 45 (5) (2006) 2184–2192, <https://doi.org/10.1021/ic051781d>.
- [24] Isabel Seixas de Figueiredo, Procedimento operacional padrão: perícia criminal, *Secr. Nac. Segurança Pública* (2013) 242.
- [25] M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, H.L.B. Cavalcanti, G.B. Rocha, A.M. Simas, R.O. Freire, RM1 model for the prediction of geometries of complexes of the trications of Eu, Gd, and Tb, *J. Chem. Theor. Comput.* 10 (8) (2014) 3031–3037, <https://doi.org/10.1021/ct400909v>.
- [26] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III), *Inorg. Chem.* 44 (9) (May 2005) 3299–3310, <https://doi.org/10.1021/ic048530a>.
- [27] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Modeling rare earth complexes: sparkle/PM3 parameters for thulium(III), *Chem. Phys. Lett.* 425 (1) (2006) 138–141, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.04.103>.
- [28] J.D.L. Dutra, M.A.M. Filho, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart, Sparkle/PM7 lanthanide parameters for the modeling of complexes and materials, *J. Chem. Theor. Comput.* 9 (8) (Aug. 2013) 3333–3341, <https://doi.org/10.1021/ct301012h>.
- [29] M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes, *RSC Adv.* 3 (37) (2013) 16747–16755, <https://doi.org/10.1039/C3RA41406J>.
- [30] R.O. Freire, A.M. Simas, Sparkle/PM6 parameters for all lanthanide trications from La(III) to Lu(III), *J. Chem. Theor. Comput.* 6 (7) (2010) 2019–2023, <https://doi.org/10.1021/ct100192c>.
- [31] R.O. Freire, G.B. Rocha, R.Q. Albuquerque, A.M. Simas, Efficacy of the semiempirical sparkle model as compared to ECP ab-initio calculations for the prediction of ligand field parameters of europium (III) complexes, *J. Lumin.* 111 (1) (2005) 81–87, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.07.001>.
- [32] J.J.P. Stewart, MOPAC2016, stewart computational chemistry, Color. Springs, Co, USA, 2016.
- [33] F. Neese, The ORCA program system, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2 (1) (2012) 73–78, <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
- [34] J.E. Ridley, M.C. Zerner, Triplet states via intermediate neglect of differential overlap: benzene, pyridine and the diazines, *Theor. Chim. Acta* 42 (3) (1976) 223–236, <https://doi.org/10.1007/BF00574445>.
- [35] M.C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner, U.T. Mueller-Westerhoff, An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy of transition-metal complexes. Ferrocene, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (2) (1980) 589–599, <https://doi.org/10.1021/ja00522a025>.
- [36] J.D.L. Dutra, T.D. Bispo, R.O. Freire, LUMPAC lanthanide luminescence software: efficient and user friendly, *J. Comput. Chem.* 35 (10) (2014) 772–775, <https://doi.org/10.1002/jcc.23542>.

- [37] J.D.L. Dutra, N.B.D. Lima, R.O. Freire, A.M. Simas, Europium luminescence: electronic densities and superdelocalizabilities for a unique adjustment of theoretical intensity parameters, *Sci. Rep.* 5 (1) (2015) 13695, <https://doi.org/10.1038/srep13695>.
- [38] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Phys. Rev.* 127 (3) (1962) 750–761, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>.
- [39] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 37 (3) (Aug. 1962) 511–520, <https://doi.org/10.1063/1.1701366>.
- [40] J.D.L. Dutra, R.O. Freire, Theoretical tools for the calculation of the photoluminescent properties of europium systems – a case study, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 256 (2013) 29–35, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.01.016>.
- [41] A.N. Carneiro Neto, et al., Chapter 310 - modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: a critical review and recent advances, in: J.-C.G. Bünzli, V. K. Pecharsky (Eds.), *Including Actinides*, vol. 56, Elsevier, 2019, pp. 55–162, <https://doi.org/10.1016/b.s.hpcr.2019.08.001>.
- [42] S. Zhao, L. Zhang, W. Li, L. Li, Preparation and fluorescent property of Eu (TTA)₃phen incorporated in polycarbonate resin, *Polym. J.* 38 (6) (2006) 523–526, <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2005151>.
- [43] L.F. Marques, et al., New photo/electroluminescent europium(III) β -diketonate complex containing a p,p'-disubstituted bipyridine ligand: synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies, *Inorg. Chim. Acta* 458 (Mar. 2017) 28–38, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.12.022>.
- [44] I.A. Garbuzova, et al., Vibrational spectra and the structure of I and II group metals caprolactamates, *J. Mol. Struct.* 218 (Mar. 1990) 183–188, [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(90\)80264-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(90)80264-X).
- [45] H.K. Hall, R. Zbinden, Infrared spectra and strain in cyclic carbonyl compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (23) (Dec. 1958) 6428–6432, <https://doi.org/10.1021/ja01556a063>.
- [46] A.T. Brunger, Simulated annealing in crystallography, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42 (42) (1991) 197–223, <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.42.100191.001213>.
- [47] A. Le Bail, Whole powder pattern decomposition methods and applications: a retrospective, *Powder Diff.* 20 (4) (2005) 316–326, <https://doi.org/10.1154/1.2135315>.
- [48] A.S. Borges, E.V. Caliman, J.D.L. Dutra, J.G. Da Silva, M.H. Araújo, Structure and luminescent investigation of new Ln(III)-TTA complexes containing N-methyl- ϵ -caprolactam as ligand, *J. Lumin.* 170 (iii) (2016) 654–662, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.010>.
- [49] S. Tobita, The paramagnetic metal effect on the ligand localized $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate, *J. Phys. Chem.* 89 (26) (1985) 5649–5654, <https://doi.org/10.1021/j100272a015>.
- [50] S. Tobita, Electronic Relaxation Processes of Rare-Earth Chelates of Benzoyltrifluoroacetone, vol. 3, 1984, pp. 2697–2702.
- [51] G. Blasse, Luminescence of inorganic solids: from isolated centres to concentrated systems, *Prog. Solid State Chem.* 18 (2) (1988) 79–171, [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90004-0](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90004-0).
- [52] M. Latva, H. Takalo, V. Makkala, C. Matachescu, J.C. Rodríguez-Ubied, J. Kankkari, Ligand and Lanthanide (III) Luminescence Quantum Yield, vol. 75, 1997, pp. 149–169, [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0).
- [53] S. Sato, M. Wada, Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth β -diketonate chelates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43 (7) (1970) 1955–1962, <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.1955>.
- [54] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [55] P.M. Levy, G.M. Copland, Isotropic exchange and the Landé interval rule, *Phys. Rev.* 180 (2) (1969) 439–441, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.180.439>.
- [56] J.-M. Lehn, Perspectives in supramolecular chemistry. From molecular recognition towards molecular information processing and self-organization, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (11) (Nov. 1990) 1304–1319, <https://doi.org/10.1002/ange.199013041>.
- [57] C.A. Kodaira, H.F. Brito, M.C.F.C. Felinto, Luminescence investigation of Eu^{3+} ion in the $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix (RE = La and Gd) produced using the Pechini method, *J. Solid State Chem.* 171 (1–2) (2003) 401–407, [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00221-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00221-9).
- [58] C. Molina, L. Bueno, S. Ribeiro, White light emission of Eu^{3+} -based hybrid xerogels, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 60 (14) (1999) 10042–10053, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.10042>.
- [59] L.F. Marques, T.C. de Oliveira, J.F. de Lima, M.V. Colaço, L.T. Jesus, R.O. Freire, Synthesis, characterization and spectroscopic studies of binuclear lanthanide complexes containing the anti-inflammatory drug ibuprofen and CH_3 -disubstituted bipyridine ligands: influence of methyl group position in the photoluminescence, *J. Lumin.* 194 (September 2017) (Feb. 2018) 747–759, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.046>.
- [60] C. Görlner-Walrand, L. Fluyt, A. Ceulemans, W.T. Camall, Magnetic dipole transitions as standards for Judd-Ofelt parametrization in lanthanide spectra, *J. Chem. Phys.* 95 (5) (1991) 3099–3106, <https://doi.org/10.1063/1.460867>.
- [61] J.C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva, Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds, vol. 8, 2013, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00803-2>.
- [62] G. Liu, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials 83 (2005).
- [63] A.F. Kirby, F.S. Richardson, Detailed analysis of the optical absorption and emission spectra of europium(3+) in the trigonal (C₃) $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{H}_2\text{O}$ system, *J. Phys. Chem.* 87 (14) (Jul. 1983) 2544–2556, <https://doi.org/10.1021/j100237a018>.
- [64] J.A. Fernandes, R.A. Sá Ferreira, M. Pillinger, L.D. Carlos, I.S. Gonçalves, P.J. A. Ribeiro-Claro, Spectroscopic studies of europium(III) and gadolinium(III) tris- β -diketonate complexes with diazabutadiene ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* (19) (2004) 3913–3919, <https://doi.org/10.1002/ejic.200400191>.
- [65] G. Lima, et al., Novel trivalent europium β -diketonate complexes with N-(pyridine-2-yl)amides and N-(pyrimidine-2-yl)amides as ancillary ligands: photophysical properties and theoretical structural modeling, *J. Lumin.* 219 (2020) 116884, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116884>.
- [66] J.-C.G. Bünzli, C. Piguet, Taking advantage of luminescent lanthanide ions, *Chem. Soc. Rev.* 34 (12) (2005) 1048, <https://doi.org/10.1039/b406082m>.
- [67] J.D.L. Dutra, T.D. Bispo, R.O. Freire, LUMPAC lanthanide luminescence software: efficient and user friendly, *J. Comput. Chem.* 35 (10) (2014) 772–775, <https://doi.org/10.1002/jcc.23542>.
- [68] M. Scapolan, D. Oliveira, J. Monteiro, M. Davolos, R. Adati, Síntese, caracterização e estudo dos parâmetros de Judd-Ofelt de compostos β -diketonatos de Eu(III) ou Sm(III), *Quim. Nova* 44 (10) (2021) 1261–1267, <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170792>.
- [69] K. Nehra, et al., Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: a review, *J. Mol. Struct.* 1249 (2022) 131531, <https://doi.org/10.1016/j.jmolstruc.2021.131531>.
- [70] A. Santos, E. Valadares, J. Diogo, L. Dutra, J.G. Da, M. Helena, Structure and luminescent investigation of new Ln (III)-TTA complexes containing N-methyl- ϵ -caprolactam as ligand, *J. Lumin.* 170 (2016) 654–662, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.010>.
- [71] C. De Mello Donegá, S. Alves, O.L. Malta, G.F. De Sá, Luminescence, non-radiative processes and quantum yields in lanthanide complexes, *Mater. Sci. Forum* 315 (317) (1999) 204–210, <https://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.315-317.204>.
- [72] L. Fojtáček, J. Vacínová, P. Kolář, M. Kotrlý, Distribution of GSR particles in the surroundings of shooting pistol, *Forensic Sci. Int.* 132 (2) (2003) 99–105, [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(03\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(03)00018-5).
- [73] M.A.M. Lucena, Universidade Federal de Pernambuco, Diss. Mestr., 2012, <https://doi.org/10.1590/s0102-33061996000200016>.