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

Gustavo de Santana Silva

Desenvolvimento e implementação de metodologias teóricas para o estudo de sistemas luminescentes

Development and implementation of theoretical methodologies for the study of luminescent systems

SÃO CRISTÓVÃO - SE
Julho, 2026

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

Gustavo de Santana Silva

Desenvolvimento e implementação de metodologias teóricas para o estudo de sistemas luminescentes

Exame de defesa de Tese de Doutorado apresentado 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
Coorientador: Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra

Development and implementation of theoretical methodologies for the study of luminescent systems

Defense exam Doctorate thesis presented to the PostGraduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain Ph.D. in Chemistry.

FICHA CATALOGRÁFICA

Comissão Examinadora

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

PPGQ

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Gustavo de Santana Silva apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 30/07/2026.

gov.br Documento assinado digitalmente
RICARDO OLIVEIRA FREIRE
Data: 31/07/2026 20:27:47-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

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

gov.br Documento assinado digitalmente
NIVAN BEZERRA DA COSTA JUNIOR
Data: 06/08/2026 11:23:25-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Júnior
Departamento de Química - UFS

gov.br Documento assinado digitalmente
MARCOS VINICIUS DOS SANTOS REZENDE
Data: 06/08/2026 10:18:44-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende
Departamento de Física - UFS

gov.br Documento assinado digitalmente
MARIO ERNESTO GIROLDO VALERIO
Data: 04/08/2026 21:11:15-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valério
Departamento de Física - UFS

gov.br Documento assinado digitalmente
GERD BRUNO DA ROCHA
Data: 03/08/2026 14:24:35-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
Departamento de Química - UFPB

Dedico este trabalho à minha família: pais, irmão, tios, primos e agregados. A Itamara e a nossa bruguelinha, Lara, que chegará em breve. Aos meus cachorros. 😊

Agradecimentos

Agradeço a Deus por estar vivo e com saúde. Foram diversas fases superadas nos últimos anos, muitas fases de nível “chefão”.

Ao meu pai, Marcos, minha mãe, Rosivan, meu irmão, Thiago, por todo o amor e carinho durante toda a vida. Também ao meu cunhado Vinícius, a tia Roberta e ao meu primeiro Victor, meu eterno Cliente VIP, por tantos anos de freguesia em qualquer jogo, que junto a eles, forneceram todo o suporte que precisei para me recuperar das três cirurgias que fiz durante o doutorado, além das outras questões de saúde.

A tia Rivanete, que mesmo não estando mais aqui, sempre está presente. Nunca esquecerei que no dia 06/05/2026, em sonho, a senhora veio e me disse “Meu filho, parabéns!”. Eu não sabia qual o motivo das felicitações, mas chorava e te abraçava, dizendo que estava com muita saudade. Quase nunca lembro o que sonhei, mas este ficou marcado. No dia 23/06/2026, Itamara descobriu que está grávida e logo lembrei do sonho, pensando que a senhora veio me parabenizar pela bruguelinha. Obrigado por tudo.

A minha namorada, Itamara, que está gestando a nossa primeira herdeira, Lara, por sempre cuidar tão bem de mim e por tudo que vivemos nos últimos anos. Te amo, minha princesa!

Aos meus cachorros, Leonardo e Donatello, que diariamente me alegram e me fazem muito feliz. Aos meus cachorros que moram no Céu dos Cachorros, Bob, Billy e Jack, dos quais sempre lembro com muito carinho e saudade.

Aos demais familiares pelo carinho que possuem por mim.

Ao Big Boss, Prof. Dr. Ricardo Freire, que desde 2017 me orienta e se preocupa com minha formação, obrigado pela dedicação, amizade e oportunidades.

Ao Prof. Dr. José Diogo, que muito contribuiu em minha formação, por sempre estar disposto a ajudar a elucidar as dúvidas científicas. Também por vários outros assuntos importantes e com elevadíssimo rigor intelectual, a nível de Brasil e Mundo. Minha honra! Hein?

Aos integrantes do *Pople Computational Chemistry Laboratory*, especialmente a Brendaw, Claudinho Racah, Emanuel Emerson, Felipe Antena, Gabriel Cabecinha, Ian, Ícaro,

Marcos, Papai Rividy, Wyllian e professor Nivan, com os quais aprendi e resenhei muito. Mas qual é a ideia? A ideia é basicamente essa, tá certo!? Hein!? Minha honra!

A nossa Harvard do Nordeste, a “Gloriosa” Universidade Federal de Sergipe, pelas oportunidades de cursar a graduação, mestrado e doutorado.

Aos amigos do Reino da Zuera, com os quais compartilhei vários momentos desde o início da graduação.

As amigas Bruna, Maria Danielly, Roseane e Paloma por sempre estarem presentes e pelos momentos de descontração. Aos gloriosos Victor Alberto e Victor Mateus, pelas resenhas intermináveis.

Aos amigos, professores do Departamento de Química e a todos que de alguma forma que contribuíram com a minha formação.

A todos que contribuíram para a minha reabilitação durante o Projeto LEGO.

A CAPES pela bolsa concedida.

“Mas qual é a ideia? A ideia é basicamente essa, tá certo!? Hein!?”

(Nivan Bezerra da Costa Júnior)

Resumo

A correta previsão das energias de estados excitados é de extrema importância para estudos em diversas áreas. Em complexos de lantanídeos, cálculos para a determinação dos estados excitados geralmente é feita por métodos *ab initio*, TDDFT ou pelo método semiempírico INDO/S-CIS. Os dois primeiros casos são limitados a sistemas contendo poucas dezenas de átomos. Embora seja capaz de tratar moléculas grandes, o método semiempírico quântico INDO/S-CIS apresenta erros elevados quando não é realizado o ajuste de janela de excitação. Assim, propomos duas parametrizações de métodos CIS baseados nas aproximações INDO e NDDO, denominados INDO/S-CIS2 e NDDO/S-CIS, para o cálculo das energias de estado excitado singleto e tripleto de sistemas contendo íons lantanídeos. Para validar os métodos, comparamos os resultados obtidos contra metodologias TDDFT, partindo de um estudo de benchmark realizado, e INDO/S-CIS. Ambos os métodos desenvolvidos apresentaram erros menores ou equivalentes às metodologias TDDFT. Os intervalos de erros para INDO/S-CIS2 e NDDO/S-CIS foram, respectivamente, 10,43 ± 9,53 e 9,52 ± 7,13, para a energia singleto, em um conjunto de 41 estruturas. Já a energia tripleto, para um conjunto de 87 estruturas, os intervalos de erros foram de 9,46 ± 6,88 e 7,68 ± 5,65, respectivamente. Além disso, apresentamos também a segunda versão do *software* LUMPAC com a incorporação de novos métodos e recursos. Foram implementados métodos para o cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt a partir do espectro de excitação, uma metodologia para o cálculo das taxas de transferência de energia para compostos de Tb^{3+}. Um módulo inédito para visualização de orbitais moleculares, facilitando a caracterização dos estados excitados centrados nos ligantes envolvidos no processo de transferência de energia e a interpretação do espetro de absorção teórico. O visualizador de moléculas foi otimizado. O respectivo diagrama de Jablonski é gerado de forma automática. Além disso, melhorias no código foram realizadas.

Palavras-chave: Estados excitados, Singleto, Tripleto, Complexos de európio, Métodos semiempíricos, LUMPAC.

Abstract

Accurate prediction of excited state energies is extremely important for studies in various fields. In lanthanide complexes, calculations for determining excited states are generally performed using ab initio methods, TDDFT, or the semi-empirical INDO/S-CIS method. The first two cases are limited to systems containing a few dozen atoms. Although capable of handling large molecules, the semi-empirical quantum INDO/S-CIS method exhibits high errors when excitation window adjustment is not performed. Thus, we propose two parameterizations of CIS methods based on the INDO and NDDO approximations, named INDO/S-CIS2 and NDDO/S-CIS, for calculating the singlet and triplet excited state energies of systems containing lanthanide ions. To validate the methods, we compared the results obtained against TDDFT methodologies, based on a benchmark study, and INDO/S-CIS. Both developed methods presented errors smaller than or equivalent to those of the TDDFT methodologies. The error ranges for INDO/S-CIS2 and NDDO/S-CIS were 10.43 ± 9.53 and 9.52 ± 7.13, respectively, for the singlet energy, in a set of 41 structures. For the triplet energy, in a set of 87 structures, the error ranges were 9.46 ± 6.88 and 7.68 ± 5.65, respectively. Furthermore, we also present the second version of the LUMPAC software with the incorporation of new methods and resources. Methods for calculating Judd-Ofelt intensity parameters from the excitation spectrum were implemented, as well as a methodology for calculating energy transfer rates for Tb3+ compounds. A novel module for visualizing molecular orbitals was also introduced, facilitating the characterization of excited states centered on the ligands involved in the energy transfer process and the interpretation of the theoretical absorption spectrum. The molecule viewer was optimized. The corresponding Jablonski diagram is generated automatically. In addition, code improvements have been made.

Keywords: excited states, Singlet, Triplet, Europium complexes, Semiempirical methods, LUMPAC.

Sumário

1. Introdução e Objetivos 1
1.1. Introdução 1
1.2. Objetivos 4
2. Lantanídeos: uma abordagem geral 5
2.1. Európio, o íon lantanídeo mais estudado 6
2.2. Espectro de luminescência 9
2.3. Teoria de Judd-Ofelt 14
2.3.1. Aspectos históricos da Teoria de Judd-Ofelt 14
2.3.2. Determinação dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt 16
2.3.3. Quantidades 17
2.3.4. Transferência de energia 20
3. Avaliação de funcionais TDDFT para o cálculo dos estados excitados singleto e tripleto dos ligantes 24
3.1. Abordagem sobre métodos e sua importância 24
3.2. Cálculos de estados excitados em complexos de lantanídeos 27
3.3. Metodologia 28
3.4. Resultados e Discussões 30
3.4.1. Conjunto de estruturas e convergências 30
3.4.2. Matriz de convergência dos cálculos e remoção dos outliers 31
3.4.3. Resumo das energias S_1 e T_1 experimentais e calculadas 33
3.4.4. Análise geral dos singletos 37
3.4.5. Análise geral dos tripletos 37
3.4.6. Análise por complexo 38
3.4.7. Visão geral dos funcionais 39
3.4.8. Melhor funcional para os estados excitados 40

3.4.9. Melhor funcional ponderando T_1 41
4. Reparametrização do INDO/S-CIS: INDO/S-CIS2 43
4.1. Aspectos gerais 43
4.2. INDO/S-CIS aplicado à lantanídeos 44
4.3. Parametrização do método INDO/S-CIS2 45
4.3.1. Fatores importantes 45
4.3.2. Valores experimentais de referência 46
4.3.3. Estratégia de parametrização 46
4.3.4. Procedimento de parametrização 47
4.3.5. Parâmetros obtidos 48
4.4. Avaliação comparativa entre INDO/S-CIS2 e INDO/S-CIS 50
4.4.1. Avaliação por grupos de átomos 53
5. Parametrização do NDDO/S-CIS 55
5.1. Aspectos gerais 55
5.2. Parâmetros obtidos 56
5.3. Avaliação do NDDO/S-CIS 58
5.3.1. Avaliação por grupos de átomos 61
5.3.2. Avaliação entre métodos semiempíricos e TDDFT 65
6. LUMPAC 2.0 69
6.1. LUMPAC – Abordagem histórica 69
6.2. Módulos do LUMPAC 2.0 70
6.3. Outros programas para cálculos de propriedades fotoluminescentes. 72
6.3.1. JOES: Judd-Ofelt from Emission Spectra 72
6.3.2. JOEX: Judd-Ofelt from Excitation Spectrum of Eu3+ 72
6.3.3. JOYSpectra 72
6.4. Estudo de caso 73

7. Trabalhos em colaboração 82

7.1. : Morphological, structural, and photophysical properties of luminescent coordination compounds based on Eu^{3+} and a zwitterionic ligand: A theoretical and experimental investigation..... 82

7.1.1. Elucidação estrutural 82

7.1.2. Propriedades Espectroscópicas..... 88

7.2. Ultrafast dynamics and relaxation pathways in Eu(III) complexes with fluorinated β–diketonate ligands. 93

7.2.1. Propriedades fotofísicas..... 94

7.2.2. Estudo espectroscópico TA..... 96

7.2.3. Transferência de energia..... 99

8. Conclusões..... 102

9. Perspectivas 104

10. Referências 105

11. Apêndices 125

Lista de Figuras

Figura 1.1: Quantidade de trabalhos publicados nas duas últimas décadas para sistemas contendo íon lantanídeos, utilizando ou não abordagens teóricas. 2
Figura 2.1: Diagrama parcial de energia de Eu^{3+} ($4f^6$) apresentando a magnitude relativa dos efeitos de repulsão eletrônica (H_{RE}), acoplamento spin-órbita (H_{SO}) e perturbações do campo cristalino (H_{CL}). 7
Figura 2.2: Diagrama simplificado para o processo de luminescência em complexos de Ln^{3+}. 10
Figura 2.3: Representação geral para o espectro de luminescência de compostos de Eu^{3+}. Todas as transições são iniciadas no nível $^5D_0$ [23]. 12
Figura 2.4: Diagramas ilustrando os mecanismos de Förster e Dexter. 22
Figura 3.1: Diagramas das estruturas selecionadas - parte 1 30
Figura 3.2: Diagramas das estruturas selecionadas - parte 2 31
Figura 3.3: Relação das estruturas que convergiram ou divergiram para cada funcional. 32
Figura 3.4: Erro médio absoluto (MAE), desvio-padrão (DP) e percentual de troca exata de Hartree-Fock (% HF) por funcional. 35
Figura 3.5: Erro médio assinalado (MSE) e percentual de troca exata de Hartree-Fock (% HF) por funcional. 36
Figura 4.1: EMR, média, desvio-padrão e outliers para S_1 e T_1 obtidos pela comparação entre INDO/S-CIS2 e INDO/S-CIS para o conjunto de 41 estruturas 51
Figura 4.2EMR, média, desvio-padrão e outliers obtidos para T_1 pela comparação entre INDO/S-CIS2 e INDO/S-CIS para o conjunto de 84 estruturas 52
Figura 5.1: EMR, média, desvio-padrão e outliers obtidos para S_1 e T_1 pela comparação entre NDDO/S-CIS, INDO/S-CIS2 e INDO/S-CIS para conjunto de 33 estruturas. 59
Figura 5.2: Distribuição por intervalos de erros para S_1 e T_1 entre NDDO/S-CIS e INDO/S-CIS2. 61
Figura 5.3: EMR, média e desvio-padrão por grupos obtidos para S_1 e T_1 pela comparação entre NDDO/S-CIS, INDO/S-CIS2 para conjunto de 41 estruturas contendo valores de S_1 e T_1 determinados experimentalmente. 63

Figura 5.4: EMR, média e desvio-padrão por grupos obtidos para T_1 pela comparação entre NDDO/S-CIS, INDO/S-CIS2 para conjunto de 87 estruturas contendo apenas valores de T_1 determinado experimentalmente. 64
Figura 5.5: EMR e desvio-padrão obtidos para S_1 e T_1 pela comparação entre NDDO/S-CIS, INDO/S-CIS2 e os funcionais TDDFT B3LYP, PBE0, TPSS0 e TPSSh para o conjunto de 22 estruturas que convergiram simultaneamente para os funcionais TDDFT. 68
Figura 6.1: distribuição global de licenças do LUMPAC (dados obtidos em 25/04/2024) 69
Figura 6.2: Layout do Módulo 1 do LUMPAC. 70
Figura 6.3: estrutura química geral dos complexos. 73
Figura 6.4: Estrutura cristalográfica e Sparkle/AM1 de TEJSIO. 73
Figura 6.5: espectro de absorção teórico do complexo [Eu(hfaa)4]-. 75
Figura 6.6: Orbitais moleculares selecionados calculados usando o método INDO/S-CIS e gerados pelo módulo 4. 76
Figura 6.7: Módulo 3.3: menu para a seleção dos canais de transferência de energia. .. 80
Figura 6.8: diagrama de Jablonski para o complexo [Eu(hfaa)4]-. 81
Figura 7.1: Espectros FTIR para Z (linha preta), EuZ_{Gel} (linha azul) e $EuZ_{Cristal}$ (linha vermelha). 83
Figura 7.2: Representação tridimensional do ligante Z. 83
Figura 7.3: Curvas de análise termogravimétrica para Z (linha preta), EuZ_{Gel} (linha azul) e $EuZ_{Cristal}$ (linha vermelha). 85
Figura 7.4: Geometria do estado fundamental calculada usando o modelo RM1 para os quatro compostos de coordenação $EuZ_{Cristal}$ propostos. 87
Figura 7.5: Diagrama de Jablonski envolvendo os principais canais de transferência de energia do processo de luminescência para a estrutura $EuZ_{Cristal}$ /RM1. 91
Figura 7.6: Diagrama de Jablonski envolvendo os principais canais de transferência de energia do processo de luminescência para a estrutura EuZ_{Gel}/RM1. 92
Figura 7.7: Avaliação da formação de cristais de EuZ em função do tempo de nucleação por meio de imagens de microscópio óptico (com ou sem exposição a lâmpada UV). . 92
Figura 7.8: diagramas e fórmulas estruturais dos sistemas estudados. 93
Figura 7.9: Espectros de emissão para os complexos investigados na fase sólida com excitação óptica em 465 nm. A – C, B – D, C – E e D – F. 94

Figura 7.10: Espectro de emissão para os complexos investigados em fase sólida com excitação em 465 nm. 97
Figura 7.11: Diagrama de níveis de energia para o complexo F. 100

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Número de novos subníveis um de dado termo J para cada grupo pontual (23). 8
Tabela 2.2: Características gerais das transições luminescentes $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ para o íon Eu^{3+}. 11
Tabela 2.3: Regras de seleção e intensidades relativas aproximadas I_{rel} para transições f–d e f–f(3). 13
Tabela 3.1: Levantamento do número de artigos sobre estudo de estados excitados para sistemas de európio por TDDFT com diferentes funcionais disponíveis no ORCA. 28
Tabela 3.2: Relação dos funcionais selecionados, agrupados por classe. 29
Tabela 4.1: Parâmetros obtidos para o método INDO/S-CIS2. 49
Tabela 4.2: Grupos derivados do conjunto de 41 estruturas com valores de S_1 e T_1 determinadas experimentalmente. 54
Tabela 5.1: Parâmetros obtidos para o método NDDO/S-CIS. 57
Tabela 5.2: EMR, média, desvio-padrão e *outliers* obtidos para S_1 e T_1 pela comparação entre NDDO/S-CIS e INDO/S-CIS2 para os subgrupos com as estruturas que possuem ambos os dados experimentais. 61
Tabela 5.3: EMR, média, desvio-padrão e *outliers* obtidos para T_1 pela comparação entre NDDO/S-CIS e INDO/S-CIS2 para os subgrupos com as estruturas que possuem apenas T_1 obtido experimentalmente. 62
Tabela 5.4: EMR e desvio-padrão obtidos para S_1 e T_1 pela comparação entre métodos semiempíricos e os funcionais TDDFT para o conjunto de 22 estruturas ordenado por EMR S_1. 65
Tabela 5.5: EMR e desvio-padrão obtidos para S_1 e T_1 pela comparação entre métodos semiempíricos e os funcionais TDDFT para o conjunto de 22 estruturas ordenado por EMR T_1. 66
Tabela 6.1: RMSD calculado entre o complexo [Eu(hfaa)4]- e os modelos semiempíricos disponíveis no MOPAC. 74
Tabela 6.2:Dados fotofísicos experimentais e teóricos para o complexo [Eu(hfaa)4]-.. 77
Tabela 6.3: Energia dos estados excitados S_1 e T_1, R_L e principais contribuições de transições eletrônicas. 77

Tabela 6.4:Taxas de transferência e retrotransferência de energia (W_{ET} e W_{BT}) para cada canal de transferência e diferença de energia correspondente entre os níveis doador e aceptor de energia para o complexo [Eu(hfaa)4]-. 79
Tabela 7.1: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (λ = 2, 4; x10-20 cm) ajustados (QDC) para as quatro estruturas propostas. Os dados experimentais (estrutura cristalográfica) foram obtidos do espectro de emissão. 86
Tabela 7.2: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (λ = 2, 4; x10-20 cm) ajustados (JOEX) para as quatro estruturas propostas. Os dados experimentais (estrutura cristalográfica) foram obtidos do espectro de excitação. 86
Tabela 7.3: Propriedades espectroscópicas experimentais e teóricas para o composto $EuZ_{Cristal}$. 88
Tabela 7.4: Propriedades espectroscópicas experimentais e teóricas para o composto EuZ_{Gel}. 88
Tabela 7.5: Valores calculados das taxas de transferência de energia intramolecular (W_{ET}) e de retrotransferência (W_{BT}) otimizadas pelo modelo RM1 para $EuZ_{Cristal}$ e EuZ_{Gel} com dados experimentais obtidos pelos espectros de emissão e excitação. 89
Tabela 7.6:Valores calculados das taxas de transferência de energia entre íons Eu^{3+}-Eu^{3+}. 90
Tabela 7.7: parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_λ; λ = 2, 4, 6; $x10^{-20}$ cm^{-2}) experimentais (exp.) e teóricos (th.) 95
Tabela 7.8: A razão das intensidades integradas das bandas $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (I_{tot}/I_{DM}) e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (I_{615}/I_{DM}), tempo de vida (μs), taxas de decaimento radiativo (A_{rad}, s^{-1}) e não-radiativo (A_{nrad}, s^{-1}) teórico (th.) e experimental (exp.), eficiência quântica ($qLnLn$, %), eficiência de sensibilização (φ, %) e rendimento quântico ($qLnL$, %) e para os complexos Eu^{3+} investigados. 96
Tabela 7.9: Energias experimentais (exp.) e teóricas (teo.), ambas em cm^{-1}, dos níveis S_1 e T_1 nos ligantes investigados. 97
Tabela 7.10: Tempos de relaxamento TA característicos estimados para os complexos investigados mediante excitação a 350 nm. Os τ* são os valores medidos mediante excitação a 320 nm. 98
Tabela 7.11: Valores experimentais e calculados de taxas de transferência e retrotransferência de energia intramolecular. k_1: $Sm \rightarrow S_1$; k_2: $S_1 \rightarrow T_1$; k_3: T_1; W1: $T_1 \leftrightarrow {}^5D_1$, W2: $T_1 \leftrightarrow {}^5D_0$ 98

Apêndice 11.1: Energias S_1 em cm^{-1} experimentais e teóricas de cada complexo estudado. 126
Apêndice 11.2: Energias T_1 em cm^{-1} experimentais e teóricas de cada complexo estudado. 127
Apêndice 11.3: Média, mediana, moda, desvio-padrão (DP), erro médio absoluto (MAE), erro médio assinalado (MSE), raiz do erro quadrático médio (RMSE), correlação de Pearson aos dados experimentais, erros absolutos máximos (MaxAE) e mínimos (MinAE) e desvio-padrão do erro (SDE) das energias estudadas em cm^{-1} para S_1..... 128
Apêndice 11.4: Média, mediana, moda, desvio-padrão (DP), erro médio absoluto (MAE), erro médio assinalado (MSE), raiz do erro quadrático médio (RMSE), correlação de Pearson aos dados experimentais, erros absolutos máximos (MaxAE) e mínimos (MinAE) e desvio-padrão do erro (SDE) das energias estudadas em cm^{-1} para T_1..... 129
Apêndice 11.5: Erro assinalado das energias S_1 por funcional para cada complexo em cm^{-1}..... 130
Apêndice 11.6: Erro assinalado das energias T_1 por funcional para cada complexo em cm^{-1}..... 132

Lista de abreviaturas e siglas

Sigla	Significado
AM1	*Austin model 1*
Anrad	Taxa de emissão não-radiativa
Arad	Taxa de emissão radiativa
bphen	Ligante 4,7-difenil-1,10-fenantrolina
CASPT2	Teoria de Perturbação Multiconfiguracional De Segunda Ordem
CC	Métodos de Cluster Acoplados
CI	Interação de Configuração
CIS	Interação de Configuração Simples
CIS-HF	Cálculos das funções de onda Hartree-Fock baseados em excitações simples
CSD	*Cambridge structural database*
DE	Transição dipolo elétrico
DEF	Transição dipolo elétrico forçado
DET	Mecanismo de transferência de energia de Dexter
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DM	Transição dipolo magnético
ECPs	Potenciais efetivos de caroço
EMR	Erros médios relativos
FRET	Transferência de energia de ressonância por fluorescência (ou Förster)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
hfaa	Hexafluoroacetilacetonato
HSAB	Ácidos e Bases Duros e Moles
IET	Transferencia de energia intramolecular
INDO/S-CIS	Negligência intermediária de sobreposição diferencial para espectroscopia
JCC	*Journal of Computational Chemistry*
JOES	*Judd-Ofelt from Emission Spectra*
JOEX	*Judd-Ofelt from Excitation Spectrum of* Eu^{3+}
LMCT	Transferência de carga de ligante para metal
Ln	Lantanídeo
Ln^{3+}	Íon lantanídeo trivalente
LUMPAC	*Luminescence package*
MCSCF	Métodos de campo autoconsistente multiconfiguracional
MR-CI	CI multirreferencial
NDDO	Negligência de sobreposição diferencial diatômica
NDDO-CIS	Negligência de sobreposição diferencial diatômica para interação de configuração simples
phen	Ligante 1,10-fenantrolina
PM3	*Parametric method 3*
PM6	*Parametric method 6*

PM7	*Parametric method 7*
QDC	Modelo da unicidade
QE	Transição quadrupolo elétrico
RM1	*Recife model 1*
RMSD	Raiz quadrada do erro-médio
S_0	Estado singleto fundamental
S_1	Estado singleto excitado
SCF	Campo autoconsistente
SPARKLE	*Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes*
T_1	Estado tripleto excitado
TDDFT	Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo
TGA	Analise termogravimétrica
TR	Terras raras
W_{BT}	Taxas de retrotransferência de energia
W_{ET}	Taxas de transferência de energia
WET_{EX}	Mecanismos de transferência de energia de troca
WET_{MM}	Mecanismos de transferência de energia multipolares
Z	Ligante 3-(1-metilimidazólio-1-il)butano-1-sulfonato
τ_{rad}	Tempo de vida de uma transição radiativa
Ω_λ	Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt

1. Introdução e Objetivos

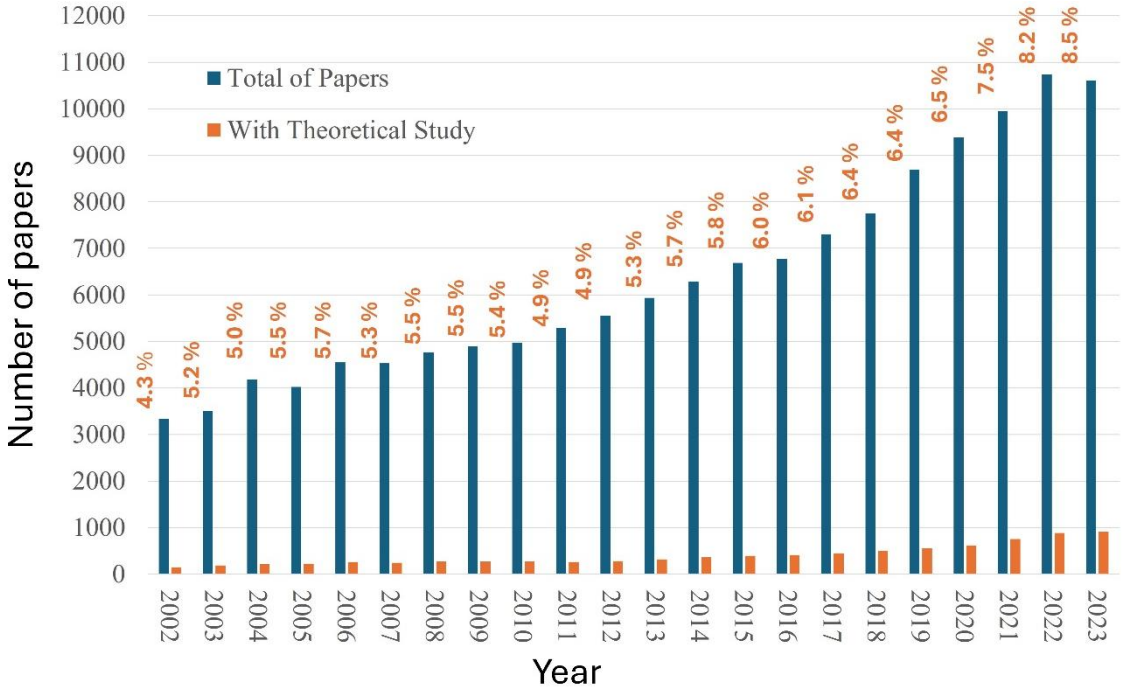
1.1. Introdução

Sistemas contendo íons lantanídeos vem recebendo atenção especial pela comunidade cientifica devido suas aplicabilidades em diversas áreas como tecnologias de telecomunicações, dispositivos emissores de luz, bioimagem (1), dispositivos luminescentes, biossondas (2) entre outros. Entre essas, estudo das propriedades luminescentes é a área mais amplamente estudada (2).

Até o final do século XX, a busca por materiais luminescentes contendo íons lantanídeos era baseado em abordagens predominantemente empíricas (3). Atualmente, o *design* moderno de complexos de lantanídeos eficazes e altamente luminescentes é baseado na compreensão profunda entre estrutura molecular e eletrônica (4) e é preciso ter em mente que cada íon lantanídeo é um caso especial (3).

Um levantamento realizado na plataforma *Web of Science* aponta que, nos últimos 20 anos, métodos teóricos vem sendo cada vez mais utilizados para estudos de sistemas envolvendo íons lantanídeos. A busca foi realizada utilizando as palavras-chave "Lanthanide OR Rare Earth OR Europium" para a quantidade total de trabalhos e "Theoretical OR Calculation" para trabalhos onde alguma metodologia teórica foi utilizada. Entre os trabalhos totais, a adição da palavra-chave "Europium" se deu por este ser o lantanídeo mais estudado pela comunidade (2). A Figura 1.1 apresenta os dados desta busca.

Figura 1.1: Quantidade de trabalhos publicados nas duas últimas décadas para sistemas contendo íon lantanídeos, utilizando ou não abordagens teóricas.



Sá e colaboradores (5) propuseram um protocolo para estudar teoricamente a luminescência de sistemas de Eu^{3+} ligados a moléculas orgânicas, com o objetivo de encontrar sistemas que apresentassem elevados valores de rendimento quântico. O procedimento é realizado em quatro etapas, a saber: a) otimização da geometria do estado fundamental; b) cálculo das energias dos estados excitados singleto (S_1) e tripleto (T_1) dos ligantes; c) cálculo das taxas de transferência de energia entre ligantes e íon Ln^{3+} e d) a partir de todos esses dados, cálculo do rendimento quântico de emissão teórico.

A geometria do estado fundamental de complexos de lantanídeos, do ponto de vista quântico, pode ser obtida através de métodos *ab initio*, DFT (do inglês, *Density Functional Theory*) ou semiempíricos. Em 2006 (6) e 2011 (7), Freire e colaboradores publicaram trabalhos avaliativos de predição de geometrias, partindo de estruturas cristalográficas, entre métodos semiempíricos, *ab initio* e DFT. Os trabalhos apontaram que os métodos semiempíricos baseados na aproximação Sparkle (8–10), implementados no MOPAC (11), apresentaram exatidão competitiva com os métodos *ab initio* e DFT para a predição dos poliedros de coordenação, apresentando um custo computacional significativamente menor.

O cálculo das energias S_1 e T_1 dos ligantes orgânicos são comumente calculadas utilizando metodologias baseadas na TDDFT (do inglês, *Time-Dependent Density Functional Theory*) ou pelo método semiempírico INDO/S-CIS (do inglês, Intermediate *Neglect of Differential Overlap for Spectroscopy*) (12). Esses métodos estão implementados no *software* ORCA (13), por exemplo.

As etapas de otimização de geometria do estado fundamental e cálculo dos estados excitados dos ligantes são de extrema importância para as etapas seguintes. A correta descrição do poliedro de coordenação e a posição dos níveis de energia do ligantes são de fundamental importância para calcular diversas propriedades espectroscópicas, como o rendimento quântico teórico, que podem ser utilizados para o design de complexos altamente luminescentes.

Testes realizados por Dutra (14) apontam forte dependência das energias de estados excitados com a quantidade de orbitais usados no procedimento CIS. A depender da quantidade de orbitais escolhidos, valores discrepantes podem ser obtidos. Esta dependência se deve a forma como o INDO/S-CIS foi parametrizado, levando em consideração as limitações de *hardware* da época. Desenvolvido nos anos 1970, com janela de excitação em torno de 4 a 5 orbitais moleculares ocupados e 2 a 3 orbitais virtuais. Assim, o desenvolvimento de um método sem dependência de janelas de excitação seria uma alternativa.

Até meados dos anos 2010 não existiam *softwares* gratuitos e de uso intuitivo com a metodologia de Sá e colaboradores (5) implementada, ficando seu uso restrito a grupos teóricos. Buscando difundir o uso de abordagens teóricas entre grupos experimentalistas, em 2014 o LUMPAC (15) foi publicado. O LUMPAC é um *software* gratuito, amigável e de uso simples que possibilita ao usuário realizar todo o protocolo descrito acima, com métodos implementados ou integrados a outros *softwares*, enriquecendo cada vez mais as investigações. Hoje, pouco mais de 10 anos de sua publicação, o LUMPAC conta com cerca de 200 citações em trabalhos com os mais diversos tipos de materiais, tendo mais de 1000 licenças sido distribuídas por 60 países, tendo sido descrito como uma ferramenta de grande importância no campo de espectroscopia de lantanídeos (3,16,17).

1.2. Objetivos

O objetivo geral desta tese, do ponto de vista de desenvolvimento, é propor parametrizações para o cálculo dos estados excitados S_1 e T_1 baseadas nos métodos de interação de configurações simples (CIS) e fundamentado nas aproximações INDO e NDDO (18), exclusivamente para sistemas de íons lantanídeos. Além disso, apresentar a versão 2.0 do LUMPAC.

Como objetivos específicos:

- Avaliar os métodos desenvolvidos frente as metodologias TDDFT o INDO/S-CIS.
- Implementação de métodos no LUMPAC. A aplicabilidade do programa se tornou mais generalizada para permitir o estudo de propriedades luminescentes de outros lantanídeos, como é o caso de compostos contendo o íon Tb^{3+}.

No próximo capítulo introduziremos uma abordagem geral sobre os lantanídeos, estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas. No capítulo 3 será apresentado um estudo de benchmark com métodos TDDFT, a ser utilizado para validar os métodos desenvolvidos. Nos capítulos 4 e 5 serão apresentados os métodos INDO/S-CIS2 e NDDO/S-CIS para cálculos dos estados excitados S_1 e T_1. O capítulo 5 apresenta o LUMPAC 2.0, suas novas funcionalidades e um estudo de caso as aplicando. O capítulo 6 apresenta trabalho em colaborações que realizamos com grupos experimentais. Por fim, apresentaremos as conclusões da tese, bem como as perspectivas.

2. Lantanídeos: uma abordagem geral

Constituindo uma série com 15 elementos metálicos, organizados na Tabela Periódica com números atômicos variando de 57 a 71, os lantanídeos (Ln), devido suas propriedades luminescentes e magnéticas, são amplamente utilizados em diversas tecnologias modernas, como, lasers, imãs, baterias de carros elétricos (19), aplicações em medicina (20,21), entre outros. Somando ao grupo de lantanídeos os elementos Sc e Y, temos o grupo denominado Terras Raras (TR).

Os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) são os mais comuns em compostos de coordenação. Podem atingir um alto número de coordenação e uma esfera de coordenação variável. São classificados como ácidos duros, de acordo com a teoria HSAB (do inglês, *Hard and Soft Acids and Bases* – Ácidos e Bases Duros e Moles), se coordenando preferencialmente a ligantes com os átomos O, N e S (20).

O espectro de emissão de sistemas contendo Ln^{3+} apresenta linhas finas na região do visível ao infravermelho. Suas notáveis propriedades luminescentes derivam das transições internas 4f-4f, sendo possível obter radiação monocromática, enquanto é difícil obter com sistemas puramente orgânicos (22).

As propriedades espectrais dos íons Ln^{3+} são fortemente ligadas à sua configuração eletrônica. O estado fundamental dos íons Ln^{3+} apresenta configuração $[Xe]4f^n$ (n = 0 - 14), o qual está energicamente bem separado do $[Xe]4f^{n-1}\ 5d^1$ ($\Delta E >$ 32000 cm-1). Além disso, os orbitais 4f são blindados pelo "núcleo de Xe", especialmente pelos subníveis $5s^2\ 5p^6$ (22,23), tornando os elétrons de valência 4f "internos", consequentemente, os elétrons 4f não desempenham papel importante na ligação química entre os íons Ln^{3+} e ligantes. Assim, a pouca influência do ambiente de coordenação nas transições ópticas resulta em espectros de linhas nítidas (22).

La^{3+} e Lu^{3+} não apresentam luminescência: o primeiro não possui elétrons 4f, enquanto o segundo possui os orbitais 4f totalmente preenchidos. Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} e Dy^{3+} apresentam forte luminescência. Os demais apresentam fraca luminescência (21,22).

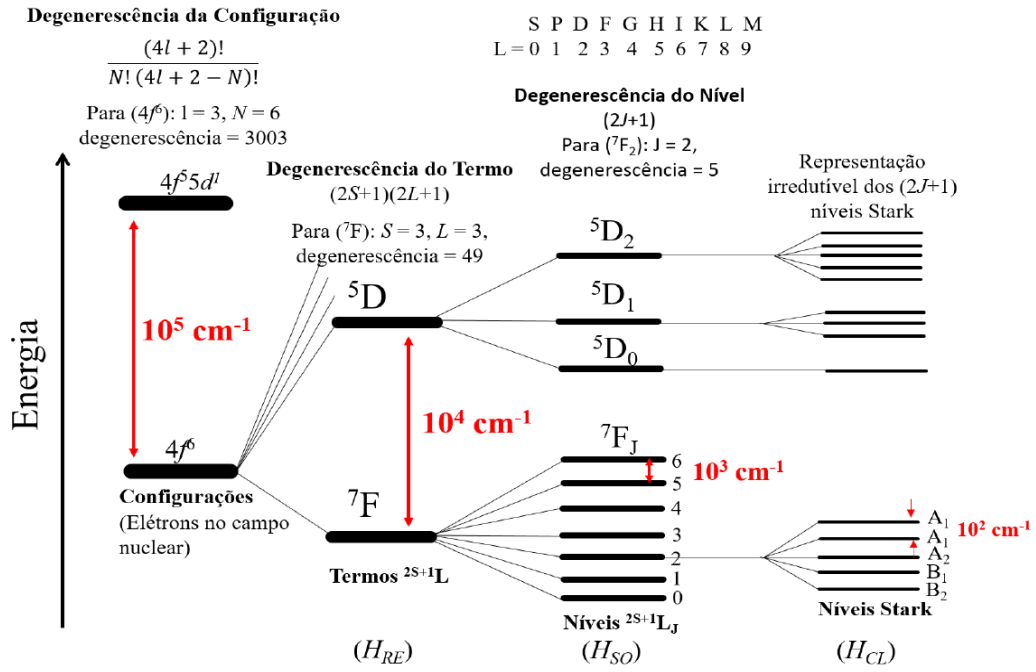
Embora sejam ótimos emissores, os íons Ln^{3+} sofrem com a baixa capacidade de absorção das transições 4f-4f. Tal problema é contornado com a seleção de ligantes

orgânicos, que transferem energia para o centro metálico, que, por sua vez, realiza a emissão (21,22,24).

2.1. Európio, o íon lantanídeo mais estudado

A degenerescência de uma configuração $4f^n$ pode ser parcialmente ou totalmente removida por perturbações no íon Ln^{3+}, como repulsão eletrônica, acoplamento spin-órbita, perturbação do campo cristalino e eventualmente o efeito Zeeman. A repulsão eletrônica é a interação eletrostática entre diferentes elétrons 4f. O acoplamento spin-órbita resulta da interação entre momento magnético de spin do elétron e o campo magnético criado pelo movimento do elétron em torno do núcleo (23). A magnitude da interação spin-orbita aumenta com a carga nuclear com fator Z^4 (25). O efeito Zeeman é a divisão dos níveis de energia por um campo magnético externo (23). Para ilustrar, tomaremos como exemplo o íon Eu^{3+}, por ser o mais estudado pela comunidade, tendo configuração eletrônica $[Xe]4f^6$, ou $4f^6$ para simplificar. Os 6 elétrons 4f podem ser arranjados de 3003 diferentes formas nos sete orbitais 4f, todas degeneradas. O número de estados que satisfaça o princípio de exclusão de Pauli é $N_{microestados} = \frac{(4l+2)!}{N!(4l+2-N)}$, onde N é o número de elétrons do subnível, neste caso, 6. Os diferentes arranjos são chamados de microestados. As descrições a seguir sobre desdobramentos dos termos estão representadas na Figura 2, extraída da referência (14).

Figura 2.1: Diagrama parcial de energia de Eu^{3+} ($4f^6$) apresentando a magnitude relativa dos efeitos de repulsão eletrônica (H_{RE}), acoplamento spin-órbita (H_{SO}) e perturbações do campo cristalino (H_{CL}).



Após a introdução da repulsão eletrônica, a configuração $4f^6$ é desdobrada em 119 $^{2S+1}L(t)$ termos, onde S é o momento angular total de spin, sendo calculado a partir da soma vetorial dos momentos de spin m_s. A quantidade 2S+1 é equivalente a multiplicidade do termo. L é momento angular total, dado pela soma vetorial dos momentos angulares m_l. O valor t é um número quântico adicional utilizado para diferenciar possíveis termos idênticos. Para os termos inferiores da configuração $4f^6$, a separação de energia entre os termos é da ordem de 10^4 cm^{-1}. Para Eu^{3+}, o termo de maior multiplicidade é o septeto. Para configurações com número par de elétrons, apenas multiplicidades ímpares são possíveis, enquanto configurações com número ímpar de elétrons, apenas multiplicidades pares são possíveis. O acoplamento spin-órbita contribui com um novo desdobramento dos termos gerados anteriormente de ordem 10^3 cm^{-1}. O número total de termos $^{2S+1}L(t)_j$ para uma dada configuração é (2S + 1) (2L +1), assim, para o exemplo atual, 295 termos. J o número quântico angular total e indica a orientação relativa do spin e do momento orbital (acoplamento spin-órbita). A degenerescência do nível é 2J+1, ou seja, para J = 2, temos 5 níveis degenerados, e seus possíveis valores são $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Os níveis 2J+1 podem ser desdobrados de acordo com a classe de simetria do ambiente. Sistemas

com classe de simetria ortorrômbica ou inferior tem toda sua degenerescência removida, originando os níveis Stark (23), com diferenças de energia da ordem de 10^2 (26), como pode ser observado na Tabela 2.1. Para classes de simetrias mais elevadas, o desdobramento dos níveis é gerado a partir do efeito Zeeman e seu efeito é de apenas alguns cm^{-1} (23), sendo a magnitude do desdobramento proporcional a força do campo magnético aplicado (27).

Tabela 2.1: Número de novos subníveis um de dado termo J para cada grupo pontual (23).

Classe de simetria	**Grupo pontual**							
		J	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Icosaedro	I_h, I		1	1	1	2	2	3	4
Cúbico	O_h, O, T_d, T_h, T		1	1	2	3	4	4	6
Octogonal	D_8, C_{8v}, S_8, D_{4d}		1	2	3	4	6	7	8
Hexagonal	D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}		1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal	D_{5h}, D_5, C_{5v}, C_{5h}, C_5		1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal	D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, S_4, D_{2d}		1	2	4	5	7	8	10
Trigonal	D_{3d}, D_3, C_{3v}, C_{3i} (=S_6), C_3		1	2	3	5	6	7	9
Ortorrômbico	D_{2h}, D_2, C_{2v}		1	3	5	7	9	11	13
Monoclínico	C_{2h}, C_2, C_s		1	3	5	7	9	11	13
Triclínico	C_1, C_i		1	3	5	7	9	11	13

A regra de Hund explica os níveis de energia dos termos para definir o nível fundamental. 1) Maior multiplicidade; 2) em caso de mesma multiplicidade, maior momento angular total (L); 3) para camadas com menos que metades de preenchimento, o estado fundamental será o que tem o menor valor possível de J. Por exemplo, $4f^6$ (Eu^{3+}) tem o $^7F_0$ como termo de menor energia, e as energias dos níveis e funções de onda podem ser determinadas por cálculos, obtidos através da diagonalização da matriz de energia (23).

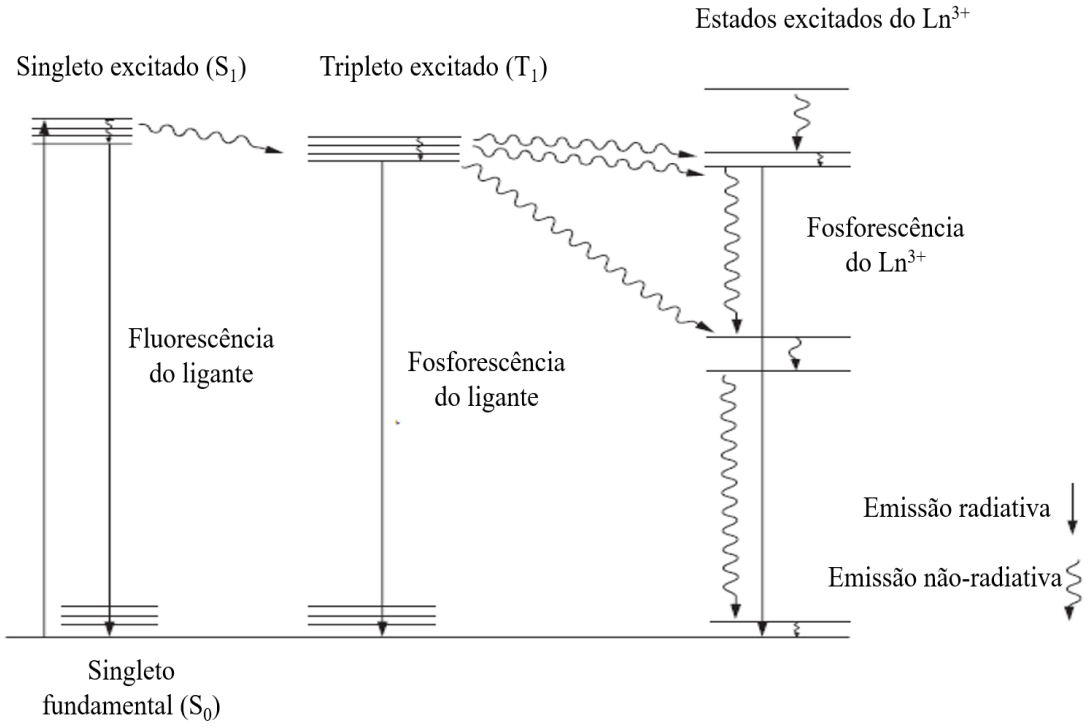
Os elementos da matriz de energia são do tipo $\langle \psi l^n SLJM_J | H_{cf} | \psi l^n S'L'J'M_{J'} \rangle$, onde $\psi l^n SLJM_J$ e $\psi l^n S'L'J'M_{J'}$ são funções de base da configuração $4f^n$. A parte angular

dos elementos da matriz pode ser calculada analiticamente, enquanto a parte radial é tratada com ajuste de parâmetros, obtidos por otimização de um conjunto inicial de parâmetros através de um ajuste de mínimos quadrados, onde as diferenças de energia entre os níveis de energia calculados e experimentais são minimizadas. O Hamiltoniano total pode ser escrito como a soma de uma parte do íon livre e uma parte de campo cristalino (H_{cf}) (23) e sua derivação matemática pode ser encontrada na referência (27).

2.2. Espectro de luminescência

O mecanismo de luminescência de um complexo de lantanídeo pode ser compreendido a partir da Figura 3. Um elétron do ligante é promovido a partir do estado singleto fundamental para um estado singleto excitado ao absorver energia, e, ao decair energeticamente, poderá seguir diferentes caminhos, emitindo ou não radiação. Retornando do estado singleto excitado diretamente ao estado singleto fundamental do ligante, este elétron emitirá radiação através do mecanismo de fluorescência do ligante. Ainda se tratando do ligante, o elétron do estado singleto excitado poderia seguir um caminho não-radiativo até o estado tripleto excitado, podendo seguir por dois caminhos: 1) decairia ao estado singleto fundamental através do mecanismo de fosforescência do ligante; 2) sofreria um cruzamento intersistema não-radiativo, dessa vez para os estados excitados do íon Ln^{3+}. A partir dos estados excitados do íon Ln^{3+}, ocorreria o decaimento de energia, de forma radiativa, e, portanto, apresentando luminescência envolvendo uma transição f-f, ou não-radiativa (26).

Figura 2.2: Diagrama simplificado para o processo de luminescência em complexos de Ln^{3+}.



Alguns íons Ln^{3+} apresentam estados excitados com energias próximas aos estados tripletos de ligantes típicos e exibem forte luminescência, principalmente com Eu^{3+} e Tb^{3+} e possivelmente com Sm^{3+} e Dy^{3+}. Gd^{3+} tem todos os seus estados excitados acima dos estados tripletos dos ligantes, enquanto os demais íons Ln^{3+}, com exceção a La^{3+} e Lu^{3+}, que não apresentam estados excitados f^n, apresentam um grande número de estados excitados, promovendo perda de energia por mecanismos não-radiativos. Assim, Eu^{3+} e Tb^{3+}, comumente exibindo fotoluminescência em vermelho e verde, respectivamente, são, portanto, os íons mais úteis para estudo desta natureza (26).

As transições responsáveis pelas emissões do Eu^{3+} são $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ (j = 6-0), sendo a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, geralmente, a mais importante (23,26). Muitas vezes as transições para os níveis $^7F_5$ e $^7F_6$ não são observadas, porque estão fora da faixa de comprimento de onda dos detectores dos espectrofluorímetros (vide infra). Enquanto transições partindo dos estados $^5D_1$, $^5D_2$ e $^5D_3$ são possíveis, mas pouco comuns. Com exceção a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que tem natureza dipolo magnético, as transições observadas no

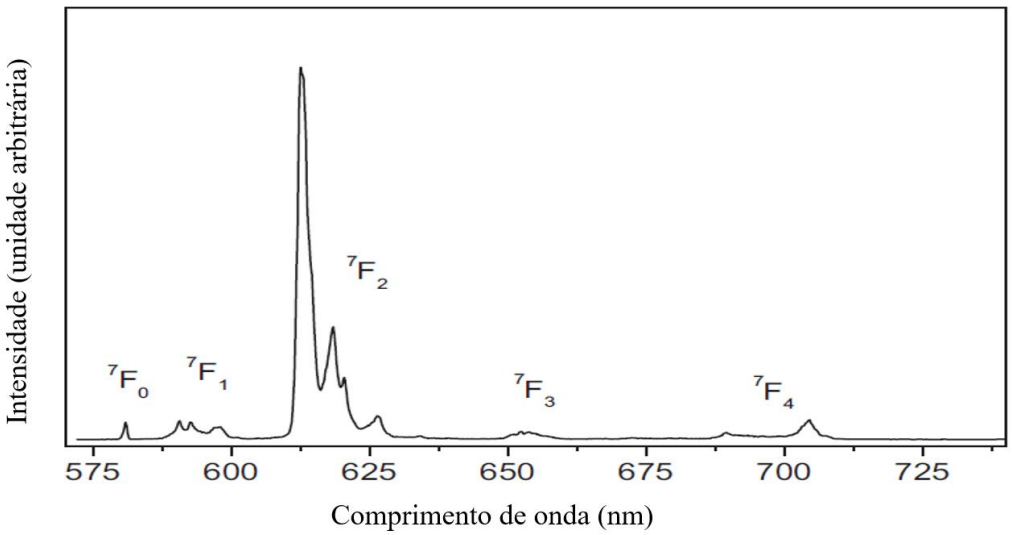
espectro de luminescência são de natureza dipolo elétrico induzido, como apresentado na Tabela 2.2 (23).

Tabela 2.2: Características gerais das transições luminescentes $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ para o íon Eu^{3+}.

Transição	**Caráter dipolo**	**Intervalo de comprimento de onda (nm)**	**Intensidade relativa**	**Observações**
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	DE	570 – 585	Muito fraca – forte	Observada apenas em simetrias Cn, Cnv e Cs
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	DM	585 – 600	Forte	Intensidade independente do ambiente
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	DE	610 – 630	Forte – muito forte	Transição hipersensível. Transição muito forte dependente do ambiente
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	DE	640 – 660	Muito fraca – fraca	Transição proibida
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	DE	680 – 710	Moderada – forte	Intensidade dependente do ambiente, mas não é hipersensível
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	DE	740 – 770	Muito fraca	Transição proibida
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	DE	810 – 840	Muito fraca - moderada	Raramente medida e observada

A Figura 4 apresenta um exemplo de espectro de emissão (ou luminescência) para um complexo de Eu^{3+} (23).

Figura 2.3: Representação geral para o espectro de luminescência de compostos de Eu^{3+}. Todas as transições são iniciadas no nível $^5D_0$ [23]



As intensidades da maioria das transições dipolo elétrico induzido de íons lantanídeos trivalentes não são muito afetadas pelo ambiente local do íon, e as intensidades variam por um fato de não mais do que dois ou três. As transições hipersensíveis são geralmente mais intensas para um íon lantanídeo complexado do que para o íon lantanídeo totalmente hidratado em água, e a intensidade pode ser aumentada em alguns casos por um fator de 100 ou até mais (23).

A transição dipolo elétrico (DE) tem paridade ímpar frente a um centro de inversão. Assim, transições dipolo elétrico intraconfiguracíonais (s-s, p-p, d-d ou f-f), são proibidas pela regra de seleção de Laporte. Contudo, a regra de seleção de Laporte se aplica restritamente a um íon em fase gasosa, ou seja, em ambiente centrossimétrico. Assim, com o íon lantanídeo trivalente incorporado em um meio, a transição passa a ser parcialmente permitida devido o acoplamento vibrônico ou através da mistura de configurações mais altas nas funções de onda 4f pelo efeito do campo cristalino, caracterizando a transição como dipolo elétrico induzido (ou forçado) (23).

São transições permitidas pelas regras de seleção de Laporte apenas aquelas que são acompanhadas de mudança de paridade. Por exemplo, o operador dipolo elétrico tem característica vetorial, ou seja, possui direção e sentido, mudando de sinal frente a uma operação de inversão, sendo considerado um operador ímpar. Por outro lado, os operadores dipolo magnético e quadrupolo elétrico são pares. Os termos *g* e *u* são

utilizados para designar paridade par e ímpar, respectivamente. Os orbitais *s* e *d* possuem paridade *g*, enquanto *p* e *f* são de paridade *u*.

A transição dipolo magnético (DM) é permitida pela regra de seleção de Laporte. Embora permitida, sua intensidade é fraca. Também é caracterizada por ser independente do ambiente em que o íon Ln^{3+} está inserido. Para seu cálculo é necessário apenas as funções de onda de íons livres, não sendo preciso obter as funções de onda do campo cristalino (23).

As regras de seleção para as transições dipolo elétrico induzido e dipolo magnético estão apresentadas na Tabela 2.3. As regras de seleção são derivadas sob várias hipóteses, de modo que os termos transições "proibidas" e "permitidas" devem ser entendidos como transições de "baixa probabilidade" e "alta probabilidade" (3).

Tabela 2.3: Regras de seleção e intensidades relativas aproximadas I_{rel} para transições f–d e f–f(3).

Transição	Paridade	ΔS	|ΔL|	|ΔJ|	I_{rel}
DE, 4f-5d	u	0	≤1[a]	≤1[c]	0,01 – 1
DE forçado	g	0	≤6[a] (2, 4, 6 se L ou L' = 0)	≤6[c] (2, 4, 6 se J ou J' = 0)	10^{-4}
DM, f-f	g	0	0	1[c]	10^{-6}
QE	g	0	≤2[b]	≤2[d]	10^{-10}
DE vibrônico, f-f	g	0	≤6[a] (2, 4, 6 se L ou L' = 0)	≤6[c] (2, 4, 6 se J ou J' = 0)	$10^{-7} – 10^{-10}$

[a] L = 0 ↔ L' = 0: proibida
[b] L = 0 ↔ L' = 0,1: proibida
[c] J = 0 ↔ J' = 0: proibida
[d] J = 0 ↔ J' = 0,1: proibida

As regras de seleção em S e L são válidas apenas no esquema de acoplamento spin-órbita. No esquema de acoplamento intermediário, S e L deixam de ser bons números quânticos, ao contrário de J, uma vez que as propriedades físicas dessas espécies estão fortemente correlacionadas ao acoplamento spin-órbita (28).

Outra transição que poderia ocorrer seria a quadrupolo elétrico (QE). Essa transição consiste em quatro cargas pontuais com carga total e momento dipolo zero, podendo ser considerados como dois dipolos dispostos de tal forma que seus momentos dipolares se cancelem. Possuem paridade par e intensidade mais fracas que as transições dipolo magnético e dipolo elétrico induzido. Não há evidências convincentes de transições quadrupolo elétrico em espectros de lantanídeos (23).

2.3. Teoria de Judd-Ofelt

2.3.1. Aspectos históricos da Teoria de Judd-Ofelt

No início do século XX, as propriedades espectrais dos lantanídeos se mostravam um "quebra-cabeça", como afirmou Van Vleck em 1937 (29). Tal denominação se deu a partir das linhas espectrais exibidas, que seriam esperadas se as transições ocorressem dentro do nível 4f. Entretanto, essas são proibidas pelas regras de seleção de Laporte. Com isso, Van Vleck sugeriu as seguintes possibilidades: i) transições de 4f - 5d; ii) dipolo magnético ou quadrupolo elétrico; iii) dipolo elétrico.

Tais propostas foram rebatidas por Broer e colaboradores (30) em 1945. As transições de $4f^{n-1}$ - 5d apresentam linhas espectrais largas, diferentemente das apresentadas. A radiação dipolo magnética pode ser responsável por algumas transições, mas não todas e representa um caso especial (31). Por outro lado, embora a radiação quadrupolo pudesse representar todas as transições, as intensidades eram muito fracas para explicar as bandas observadas. Por fim, a radiação dipolar elétrica seria uma solução razoável, mas proibida pelas regras de seleção de Laporte.

A solução de Broer e colaboradores foi considerar uma distorção do movimento eletrônico por campos cristalinos em sólidos, onde as regras de seleção para íons livres não se aplicariam, concluindo que as transições intraconfiguracíonais 4f – 4f eram oriundas do mecanismo dipolo elétrico induzido. Ainda assim, apenas os campos cristalinos não centrossimétricos seriam capazes de produzir esse efeito (30).

O despertar do interesse de Judd nas propriedades ópticas de íons lantanídeos aconteceu durante seu período de graduação, quando lhe foi apresentada a tese de Hoogshagen, sendo bastante útil em seu doutoramento sobre íons nitratos duplos de Ln^{3+}. Em 1953, haviam muitos relatos sobre propriedades ópticas desses compostos, contudo, muitas de suas transições não estavam identificadas ou eram incertas (32). No mesmo

ano, Satten (33) identificou vários níveis quarteto em Nd^{3+}. Essas identificações foram possíveis porque os espaçamentos dos quartetos em f^3 são múltiplos simples em escala de espaçamento dos tripletos conhecidos em f^2. Fato esse que fez Judd vislumbrar a estrutura peculiar da camada f (32), elucidada por Racah em termos de Grupos de Lie em 1949 (34).

Até 1949 as técnicas de teoria de grupos não eram aplicadas para estudos com lantanídeos. Durante a década, Racah publicou uma série de artigos (34–37) que possibilitaram cálculos espectroscópicos complexos (33). Suas ideias provaram ser fundamentais para a solução de cálculos de transições dipolo elétrico forçado. Outro fator que contribuiu bastante nesse campo de estudo foi o uso de computadores. A partir dele, foi possível tabular todos os coeficientes de acoplamento do momento angular (31).

Estudos envolvendo íons desses elementos partem do final do século XIX (38) onde a espectroscopia tem bastante destaque. Contudo, apenas em 1962 Judd (39) e Ofelt (40), em trabalhos independentes, publicaram ferramentas capazes de descrever os espectros de sistemas contendo esses íons. Os artigos publicados há mais de 60 anos foram fundamentais para o desenvolvimento do campo da espectroscopia de lantanídeos. Atualmente, cada trabalho conta com cerca de 10 mil citações.

O grande apelo da Teoria de Judd-Ofelt é a capacidade de prever, a partir dos espectros de absorção ou de emissão (23,27), a força do oscilador, taxas de ramificação da luminescência, tempos de vida radiativos do estado excitado e as estimativas de eficiência quântica utilizando apenas três parâmetros fenomenológicos Ω_λ (λ =2, 4, 6), denominados parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (25).

O parâmetro Ω_2 é fortemente afetado pelo acoplamento dinâmico entre os ligantes e o íon lantanídeo trivalente, que está relacionado a mudanças no campo gerado pelo ligante devido à luz incidente. Este campo mutável, por sua vez, induz transições f-f. O parâmetro Ω_6 é fortemente influenciado pela rigidez do hospedeiro em que o lantanídeo está inserido. Neste modelo de acoplamento estático, os ligantes geram um potencial de campo cristalino de paridade ímpar, que por sua vez induz estados 4f de paridade mista. O componente dipolo elétrico dos fótons incidentes então induz transições entre esses estados, mas os próprios ligantes não são afetados pela radiação incidente. Os parâmetros

Ω_4 não mostram tendências específicas e envolvem mecanismos de acoplamento dinâmico e estático (27).

Várias suposições são consideradas para derivar as equações que determinam os parâmetros de intensidade a partir dos espectros de absorção 4f-4f: 1) os estados eletrônicos são completamente degenerados no número quântico J; 2) a diferença de energia entre as configurações eletrônicas $4f^n$ e $4f^{n-1}5d^1$ é igual a diferença nas energias médias das subcamadas 4f e 5d; 3) todos os subníveis do campo ligante são igualmente povoados; e 4) o material é isotrópico. Apesar de todas as hipóteses apresentadas, a teoria de Judd-Ofelt é bastante precisa, exceto para alguns íons, como Tb^{3+}, por exemplo (3).

2.3.2. Determinação dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt

As intensidades das transições obtidas através do espectro de absorção podem ser expressas em termos da força dipolar, a qual está diretamente relacionada com a força do oscilador (23), que normalmente apresenta valores na ordem de 10^{-6} (5).

A força dipolar de uma transição de dipolo magnético pode ser calculada usando apenas as funções de onda de íons livres 4f. A maioria das transições 4f-4f na série de lantanídeos não pode ser explicada pelo mecanismo de dipolo magnético, não apenas porque as forças do oscilador prevista são menores que 10^{-6}, mas também devido as regras de seleção restritivas no número quântico do momento angular total J (5).

No entanto, para o cálculo das forças do dipolo das transições de dipolo elétrico induzidas, a parametrização é necessária. No contexto da teoria de Judd-Ofelt, as forças do dipolo são descritas por três parâmetros fenomenológicos Ω_λ (λ = 2, 4, 6). Em geral, Ω_λ são determinados através de um ajuste de mínimos quadrados, minimizando a soma dos quadrados das diferenças entre as forças dipolares experimentais e calculadas (23). Os parâmetros Ω_λ são calculados teoricamente a partir da Equação 2.1:

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

Equação 2.1

Onde $B_{\lambda tp}$ (componentes para dipolo elétrico e magnético) e correspondem à contribuição do acoplamento dinâmico. A derivação matemática do termo está apresentada em detalhes em (41).

2.3.3. Quantidades

2.3.3.1. Taxa de emissão radiativa

A emissão de luz através de transições f-f é obtida através dos mecanismos de dipolo elétrico e dipolo magnético (42). A taxa de emissão radiativa (A_{rad}) entre dois estados $(\Psi J, \Psi J')$ é dada pela Equação 2.2:

$$A(\Psi J, \Psi J') = \text{Arad} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^3}{3h(2J+1)}\left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} D_{ED} + n^3 D_{MD}\right]$$

Equação 2.2

Onde **n** é o índice de refração. Os termos D_{ED} (dipolo elétrico) e D_{MD} (dipolo magnético) são obtidos pelas Equações 2.3 e 2.4:

$$D_{ED} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left|\left\langle \psi_a \left|\left| U^\lambda \right|\right| \psi_b \right\rangle\right|^2$$

Equação 2.3

Onde *e* é a carga elétrica do elétron, Ω_λ são os parâmetros de Judd-Ofelt, expressos em cm^2 e calculados, segundo a teoria de Judd-Ofelt padrão, a partir do espectro de absorção, e U_λ são as formas tensores irredutíveis do operador ED. As expressões entre os *brackets* são elementos de matriz duplamente reduzidos adimensionais tabelados por Carnall (43) para Ln^{3+} em complexos de fluoretos.

$$D_{MD} = \left(\frac{eh}{4\pi m_e c}\right)^2 \cdot \left|\left\langle \Psi \left|\left| L + 2S \right|\right| \Psi' \right\rangle\right|^2$$

Equação 2.4

Sendo h, me e c a constante de Planck, a massa do eletron e a velocidade da luz, respectivamente.

Em casos onde as premissas da teoria de Judd-Ofelt não forem válidas, os erros obtidos na determinação das transições podem chegar a 20% (3). Contudo, existem casos onde especiais onde a determinação do valor da transição é simples. Por exemplo, no caso da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em sistemas contendo Eu^{3+}, que a sua emissão tem origem puramente magnética, é conveniente utilizar uma equação simplificada, apresentada pela Equação 2.5:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = A_{MD,0} \cdot n^3 \left(\frac{I_{tot}}{I_{MD}}\right)$$

Equação 2.5

Sendo $A_{MD,0}$ uma constante igual a 14,65 s^{-1} e I_{tot}/I_{MD} a razão entre a emissão total integrada do nível emissor $^5D_0$ para o cada nível ^7F_J (J = 0, 6) e a intensidade da transição DM (3). As razões para cada contribuição de transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ e Arad são denominadas razões de ramificação (β_R), e podem ser calculadas pela Equação 2.6.

$$\beta_R(\psi J, \psi J') = \frac{A(\psi J, \psi J')}{\sum_{\psi J, \psi J'} A(\psi J, \psi J')}$$

Equação 2.6

2.3.3.2. Tempo de vida

O tempo de vida radiativo t_{rad} de um estado excitado pode ser determinado calculando a probabilidade total de emissão espontânea, A_{rad}, por meio da teoria de Judd-Ofelt, por meio da Equação 2.7 ou por meio de cálculo direto (vide infra), equivalendo ao tempo após o qual a população de um estado excitado decaiu para 1/e ou 36,8% da população inicial. A taxa de decaimento de um estado excitado J é obtida através da soma das taxas de emissões radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}). O despovoamento de um estado excitado ocorre por três processos principais: i) decaimento radiativo; ii) decaimento não-radiativo com conversão de energia de excitação em quanta vibracionais e iii) transferência não-radiativa de energia entre íons semelhantes e diferentes (23).

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = A_{rad} = \frac{64\pi^4 \widetilde{\nu^3}}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} D_{ED} + n^3 D_{MD}\right]$$

Equação 2.7

O tempo de vida radiativo não é uma constante para um determinado íon lantanídeo, onde cada nível emissor tem o seu próprio tempo de decaimento. No caso do Eu^{3+}, a maioria dos tempos de vida relatados são aqueles do nível $^5D_0$. Além disso, o tempo de vida depende do índice de refração do meio, n, devendo ser ajustado pela variação de ligantes, solventes ou composição da matriz hospedeira (23).

2.3.3.3. Rendimento quântico de emissão

O rendimento quântico de emissão (q) caracteriza o desempenho óptico de materiais luminescentes (27,44). É definido pela razão entre a quantidade de fótons emitidos pelo íon emissor e a quantidade de fótons absorvidos pelo ligante, apresentado na Equação 2.8.

$$q = \frac{\text{fótons emitidos pelo íon lantanídeo}}{\text{fótons absorvidos pelos ligantes}}$$

Equação 2.8

Quando a excitação é realizada nos ligantes e então transferida para o emissor (q_{Ln}^{L}), o rendimento quântico correspondente é chamado de geral ou externo. Geralmente, a determinação do rendimento quântico de emissão é acompanhada por medições de eficiência de absorção, a eficiência dos caminhos de decaimento não-radiativo intra 4f-4f, também chamada de rendimento quântico interno ou intrínseco ou eficiência quântica (η). No caso dos lantanídeos, quando a excitação é feita diretamente no íon metálico, a eficiência quântica de emissão é chamada de rendimento quântico intrínseco, que está diretamente relacionado à taxa geral na qual o estado emissivo é despovoado por vias radiativas e não-radiativas. A eficiência quântica de emissão é calculada pela razão entre fótons emitidos pelo íon emissor e fótons absorvidos pelo íon emissor, apresentada pela Equação 2.9.

$$q_{Ln}^{Ln} = \eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}}$$

Equação 2.9

O rendimento quântico geral leva em consideração algumas perdas oriundas do cruzamento intersistema (q_{ISC}) e as taxas de transferência de energia (q_{ET}), e é calculado pela Equação 2.10. O produto dessas duas perdas é denominado de eficiência de sensitização (φ). No caso do Eu^{3+}, onde o tempo de vida pode ser obtido a partir do espectro de absorção integrado e a eficiência quântica pode ser determinada pela equação anterior, é possível determinar experimentalmente a eficiência de sensitização (27).

$$q_{Ln}^{L} = q_{ISC} \times q_{ET} \times \eta = \varphi \times \eta$$

Equação 2.10

2.3.4. Transferência de energia

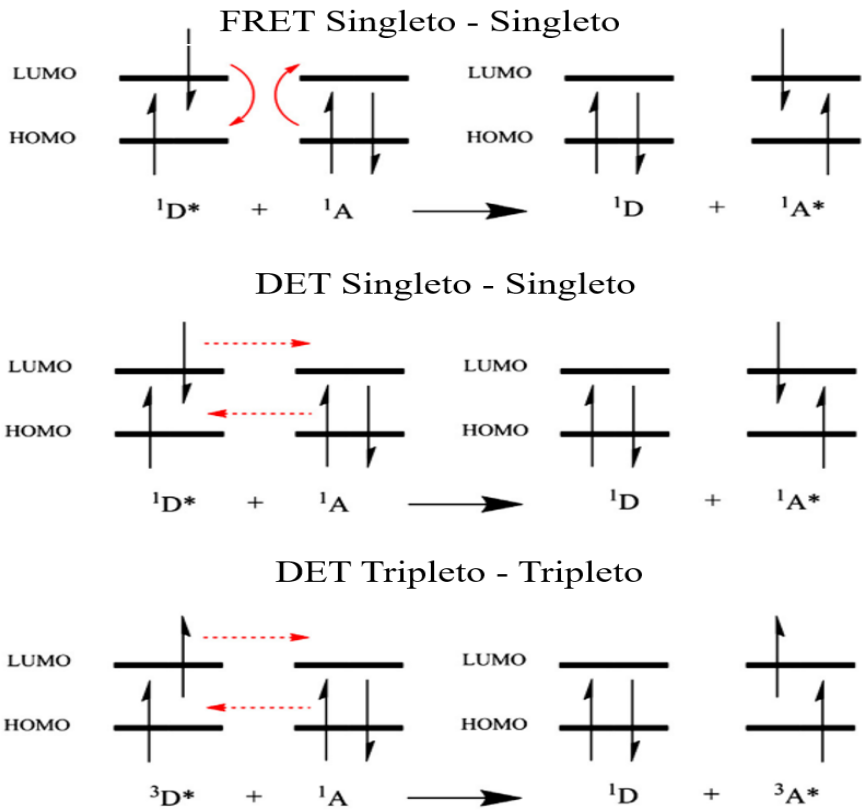
Em 1942, Weissman (45) atribuiu a origem das fortes emissões na cor vermelha em certos complexos de Eu^{3+} a transferência de energia intramolecular não-radiativa a partir de ligantes orgânicos. Tais ligantes absorvem radiação na região do infravermelho. O processo de sensibilização de um íon Ln^{3+} (aceptor) a partir de um ligante (doador) é conhecido como Transferência de Energia Intramolecular (IET, do inglês *Intramolecular Energy Transfer*) e depende de características como a composição do poliedro de coordenação, distância entre estados doadores e aceptores e condições de ressonância entre os níveis de energia dos ligantes e do íon Ln^{3+}, que podem ser considerados como sistemas independentes (44).

Do ponto de vista teórico é bastante simples maximizar a luminescência de materiais contendo íons lantanídeos: i) o íon metálico circundante deve ser altamente absorvente com grandes coeficientes de absortividade molar; ii) perdas em transferência de energia devem ser minimizadas e iii) a desativação não-radiativa do íon metálico excitado deve ser minimizada. Contudo, a situação não é simples assim. O processo de transferência de energia é bastante complexo, envolvendo diversos mecanismos, como o de mecanismo de troca, dipolar-dipolar, dipolar-multipolar, vários níveis eletrônicos tanto no ligante quanto no íon metálico (3). Por exemplo, embora o mecanismo $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow$ nível emissor seja o mais comum, o processo de transferência de energia também pode ocorrer a partir de estados excitados de natureza diferente, como, por exemplo, estados de transferência de carga, em especial, estado de transferência de carga de ligante para metal (LMCT). Este processo envolve a transferência de um elétron de um ligante coordenado para o íon Ln^{3+}. Esses estados LMCT foram mais frequentemente observados para complexos Eu^{3+} devido à facilidade de atingir uma configuração estável $4f^7$ do Eu^{2+}. Para os complexos de Eu^{3+}, transições LMCT foram associadas a extinção de luminescência, uma vez que estão em um nível mais baixo que o T_1. Assim, estados LMCT podem influenciar significativamente em propriedades fotofísicas de complexos de lantanídeos luminescentes (1).

Em 1946, Förster (46) desenvolveu uma teoria para IET entre moléculas, baseada em interações dipolo-dipolo coulômbicas fracas de longo alcance (1 a 10 nm) entre a

densidade eletrônica de duas espécies moleculares, um centro doador e um centro aceitador de energia (47). Seu mecanismo ficou conhecido por Transferência de Energia de Ressonância de Förster (FRET, do inglês "*Förster Resonance Energy Transfer*"). Seu princípio está baseado na transferência de energia de forma não-radiativa, onde o centro doador transfere energia para o centro aceitador, onde, o centro aceitador retorna ao estado fundamental ao liberar energia emitindo fótons. A eficiência da transferência depende da distância entre os centros doadores e aceitadores de energia e é inversamente proporcional a sexta potência da distância entre o centro doador e o centro aceptor (48). A teoria de Förster foi expandida por Dexter, em 1953 (49) para materiais de estado sólido dopados com íons de metais de transição e lantanídeos, incluindo os mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-quadrupolo para taxas de transferência e, principalmente, um novo mecanismo para distâncias doador-aceptor de curta distância, conhecido como mecanismo de IET de ligação direta (44). O mecanismo de transferência de energia de Dexter (DET) é um processo onde duas moléculas (intermolecular) ou duas partes de uma molécula (intramolecular) trocam seus elétrons bilateralmente, sendo conhecido como mecanismo de troca. A taxa de transferência de energia no DET decai exponencialmente à medida que a distância aumenta. Por conta disso, é também chamado de mecanismo de curto alcance (50). A Figura 5 apresenta os diagramas para os mecanismos de transferência de Förster e Dexter.

Figura 2.4: Diagramas ilustrando os mecanismos de Förster e Dexter.



Em 1970, Kushida (51–53) desenvolveu expressões detalhadas especificamente para IET não-radiativas de íons Ln^{3+}, considerando os mecanismos dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. Seu tratamento levou em consideração as regras de seleção do momento angular total J e os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. Em 1997, Malta (54) desenvolveu uma abordagem teórica abrangente para IET não-radiativa entre ligantes e íons Ln^{3+}, partindo da regra de ouro de Fermi e da aproximação de Born-Oppenheimer, incluindo taxas de transferências inversas (ou retrotransferência). Malta também publicou, independentemente (55) e com colaboradores (44), atualizações de seu modelo.

Rendimento quântico de emissão, calculado pela Equação 2.11, é uma das propriedades mais importantes para projetar novos materiais luminescentes que exibam propriedades ópticas desejadas (56). As populações dos níveis são descritas a partir de um sistema de equações de taxas, construídos a partir de um conjunto de equações diferenciais e resolvidas no regime de estado estacionário, a partir do qual é possível calcular o rendimento quântico de emissão teórico (3).

$$q = \frac{A_{tot} \cdot \eta_j}{\Theta \cdot \eta_i}$$

Equação 2.11

Onde n_j e n_i são os níveis populacionais normalizados e Θ corresponde à população e a taxa de absorção do nível singleto S_0.

3. Avaliação de funcionais TDDFT para o cálculo dos estados excitados singleto e tripleto dos ligantes.

3.1. Abordagem sobre métodos e sua importância

A determinação das energias dos estados excitados apresenta um papel importante em estudos em áreas como: biologia (fotossíntese, danos e reparação de DNA e reações enzimáticas fotoinduzidas) e tecnologia molecular (células solares, OLEDs etc). Técnicas experimentais modernas permitem estudar processos fotofísicos em uma escala de tempo de femtossegundos, contudo, em alguns casos, a interpretação de dados espectroscópicos ainda é uma tarefa complexa (57). Contudo, a descrição experimental não traz dados detalhados para a interpretação detalhada de processos discretos, que governam a fotoluminescência. Para contornar tal problema, métodos químicos quânticos devem ser utilizados (4).

Cálculos baseados na mecânica quântica trazem informações valiosas sobre a estrutura, dinâmica e as propriedades eletrônicas das moléculas nos estados fundamental e excitado (57). Métodos para cálculo de estados excitados são baseados em função de onda ou em densidade eletrônica. Os métodos baseados em função de onda são: CI (interação de configuração) CI multirreferencial (MR-CI) e métodos de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF), tais como o SCF multiconfiguracional (CASSCF) e a teoria de perturbação multiconfiguracional de segunda ordem (CASPT2) (58).

Embora os métodos numéricos e a capacidade computacional venham melhorando, a descrição com exatidão adequada dos estados excitados ainda é complexa, pois com o aumento do número de átomos do sistema aumenta exponencialmente a necessidade de processamento computacional para a realização do cálculo, além de problemas de convergência (57). Abordagens como MR-(S)DCI, MS-CASPT2 e métodos de cluster acoplados (CC) são aplicados com sucesso em moléculas com até 50 átomos (59), ou seja, estão limitados a um pequeno grupo de sistemas. Métodos TDDFT são computacionalmente mais eficientes e utilizados em moléculas de tamanho médio (entre 50 e 200 átomos) (59,60). Esta abordagem apresenta alguns problemas, como a incorreta descrição de estados de transferência de carga, falta de caráter multiconfiguracional e estados duplamente ou altamente excitados (61). Apresentam exatidão geral no intervalo

de 0,3 a 0,5 eV para o cálculo de energia de excitação vertical, que é a diferença de energia entre o estado fundamental e um estado excitado, mantendo a geometria constante (59,60), apresentando, em geral, maior exatidão que a obtida a partir de métodos de Interação de Configuração considerando excitações únicas baseados em cálculos das funções de onda Hartree-Fock (CIS-HF), que desviam, em média, 1 eV dos dados de referência.

A descrição de um estado excitado pode ser feita qualitativamente com a abordagem de interação de configuração simples (CIS). O método CIS é baseado em uma expansão (com uma função de onda HF de referência) limitada a todas as excitações únicas possíveis em termos de determinantes ou funções de estado de configuração. Uma das características mais relevantes do CIS é que ele é considerado de baixo custo computacional em comparação a outros métodos, podendo tratar sistemas maiores. Calcula energias com exatidão razoável para casos onde o estado fundamental e o estado excitado são bem descritos por uma única configuração. Transições de transferência de carga se enquadram bem nessa categoria. Contudo pode superestimar grosseiramente energias de excitação vertical (61). Outras limitações do método CIS são: i) não inclusão dos efeitos de correlação mais básicos e, portanto, erros maiores que 1 eV são comuns e ii) estados eletrônicos são frequentemente ordenados incorretamente, porque a energia de correlação diferencial afeta os estados excitados de forma desigual. Tentativas de melhorar o CIS usando excitações duplas ou teoria de perturbação não foram bem sucedidas (61). Resultados aprimorados foram obtidos com parametrizações semiempíricas dos elementos de matriz CIS, como a INDO/S-CIS (61).

A exatidão de um método TDDFT depende fortemente do funcional de troca-correlação escolhido (62), sendo fundamental para chegar a conclusões químicas corretas. O objetivo desse funcional é absorver a correlação de muitas partículas e os efeitos fermiônicos (de troca) em uma energia e potencial eletrônicos de campo médio aparentemente simples. Para isso, existem funcionais de uso geral, outros parametrizados para tarefas especificas, assim como aqueles baseados em primeiros princípios (63).

Os funcionais são classificados de acordo com seu grau de aproximação, medidos pelos descritores de densidade eletrônica incluídos para o termo de correlação de troca. Entre as categorias mais relevantes, ordenadas de forma crescente por exatidão e custo

computacional, estão os funcionais de aproximação de densidade de spin local (LSDA, do inglês *Local Spin Density Approximation*), aproximação de gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), meta-GGA, funcionais híbridos e duplo-híbridos (63).

O custo computacional aumenta consideravelmente entre as classes, principalmente nas duas últimas. Isso ocorre com base na inclusão da troca de Fock, denominada de troca não-local ou exata. Os funcionais GGA e meta-GGA não a incluem, ao contrário dos funcionais híbridos e duplo-híbridos (63).

Outro ponto a ser considerado quando se pretende um equilíbrio na exatidão e custo computacional é o conjunto de bases atômico-orbital aplicado. Do ponto de vista técnico, cálculos DFT podem, pelo menos em princípio, ser numericamente convergidos para o limite do conjunto de bases completo, o que raramente acontece (63), introduzindo alguns erros. Contudo, métodos DFT são menos sensíveis que métodos correlacionados baseados na teoria da função de onda, sendo um ponto forte da DFT. No entanto, mesmo o melhor funcional produzirá resultados ruins se avaliado em um conjunto de bases pequeno e insuficiente.

O conjunto de bases tem como característica mais importante a sua completude, a qual está diretamente relacionada ao número de funções utilizadas para descrever os elétrons. A escolha de um conjunto de bases muito pequeno pode levar ao erro de incompletude do conjunto de bases, quando o conjunto de bases empregado não é flexível o suficiente para descrever detalhes finos da densidade eletrônica. Os conjuntos de bases mais comumente utilizados são do tipo gaussiano, como as séries de conjuntos de Pople (por exemplo, 6-31G), Dunning (cc-pVXZ), Jensen (pc(seg)-X) e Ahlrichs (def2-XVP) (63).

Segundo Bursch e colaboradores, os conjuntos de bases de Ahlrichs são mais eficientes e consistentes disponíveis para uma parte maior da Tabela Periódica, sendo preferíveis aos conjuntos de bases de Pople e Dunning (63). Se elementos pesados ($Z > 36$) estiverem presentes no sistema, os conjuntos de bases de Ahlrichs usam os ECPs Stuttgart–Cologne (64) para substituir os elétrons do núcleo. Isso não apenas reduz o tempo de processamento, mas também aumenta a exatidão devido a inclusão implícita de efeitos relativísticos, que afetam principalmente os elétrons do núcleo.

Cálculos dos estados excitados com TDDFT assumem que a geometria do estado fundamental e excitado não se alteram. As forças do oscilador para o singleto permitindo o cálculo do espectro de absorção eletrônica. Contudo, apresenta erros elevados para as energias de excitação dos estados excitados de transferência de carga (TC), ao usar funcionais de correção de troca padrão, atribuídos ao erro de autointeração nas energias orbitais do cálculo do estado fundamental (61,63).

Desenvolvimento de novos funcionais de troca-correlação e a inclusão de fenômenos complexos no formalismo dependente do tempo, métodos TDDFT estão sendo os preferidos para a descrição de estados excitados e otimização de geometria de estado excitado, tendo caráter local e de transferência de carga. Para estados locais n-π e ππ*, híbridos globais como B3LYP, PBE0 ou M06 fornecem estimativas com maior exatidão, enquanto para transferência de carga ou estados eletrônicos excitados de Rydberg, híbridos separados por alcance como CAM-B3LYP (65), LC-ωPBE (66) ou ωB97X-D (67) são recomendados (4).

3.2. Cálculos de estados excitados em complexos de lantanídeos.

Métodos *ab initio* calculam com elevada exatidão diagramas de energia de estados excitados para complexos de lantanídeos, incluindo a natureza dos estados singleto e tripleto, processo de cruzamento intersistêmico e relaxamento geométrico dos primeiros estados excitados singleto e tripleto. No entanto, a abordagem *ab initio* não fornece informações sobre a transferência de energia do estado excitado dos ligantes para o íon lantanídeo trivalente, e, portanto, não permite a modelagem do processo de luminescência via efeito antena (4). As propriedades luminescentes podem ser modeladas com sucesso executando o procedimento incluído no *software* LUMPAC (15). O protocolo consiste na otimização da geometria de estado fundamental para o complexo de lantanídeo utilizando os modelos semiempíricos *Sparkle* (9,10,68–81) ou RM1 (82–86). Tais modelos podem atingir exatidão semelhante à de métodos *ab initio*/ECP na previsão da geometria de estado fundamental (6), com custo computacional muito menor.

Dentre os métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que podem ser aplicados à complexos de lantanídeos, a abordagem dependente do tempo, TDDFT, merece destaque. É uma abordagem capaz de calcular estados excitados de moléculas com centenas de átomos (58,87).

Beltran-Leiva e colaboradores (88) apontam que métodos DFT e TDDFT podem subestimar a estabilidade de relativa de estados de spin alto em moléculas e produzir distribuição de carga deslocalizada excessiva mesmo com a troca de Hartree-Fock parcialmente incluída. Por isso, métodos de mais alto nível, como métodos multirreferenciais *ab initio*, que possibilitam o tratamento de estados singleto e tripleto com exatidão similar, seriam necessários para compreender em detalhes todos os processos envolvidos na emissão de complexos de Ln^{3+}. Contudo, devido ao elevado custo computacional, esses métodos são raramente utilizados.

Dentre os funcionais mais aplicados neste tipo de cálculo destaca-se o hibrido B3LYP (89) . Como pode ser observado na Tabela 3.1, com dados obtidos a partir de um levantamento realizado utilizando o buscador Google Scholar, com as palavras-chave "{funcional}" and "europium" and "excited states" and "singlet" and "triplet" and "td-dft". O termo "{funcional}" corresponde aos funcionais disponíveis no ORCA.

Tabela 3.1: Levantamento do número de artigos sobre estudo de estados excitados para sistemas de európio por TDDFT com diferentes funcionais disponíveis no ORCA.

Funcional	Quantidade de artigos
B3LYP	321
CAM-B3LYP	92
PBE0	72
M06	50
PBE	46
BP86	37
BLYP	37
LDA	26
TPSSh	11
M062X	11
LC-BLYP	9
PW91	6
VWN	4
TPSS	4

3.3.Metodologia

Um conjunto de 30 complexos de Eu^{3+} foi selecionado, a partir do banco de dados CSD (90), e calculado utilizando 16 funcionais, escolhidos a partir do levantamento da

literatura realizado para identificar quais os mais utilizados e suas classes. A Tabela 3.2 apresenta os funcionais escolhidos para cada classe.

Tabela 3.2: Relação dos funcionais selecionados, agrupados por classe.

Classes	**Funcionais**
LSDA e GGA	BLYP
	BP86
	LDA
	PBE
	PW91
	REVPBE38
m-GGA	M06
	M062X
	TPSS
	TPSS0
	TPSSh
Híbrido	B3LYP
	PBE0
Híbrido de longo alcance	CAM-B3LYP
	LC-BLYP
	LC-PBE

Cálculos TDDFT para os primeiros estados excitados singleto (S_1) e tripleto (T_1) do ligante, foram realizados utilizando o software ORCA, versão 5.0.3, uma vez que o objetivo é comparar as energias calculadas com as obtidas experimentalmente. Devido ao alto custo computacional envolvido, apenas o conjunto de base def2-TZVP foi avaliado. Para tratar os íons Eu^{3+}, o potencial efetivo de caroço (ECP) MWB52 (64) foi utilizado. Uma vez que os orbitais 4f não participam de forma representativa na formação das ligações, o uso de ECP é válido. A carga dos complexos foi atribuída de modo a garantir a multiplicidade singleto, uma vez que os elétrons de valência do Eu^{3+} são tratados internamente no ECP e os sistemas se comportam como um sistema de camada fechada.

Para cada cálculo foram utilizados 4 processadores (nprocs). Complexos de Ln^{3+} geralmente possuem muitos átomos, assim para garantir maior desempenho nos cálculos, um número maior de processadores se faz necessário. Contudo, testes internos anteriores apontaram dificuldade de convergência por problemas de *hardware* em diversos sistemas

quando consideramos, por exemplo, nprocs = 10. Apenas um estado excitado de cada foi calculado (nroots = 1). O número máximo de iterações foi fixado em 200 (maxiter = 200).

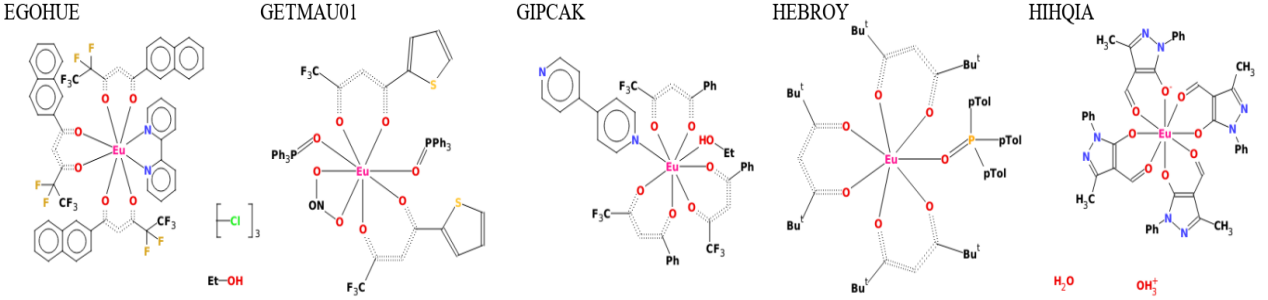
3.4. Resultados e Discussões

3.4.1. Conjunto de estruturas e convergências

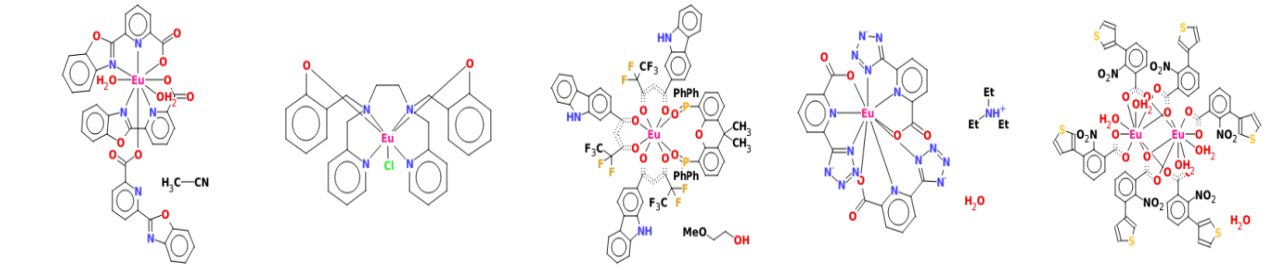
Dos 480 cálculos submetidos, 362 convergiram. Os diagramas das estruturas estão representados nas Figuras 3.1 e 3.2.

Figura 3.1: Diagramas das estruturas selecionadas - parte 1

EGOHUE GETMAU01 GIPCAK HEBROY HIHQIA



HUBNOI IKAMEP MALMET NAWBIY NETREK



NURTOL ODUJEF QAMLEX QAMLIB RIBSUS

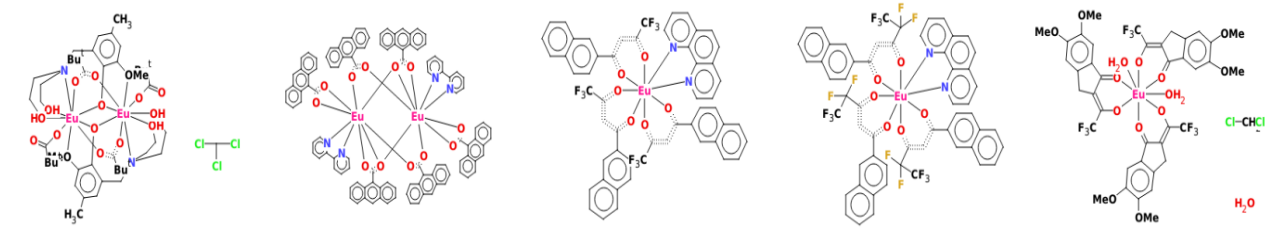
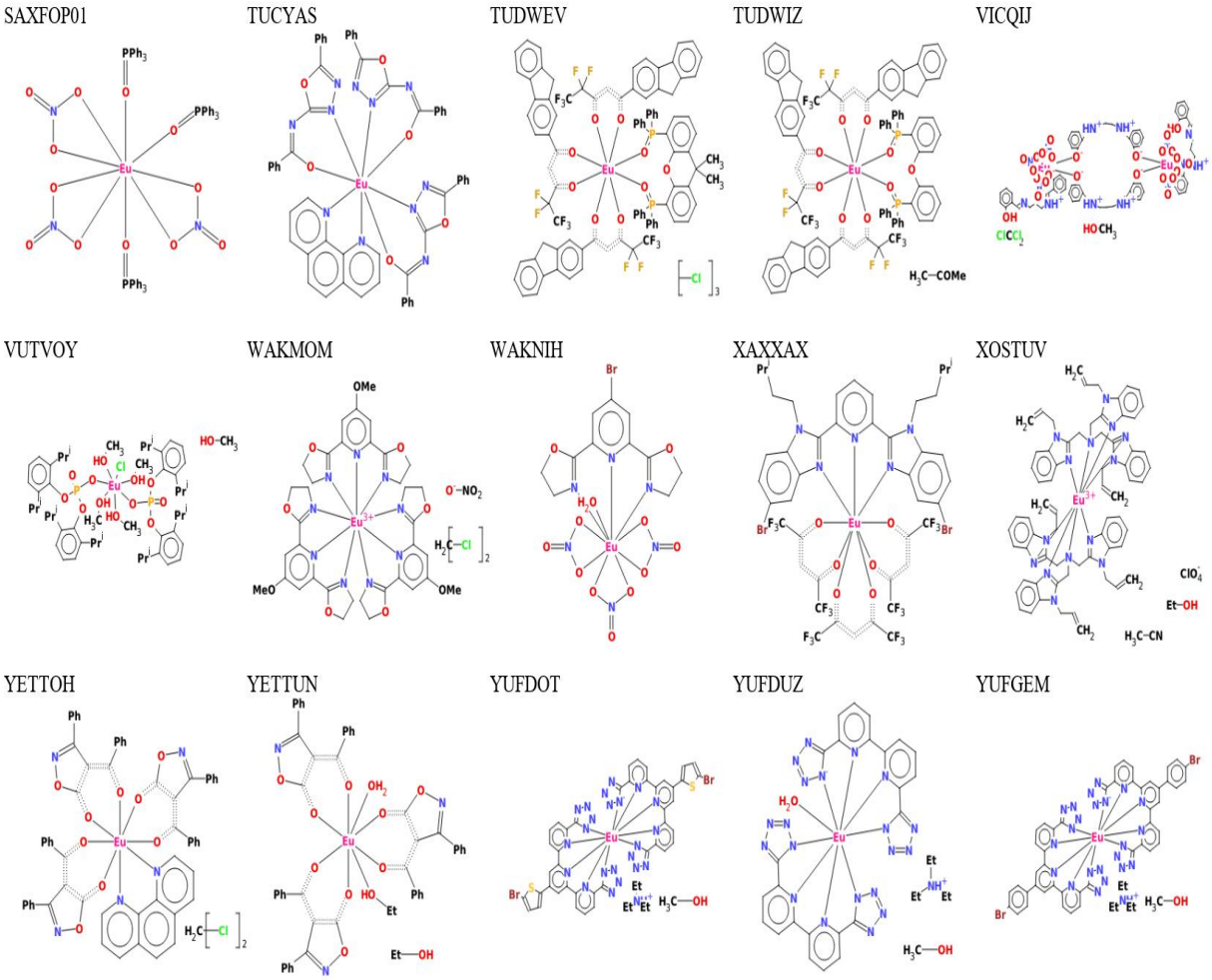


Figura 3.2: Diagramas das estruturas selecionadas - parte 2



3.4.2. Matriz de convergência dos cálculos e remoção dos outliers

A Figura 3.3 apresenta as estruturas que convergiram ou divergiram para cada funcional, ou seja, é uma matriz de convergência. Analisando a matriz é possível notar que apenas 6 estruturas (MALMET, NETREK, ODUJEF, TUDWAV, TUDWIZ e VICQUIJ) apresentaram divergência para todos os funcionais. Os valores apresentados em vermelho são as estruturas que divergiram, enquanto as verdes são as que convergiram.

Figura 3.3: Relação das estruturas que convergiram ou divergiram para cada funcional.

Estrutura	B3LYP	BLYP	BP86	CAM-B3LYP	LC-BLYP	LC-PBE	LDA	M06	M062X	PBE	PBE0	PW91	REVPBE38	TPSS	TPSS0	TPSSh
EGOHUE	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
GETMAU01	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1
GIPCAK	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1
HEBROY	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1
HIHQIA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
HUBNOI	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IKAMEP	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MALMET	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NAWBIY	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	1	1
NETREK	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NURTOL	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ODUJEF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
QAMLEX	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
QAMLIB	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
RIBSUS	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1
SAXFOP01	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1
TUCYAS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TUDWEV	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TUDWIZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
VICQIJ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
VUTVOY	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
WAKMOM	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
WAKNIH	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
XAXXAX	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1
XOSTUV	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
YETTOH	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1
YETTUN	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
YUFDOT	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
YUFDUZ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
YUFGEM	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Para a identificação de possíveis outliers, foi empregada a métrica *z-score*, disponível na biblioteca *Scipy*, normalizando os dados, sobre o conjunto normalizado de energias singleto e tripleto de todas as estruturas. Foram classificados como *outliers* os valores que ultrapassaram três desvios-padrões em relação à média global das energias singleto e tripleto. Optou-se por realizar essa verificação sobre o conjunto completo de estruturas, e não agrupado por funcional, pois o agrupamento tenderia a remover os piores resultados de cada funcional individualmente, mascarando os erros sistemáticos e reduzindo artificialmente as médias e os desvios-padrões.

Após a normalização dos dados, as estruturas NAWBIY e VUTVOY foram identificadas como *outliers*. Para a estrutura NAWBIY, todos os funcionais produziram valores negativos tanto para a energia tripleto calculada quanto para a energia singleto, a qual foi acentuadamente subestimada. Esse comportamento anômalo sugere uma descrição eletrônica inadequada por parte dos métodos avaliados para essa molécula. No caso de VUTVOY, os erros médios foram sistematicamente elevados, embora os desvios-padrão para ambas as energias tenham permanecido em patamares moderados, indicando a presença de erros sistemáticos consistentes entre os funcionais. Diante desse quadro, as

duas estruturas foram excluídas do conjunto de análise, de modo a não comprometer a avaliação do desempenho dos funcionais.

Assim, apenas os funcionais LC-BLYP e M06 não convergiram para todas as estruturas. Todas as estruturas que não convergiram para nenhum funcional, NAWBIY e VUTVOY, assim como os funcionais LC-BLYP e M06 foram excluídos das análises.

3.4.3. Resumo das energias S_1 e T_1 experimentais e calculadas

Os dados das energias dos estados excitados estão dispostos nos Apêndices 11.1 e 11.2. Os valores experimentais de S_1 variam entre aproximadamente 23530 e 34482 cm^{-1}, correspondendo a uma amplitude de cerca de 11000 cm^{-1}. Essa ampla dispersão indica diferenças significativas nas propriedades eletrônicas dos ligantes presentes na série, refletindo variações no grau de conjugação, na natureza dos grupos substituintes e nos ambientes de coordenação ao Eu^{3+}. De forma semelhante, os estados tripletos experimentais apresentam energias compreendidas entre aproximadamente 18450 e 25950 cm^{-1}. Embora também seja observada uma dispersão considerável, a faixa energética dos estados T_1 é menor que a observada para os estados S_1, sugerindo que os estados tripletos são relativamente menos sensíveis às modificações estruturais introduzidas nos ligantes. Os valores de ΔE (S_1-T_1) observados variam aproximadamente entre 4400 e 11100 cm^{-1}. Essas separações energéticas são compatíveis com estados excitados predominantemente localizados nos ligantes, característicos de transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Vale salientar que todos os estados tripletos experimentais encontram-se energeticamente acima do nível emissor $^5D_0$ do Eu^{3+} (~17250 cm^{-1}), condição necessária para a ocorrência eficiente do efeito antena.

Os Apêndices 11.3 e 11.4 apresentam a média, mediana, moda, desvio-padrão (DP), erro médio absoluto (MAE), erro médio assinalado (MSE), raiz do erro quadrático médio (RMSE), correlação de Pearson aos dados experimentais, erros absolutos máximos (MaxAE) e mínimos (MinAE) e desvio-padrão do erro (SDE) das energias S_1 e T_1 para cada funcional avaliado. Já os Apêndices 11.5 e 11.6 apresentam o erro assinalado para cada cálculo para as energias S_1 e T_1, respectivamente.

A Figura 3.4 apresenta os erros médios absolutos (MAE), desvios-padrões (DP) das energias S_1 e T_1 e percentual de troca exata de Hartree-Fock para cada funcional. A

Figura 3.5 apresenta o erro médio assinalado (MSE) e DP para S_1 e T_1, além do percentual de troca exata de Hartree-Fock para cada funcional.

Figura 3.4: Erro médio absoluto (MAE), desvio-padrão (DP) e percentual de troca exata de Hartree-Fock (% HF) por funcional.

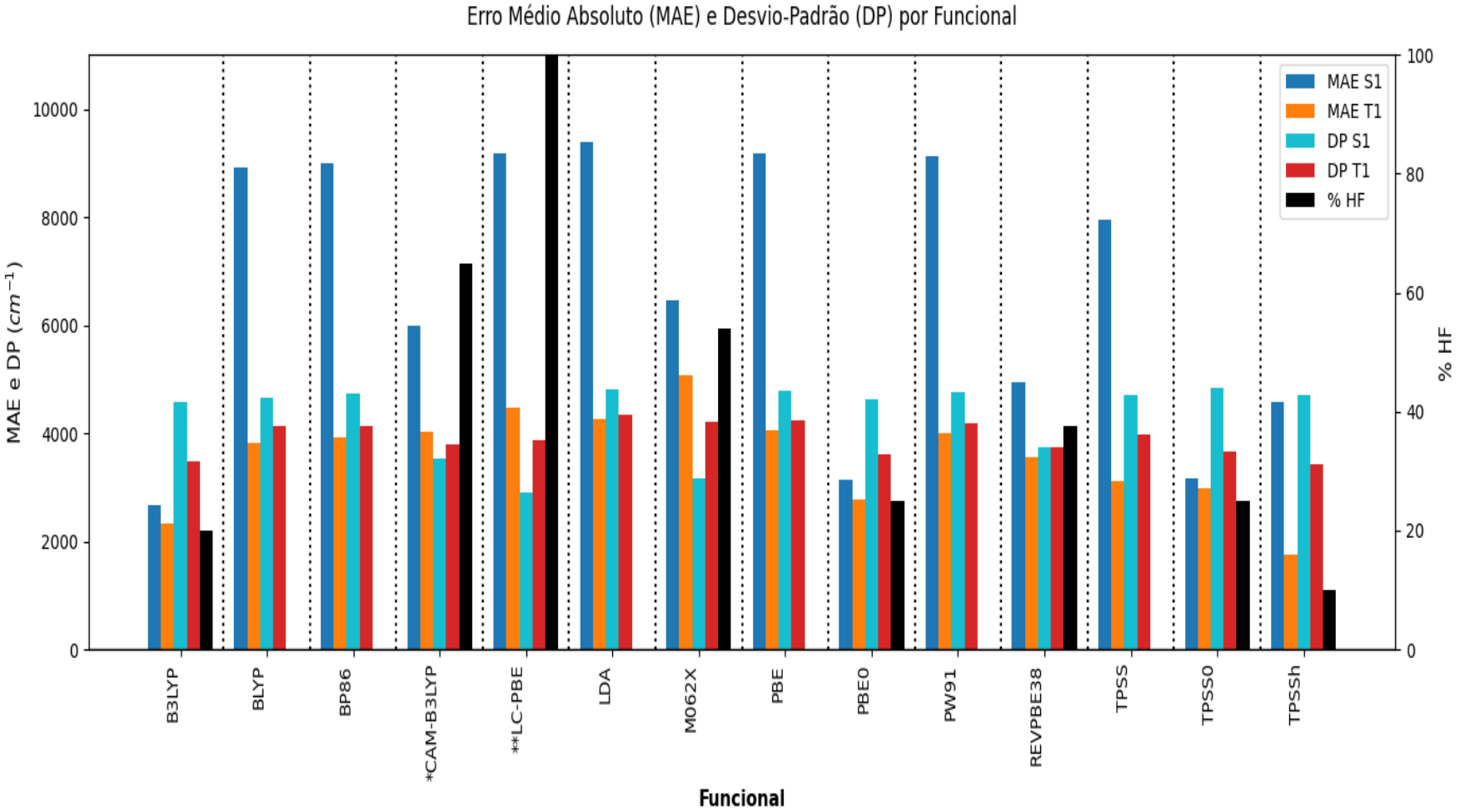
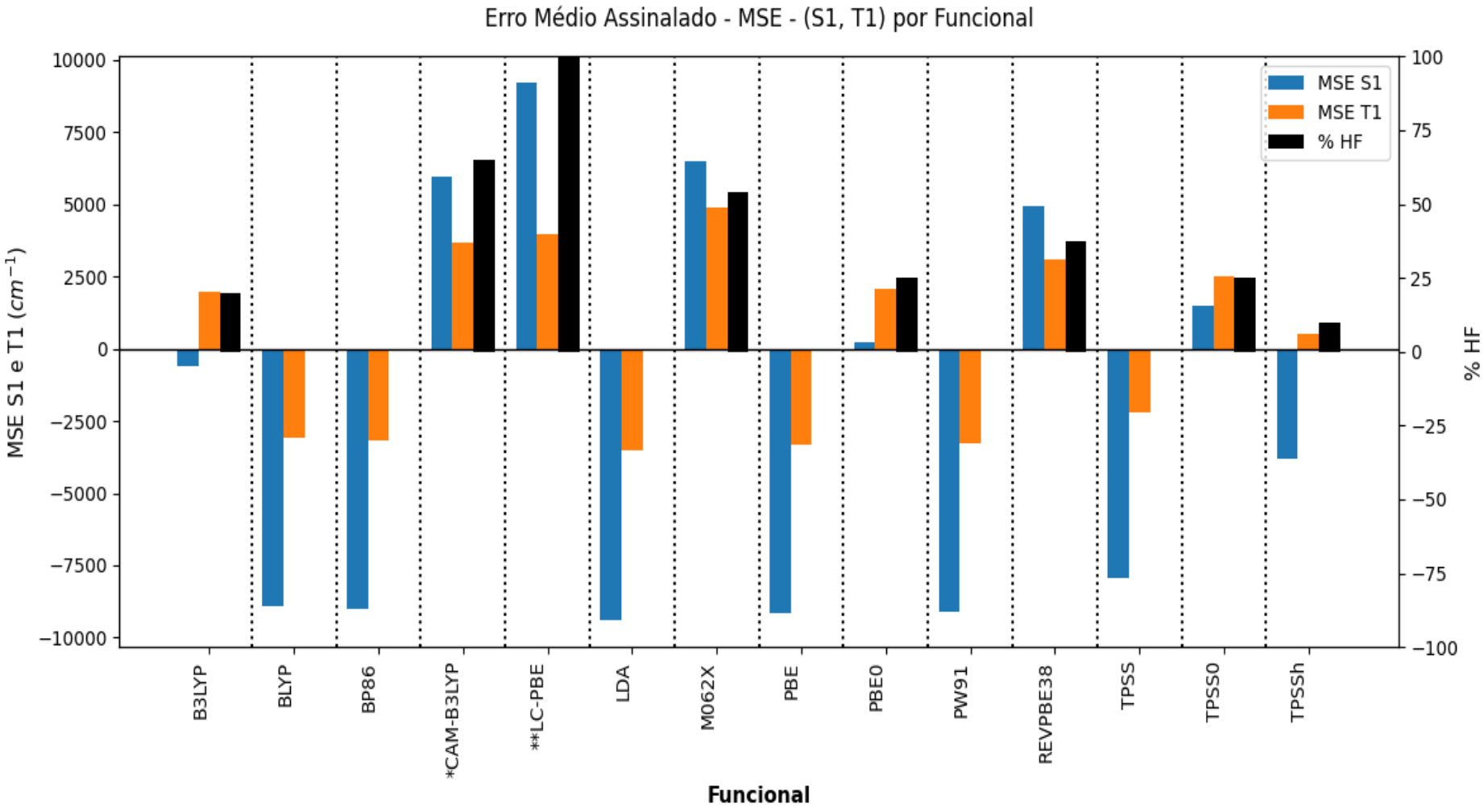


Figura 3.5: Erro médio assinalado (MSE) e percentual de troca exata de Hartree-Fock (% HF) por funcional.



3.4.4. Análise geral dos singletos

A análise estatística revela diferenças significativas no desempenho dos funcionais de densidade para a descrição dos estados excitados. Para os estados S_1, observa-se uma dispersão relativamente elevada dos erros. Os funcionais locais e GGA puros, como LDA, BLYP, BP86, PBE e PW91, subestimam sistematicamente as energias de excitação, apresentando erros médios absolutos (MAE) próximos de 9.000 cm^{-1}. Esse comportamento é consistente com a tendência conhecida desses funcionais de subestimar energias eletrônicas devido à ausência de troca exata e à presença de erros de autointeração.

A inclusão de uma fração moderada de troca Hartree-Fock promove uma melhoria significativa na descrição dos estados excitados. Para os estados S_1, o B3LYP apresentou o menor MAE (2.670 cm^{-1}), seguido por PBE0 (3.149 cm^{-1}) e TPSS0 (3.153 cm^{-1}), evidenciando que funcionais contendo quantidades intermediárias de troca exata fornecem os resultados mais precisos. Em contraste, funcionais locais e GGA puros, como LDA, BLYP, BP86, PBE e PW91, subestimam sistematicamente as energias de excitação, enquanto funcionais com elevada fração de troca exata ou correção de longo alcance, como M06-2X, CAM-B3LYP e LC-PBE, tendem a superestimá-las. Essa tendência é confirmada pelos valores de erro médio assinado (MSE), que assumem valores negativos para os funcionais GGA e positivos para os híbridos com maior conteúdo de troca exata. Em conjunto, os resultados revelam uma relação direta entre a quantidade de troca Hartree-Fock incorporada ao funcional e o erro sistemático obtido, indicando que funcionais com aproximadamente 10-25% de troca exata, como TPSSh, B3LYP e PBE0, oferecem o melhor compromisso entre precisão e robustez para a descrição dos estados excitados estudados.

3.4.5. Análise geral dos tripletos

Para os estados tripletos, observa-se uma melhora geral no desempenho dos funcionais. Todos os métodos avaliados apresentaram erros menores para T_1 do que para S_1, indicando que os estados tripletos são descritos de forma mais consistente para os complexos estudados. O funcional TPSSh apresentou o menor MAE para os estados T_1 (1.753 cm^{-1}), seguido por B3LYP (2.334 cm^{-1}), PBE0 (2.765 cm^{-1}) e TPSS0 (2.994 cm^{-1}). Esses resultados sugerem que uma combinação equilibrada entre correlação eletrônica e troca exata é particularmente importante para a representação adequada dos estados T_1.

Embora o TPSSh tenha apresentado o menor erro absoluto para T_1, o funcional B3LYP exibiu o maior coeficiente de correlação linear com os dados experimentais (r = 0,7782), demonstrando maior capacidade de reproduzir as variações relativas observadas entre os diferentes complexos. Situação semelhante é observada para os S_1, em que o funcional M06-2X apresentou o maior coeficiente de correlação (r = 0,7154), apesar de exibir erros absolutos maiores que aqueles obtidos com B3LYP. Esse comportamento evidencia o caráter complementar das métricas estatísticas empregadas. Enquanto o MAE avalia a proximidade quantitativa entre valores calculados e experimentais, o coeficiente de correlação fornece informações sobre a capacidade do método em reproduzir tendências estruturais ao longo da série de compostos.

Outro aspecto relevante refere-se à relação entre o desempenho dos funcionais e a natureza eletrônica dos estados excitados. O desempenho relativamente inferior dos funcionais com correção de longo alcance, especialmente LC-PBE, sugere que os estados excitados analisados não possuem contribuição dominante de transferência de carga de longo alcance. Caso estados com forte caráter de transferência de carga fossem predominantes, seria esperado um melhor desempenho de funcionais como CAM-B3LYP e LC-PBE. Em contraste, os resultados obtidos para B3LYP, PBE0 e TPSSh indicam que os estados excitados são majoritariamente intraligantes, em concordância com as características estruturais dos complexos estudados, compostos predominantemente por β-dicetonatos fluorados, ligantes heterocíclicos nitrogenados e outros cromóforos orgânicos conjugados.

3.4.6. Análise por complexo

Embora as análises estatísticas permitam identificar tendências gerais no desempenho dos funcionais, a avaliação individual dos complexos (Tabelas 3.6 e 3.7) demonstra que não existe um método universalmente superior para todos os sistemas estudados. Em diversos casos, funcionais que apresentam os menores erros médios globais não necessariamente fornecem a melhor descrição para estruturas específicas, evidenciando a influência da natureza eletrônica particular de cada ligante sobre a qualidade das previsões.

Para os estados singletos, o complexo QAMLEX constitui um exemplo representativo do excelente desempenho do B3LYP, que reproduziu a energia

experimental de S_1 com erro inferior a 300 cm^{-1}. Entretanto, para o complexo NURTOL, observa-se uma deterioração significativa do desempenho de praticamente todos os funcionais avaliados, com desvios superiores a vários milhares de cm^{-1}. Nessa situação, outros funcionais apresentaram resultados relativamente mais próximos dos valores experimentais, demonstrando que a escolha do funcional ideal pode depender fortemente das características eletrônicas específicas do sistema analisado.

Comportamento semelhante é observado para os estados tripletos. No complexo XAXXAX, por exemplo, o B3LYP apresentou erro inferior a 400 cm^{-1}, superando inclusive o TPSSh, que apresentou o melhor desempenho médio global para T_1. Por outro lado, no complexo IKAMEP, os funcionais com correção de longo alcance, particularmente LC-PBE e CAM-B3LYP, e também M06-2X, produziram desvios superiores a 10.000 cm^{-1}, enquanto TPSSh manteve um erro significativamente menor. Esse resultado reforça a observação de que os funcionais de longo alcance não apresentam vantagem sistemática para os sistemas investigados.

3.4.7. Visão geral dos funcionais

Embora nenhum funcional tenha se mostrado universalmente superior para todos os complexos analisados, os resultados permitem estabelecer algumas conclusões. Para a previsão de energias S_1, B3LYP apresentou o melhor compromisso entre precisão e robustez estatística, enquanto TPSSh mostrou o melhor desempenho para os estados T_1. PBE0 e TPSS0 também apresentaram resultados consistentes e podem ser considerados alternativas confiáveis. Em contraste, funcionais GGA puros devem ser utilizados com cautela devido à forte tendência de subestimação observada, ao passo que funcionais contendo elevadas frações de troca exata ou correção explícita de longo alcance tendem a superestimar as energias dos estados excitados. Já o M06-2X, embora apresente uma tendência sistemática de superestimação, reproduz de forma mais eficiente as variações energéticas observadas entre os diferentes complexos, conforme evidenciado por seu maior coeficiente de correlação com os dados experimentais. Dessa forma, esse funcional pode ser particularmente útil em estudos voltados para análises comparativas ou identificação de tendências estruturais, desde que correções sistemáticas sejam consideradas. Considerando que os complexos estudados são compostos predominantemente por ligantes β-dicetonatos fluorados e sistemas aromáticos

heterocíclicos, os resultados obtidos sugerem que funcionais híbridos com quantidades moderadas de troca Hartree-Fock oferecem a descrição mais equilibrada.

Para os estados T_1, o TPSSh destacou-se como a alternativa mais confiável, apresentando os menores desvios em relação aos valores experimentais e desempenho consistentemente superior ao dos demais funcionais ao longo da série. Considerando a importância dos níveis T_1 para os processos de transferência de energia envolvidos no efeito antena, esse resultado sugere que o TPSSh constitui uma escolha especialmente adequada para investigações fotofísicas de complexos luminescentes de lantanídeos.

Por outro lado, os funcionais locais e GGA puros apresentaram limitações significativas para a descrição quantitativa dos estados excitados estudados. Os elevados desvios observados para LDA, BLYP, BP86 e PBE indicam que esses métodos não são adequados para a previsão confiável de energias S_1 e T_1 nessa classe de compostos, reforçando a necessidade da inclusão de troca exata para uma representação mais realista da estrutura eletrônica dos ligantes.

Nesse cenário, B3LYP emerge como o funcional superior. Sua liderança é explicada pelo fato de ele ser o melhor para S_1 e o segundo melhor para T_1, mantendo um desvio baixo em ambos os casos. O PBE0 consolida sua posição como o segundo funcional mais versátil, apresentando erros consistentes na faixa de 2.700 a 3.100 cm^{-1}. O TPSSh, que liderava na ponderação para T_1, cai para a terceira posição nesta análise equilibrada, pois seu erro em S_1 é sensivelmente maior que o do B3LYP e PBE0. Para a busca de um único funcional para descrever todo o espectro de absorção (S_1 e T_1) com precisão comparável, o B3LYP é a escolha estatisticamente mais equilibrada, oferecendo a melhor "média global" de erro.

3.4.8. Melhor funcional para os estados excitados

Embora a análise individual dos estados S_1 e T_1 permita identificar funcionais mais adequados para cada situação específica, também é relevante avaliar o desempenho global dos métodos quando se busca uma descrição simultânea dos estados excitados mais importantes do sistema. Para esse propósito, foi realizada uma análise equilibrada, atribuindo pesos iguais aos erros médios absolutos obtidos para S_1 e T_1. Nessa abordagem, o B3LYP apresentou o melhor desempenho global, com MAE médio de 2501,98 cm^{-1}, seguido por PBE0 (2956,73 cm^{-1}), TPSS0 (3073,09 cm^{-1}), TPSSh (3168,86 cm^{-1}) e

REVPBE38 (4247,83 cm^{-1}). A liderança do B3LYP decorre de seu comportamento consistentemente favorável para ambos os estados excitados, combinando o melhor desempenho para S_1 com o segundo menor erro para T_1. De forma semelhante, PBE0 e TPSS0 apresentaram erros moderados e relativamente equilibrados entre S_1 e T_1, evidenciando boa capacidade de generalização ao longo da série estudada.

Por outro lado, embora o TPSSh tenha sido o funcional mais preciso para a descrição dos estados T_1, seu desempenho menos favorável para os estados S_1 reduziu sua classificação na análise global. Esse resultado demonstra que a escolha do funcional ideal depende do objetivo do estudo: quando o interesse está centrado especificamente nos estados T_1, TPSSh permanece como a alternativa mais adequada. Entretanto, quando se busca uma descrição simultânea e consistente de S_1 e T_1, o B3LYP apresenta o melhor equilíbrio entre precisão e robustez.

É interessante observar que os quatro funcionais mais bem classificados nessa análise (B3LYP, PBE0, TPSS0 e TPSSh) possuem frações moderadas de troca Hartree-Fock. Esse comportamento reforça a tendência observada ao longo deste trabalho de que quantidades intermediárias de troca exata fornecem a descrição mais adequada dos estados excitados dos complexos estudados. Em contraste, funcionais sem troca exata tendem a subestimar sistematicamente as energias de excitação, enquanto funcionais com elevada porcentagem de troca exata ou correção explícita de longo alcance apresentam tendência à superestimação.

3.4.9. Melhor funcional ponderando T_1

Considerando a relevância dos estados T_1 para os processos de transferência de energia envolvidos na luminescência dos complexos de Eu^{3+}, foi realizada uma análise ponderada atribuindo 80% de peso aos erros associados a T_1 e 20% aos estados S_1. Essa abordagem permite identificar os funcionais que oferecem o melhor compromisso entre a descrição dos estados excitados, privilegiando aqueles mais diretamente relacionados ao efeito antena. Nessa condição, o TPSSh apresentou o menor erro médio ponderado (2319,32 cm^{-1}), seguido de perto por B3LYP (2400,94 cm^{-1}), PBE0 (2841,43 cm^{-1}), TPSS0 (3025,47 cm^{-1}) e REVPBE38 (3828,57 cm^{-1}). O desempenho do TPSSh reflete diretamente sua superioridade na descrição dos estados T_1, observada anteriormente através dos menores valores de MAE para T_1.

É interessante observar que os quatro funcionais mais bem posicionados nessa análise (TPSSh, B3LYP, PBE0 e TPSS0) são os mesmos que se destacaram nas análises individuais de S_1 e T_1. Esse resultado reforça a consistência dos padrões observados ao longo deste trabalho e sugere que funcionais híbridos contendo quantidades moderadas de troca Hartree-Fock fornecem a descrição mais confiável dos estados excitados dessa classe de complexos.

4. Reparametrização do INDO/S-CIS: INDO/S-CIS2

4.1. Aspectos gerais

Como visto no último capítulo, cálculos TDDFT podem ser extremamente custosos e não apresentarem resultados satisfatórios. Por outro lado, métodos semiempíricos, por tratarem apenas elétrons de valência, são muito mais rápidos e, quando bem parametrizados, fornecem propriedades dos estados fundamental e excitados com exatidão adequada, até mesmo para moléculas contendo centenas ou milhares de átomos.

O método INDO/S-CIS, baseado no hamiltoniano INDO, proposto por Zerner (12) em 1973, inicialmente para estudo de moléculas orgânicas, foi posteriormente expandido para metais de transição (91–93), lantanídeos (94) e actinídeos (95), tendo sido citado em mais de 1900 trabalhos. É utilizado para cálculos de espectros UV-Vis, potenciais de ionização, polarizabilidade, distribuição de carga, parâmetros de transferência de elétrons e outras propriedades de moléculas orgânicas, inorgânicas e biológicas (59). Também se mostrou bem sucedido em aplicações espectroscópicas (96).

Um ponto crucial para a escolha do hamiltoniano INDO frente ao CNDO se deu ao primeiro incluir as integrais de troca de um centro e dois elétrons, calculadas pelo modelo de Mataga-Nishimoto (97), necessárias para distinguir as energias dos diferentes termos espectroscópicos dentro de uma configuração eletrônica (92,98), onde o CNDO os considera degenerados. Embora o hamiltoniano NDDO, que é uma evolução do INDO, já estivesse disponível na época, sua complexidade matemática, aliada a capacidade computacional nos anos 1970, o fez ser preterido. O INDO apresentava as condições mínimas para a criação de um método para estudos espectroscópicos (98).

Foi parametrizado nos anos 1970, com janela de excitação em torno de 4 a 5 orbitais moleculares ocupados e 2 a 3 orbitais virtuais, por limitações computacionais da época. Se um elétron está presente em um orbital, ele é ocupado. Orbitais virtuais são orbitais desocupados. São orbitais vazios que poderiam potencialmente conter elétrons. No estado fundamental de uma molécula, esses orbitais normalmente têm energia mais alta e não são ocupados. Entender estados excitados, realizar cálculos envolvendo transições de elétrons e prever propriedades espectrais dependem fortemente de orbitais virtuais.

Embora a literatura aponte erros da ordem de 2600 cm^{-1} utilizando método INDO/S-CIS (99–109), isso é devido aos ajustes da janela de excitação. Considerar janelas pequenas demais pode deixar de considerar alguns orbitais importantes para a descrição de transições eletrônicas, enquanto um número elevado leva a resultados com baixa exatidão.

O espaço ativo redefine a natureza da função de onda molecular Ψ. Quanto maior o número de orbitais moleculares considerados na janela de excitação, menor tende a ser a energia calculada do estado excitado. Ou seja, quanto mais configurações excitadas são consideradas, menor tende a ser a energia das transições.

A função de onda molecular pode ser tratada como determinante de Slater, Ψ_i. Por sua vez, Ψ_i poderão ser tratados como combinação linear de um conjunto de bases especificados, que, para cálculos semiempíricos, são correspondentes aos orbitais atômicos de valência Φ_v. C_v são os coeficientes da combinação linear, calculados a partir das equações de Roothaan-Hall (110), de acordo com a Equação 4.1.

$$\psi_i = \sum_i C_{vi}\, \phi_v$$

Equação 4.1

Em um cálculo considerando 10 orbitais, a quantidade de coeficientes C_v é pequena, tornando o somatório curto. Os coeficientes serão grandes para os orbitais de fronteira. Em um cálculo com 50 orbitais, o somatório é longo, os valores dos 10 primeiros coeficientes, a totalidade do exemplo anterior, podem diminuir porque a densidade de probabilidade se espalha por novos orbitais virtuais, uma vez que o sistema tem mais parâmetros para se ajustar.

4.2. INDO/S-CIS aplicado à lantanídeos

A estrutura eletrônica de sistemas contendo íons lantanídeos é complexa por vários motivos. A maioria dos sistemas de interesses práticos são grandes. Os lantanídeos, localizados no sexto período da tabela periódica, são suficientemente pesados e efeitos relativísticos devem ser considerados importantes. A correlação eletrônica para orbitais 4f é elevada e métodos multirreferenciais, como CASSCF, são necessários para a correta descrição do acoplamento dos termos (111).

Em sua extensão do INDO/S-CIS para lantanídeos, Culberson (94) tratava os elétrons 4f de forma explícita na função de onda, trazendo uma enorme complexidade de convergência, além do alto custo computacional. Na época, os testes ficaram restritos a pequenos complexos de haletos e aquosos. Alternativamente, Andrade e colaboradores (112) propuseram utilizar o modelo *Sparkle*, ainda em sua primeira versão, para tratar o íon Ln^{3+} como uma carga pontual, dando foco à parte orgânica das moléculas, onde o INDO/S-CIS já consolidado, diminuindo drasticamente o custo computacional e possibilitando o estudo de sistemas maiores voltados à luminescência.

Embora muitas limitações de *hardware* tenham sido superadas, o método INDO/S-CIS continua com as limitações inerentes da época em que foi desenvolvido. Aumentar a janela de excitação para incluir todos os orbitais da molécula, por exemplo, pode ser prejudicial à exatidão dos resultados, bem como desconsiderar orbitais em uma janela pequena.

Dutra (14) observou que para a obtenção de energias tripleto com boa concordância com valores experimentais, janelas de excitação pequenas apresentaram os melhores resultados. No conjunto avaliado, a janela 10x10 foi a que apresentou os melhores resultados, com erros de 12% em relação à média. Janelas acima de 20x20 fornecem valores subestimados.

Este capítulo apresenta uma reparametrização do método INDO/S-CIS denominada de INDO/S-CIS2 para íons Ln^{3+}, utilizando a aproximação *Sparkle* para representar os íons Ln^{3+}, preservando a parte orgânica das moléculas e considerando todos os orbitais moleculares ocupados e virtuais possíveis. Desconsiderar janelas arbitrarias elimina a subjetividade do pesquisador, onde pesquisadores distintos, calculando a mesma molécula, chegariam ao mesmo resultado, garantindo a reprodutibilidade.

4.3. Parametrização do método INDO/S-CIS2

4.3.1. Fatores importantes

Alguns fatores são importantes para o desenvolvimento de um método semiempírico:

1. Preparação do banco de dados: coletar dados de referência é a primeira etapa para o desenvolvimento de um método semiempírico. Para o caso em questão, as propriedades de interesse foram os valores de energias singleto e tripleto

experimentais determinado para os ligantes em complexos de Gd^{3+} que possuíam estruturas cristalográficas análogas de Eu^{3+}.

2. Desenvolvimento e uso de *softwares*: é necessário que o processo seja o mais automatizado possível. No decorrer dos testes, na maioria das vezes, a implementação de novas funcionalidades se faz necessária.
3. Definição de uma função resposta que reflita uma boa comparação entre as propriedades calculadas e as propriedades experimentais. O resultado desta função a cada ciclo norteará o processo de parametrização.
4. Escolha de algoritmos de minimização que buscarão viabilizar a redução da função resposta.

4.3.2. Valores experimentais de referência

O cálculo dos estados excitados depende da geometria que é fornecida, assim sendo, para eliminar erros associados a escolha de algum método, utilizamos estruturas cristalográficas. Utilizando o banco de dados CSD, versão 2022.3, foi realizado um levantamento geral das estruturas cristalográficas contendo os metais Eu e Gd. Além dos metais, as estruturas deveriam conter átomos como H, C, N, O, F, S, P, Cl, Br ou I. Estruturas com outros metais foram excluídas. As buscas retornaram em 586 e 408 estruturas, respectivamente. Em seguida, apenas sistemas contendo íons Eu^{3+} que tinham compostos análogos de Gd^{3+} e que foram publicadas no mesmo artigo foram selecionados, totalizando 81 estruturas contendo íons Eu^{3+}. Além destas, o grupo de pesquisa também dispunha de algumas estruturas com dados experimentais. Por fim, uma busca na literatura em artigos publicados entre os anos 2023 e 2024 foi realizada, de modo a adicionar estruturas não disponíveis na última versão do nosso banco de dados. Entretanto, alguns sistemas não apresentavam os valores de energia singleto. Ambos os valores de energias de estados excitados foram determinados para 41 estruturas, enquanto 91 estruturas apresentaram apenas valores para tripleto.

4.3.3. Estratégia de parametrização

O método escolhido para ser parametrizado foi o INDO baseado nas CIS, sendo o íon lantanídeo representado por uma carga pontual +3*e*. Utilizamos o *software* ORCA (13) para o calcular as energias de estados excitados. O ORCA é um *software* de química quântica para propósitos gerais que possui diversos métodos implementados e é amplamente utilizado pela comunidade para estudos de estrutura eletrônica. A

possibilidade de utilizar o um método já implementado no ORCA dispensou a necessidade de criação de um *software* próprio para a propriedade a ser parametrizada. Para tal, de maneira muito simples, é necessário apenas que os parâmetros sejam fornecidos no arquivo de entrada que será calculado.

Embora o ORCA faça uso apenas de funções gaussianas e é sabido que para métodos semiempíricos os resultados obtidos através de funções do tipo Slater são mais exatos (113), os fatores preponderantes para a maior acurácia dos métodos são o conjunto de dados de referência a qualidade da parametrização.

Por padrão, o ORCA faz uso de todos orbitais moleculares ocupados e desocupados no procedimento CIS, não sendo necessário realizar ajustes de janela de excitação, conseguindo manter um pequeno tempo de cálculo. No *software* ZINDO (12), por exemplo, devido ao esquema de gerenciamento de memória, o tratamento de um número elevado de orbitais moleculares no procedimento CIS é inviável.

Códigos para o gerenciamento do processo foram criados utilizando a linguagem de programação Python, dando maior liberdade para realização de testes e do processo de parametrização.

4.3.4. Procedimento de parametrização

A descrição de como se deu processo de parametrização não será detalhada, uma vez que não é um processo simples. Como exemplo, foram iniciadas simultaneamente dezenas de parametrizações de teste, utilizando diferentes sementes geradoras, sendo que muitas delas foram interrompidas após a conclusão do primeiro ciclo. Alguns dos melhores conjuntos de parâmetros foram utilizados para iniciar novas parametrizações. A geração dos parâmetros durante o processo foi realizada pelo algoritmo *Dual Annealing*, implementado no pacote SciPy 1.8. A partir daí, se deu o processo de busca de minimização da função resposta. A função resposta para a processo é definida pela Equação 4.2:

$$Fresp = \sum_{i} w_S \left(ES_{i,calc} - ES_{i,exp}\right)^2 + w_T \left(ET_{i,calc} - ET_{i,exp}\right)^2$$

Equação 4.2

Onde w_S e w_T são os pesos atribuídos para as energias singleto e tripleto, ES e ET são os valores para energia singleto e tripleto. Sempre que a parametrização apresentava sinal de convergência, ou seja, a função resposta já não era minimizada significativamente, uma nova parametrização era iniciada.

Os seguintes parâmetros foram ajustados durante a parametrização: primeiros expoentes da função de base (ξs, ξp), integrais de um elétron e um centro (Us, Up), integrais de um elétron e dois centros (βs, βp), integrais de dois elétrons e um centro (Gss, Gsp e Gpp) e parâmetros de Slater-Condon (F2pp, G1sp). Os índices *s* e *p* indicam o tipo do orbital envolvido.

Os primeiros expoentes das funções de base (ξs, ξp) definem a extensão espacial do orbital, indicando se os elétrons estão mais próximos ou distantes do núcleo. As integrais de um centro e um elétron (Us, Up) representam a energia que um elétron possui ao ocupar um orbital específico em um átomo isolado, sem considerar a repulsão com outros elétrons. As integrais de um centro e dois elétrons (Gss, Gsp e Gpp) tratam a repulsão eletrostática e correlação de troca entre dois elétrons que ocupam orbitais no mesmo átomo (113). Como dito no início deste capítulo, é o principal ponto de distinção entre o CNDO e o INDO, que possibilita a diferenciação das energias dos termos (12). Os parâmetros de Slater-Condon (F2pp, G1sp) calculam a repulsão eletrostática média entre dois elétrons que ocupam orbitais definidos (s, p, d ou f) e a interação de troca.

As integrais de ressonância, representadas pelas integrais de um elétron e dois centros (βs, βp), representa quanto a sobreposição dos orbitais vizinhos diminuem a energia do sistema, seu sinal comum é negativo. Contudo, no ORCA elas são definidas para serem positivas.

4.3.5. Parâmetros obtidos

O conjunto de parâmetros obtidos para o método INDO/S-CIS2 está apresentado na Tabela 4.

Tabela 4.1: Parâmetros obtidos para o método INDO/S-CIS2.

Átomos									
Descrição	**H**	**C**	**N**	**O**	**P**	**S**	**Cl**	**F**	**Br**
Us	-15,95303640	-46,83719804	-73,59584003	-73,59622684	-44,14195886	-92,49657099	-105,87404732	-102,92573369	1,70947426
ξs	1,34602139	1,06939981	1,84068806	4,03723527	1,00689106	1,34635811	3,30750158	3,53539602	2,25285079
βs	4,29851804	22,92253126	9,38144342	22,50557138	27,66271693	33,26295920	17,79992865	73,22199682	80,18503677
Gss	12,81422826	9,59253984	11,70901484	5,22711891	22,06580459	18,54619324	14,30688535	13,02744025	26,33869011
Up	-	-39,68792270	-55,75424824	-77,97162100	-58,50061871	-77,11102335	-70,77812744	-154,80988835	-120,11916511
ξp	-	1,50119452	1,78341191	2,32745327	1,27107546	1,35928786	1,06149684	1,86028913	3,85474825
βp	-	15,27685123	23,11211468	33,57163176	12,42627812	25,54539208	21,76751657	28,77922628	44,01445060
Gsp	-	17,22299361	12,92726750	14,19203180	12,32449947	10,27580947	12,12590384	11,43408921	9,21271472
Gpp	-	7,96629918	9,57733999	11,42162330	13,30599355	13,17259644	5,57040163	13,10931295	14,83770001
F2pp	-	2,87967207	10,21179023	3,06570475	6,15615200	0,98625708	2,67985651	11,14964951	15,14642278
G1sp	-	11,10046721	2,93913866	15,71573563	6,95769690	1,48159350	1,58603715	14,96585209	11,21937100

4.4. Avaliação comparativa entre INDO/S-CIS2 e INDO/S-CIS

Para avaliar o INDO/S-CIS2 frente ao INDO/S-CIS, foi realizado um estudo onde as janelas de excitação foram sistematicamente alteradas nos cálculos INDO/S-CIS. Para o primeiro conjunto, apenas sistemas com as energias S_1 e T_1 determinadas experimentalmente foram considerados, totalizando 41 estruturas. O segundo conjunto, contendo 84 estruturas, apenas a energia T_1 foi avaliada. As estruturas contêm átomos como H, C, N, O, F, S, P, Cl, Br e Eu, este representado como uma carga pontual +3*e*. Os EMRs das energias S_1 e T_1 para a comparação entre INDO/S-CIS2 e INDO/S-CIS são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2.

Figura 4.1: EMR, média, desvio-padrão e outliers para S_1 e T_1 obtidos pela comparação entre INDO/S-CIS2 e INDO/S-CIS para o conjunto de 41 estruturas

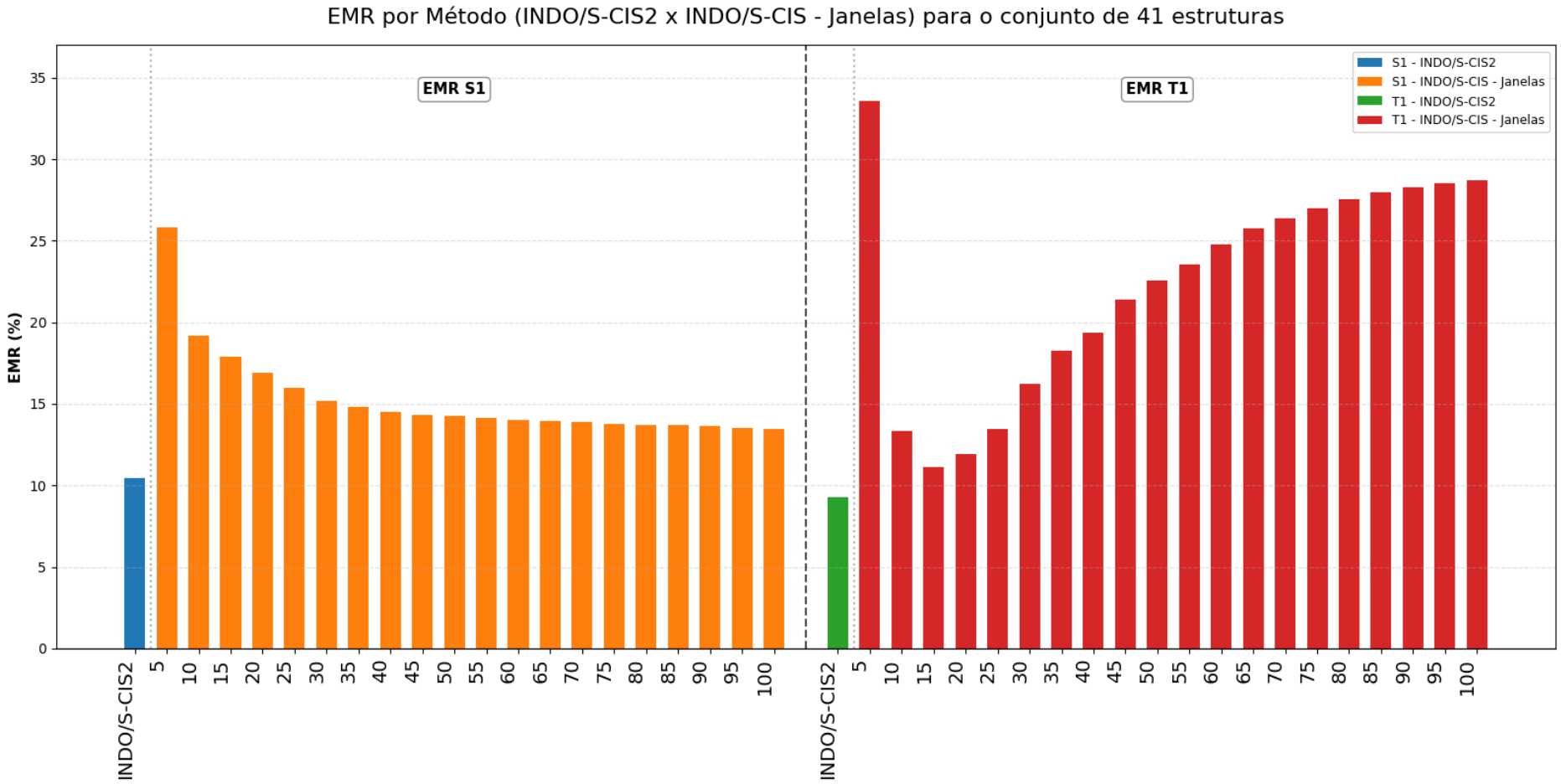
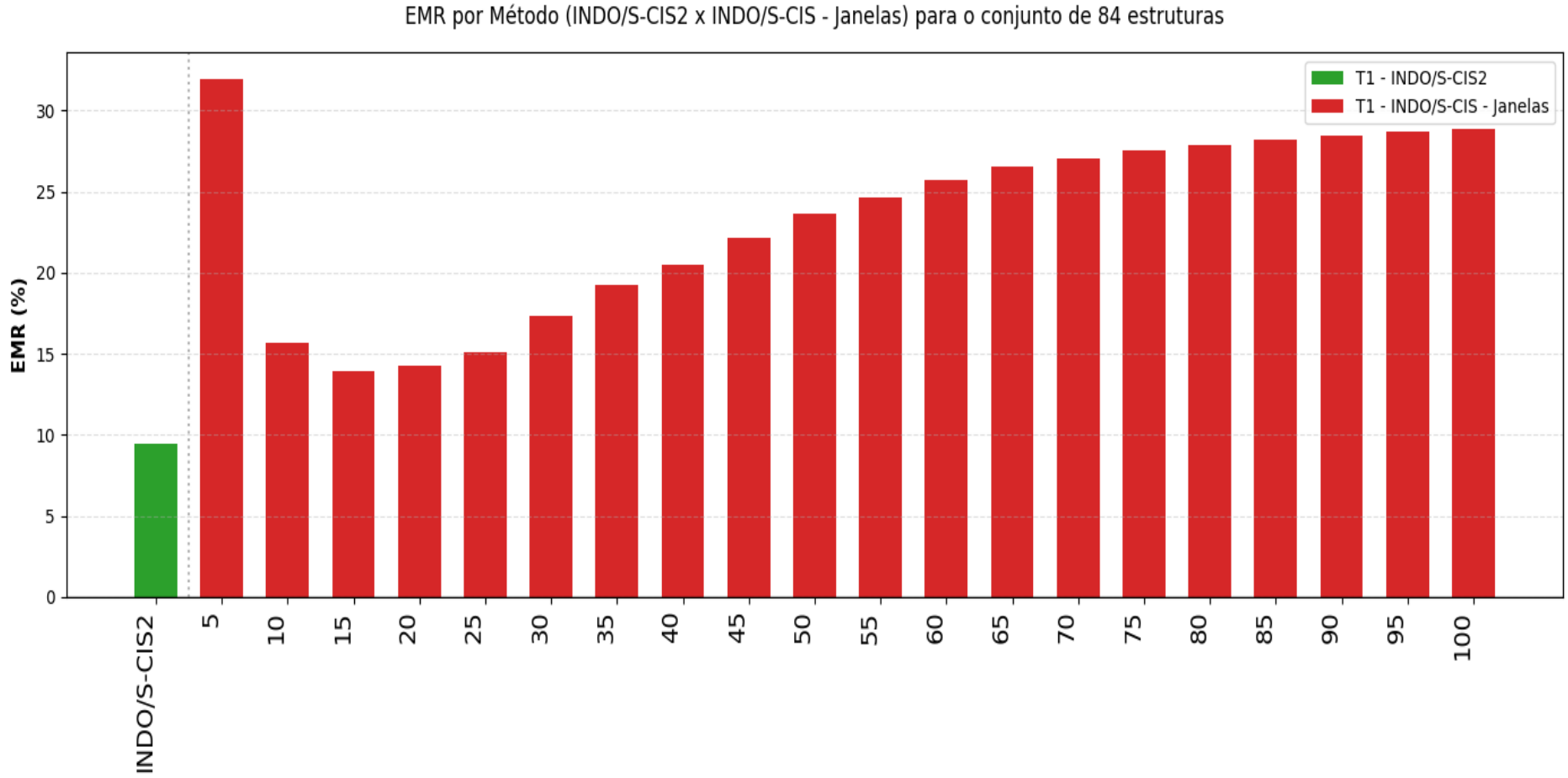


Figura 4.2EMR, média, desvio-padrão e outliers obtidos para T_1 pela comparação entre INDO/S-CIS2 e INDO/S-CIS para o conjunto de 84 estruturas



O INDO/S-CIS2 se mostrou mais exato em ambos os conjuntos tanto para S_1 quanto para T_1 frente a qualquer janela de excitação avaliada para o INDO/S-CIS. O novo método minimizou os erros médios, bem como apresentou a menor dispersão entre os dados. Os pontos pretos, X vermelhos, as linhas pretas dentro das caixas e os pontos brancos fora das caixas nas Figuras 4.1 e 4.2 representam a EMR, o desvio-padrão, a mediana e os outliers dos métodos respectivamente.

No caso dos cálculos utilizando o método INDO/S-CIS, a janela de excitação 5x5 apresentou os maiores erros para S_1 e T_1. Isso pode ser explicado pela matriz CIS não ter flexibilidade o suficiente para tratar corretamente os estados. O aumento da quantidade de funções matemáticas até a janela 20x20 apresentou melhores resultados. Entre as janelas de excitação 25x25 a 100x100, é perceptível o comportamento convergente para S_1, com uma variação inferior a 3 pontos percentuais (p.p.). Contudo, o mesmo aumento da janela de excitação no introduz na matriz CIS orbitais distantes dos orbitais HOMO-LUMO, que resultou em um aumento sistemático dos erros para a energia T_1.

O aumento do erro associado a energia T_1 pode estar relacionado à forma como o aumento das janelas de excitação no INDO/S-CIS trata a energia de troca (114). Por outro lado, a convergência do S_1 pode ser estar relacionada à melhor descrição para estados de spins opostos, uma vez que o método foi parametrizado utilizando pequenas moléculas orgânicas.

4.4.1. Avaliação por grupos de átomos

Após os resultados dos conjuntos gerais apresentadas anteriormente, dois grupos derivados do conjunto de 41 estruturas, onde todos tiveram S_1 determinados experimentalmente, foram avaliados. O primeiro grupo é um conjunto contendo 19 estruturas que possuem apenas os átomos H, C, N e O, além do Eu (+3*e*), das quais apenas duas estruturas não possui o átomo O. O segundo grupo foi dividido em cinco conjuntos, que contêm sistemas com pelo menos um dos átomos de F, S, P, Cl e Br. Todas as estruturas destes conjuntos também apresentam os átomos do primeiro grupo. A Tabela 4.2 apresenta a quantidade de estruturas para cada conjunto avaliado. Os EMRs e desvios-padrões das energias S_1 e T_1 para a comparação entre INDO/S-CIS2 e INDO/S-CIS são apresentados nas Figuras 4.3 a 4.8

Tabela 4.2: Grupos derivados do conjunto de 41 estruturas com valores de S_1 e T_1 determinadas experimentalmente.

Grupos	Quantidade
H, C, N e O	19
S	4
P	7
F	11
Cl	2
Br	4

Em todos os grupos avaliados, o INDO/S-CIS2 apresenta os menores erros. Estes dados serão apresentados em detalhes no próximo capítulo. O aumento da janela do INDO/S-CIS apresentou convergência para S_1, ao passo que piorou sistematicamente os resultados para T_1. Entre os sistemas com átomos do terceiro e quartos períodos da Tabela Periódica, S, P, Cl e Br, além do F, do segundo período, o INDO/S-CIS2 também apresentou melhoras significativas frente ao INDO/S-CIS. Embora sistemas contendo átomos de Cl tenham apresentado médias ligeiramente mais elevadas para T_1 no INDO/S-CIS2 frente a janelas menores com o INDO/S-CIS, o erro cresce sistematicamente com o aumento da janela, excluindo a primeira, mantendo o desvio-padrão baixo ao longo da série, evidenciando a limitação deste método.

5. Parametrização do NDDO/S-CIS

5.1. Aspectos gerais

A aproximação NDDO (do inglês *Neglect of Diatomic Differential Overlap*) é menos restritiva que seus antecessores, CNDO e INDO, negligenciando apenas a sobreposição diferencial das integrais de dois elétrons em orbitais atômicos centrados em átomos diferentes, sejam de dois, três ou quatro centros. Por não negligenciar os produtos de orbitais que estão no mesmo átomo, o cálculo de repulsões multipolares, que levam em consideração a orientação espacial dos orbitais, como as do tipo monopolo-dipolo, dipolo-dipolo e dipolo-quadrupolo, que são fundamentais para a correta previsão da geometria dos sistemas, entre átomos diferentes são possíveis. No CNDO e INDO, estas integrais são tratadas de forma puramente esférica (monopolo-monopolo) (115).

Alguns dos métodos semiempíricos mais recentes são baseados na aproximação NDDO, como AM1 (*Austin Model 1*) (116), PM3 (*Parametric Method 3*) (117), PM6 (*Parametric Method 6*) (118), PM7 (*Parametric Method 7*) (119), RM1 (*Recife Model 1*) (120), foram parametrizados levando em consideração propriedades do estado fundamental, como calores de formação e geometria (60). Tais métodos são amplamente utilizados para estudos de propriedades no estado fundamental, mas estudos para estados eletronicamente excitados são raros, principalmente por esses métodos padrões subestimarem fortemente suas energias (60,121), como resultado das aproximações integrais e da parametrização do estado fundamental. Uma forma de contornar tal problema seria a reparametrização do método para um problema especifico, contudo, isto é incômodo tanto do ponto de vista prático, uma vez que, para cada sistema a ser estudado, uma nova parametrização seria realizada, quanto do ponto de vista conceitual (60).

Para um átomo isolado, as integrais monoatômicas de dois elétrons (Gss, Gsp e Gpp), fundamentais para a diferenciação de energia dos estados de spin, são calculadas de maneira semelhante na matriz de Fock em ambos os hamiltonianos (110). Contudo, ao aumentarmos a complexidade do sistema, o INDO assume que os centros vizinhos atuam como cargas esféricas simétricas, enquanto o NDDO preserva a direcionalidade dos orbitais e a anisotropia das interações diatômicas. Essa descrição multipolar do NDDO permite uma descrição mais exata das propriedades em sistemas moleculares extensos.

Este capítulo apresenta a parametrização de um método semiempírico para o cálculo das energias S_1 e T_1 baseado no hamiltoniano NDDO e no método CIS, denominado NDDO/S-CIS. Seu desenvolvimento seguiu os mesmos critérios e metodologia adotada no INDO/S-CIS2.

5.2. Parâmetros obtidos

A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros obtidos para o NDDO/S-CIS.

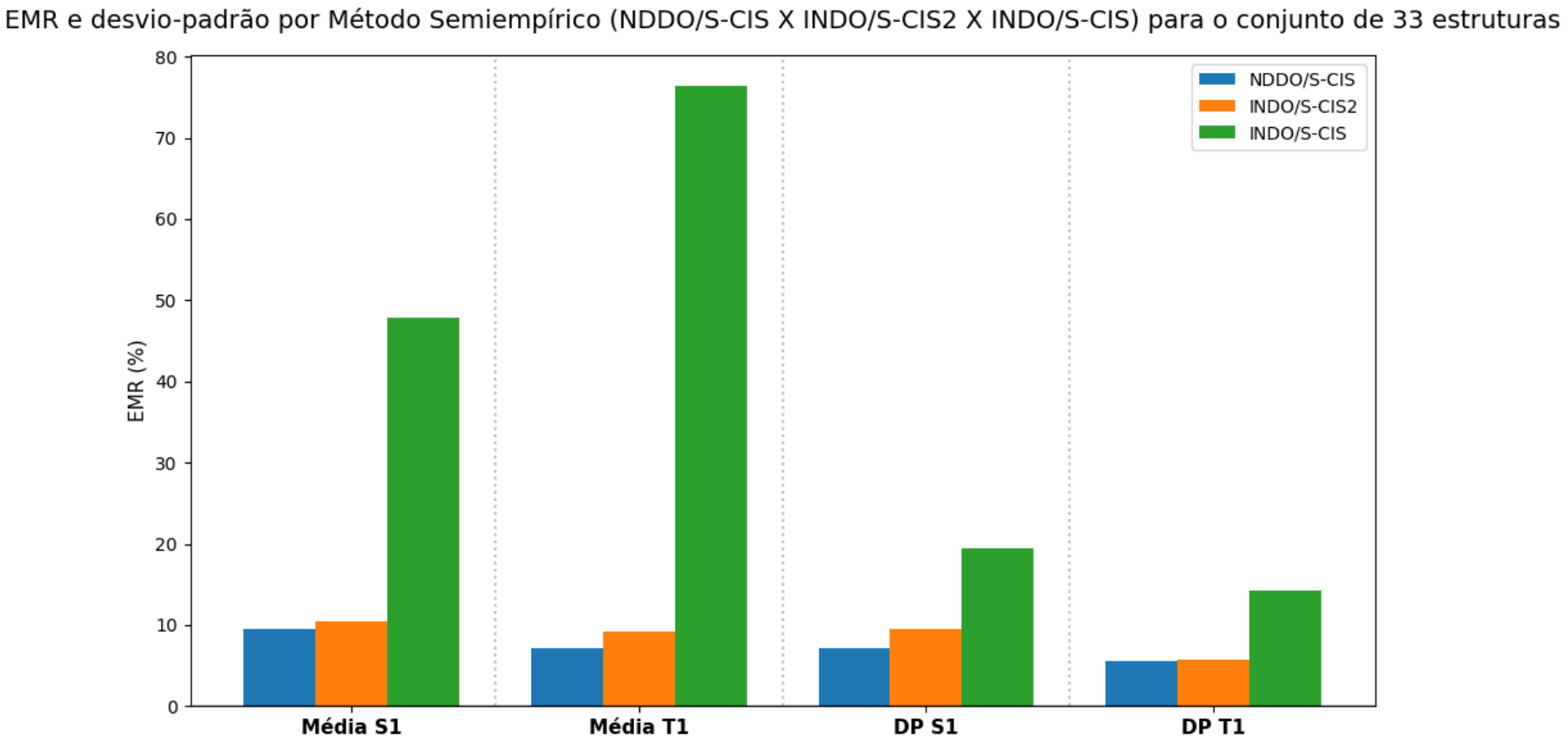
Tabela 5.1: Parâmetros obtidos para o método NDDO/S-CIS.

Átomo	**H**	**C**	**N**	**O**	**P**	**S**	**Cl**	**F**	**Br**
Descrição									
Us	-14,38562958	-52,31946256	-71,16803649	-102,41057387	-44,14195886	-82,52430677	-107,59792698	-151,54917911	1,70947426
ξs	0,78189697	1,92292062	1,95594999	1,05152257	0,45897787	1,99560165	0,86873195	2,82520419	2,25285079
βs	3,80876599	12,33322819	16,06203883	9,16217518	29,51129032	10,55996781	26,24564647	73,84926501	80,18503677
Gss	16,22468936	10,97941886	13,77494065	11,59855734	9,53025010	18,41906649	9,33225748	20,79984799	39,80802165
Up	-	-39,52376552	-54,62554179	-77,80577230	-32,74382396	-77,11102335	-64,99486659	-138,55206622	-183,06561810
ξp	-	1,73069328	1,39452710	2,47687080	0,92306768	1,79213129	2,37356198	1,93743459	2,40295414
βp	-	12,32943763	12,86123954	21,61406790	18,39521439	18,81361532	24,08829828	38,73245747	38,73245747
Gsp	-	11,53467407	12,05326818	15,28472344	12,66416539	15,39555125	12,61760284	16,52684127	9,98361552
Gpp	-	9,34112429	9,76368942	12,16998250	2,77601202	14,33722797	8,21881073	21,99016905	8,93941530
F2pp	-	6,32446389	2,54061883	3,06523562	6,84476042	1,00010761	5,79692173	4,36303481	3,95850225
G1sp	-	5,98935369	11,04782102	9,76027496	8,10880293	1,38013017	7,71543864	11,05806626	11,21937100

5.3. Avaliação do NDDO/S-CIS

A Figura 5.1 apresenta os resultados comparativos entre métodos semiempíricos desenvolvidos, NDDO/S-CIS e INDO/S-CIS2, com o INDO/S-CIS, usando todos os orbitais ocupados e virtuais. Apenas 33 das 41 estruturas com ambos os dados experimentais compõem o conjunto. 8 estruturas foram removidas por apresentar energia T_1 negativa para o INDO/S-CIS. Destas, 7 estruturas continham o átomo de fósforo. Os sistemas com enxofre também subestimaram T_1. Quando, no capítulo anterior, foram avaliadas com restrição de janela, as 8 estruturas não apresentaram energia T_1 negativa. Além disso, o INDO/S-CIS apresentou as maiores EMRs para S_1 e T_1, além de desvios-padrões relativamente baixos. Assim, este foi descartado para as análises seguintes.

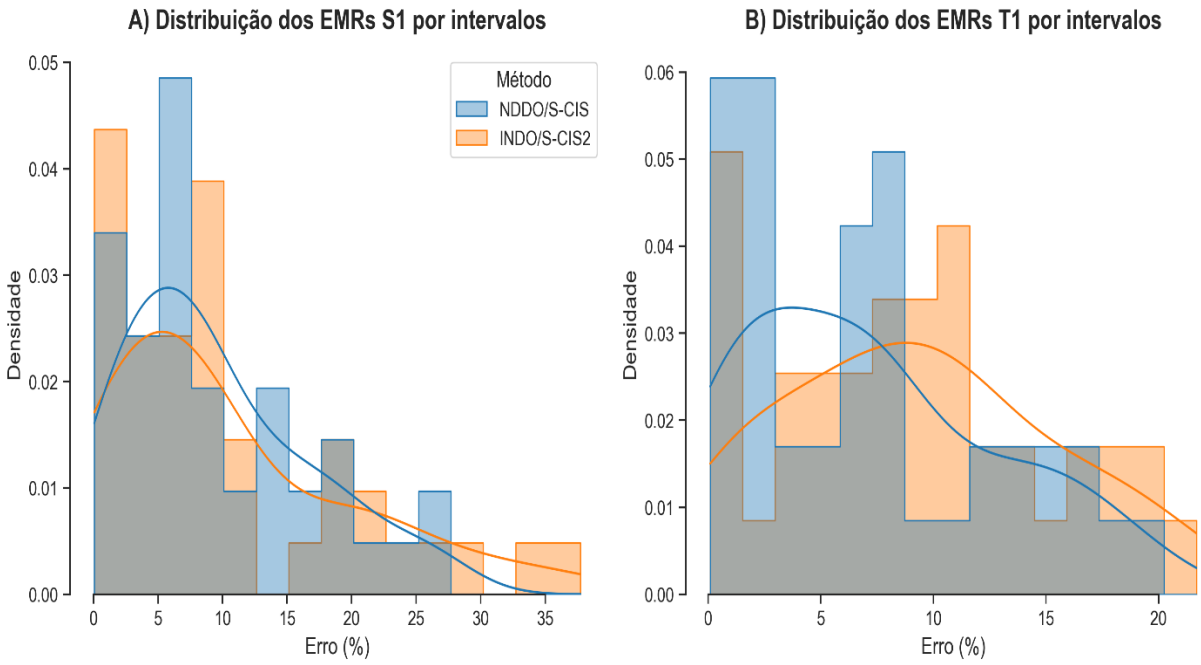
Figura 5.1: EMR, média, desvio-padrão e outliers obtidos para S_1 e T_1 pela comparação entre NDDO/S-CIS, INDO/S-CIS2 e INDO/S-CIS para conjunto de 33 estruturas.



Foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk (122) para verificar a normalidade dos métodos. Para S_1, NDDO/S-CIS exibiu um p-valor de 0,0044, enquanto o INDO/S-CIS2 apresentou um p-valor igual a 0,0002. Valores p menores que 0,05 (nível de significância de 5%) para o teste de Shapiro-Wilk indicam que a distribuição dos erros é não-normal. O teste de Wilcoxon (123), utilizado para comparar duas amostras, foi aplicado e retornou um valor-p igual a 0,8677, indicando que ambos os métodos são estatisticamente equivalentes para o cálculo do S_1. De forma semelhante, para a avaliação de T_1 com 88 estruturas, o teste de Shapiro-Wilk indicou não-normalidade para ambos os métodos, com valores-p de 0,0096 e 0,0004 para NDDO/S-CIS e INDO/S-CIS2, respectivamente. O teste de Wilcoxon apontou valor-p igual a 0,0850, indicando semelhança estatística entre os métodos para T_1. Embora o valor-p tenha apontado que os métodos são semelhantes, sua proximidade com o nível de significância sugere que existe uma diferença na forma como os dois métodos calculam T_1, mas o tamanho da amostra (88 estruturas) pode não ser suficientemente grande para dar robustez estatística para apontar uma diferenciação no método.

A Figura 5.2 apresenta um histograma com a distribuição por faixas de erros. Os valores de densidade apontam o percentual de estruturas contidas em cada intervalo. A soma das densidades é igual a 1 (100%). A região com erros de até 10% para S_1 e T_1 é a de maior densidade. Para o NDDO/S-CIS, cerca 63 e 68% para S_1 e T_1, respectivamente, estão nesta região. Analogamente para o INDO/S-CIS2, os valores são de cerca de 63 e 53% para S_1 e T_1, respectivamente.

Figura 5.2: Distribuição por intervalos de erros para S_1 e T_1 entre NDDO/S-CIS e INDO/S-CIS2.



Para o primeiro conjunto, com 41 estruturas com ambos os dados experimentais, Figura 5.3, os erros médios obtidos para S_1 foram de 9,52 ± 7,13% para o método NDDO/S-CIS e 10,43 ± 9,56% para o INDO/S-CIS2. Para T_1, os valores foram de 7,16 ± 5,59% e 9,26 ± 5,98%, respetivamente. Quando estendido para 87 estrutura, Figura 5.4, os intervalos para NDDO/S-CIS e INDO/S-CIS2 são 7,68 ± 5,65% e 9,46 ± 6,88%.

5.3.1. Avaliação por grupos de átomos

A avaliação dos métodos foi estendida para subgrupos de estruturas contendo determinados átomos. O subgrupo H, C, N e O representa todas as estruturas que contém apenas estes átomos, enquanto os demais são conjuntos que possuem pelo menos um heteroátomo, podendo ter outros heteroátomos simultaneamente na estrutura. As Tabelas 5.2 e 5.3 resumem as EMRs e desvios-padrões de cada subgrupo, enquanto as Figuras 5.5 e 5.6, de forma complementar, apresentam suas distribuições e *outliers*.

Tabela 5.2: EMR, média, desvio-padrão e *outliers* obtidos para S_1 e T_1 pela comparação entre NDDO/S-CIS e INDO/S-CIS2 para os subgrupos com as estruturas que possuem ambos os dados experimentais.

Subgrupo	N	NDDO/S-CIS				INDO/S-CIS2			
		S_1		T_1		S_1		T_1	
		EMR	DP	EMR (%)	DP	EMR	DP	EMR	DP
Global	41	9,52	7,13	7,16	5,59	10,43	9,56	9,26	5,98
H, C, N e O	19	10,51	7,75	8,56	5,57	10,82	10,98	8,73	4,43
F	11	7,10	4,57	5,90	5,87	6,04	4,02	12,30	7,21
S	4	9,08	11,16	9,57	4,67	7,75	10,30	8,33	6,94
P	7	6,68	5,20	5,62	7,04	7,88	6,32	9,27	8,92
Cl	2	7,78	0,93	6,74	9,25	24,34	6,34	14,28	8,31
Br	4	7,40	7,36	5,75	6,01	8,48	9,09	5,78	5,80

Tabela 5.3: EMR, média, desvio-padrão e *outliers* obtidos para T_1 pela comparação entre NDDO/S-CIS e INDO/S-CIS2 para os subgrupos com as estruturas que possuem apenas T_1 obtido experimentalmente.

Subgrupo	N	NDDO/S-CIS		INDO/S-CIS2	
		T_1		T_1	
		EMR	DP	EMR (%)	DP
Global	87	7,68	5,65	9,46	6,88
H, C, N, O	43	8,57	5,71	8,96	6,02
F	21	7,33	6,13	13,44	8,16
S	12	8,32	4,05	11,05	8,21
P	12	6,42	6,65	10,54	9,96
Cl	5	4,47	5,21	6,49	8,26
Br	5	5,58	5,21	6,66	5,39

De modo geral, ambos os métodos apresentam erros similares para S_1 entre os subgrupos. Quando heteroátomos são adicionados, o NDDO/S-CIS apresenta menores EMRs para T_1 em todos os casos.

Figura 5.3: EMR, média e desvio-padrão por grupos obtidos para S_1 e T_1 pela comparação entre NDDO/S-CIS, INDO/S-CIS2 para conjunto de 41 estruturas contendo valores de S_1 e T_1 determinados experimentalmente.

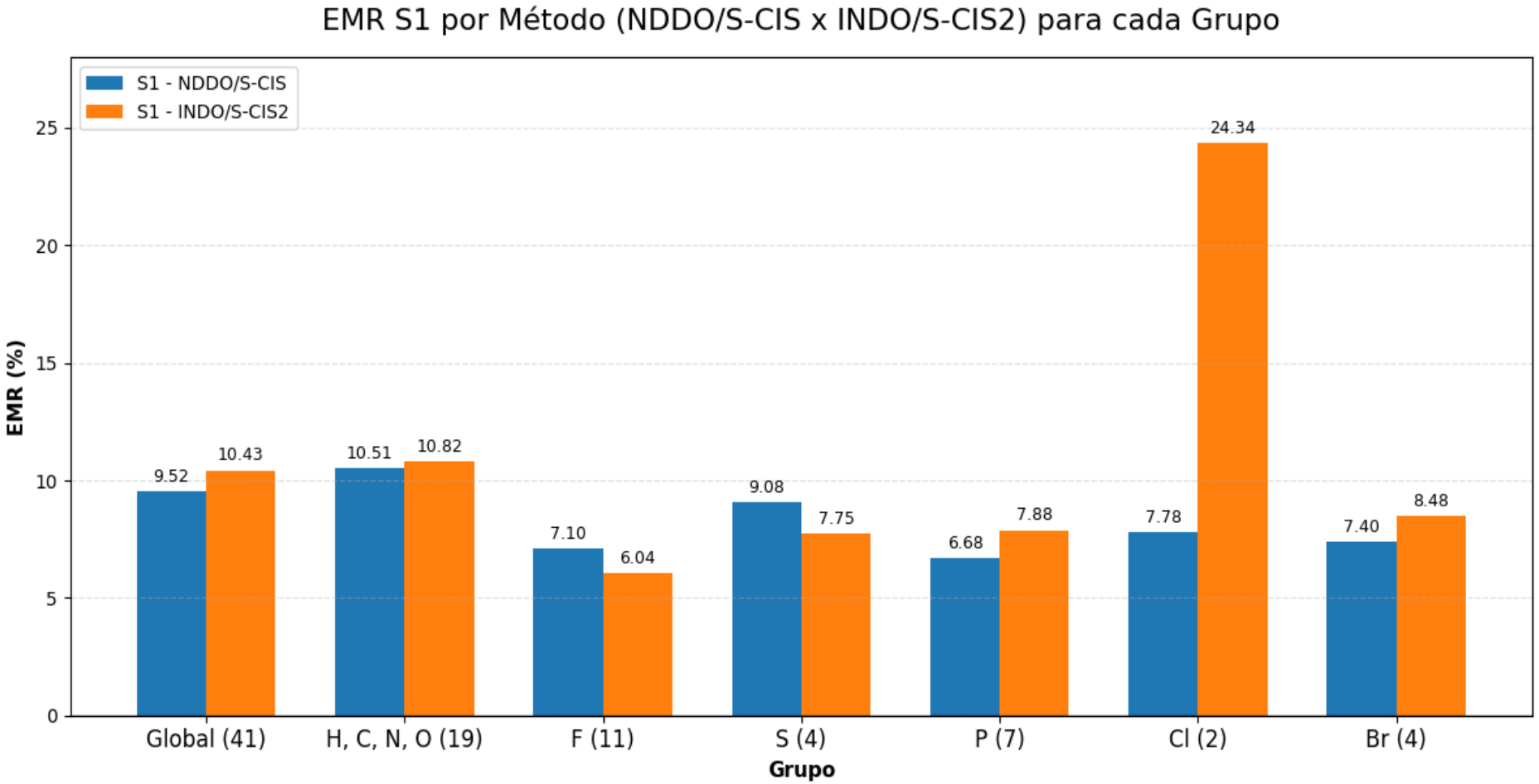
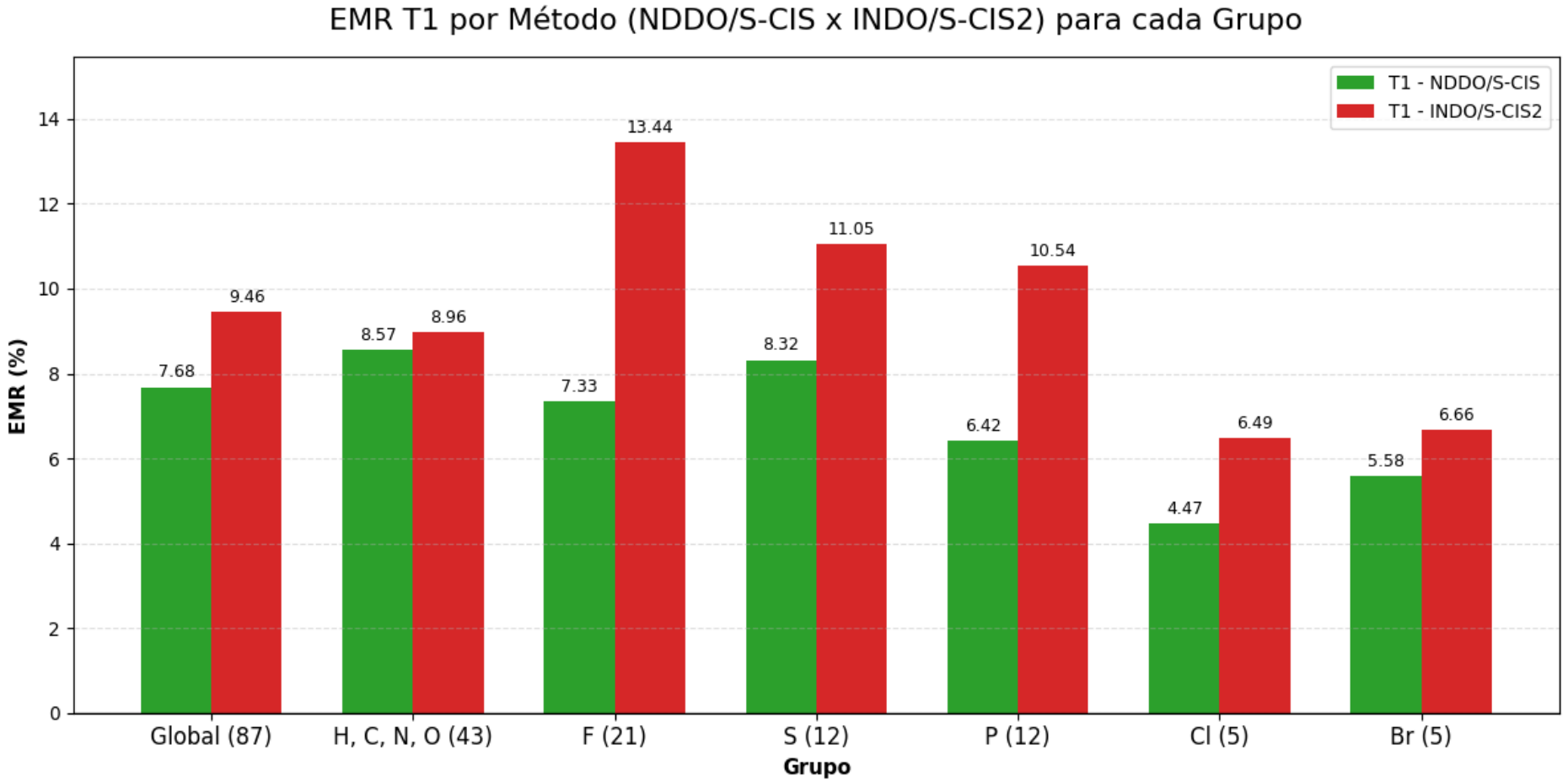


Figura 5.4: EMR, média e desvio-padrão por grupos obtidos para T_1 pela comparação entre NDDO/S-CIS, INDO/S-CIS2 para conjunto de 87 estruturas contendo apenas valores de T_1 determinado experimentalmente.



5.3.2. Avaliação entre métodos semiempíricos e TDDFT

As Tabelas 5.4 e 5.5 apresentam as comparações dos métodos NDDO/S-CIS e INDO/S-CIS2 e funcionais TDDFT para as 22 estruturas que convergiram para cada funcional, com erros médios relativos (EMR) ordenados de forma crescente para singleto e tripleto, respectivamente.

Tabela 5.4: EMR e desvio-padrão obtidos para S_1 e T_1 pela comparação entre métodos semiempíricos e os funcionais TDDFT para o conjunto de 22 estruturas ordenado por EMR S_1.

Ranking	Método	EMR S1	DP S1	EMR T1	DP T1
1	NDDO/S-CIS	8,01	6,35	6,84	4,9
2	INDO/S-CIS2	9,04	8,29	8,51	6,43
3	B3LYP	9,38	8,45	10,64	7,97
4	PBE0	11,04	9,88	12,64	8,25
5	TPSS0	11,25	9,53	13,74	8,51
6	TPSSh	16,44	9,22	7,95	6,58
7	REVPBE38	18,12	10,46	16,4	9,97
8	CAM-B3LYP	22,02	11,37	18,63	10,78
9	M062X	23,76	10,05	23,32	13,13
10	TPSS	28,56	13,26	14,36	9,42
11	BLYP	32	13,39	17,64	10,11
12	BP86	32,34	13,71	18,09	10,42
13	PW91	32,77	13,78	18,56	10,59
14	PBE	32,93	13,91	18,78	10,75
15	LDA	33,79	13,72	19,79	10,68

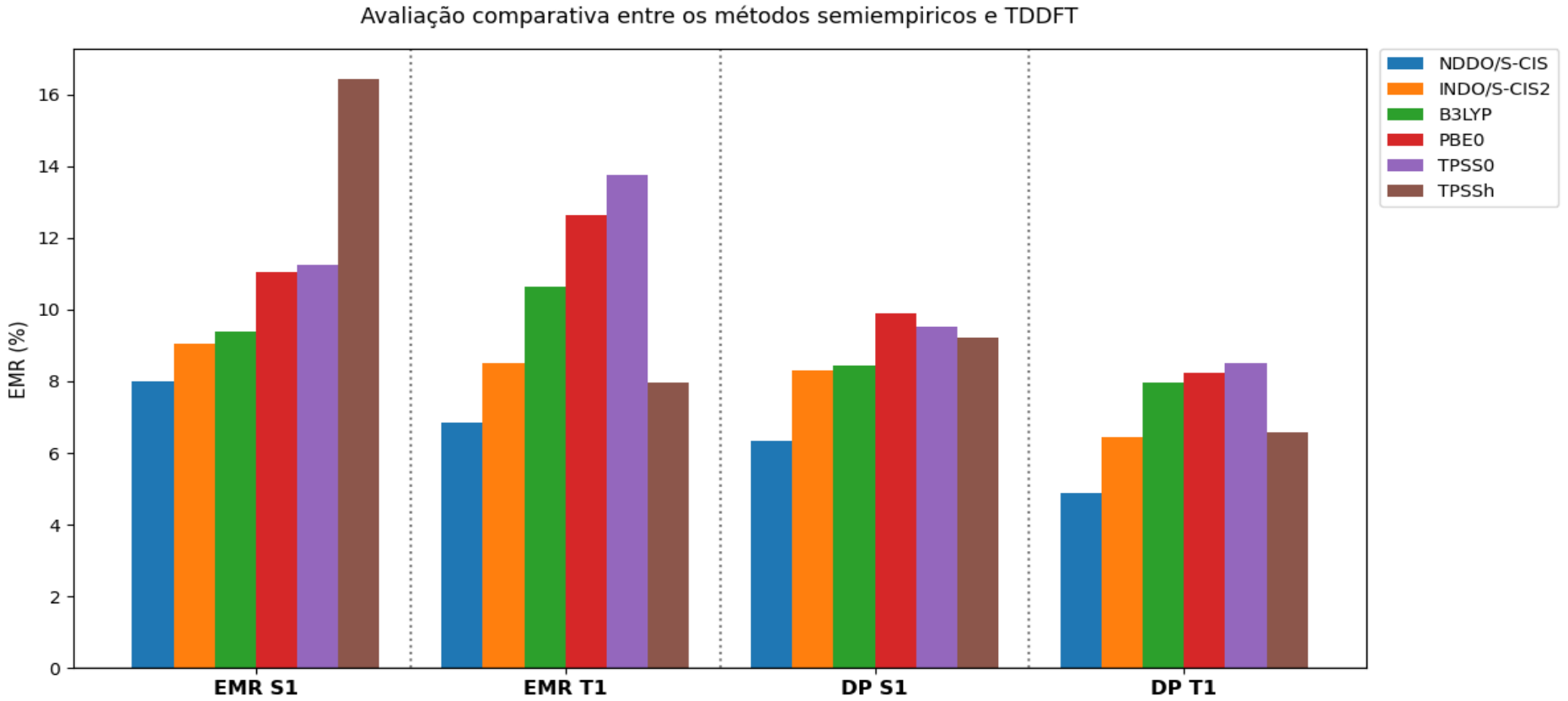
16	LC-PBE	33,82	12,5	20,79	10,85

Tabela 5.5: EMR e desvio-padrão obtidos para S_1 e T_1 pela comparação entre métodos semiempíricos e os funcionais TDDFT para o conjunto de 22 estruturas ordenado por EMR T_1.

Ranking	Método	EMR S1	DP S1	EMR T1	DP T1
1	NDDO/S-CIS	8,01	6,35	6,84	4,9
2	TPSSh	16,44	9,22	7,95	6,58
3	INDO/S-CIS2	9,04	8,29	8,51	6,43
4	B3LYP	9,38	8,45	10,64	7,97
5	PBE0	11,04	9,88	12,64	8,25
6	TPSS0	11,25	9,53	13,74	8,51
7	TPSS	28,56	13,26	14,36	9,42
8	REVPBE38	18,12	10,46	16,4	9,97
9	BLYP	32	13,39	17,64	10,11
10	BP86	32,34	13,71	18,09	10,42
11	PW91	32,77	13,78	18,56	10,59
12	CAM-B3LYP	22,02	11,37	18,63	10,78
13	PBE	32,93	13,91	18,78	10,75
14	LDA	33,79	13,72	19,79	10,68
15	LC-PBE	33,82	12,5	20,79	10,85
16	M062X	23,76	10,05	23,32	13,13

Em ambas as Tabelas, as posições 1 a 6 são ocupadas, não na mesma ordem, pelos mesmos métodos, sendo então escolhidas para a comparação. Além disso, os métodos semiempíricos apresentaram, na maioria dos casos, EMRs e desvios-padrões menores que os métodos TDFFT, como observado na Figura 5.5.

Figura 5.5: EMR e desvio-padrão obtidos para S_1 e T_1 pela comparação entre NDDO/S-CIS, INDO/S-CIS2 e os funcionais TDDFT B3LYP, PBE0, TPSS0 e TPSSh para o conjunto de 22 estruturas que convergiram simultaneamente para os funcionais TDDFT.



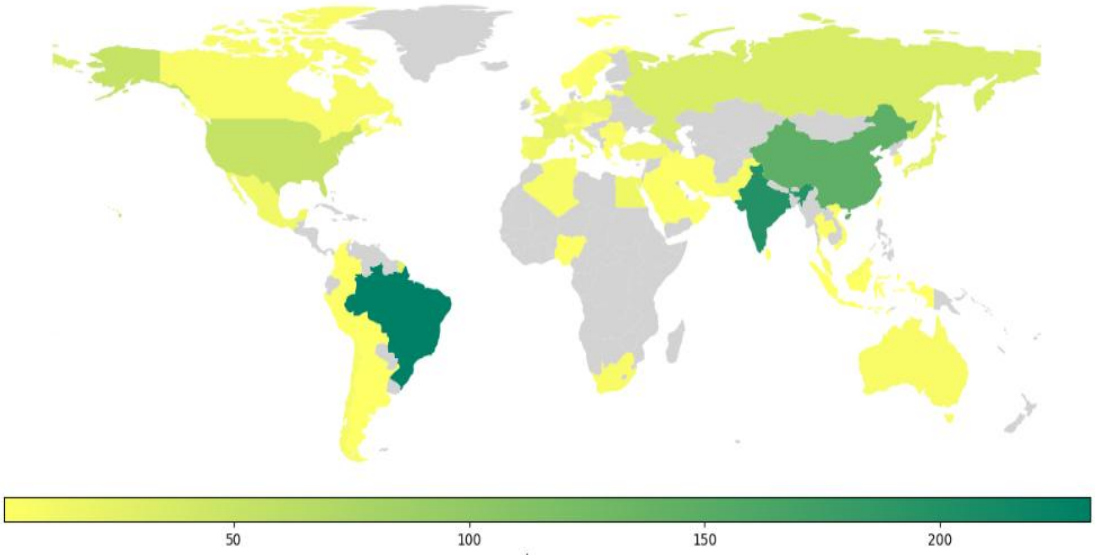
6. LUMPAC 2.0

6.1. LUMPAC – Abordagem histórica

O projeto LUMPAC (*LUMinescence PACkage*) foi iniciado em 2008 no Laboratório Pople de Química Computacional da Universidade Federal de Sergipe, sob coordenação do professor Ricardo Oliveira Freire, sendo publicado em 2014 (15). Foi o primeiro *software* projetado especificamente para o estudo das propriedades de luminescência de sistemas contendo íons lantanídeos (124). Até novembro de 2024, 199 trabalhos o citaram. Além disso, o trabalho foi escolhido pelo corpo editorial do *Journal of Computational Chemistry* (JCC), da editora Wiley, para ser a capa do Volume 35, Edição 10. Para acessar a *homepage* do *software*: www.lumpac.pro.br.

A ideia por trás do LUMPAC foi ser um programa de fácil utilização por qualquer usuário. A primeira versão do *software*, disponibilizada apenas para a plataforma Windows, foi codificada em *C++*. Mais de 1000 licenças foram distribuídas por 60 países, onde Brasil, China e Índia possuem mais de 60% das licenças. A Figura 6.1 apresenta a distribuição global de licenças.

Figura 6.1: distribuição global de licenças do LUMPAC (dados obtidos em 25/04/2024)



Atualmente, a linguagem de programação *Python* está sendo utilizada para o desenvolvimento da segunda versão do *software* (LUMPAC 2.0). O LUMPAC 2.0 (LUMPAC) estará disponível para as plataformas Windows, Linux e Mac. Embora *C++* apresente melhor desempenho em tempo de execução do programa, fatores como

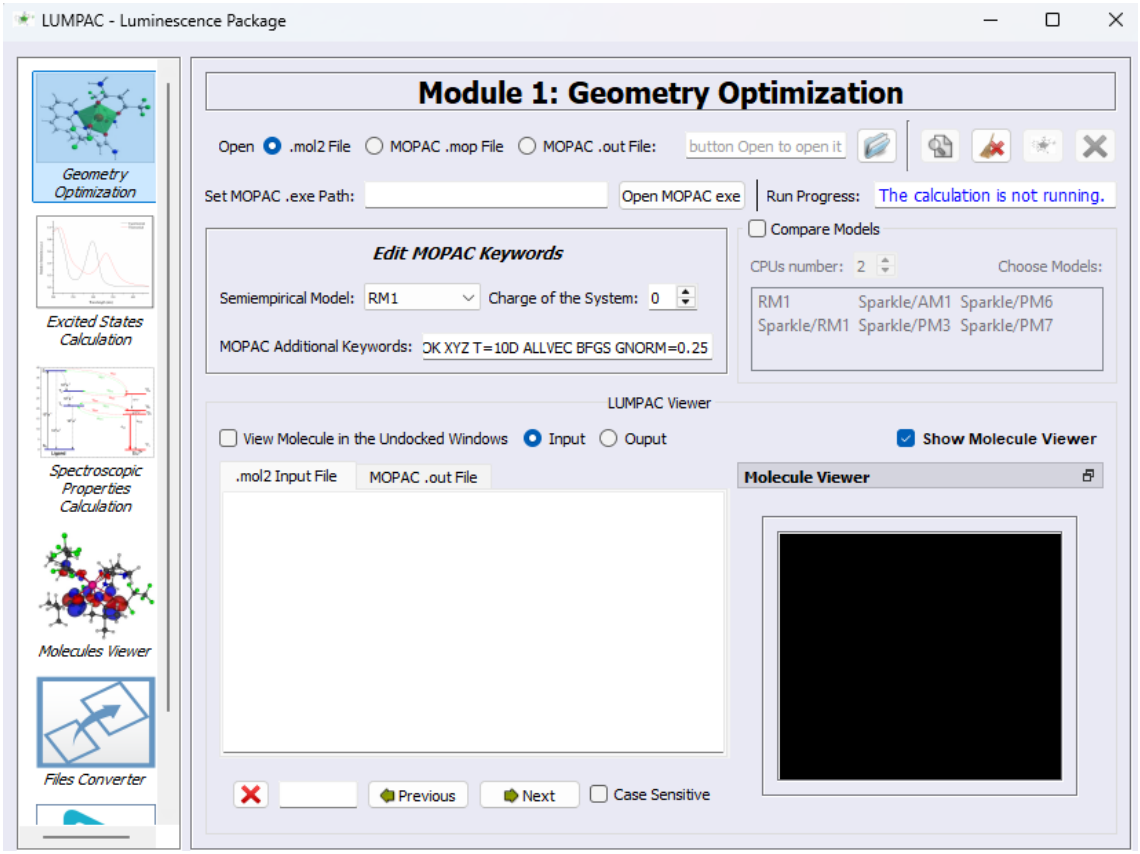
portabilidade, a ampla gama de bibliotecas disponíveis e sua facilitada implementação de recursos e manutenção do código justificam a alteração da linguagem de programação.

Desde o seu lançamento, o LUMPAC tem sido aplicado em estudos de diversas áreas como polímeros luminescentes (14,125,126), sensores de pesticidas (127), potenciais aplicações em displays OLEDs (128–135), potenciais WLEDs (135–141), marcadores forenses e de munição (142–145), corantes potenciais em bioimagem e marcadores biológicos (146–148), potenciais nanotermometros (149), termossensores (150,151), membranas com potenciais aplicações no tratamento de doenças de pele (152), marcadores de frescor para alimentos (153), potenciais lasers (154) e potenciais enantiosseletores (155).

6.2. Módulos do LUMPAC 2.0

O LUMPAC 2.0 é dividido em cinco módulos, um a mais que a primeira versão, como apresentado na Figura 6.2.

Figura 6.2: Layout do Módulo 1 do LUMPAC.



O primeiro módulo é dedicado ao cálculo da geometria do estado fundamental de sistemas contendo íon(s) lantanídeo(s) utilizando os modelos *Sparkle* ou RM1. Para isso,

é necessário a integração com o *software MOPAC* (11). A este módulo foi adicionado a opção de utilizar diferentes modelos para otimização de geometria, bem como a capacidade de comparar a geometria otimizada com a estrutura inicial, que pode ser uma estrutura cristalográfica ou modelada. As otimizações podem ser feitas com os diversos métodos de forma paralela, alterando os valores de CPUs utilizadas. A métrica para a comparação entre as estruturas é o RMSD (do inglês, *Root-Mean-Square Deviation*) que facilita a identificação do modelo que fornece uma estrutura mais próxima da inicial. O visualizador de moléculas foi completamente revisado, permitindo aos usuários salvar figuras em alta resolução, destacar o poliedro de coordenação, ajustar as cores dos átomos e isolar o ambiente central do átomo para visualização.

O segundo módulo é integrado ao *software ORCA* e é utilizado para calcular a energia dos estados excitados singleto e tripleto dos ligantes. Os cálculos são realizados utilizando as interações de configurações simples baseadas no método INDO/S-CIS. Melhorias no código-fonte foram realizadas, enquanto a interface gráfica permanece inalterada.

O módulo 3 possui 4 subdivisões e todas receberam melhorias importantes. Ao modulo 3.1 foi implementado o cálculo dos parâmetros de intensidade a partir do espectro de excitação, utilizando a metodologia JOEX (156). O módulo 3.2 permite o cálculo de parâmetros de intensidade teóricos para múltiplos sistemas em paralelo. O módulo 3.3 recebeu diversas atualizações: i) cálculo de transferência e retrotransferência de energia para sistemas contendo o íon Tb^{3+}; ii) possibilidade de calcular múltiplos sistemas em paralelo; iii) a inclusão de novos canais de transferência de energia no cálculo do rendimento quântico teórico de emissão; iv) a possibilidade de substituir valores típicos para algumas grandezas empregadas nos modelos de Malta (44,54,55) para cálculo das taxas de transferência de energia ligante-metal; v) caracterização dos estados excitados dos ligantes envolvidos no processo de transferência de energia, em termos de transições eletrônicas; e vi) plotagem automática do diagrama de Jablonski. O modulo 3.4 agora permite a plotagem de múltiplos espectros de absorção com base nas transições eletrônicas envolvendo orbitais moleculares calculados.

O módulo 4 foi inteiramente desenvolvido para a nova versão e é o único totalmente inédito. Sua principal função é permitir a visualização das estruturas e orbitais moleculares calculados usando o ORCA, permitindo a caracterização dos estados

excitados centrados nos ligantes envolvidos no processo de transferência de energia e a interpretação do espectro de absorção teórico. Os recursos disponíveis no visualizador de imagens do módulo 1 também estão disponíveis no módulo 4.

O módulo 5 é um módulo para criação/conversão de arquivos entrada-entrada ou saída-entrada. Agora é possível conversão de vários arquivos simultaneamente. Um banco de dados contendo vários potenciais efetivos de caroço (ECPs) e funções de base do grupo Stuttgart/Cologne (https://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html) foram inseridos para íons lantanídeos, permitindo, por exemplo, a criação de arquivos de entrada para cálculos DFT e TDDFT com o ORCA.

Na *homepage* do LUMPAC é possível obter um manual detalhado, em língua inglesa, para o funcionamento do programa.

6.3. Outros programas para cálculos de propriedades fotoluminescentes.

6.3.1. JOES: Judd-Ofelt from Emission Spectra

O *software* JOES foi desenvolvido por Ciric e colaboradores (157) na linguagem de programação Java, sendo publicado em 2019. Utilizado para calcular os parâmetros de intensidade a partir do espectro de emissão experimental de compostos de Eu^{3+}. Apresenta uma vasta coleção de índices de refração, *n*, de diversos materiais inorgânicos, utilizado para a obtenção da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. O valor da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é aplicado como referência interna para os cálculos dos parâmetros de intensidade Ω_λ. Além dos parâmetros de intensidade, o JOES calcula as taxas de decaimento radiativo, tempo de vida, eficiência quântica e eficiência de sensibilização.

6.3.2. JOEX: Judd-Ofelt from Excitation Spectrum of Eu3+

Desenvolvido na linguagem de programação PHP por Ciric e colaboradores e publicado em 2021, o JOEX permite o cálculo de parâmetros de intensidade Ω_λ a partir de dados de espectro de excitação. É uma metodologia muito interessante, uma vez que permite a determinação de parâmetros de intensidade para sistemas onde seu espectro de emissão não está disponível. Sua metodologia foi implementada no LUMPAC.

6.3.3. JOYSpectra

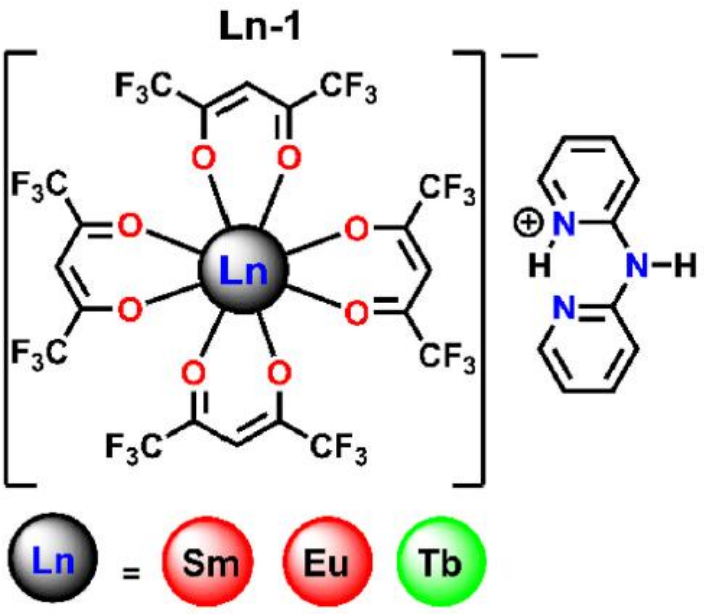
Desenvolvido utilizando diversas linguagens de programação (C/C++, PHP, HTML, Python, e Unix - baseado Shellscript) por Moura e colaboradores e publicado em 2021, o JOYSpectra (158) é uma plataforma web gratuita que utiliza fundamentos

teóricos semelhantes aos do LUMPAC para calcular propriedades luminescentes de sistemas contendo íons Ln^{3+}. Não é necessário o usuário possuir recursos computacionais próprios para os cálculos, uma vez que os autores os disponibilizam. Contudo, é necessário fornecer dados externos como coordenadas cartesianas do poliedro de coordenação, energias de estados excitados singleto e tripleto e a distância entre os centros doador e aceitador de energia (R_L).

6.4. Estudo de caso

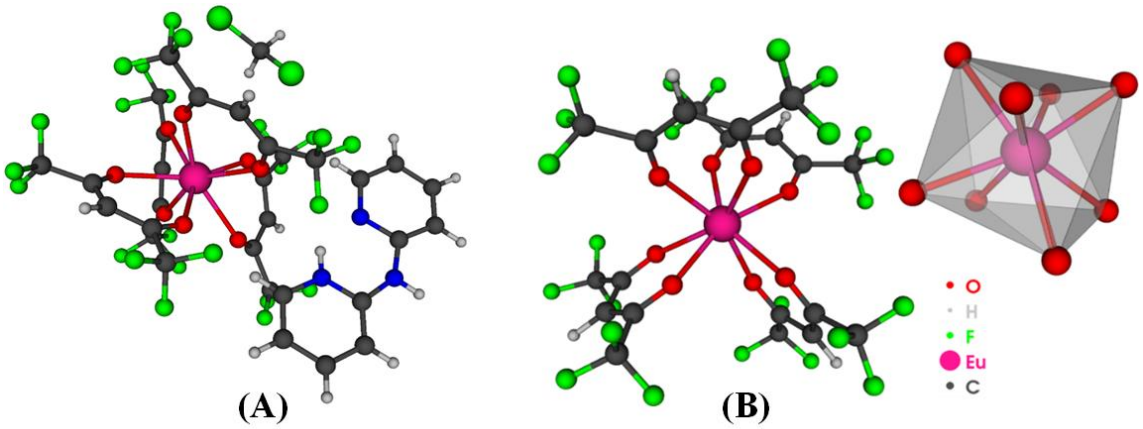
A fim de apresentar as funcionalidades de cada módulo do LUMPAC, foi realizado um estudo de caso. Uma série de complexos de Ln^{3+} foram sintetizados e caracterizados por Ilmi e colaboradores (159). As estruturas dos complexos contêm um íon Ln^{3+} coordenado a quatro ligantes hfaa (hexafluoroacetilacetonato), apresentado na Figura 6.3. Além disso, a caracterização cristalográfica aponta também a presença do contra-íon 2,2′-dipiridilamina. Para o nosso estudo, tomamos como referência o complexo de Eu^{3+}, sob código CSD TEJSIO.

Figura 6.3: estrutura química geral dos complexos.



A Figura 6.4 foi gerada a partir do modulo 1 do LUMPAC e apresenta a estrutura cristalográfica (A) com o contra-íon, a estrutura Sparkle/AM1 (B) e seu respectivo poliedro de coordenação.

Figura 6.4: Estrutura cristalográfica e Sparkle/AM1 de TEJSIO.



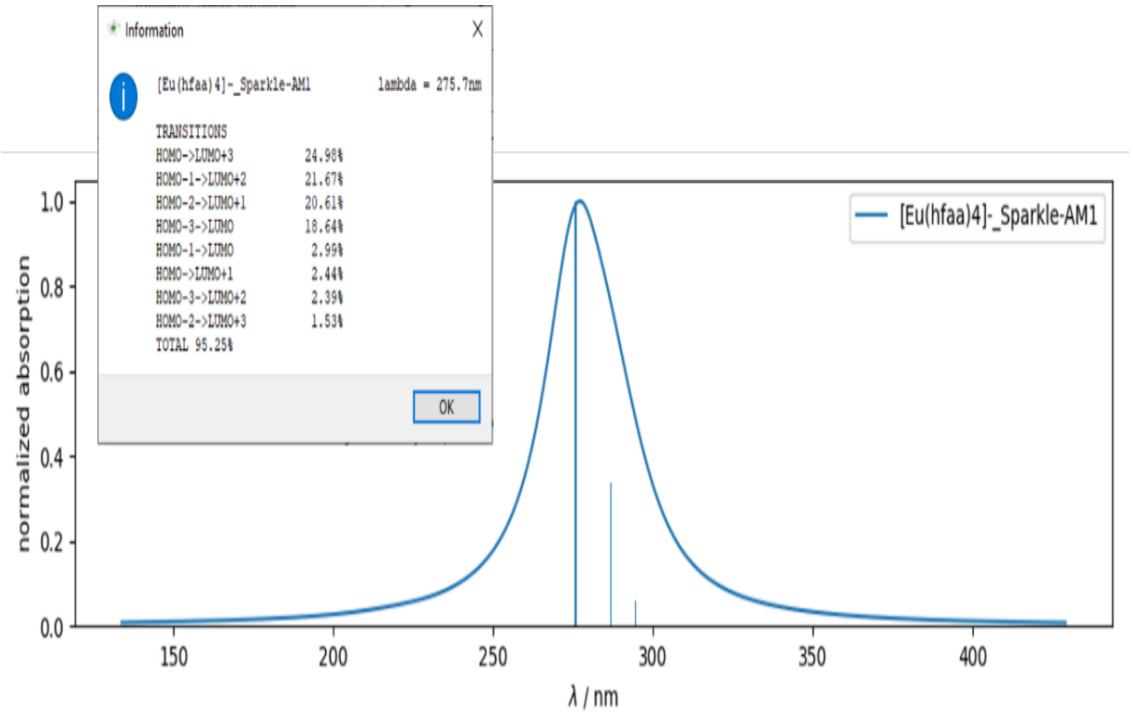
Da estrutura cristalográfica foi removido o contra-íon e, posteriormente, foi otimizada com todos os modelos Sparkle e RM1 implementados no MOPAC. A carga atribuída ao complexo foi de -1. Ao finalizar todas as otimizações, o modelo Sparkle/AM1 apresentou o menor valor de RMSD, indicando a melhor descrição do complexo $[Eu(hfaa)_4]^-$. A Tabela 6.1 apresenta os valores de RMSD para cada modelo avaliado.

Tabela 6.1: RMSD calculado entre o complexo [Eu(hfaa)4]- e os modelos semiempíricos disponíveis no MOPAC.

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

Utilizando o Módulo 2, as energias de estado excitado singleto e tripleto do ligante foram calculadas utilizando o INDO/S-CIS, implementado no ORCA. Aqui, o íon Eu^{3+} foi substituído por uma carga pontual +3e. A Figura 6.5 apresenta o espectro de absorção teórico obtido utilizando o método INDO/S-CIS.

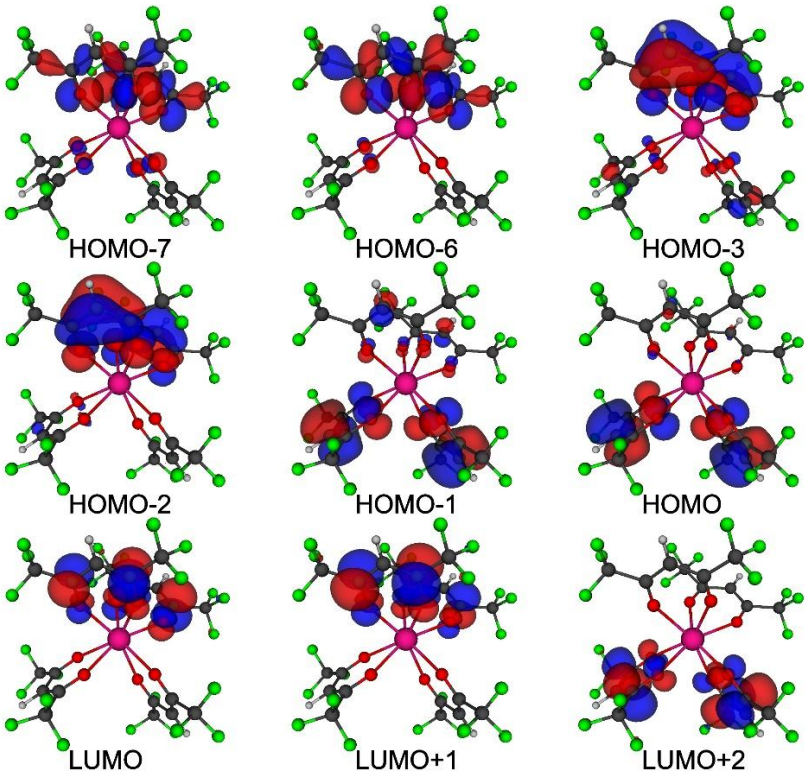
Figura 6.5: espectro de absorção teórico do complexo [Eu(hfaa)4]-.



A plotagem do espectro de absorção é feita no módulo 3.4 do LUMPAC. Este novo recurso representa as forças do oscilador na forma de barras estreitas e permite o ajuste espectral utilizando funções Gaussianas ou Lorentzianas. Ao clicar nas barras de força do oscilador, é retornada uma mensagem com informações sobre quais as transições eletrônicas mais contribuem para a composição de uma dada banda de absorção.

O espectro de absorção experimental mostrou a presença de uma ampla banda de absorção em 300 nm, enquanto o espectro calculado pelo método INDO/S-CIS para a estrutura Sparkle/AM1 apresentou um máximo em 275,7 nm. As transições com maiores contribuições para esta banda foram HOMO→LUMO+3 (24,98%), HOMO-1→LUMO+2 (21,67%), HOMO-2→LUMO+1 (20,61%) e HOMO-3→LUMO (18,64%). A visualização e obtenção da representação gráfica dos orbitais moleculares calculados foi realizada no módulo 4, e está representada na Figura 6.6. Como os orbitais moleculares envolvidos nas principais transições tinham caráter π, a banda de absorção mais intensa foi atribuída às transições π→π*.

Figura 6.6: Orbitais moleculares selecionados calculados usando o método INDO/S-CIS e gerados pelo módulo 4.



O cálculo teórico dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ) são essenciais para a modelagem de transferência de energia em complexos de Ln^{3+}. Utilizando o Módulo 3.1, é possível obter os parâmetros Ω_λ experimentais a partir dos espectros de emissão e absorção. Os valores de Ω_λ experimentais foram extraídos a partir do espectro de emissão do complexo. Esses valores serviram de referência para o ajuste teórico utilizando o modelo QDC (124), implementado no Módulo 3.2. Este procedimento calcula a contribuição do termo dipolo elétrico (dipolo elétrico forçado, Ω_λ^{DEF}) para Ω_λ. O Módulo 3.4 foi utilizado para calcular os valores teóricos das propriedades fotofísicas A_{rad} e A_{nrad}, eficiência quântica (n) e rendimento quântico de emissão (q) do complexo. O tempo de vida experimental da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ foi utilizado para calcular a A_{nrad}. Os valores calculados são apresentados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2:Dados fotofísicos experimentais e teóricos para o complexo [Eu(hfaa)4]-.

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

A Tabela 6.3 apresenta os dados de caracterização dos estados S_1 e T_1 de menor energia do complexo. As energias dos níveis S_1 e T_1 comumente observadas em ligantes β-dicetonatos facilitam a transferência de energia em complexos de Eu^{3+}. Além disso, o tamanho pequeno desses ligantes resulta em uma curta distância entre os centros doador e aceptor de energia (R_L), aumentando ainda mais a eficiência da transferência de energia ligante-metal. As principais transições eletrônicas para S_1 envolveram os orbitais HOMO-7, HOMO-6, LUMO e LUMO+1, enquanto para T_1, os orbitais com as maiores contribuições foram HOMO, HOMO-1, LUMO+2 e LUMO+3. Os orbitais moleculares envolvidos na composição de S_1 foram centrados na mesma região dos ligantes β-dicetonato. Isso também foi observado para T_1, mas envolveu ligantes diferentes daqueles para S_1.

Tabela 6.3: Energia dos estados excitados S_1 e T_1, R_L e principais contribuições de transições eletrônicas.

Estado	Energia (cm^{-1})	R_L (Å)	Contribuições	Total
S_1	28239,90	3,3684	HOMO-7 → LUMO (35,03%) HOMO-6 → LUMO (27,74%) HOMO-7 → LUMO+1 (15,85%) HOMO-6 → LUMO+1 (12,17%)	90,78%
T_1	19333,70	3,3030	HOMO → LUMO+2 (33,69%) HOMO-1 → LUMO+2 (29,57%) HOMO-1 → LUMO+3 (18,33%) HOMO → LUMO+3 (11,30%)	92,89%

A nova versão do LUMPAC permite a seleção de diferentes canais de transferência de energia a partir dos níveis $^7F_0$ e $^7F_1$ do íon Eu^{3+}. A Tabela 6.4 apresenta as taxas consideradas na modelagem da transferência de energia do complexo $[Eu(hfaa)_4]^-$, envolvendo os níveis disponíveis no LUMPAC: $^5D_0$, $^5D_1$, $^5D_3$, $^5D_4$, $^5L_6$, $^5L_7$, $^5G_2$, $^5G_3$, $^5G_5$ e $^5G_6$.A diferença de energia entre esses níveis e os estados S_1 e T_1, Δ, mostraram que, para T_1, apenas os canais envolvendo os estados $^5D_0$ e $^5D_1$ apresentaram energias menores que o nível doador, favorecendo a transferência de energia. Isso foi corroborado por W_{ET}, obtidas pelas somas dos mecanismos multipolares ($W_{ET}MM$) e de troca ($W_{ET}EX$), que foram maiores que as W_{BT} correspondentes. Para o nível S_1, todos os níveis aceptores tiveram energias menores e suas W_{ET} são maiores que W_{BT}. Esses dados foram consistentes com o rendimento quântico observado.

Tabela 6.4:Taxas de transferência e retrotransferência de energia (W_{ET} e W_{BT}) para cada canal de transferência e diferença de energia correspondente entre os níveis doador e aceptor de energia para o complexo [Eu(hfaa)4]-.

Canal		Δ (cm^{-1})	W_{ET}^{MM} (s^{-1})	W_{ET}^{EX} (s^{-1})	W_{ET} (s^{-1})	W_{BT} (s^{-1})
Doador	**Aceptor**					
	$^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	2040,70	$5{,}42 \times 10^{1}$	0,00	$5{,}42 \times 10^{1}$	$3{,}04 \times 10^{-3}$
	$^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	306,70	0,00	$1{,}71 \times 10^{9}$	$1{,}71 \times 10^{9}$	$3{,}92 \times 10^{8}$
	$^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	-5991,30	$5{,}59 \times 10^{-1}$	0,00	$5{,}59 \times 10^{-1}$	$1{,}68 \times 10^{12}$
	$^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$	-7418,30	$3{,}85 \times 10^{-2}$	0,00	$3{,}85 \times 10^{-2}$	$1{,}09 \times 10^{14}$
	$^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	-8252,30	$2{,}10 \times 10^{-1}$	0,00	$2{,}10 \times 10^{-1}$	$3{,}24 \times 10^{16}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	2412,70	0,00	$7{,}76 \times 10^{9}$	$7{,}76 \times 10^{9}$	$7{,}32 \times 10^{4}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	678,70	$3{,}71 \times 10^{3}$	$8{,}84 \times 10^{5}$	$8{,}87 \times 10^{5}$	$3{,}42 \times 10^{4}$
T_1	$^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	-1777,30	0,00	$7{,}24 \times 10^{7}$	$7{,}24 \times 10^{7}$	$3{,}64 \times 10^{11}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	-4649,30	$6{,}67 \times 10^{1}$	0,00	$6{,}67 \times 10^{1}$	$3{,}22 \times 10^{11}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	-5619,30	$2{,}27 \times 10^{-1}$	0,00	$2{,}27 \times 10^{-1}$	$1{,}15 \times 10^{11}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$	-6651,30	$1{,}71 \times 10^{-1}$	0,00	$1{,}71 \times 10^{-1}$	$1{,}22 \times 10^{13}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$	-6686,30	0,00	$1{,}32 \times 10^{7}$	$1{,}32 \times 10^{7}$	$1{,}12 \times 10^{21}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$	-6916,30	6,26	0,00	6,26	$1{,}59 \times 10^{15}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5G_6$	-7046,30	$3{,}05 \times 10^{-2}$	0,00	$3{,}05 \times 10^{-2}$	$1{,}45 \times 10^{13}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5G_5$	-7057,30	$1{,}94 \times 10^{-1}$	0,00	$1{,}94 \times 10^{-1}$	$9{,}70 \times 10^{13}$
	$^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	10946,90	$7{,}02 \times 10^{3}$	0,00	$7{,}02 \times 10^{3}$	$1{,}11 \times 10^{-19}$
	$^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	9212,90	0,00	$5{,}27 \times 10^{6}$	$5{,}27 \times 10^{6}$	$3{,}41 \times 10^{-13}$
	$^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	2914,90	$7{,}77 \times 10^{5}$	0,00	$7{,}77 \times 10^{5}$	$6{,}59 \times 10^{-1}$
	$^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$	1487,90	$2{,}84 \times 10^{5}$	0,00	$2{,}84 \times 10^{5}$	$2{,}26 \times 10^{2}$
	$^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	653,90	$4{,}23 \times 10^{6}$	0,00	$4{,}23 \times 10^{6}$	$1{,}84 \times 10^{5}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	11318,90	0,00	$2{,}05 \times 10^{6}$	$2{,}05 \times 10^{6}$	$5{,}44 \times 10^{-18}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	9584,90	$2{,}36 \times 10^{6}$	$1{,}77 \times 10^{3}$	$2{,}36 \times 10^{6}$	$2{,}57 \times 10^{-14}$
S_1	$^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	7128,90	0,00	$2{,}56 \times 10^{6}$	$2{,}56 \times 10^{6}$	$3{,}62 \times 10^{-9}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	4256,90	$2{,}14 \times 10^{7}$	0,00	$2{,}14 \times 10^{7}$	$2{,}92 \times 10^{-2}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	3286,90	$2{,}05 \times 10^{5}$	0,00	$2{,}05 \times 10^{5}$	$2{,}92 \times 10^{-2}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$	2254,90	$5{,}14 \times 10^{5}$	0,00	$5{,}14 \times 10^{5}$	$1{,}03 \times 10^{1}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$	2219,90	0,00	$1{,}45 \times 10^{8}$	$1{,}45 \times 10^{8}$	$3{,}45 \times 10^{3}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$	1989,90	$2{,}84 \times 10^{7}$	0,00	$2{,}84 \times 10^{7}$	$2{,}03 \times 10^{3}$
	$^7F_1 \rightarrow {}^5G_6$	1859,90	$1{,}46 \times 10^{5}$	0,00	$1{,}46 \times 10^{5}$	$1{,}95 \times 10^{1}$

	$^7F_1 \rightarrow {}^5G_5$	1848,90	$9,53 \times 10^5$	0,00	$9,53 \times 10^5$	$1,34 \times 10^2$

Para o cálculo teórico do rendimento quântico de emissão, por padrão, são utilizados valores típicos em transições dos ligantes. Para as transições $S_1 \rightarrow S_0$, $S_1 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow S_0$, as taxas, em s^{-1}, foram 10^6, 10^8 e 10^5. Contudo, esses valores podem ser alterados de maneira simples, conforme mostrado na Figura 6.7, no menu destacado em verde. Os valores podem ser alterados para, por exemplo, reproduzir o rendimento quântico experimental. No mesmo menu é possível escolher quais os canais de transferência de energia a serem calculados. O estudo de caso apresentado contou com a seleção de todos os canais disponíveis. Após a realização dos cálculos de transferência de energia, o LUMPAC fornece o diagrama de Jablonski, representado na Figura 6.8, com os principais canais envolvidos.

Figura 6.7: Módulo 3.3: menu para a seleção dos canais de transferência de energia.

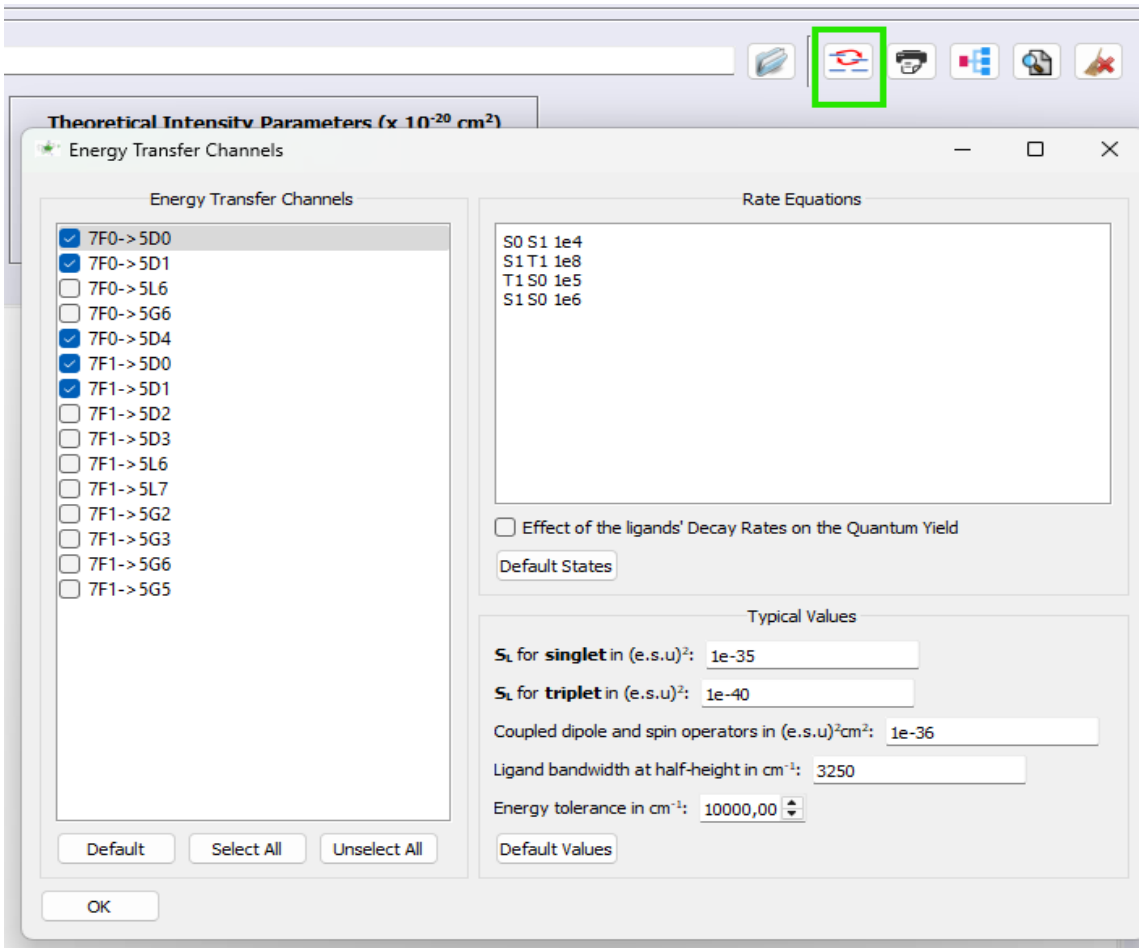
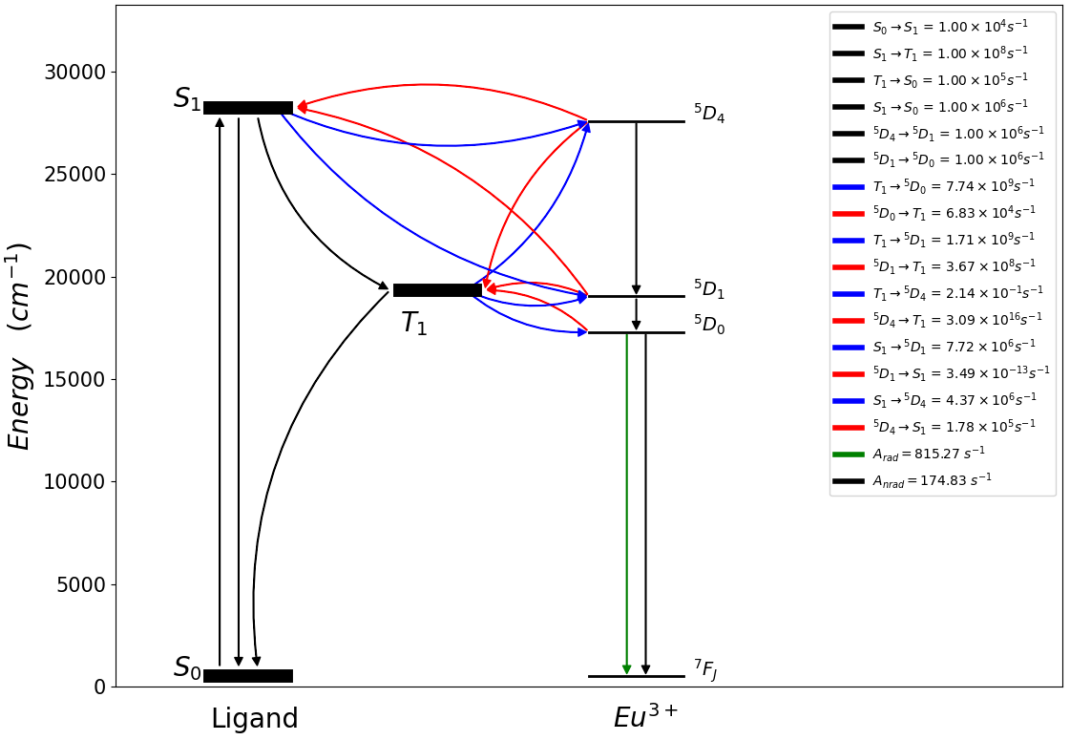


Figura 6.8: diagrama de Jablonski para o complexo [Eu(hfaa)4]-.



7. Trabalhos em colaboração

Alguns estudos foram realizados em colaboração com grupos experimentais, os quais serão abordados neste capítulo.

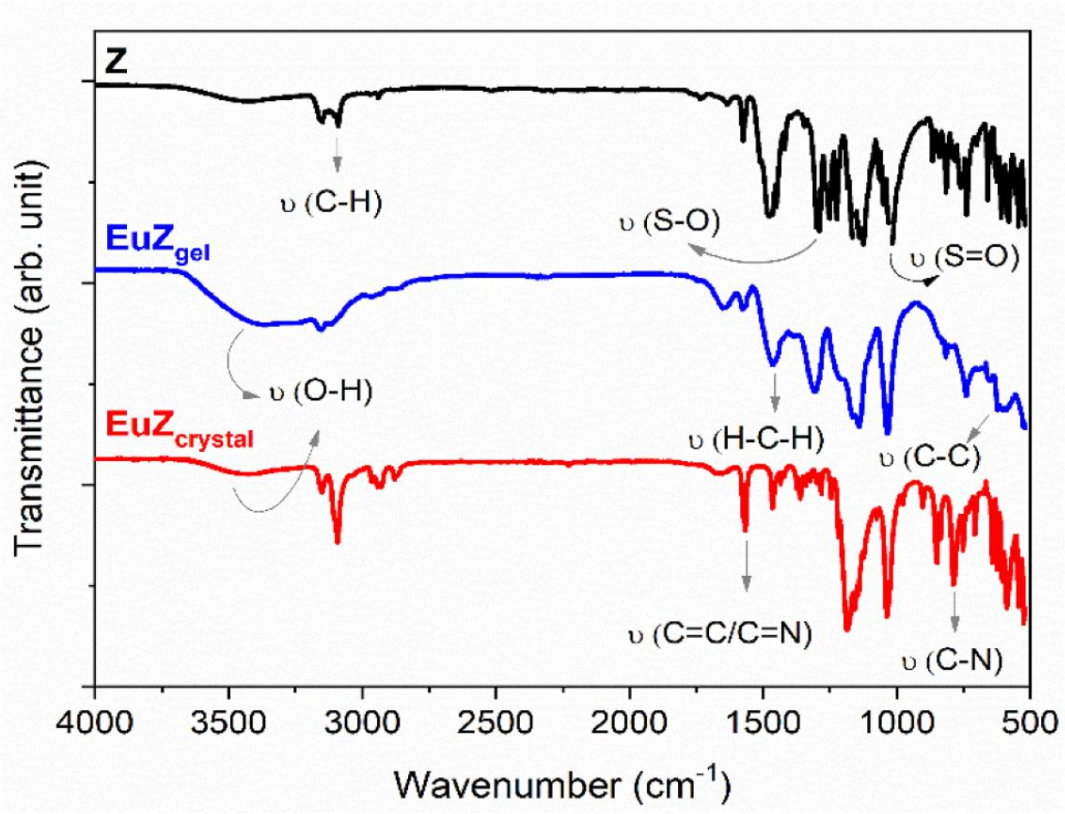
7.1.: Morphological, structural, and photophysical properties of luminescent coordination compounds based on Eu^{3+} and a zwitterionic ligand: A theoretical and experimental investigation

Realizamos um estudo teórico/experimental com o grupo de pesquisa do professor Severino Alves Júnior, UFPE, o qual foi publicado no periódico *Optical Materials* (160). O objetivo do trabalho foi realizar a síntese de compostos de zwitterion/európio a partir de uma abordagem nova, simples e eficiente. Dois compostos de coordenação foram obtidos, um sólido e um gel, a partir da combinação de $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e do ligante 3-(1-metilimidazólio-1-il)butano-1-sulfonato (Z), o qual foi preparado previamente. Os materiais foram caracterizados de acordo com suas características químicas, morfológicas e fotoluminescentes. Uma abordagem teórica para elucidação estrutural do poliedro de coordenação foi utilizada em conjunto de medidas como Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*), espectros de fotoluminescência. Além disso, utilizamos o banco de dados CSD para suportar hipóteses.

7.1.1. Elucidação estrutural

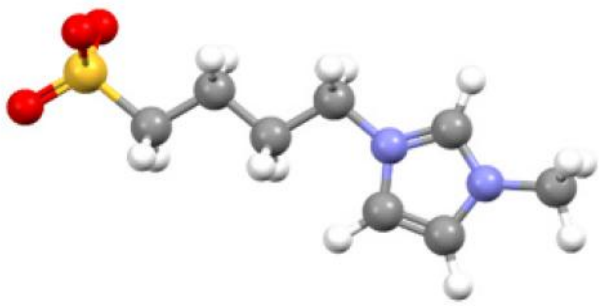
Quatro estruturas foram consideradas para o processo de elucidação estrutural teórica. Para tal, utilizamos como parâmetros dados de estruturas cristalográficas disponíveis no CSD, além de análises de FTIR, TGA e fotoluminescência. A Figura 7.1 apresenta os espectros de FTIR.

Figura 7.1: Espectros FTIR para Z (linha preta), EuZ_{Gel} (linha azul) e $EuZ_{Cristal}$ (linha vermelha).



O espectro de FTIR do ligante (Z) apresentara sinais em 1009 e 1294 cm^{-1}, referentes aos estiramentos S=O e S-O, respectivamente. Considerando o alargamento e deslocamento apresentados no FTIR medido apenas para o ligante, sugerimos que a coordenação ocorre através do sitio de coordenação S-O. Neste sítio de coordenação, o enxofre está ligado a três átomos de oxigênio e um de carbono, como podemos observar na Figura 7.2.

Figura 7.2: Representação tridimensional do ligante Z.

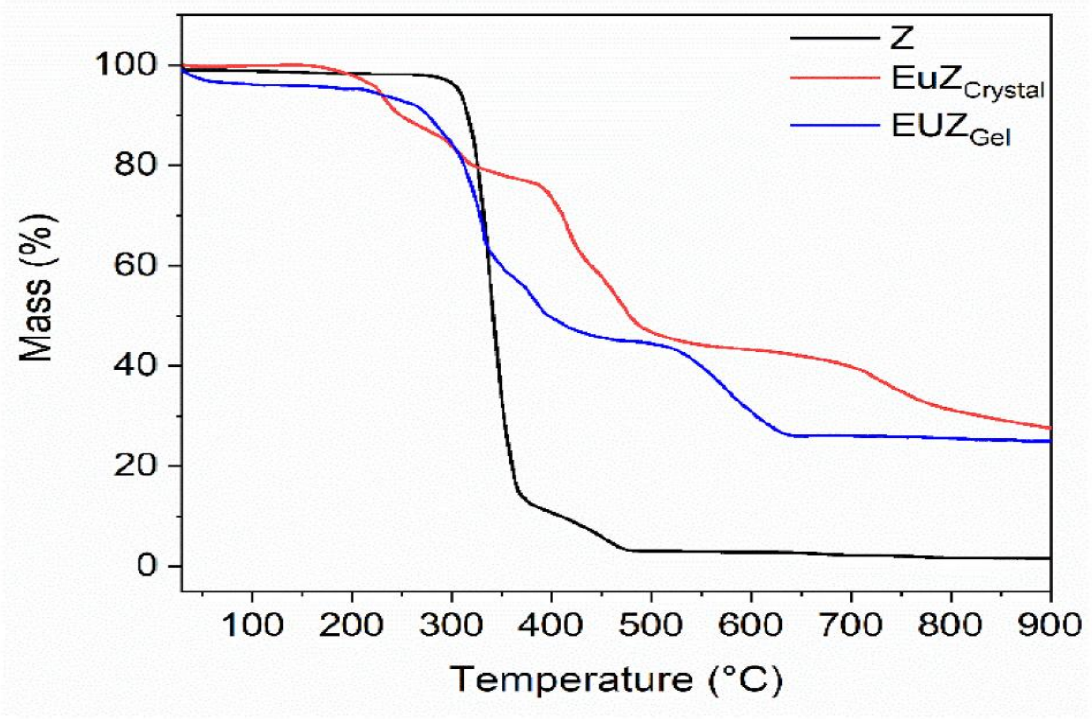


Sugerimos que o sítio de coordenação não deve envolver diretamente o átomo de enxofre, devido o impedimento estérico causado pelos quatro átomos ligados ao enxofre. Para suportar esta hipótese, realizamos um levantamento no CSD para estruturas que continham um metal, seja de transição ou lantanídeo, com coordenação do tipo -SO_3C, onde apenas 76 estruturas foram encontradas. Como o sinal referente ao estiramento S=O estava presente no FTIR, consideramos estruturas possuindo um ou dois átomos de oxigênio no sitio de coordenação.

Considerando a razão sintética, supomos que a razão Eu^{3+}:Z seria 1:3, assim, consideramos esta razão para as estruturas 1, 2 e 4. Para analisar possibilidades menos prováveis, consideramos a proporção 1:4 na estrutura 3. Outro ponto para descartar a estrutura 3 seria a presença da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ no espectro de emissão, indicando que o íon Eu^{3+} está em um ambiente de simetria Cnv, Cn ou Cs (23). A presença de mais de um pico na região $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ indicaria a existência de centros Eu^{3+} não equivalentes no sistema, mas não permitiria quantificar a quantidade de centros Eu^{3+} (23).

A proporção 1:3 foi corroborada pela análise TGA, apresentada na Figura 7.3, sugerindo que, para o composto $EuZ_{Cristal}$, 64,6% da massa era referente ao ligante, 27,3% era de Eu^{3+} e 8,1% era referente a moléculas de água. Já para o composto EuZ_{Gel}, os percentuais de massa para ligante, Eu^{3+} e água foram de 63,8%, 26,7% e 9,5%. Os percentuais dão uma indicação que o composto apresenta mais de um centro Eu3+, com diferentes quantidades de moléculas de água coordenadas e de hidratação para $EuZ_{Cristal}$ e EuZ_{Gel}. As fórmulas sugeridas foram $Eu_2(C_8H_{14}O_3N_2S)_6(H_2O)_5$ e $Eu_2(C_8H_{14}O_3N_2S)_6(H_2O)_6$ para $EuZ_{Cristal}$ e EuZ_{Gel}, respectivamente.

Figura 7.3: Curvas de análise termogravimétrica para Z (linha preta), EuZ_{Gel} (linha azul) e $EuZ_{Cristal}$ (linha vermelha).



A sugestão da presença de moléculas de água coordenadas vem da presença do sinal em 3500 cm^{-1} no FTIR para $EuZ_{Cristal}$ e EuZ_{Gel}, uma vez que o ligante não apresenta o grupo -OH. Observando as proporções entre Eu^{3+}:H_2O nos compostos, notamos que a relação é de 1:2,5 e 1:3 para $EuZ_{Cristal}$ e EuZ_{Gel}, respectivamente. A partir daí, investigamos a variação das moléculas de água nas estruturas. A razão 1:3 foi sugerida para as estruturas 1 e 4, enquanto as razões 1:2 e 1:1 foram avaliadas nas estruturas 2 e 3, respectivamente.

Os valores experimentais de Ω_λ (λ = 2, 4) foram obtidos partindo de duas metodologias: espectro de emissão e espectro de excitação. Como não é possível obter o Ω_6 a partir do espectro de emissão, o mesmo não será discutido.

Todas as estruturas propostas tiveram suas geometrias otimizadas com o método RM1 (82), implementado no MOPAC. Para o cálculo das energias dos estados excitados singleto e tripleto, foi utilizado o INDO/S-CIS, implementado no ORCA. As coordenadas esféricas dos poliedros de coordenação das geometrias otimizadas foram utilizadas para a determinação dos Ω_λ ajustados utilizando o método QDC e o JOEX, apresentados nas Tabelas 7.1 e 7.2.

Tabela 7.1: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (λ = 2, 4; x10-20 cm) ajustados (QDC) para as quatro estruturas propostas. Os dados experimentais (estrutura cristalográfica) foram obtidos do espectro de emissão.

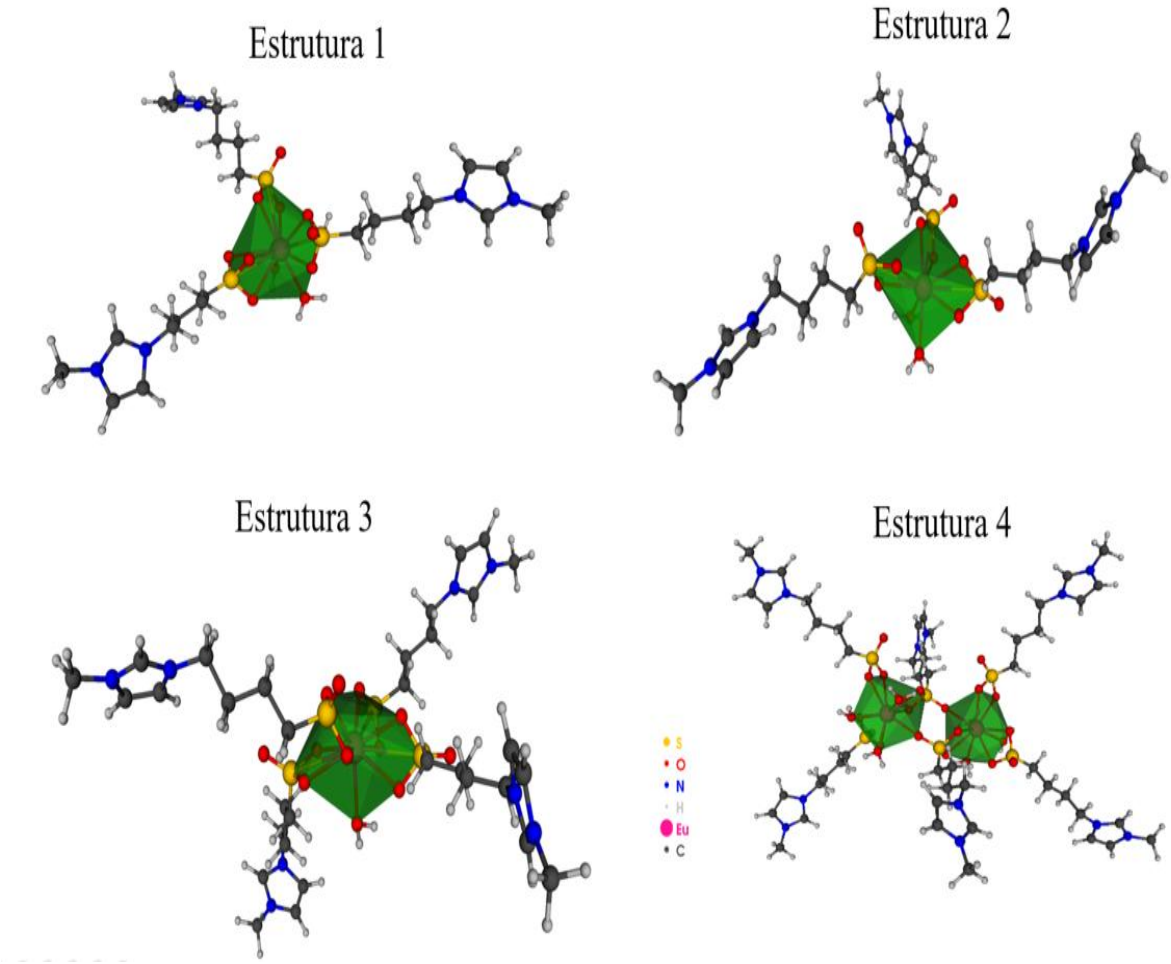
Estrutura	**Ω_2**	**Erro (%)**	**Ω_4**	**Erro (%)**
Cristalográfica	9,53	–	5,32	–
Estrutura 1	10,21	7,14	2,97	44,17
Estrutura 2	9,71	1,89	0,82	84,59
Estrutura 3	10,21	7,14	2,95	44,55
Estrutura 4	9,54	0,10	5,33	0,19

Tabela 7.2: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (λ = 2, 4; x10-20 cm) ajustados (JOEX) para as quatro estruturas propostas. Os dados experimentais (estrutura cristalográfica) foram obtidos do espectro de excitação.

Estrutura	**Ω_2**	**Erro (%)**	**Ω_4**	**Erro (%)**
Cristalográfica	9,58	–	6,06	–
Estrutura 1	10,45	9,08	3,03	50,00
Estrutura 2	9,80	2,30	0,82	86,47
Estrutura 3	10,38	8,37	3,00	50,50
Estrutura 4	9,59	0,10	6,09	0,50

A estrutura 4 apresentou os menores erros percentuais em ambas as metodologias. Para o ajuste QDC, os erros Ω_λ foram 0,10% e 0,19%, respectivamente. Utilizando a metodologia JOEX, os erros percentuais de Ω_λ, 0,10% e 0,50%, respectivamente. Os dados, utilizando ambos as metodologias, estão em concordância. A partir daqui, consideramos que a estrutura 4 seja a $EuZ_{Cristal}$. As estruturas 1-4 estão representadas na Figura 7.4.

Figura 7.4: Geometria do estado fundamental calculada usando o modelo RM1 para os quatro compostos de coordenação $EuZ_{Cristal}$ propostos.



Como pode ser visto na Figura 7.4, cada íon Eu^{3+} da estrutura 4 é coordenado a nove átomos de oxigênio, onde dois ligantes Z estão ligados na forma de uma ligação de coordenação quelato bidentada, dois ligantes Z conectando os dois centros metálicos e três moléculas de água completam o poliedro de coordenação.

Do ponto de vista microscópico, entendemos que a consistência de gel viscoso do sistema inicialmente sintetizado (EuZ_{Gel}) se deve à presença de interações fracas. Assim, consideramos que a geometria do poliedro coordenador de ambos os sistemas é semelhante.

7.1.2. Propriedades Espectroscópicas

As Tabelas 7.3 e 7.4 apresentam os dados experimentais e teóricos para Ω_λ, A_{rad}, A_{nrad}, eficiência quântica e rendimento quântico de emissão para os compostos $EuZ_{Cristal}$ e EuZ_{Gel}, respectivamente. Colocar as unidades de cada item na legenda.

Tabela 7.3: Propriedades espectroscópicas experimentais e teóricas para o composto $EuZ_{Cristal}$.

	Emissão Experimental	**Teórico**	**Excitação Experimental**	**Teórico**
Ω_2	9,53	9,54	9,58	9,59
Ω_4	5,32	5,33	6,06	6,09
Ω_6	–	0,136	3,14	0,12
A_{rad}	306,25	308,54	–	318,19
A_{nrad}	347,34	345,05	–	335,41
τ_{rad}	1,53	–	1,53	–
q_{Ln}^{Ln}	46,86	47,21	–	48,68
q_{Ln}^{L}	–	36,21	–	37,34

Tabela 7.4: Propriedades espectroscópicas experimentais e teóricas para o composto EuZ_{Gel}.

	Emissão Experimental	**Teórico**	**Excitação Experimental**	**Teórico**
Ω_2	7,07	7,07	5,64	6,02
Ω_4	5,61	5,59	5,47	5,03
Ω_6	–	0,127	2,27	0,18
A_{rad}	257,15	256,57	–	226,97
A_{nrad}	4090,67	4091,26	–	4120,86
τ_{rad}	0,23	–	0,23	–
q_{Ln}^{Ln}	5,91	5,90	–	5,22
q_{Ln}^{L}	–	4,53	–	4,01

A ausência de valores de A_{rad} nos dados envolvendo o espetro de excitação se deve ao decaimento $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ser um processo de emissão. Assim, outros dados como A_{nrad} e, consequentemente, eficiência quântica, não podem ser quantificados a partir do espectro de excitação.

Os parâmetros de intensidade estão fortemente associados ao ambiente químico no qual o íon Eu^{3+} está inserido (23). O fato dos valores de Ω_2 estarem próximos e Ω_4 serem praticamente os mesmos, corroborando a proposição que os poliedros de $EuZ_{Cristal}$ e EuZ_{Gel} são semelhantes.

A Tabela 7.5 apresenta as taxas de transferência (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) de energia entre ligantes e Eu^{3+} com os principais canais envolvidos.

Tabela 7.5: Valores calculados das taxas de transferência de energia intramolecular (W_{ET}) e de retrotransferência (W_{BT}) otimizadas pelo modelo RM1 para $EuZ_{Cristal}$ e EuZ_{Gel} com dados experimentais obtidos pelos espectros de emissão e excitação.

		Canal	**Emissão (s^{-1})**	**Excitação (s^{-1})**
$EuZ_{Cristal}$	W_{ET}	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$1{,}15 \times 10^{-2}$	$1{,}41 \times 10^{-2}$
		$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$1{,}46 \times 10^{5}$	$1{,}46 \times 10^{5}$
		$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$2{,}01 \times 10^{5}$	$2{,}01 \times 10^{5}$
	W_{BT}	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$1{,}09 \times 10^{-24}$	$1{,}34 \times 10^{-24}$
		${}^5D_1 \rightarrow T_1$	$8{,}53 \times 10^{3}$	$8{,}53 \times 10^{3}$
		${}^5D_0 \rightarrow T_1$	2,87	2,87
EuZ_{Gel}	W_{ET}	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$9{,}52 \times 10^{-3}$	$2{,}11 \times 10^{-3}$
		$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$1{,}46 \times 10^{5}$	$1{,}46 \times 10^{5}$
		$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$2{,}01 \times 10^{5}$	$2{,}01 \times 10^{5}$
	W_{BT}	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$9{,}03 \times 10^{-25}$	$2{,}00 \times 10^{-25}$
		${}^5D_1 \rightarrow T_1$	$8{,}53 \times 10^{3}$	$8{,}53 \times 10^{3}$
		${}^5D_0 \rightarrow T_1$	2,87	2,87

Os canais envolvendo o estado singleto do ligante (S_1) são governados pelo mecanismo D-D, enquanto os que envolvem o estado tripleto do ligante (T_1) são governados pelo mecanismo de troca. Podemos observar que as taxas envolvendo o T_1 são mais intensas, fazendo com que o mecanismo de troca governe o processo de

transferência de energia. No canal $T_1 \rightarrow {}^5D_0$, W_{ET} é muito maior que W_{BT}, o que indica um bom nível populacional para o nível $^5D_0$.

A distância entre os centros Eu^{3+} é de 5,82 Å. As taxas de transferência de energia $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ por diversos mecanismos estão apresentadas na Tabela 17. As taxas de transferência íon-íon foram calculadas através das metodologias propostas por Malta (44,55), baseado nas expressões de Kushida (51–53).

Tabela 7.6:Valores calculados das taxas de transferência de energia entre íons Eu^{3+}-Eu^{3+}.

Mecanismo	**$Eu(^5D_1) \rightarrow Eu(^5D_0)$ (s^{-1})**	**$Eu(^5D_0) \rightarrow Eu(^5D_0)$ (s^{-1})**
D-D	171,9	626,3
D-Q	185,8	676,8
Q-Q	445,2	$1,37 \times 10^3$
Troca	$1,47 \times 10^{-12}$	$1,78 \times 10^{-12}$

As Figuras 7.5 e 7.6 apresentam os diagramas de Jablonski para os processos de transferência de energia de ambos os sistemas. As linhas pontilhadas em vermelho estão relacionadas à W_{ET} ligantes $\rightarrow Eu^{3+}$, enquanto as linhas pontilhadas verdes estão relacionadas ao processo inverso (W_{BT}). Por termos considerado o mesmo poliedro de coordenação para ambos os sistemas, W_{ET} e W_{BT} são iguais, tendo processos de transferência de energia semelhantes. Contudo, a baixa emissão observada em EuZ_{Gel} é devido ao alto valor de A_{nrad}.

Figura 7.5: Diagrama de Jablonski envolvendo os principais canais de transferência de energia do processo de luminescência para a estrutura $EuZ_{Cristal}$ /RM1.

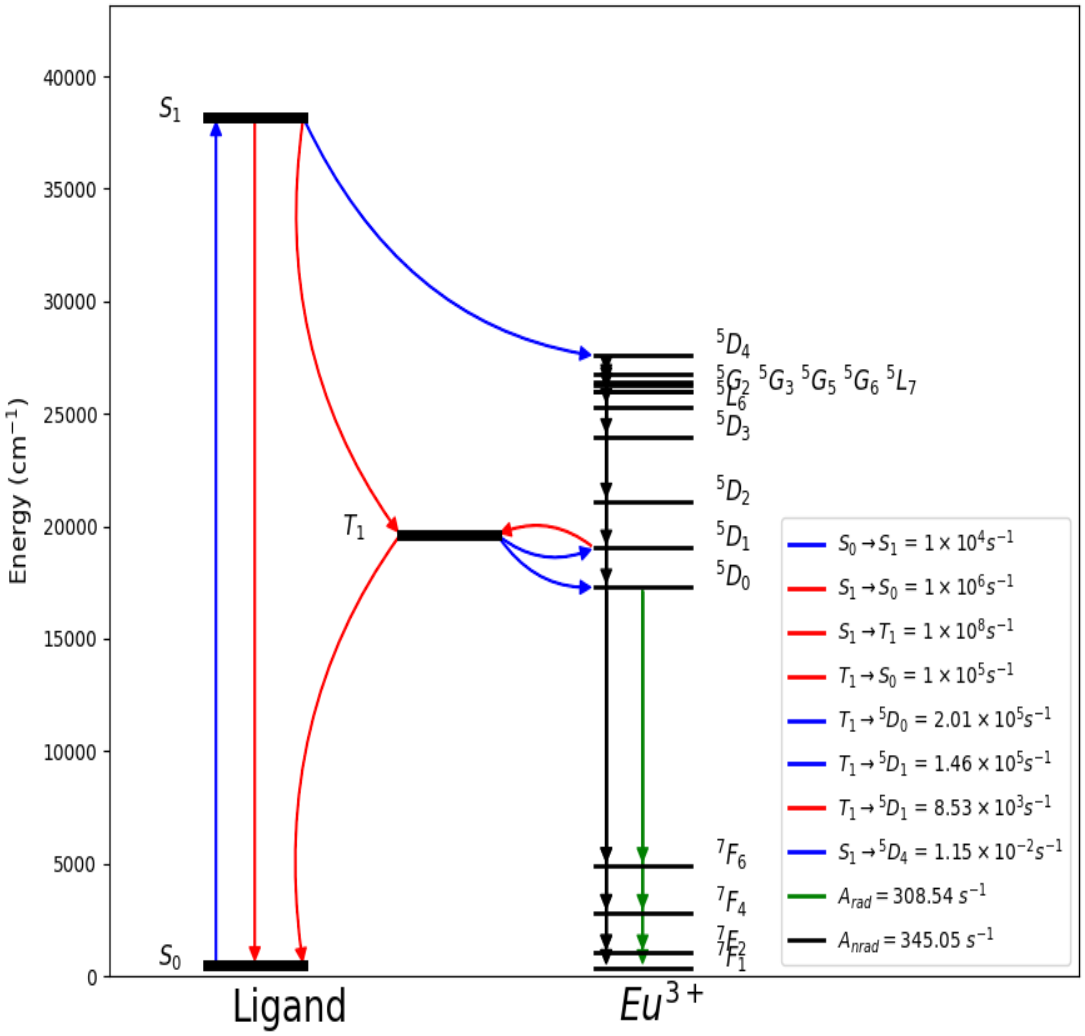
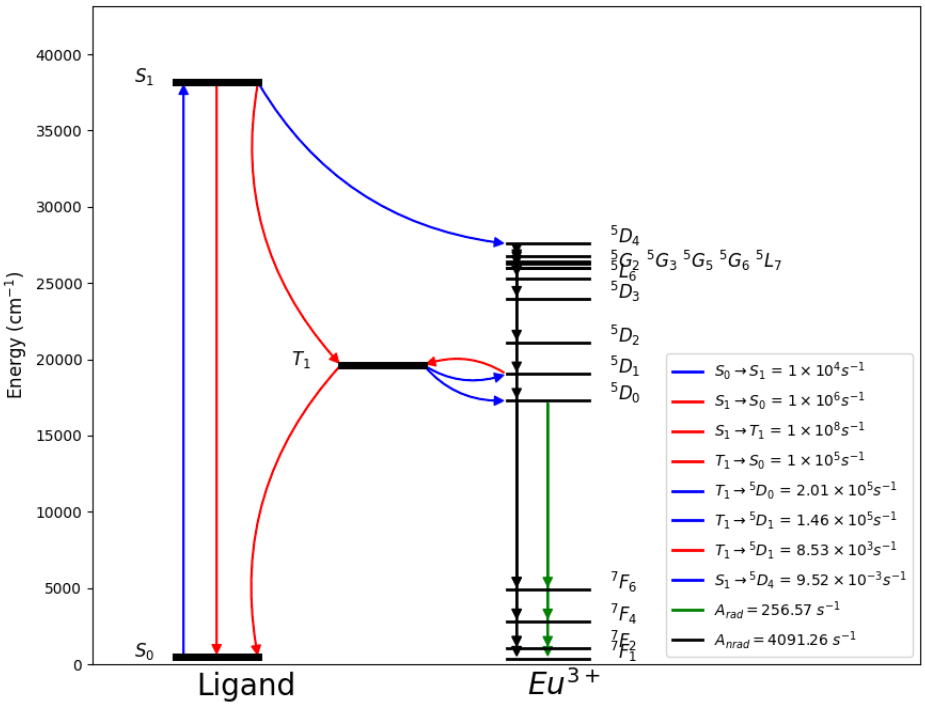
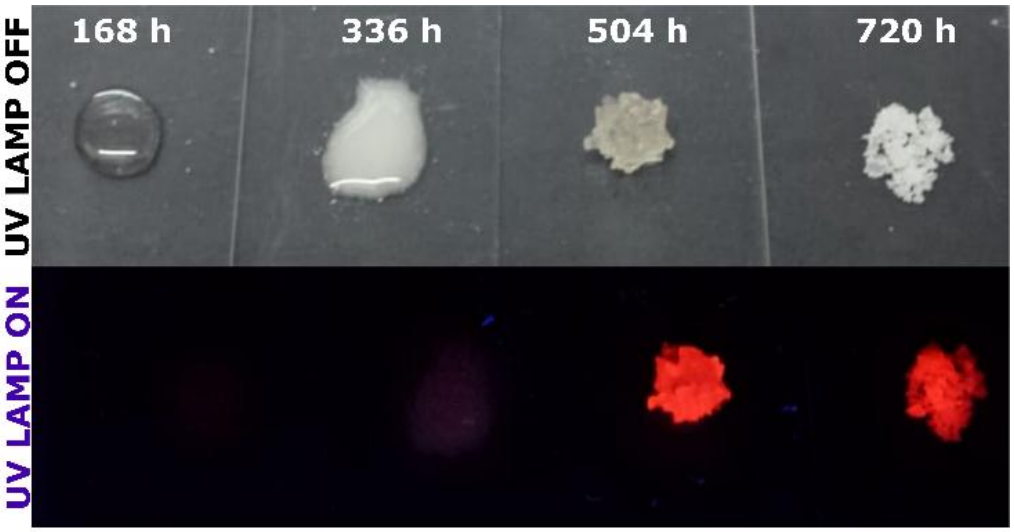


Figura 7.6: Diagrama de Jablonski envolvendo os principais canais de transferência de energia do processo de luminescência para a estrutura EuZ_{Gel}/RM1.



Os cálculos de rendimento quântico de emissão apontam para 36,2% e 4,5% para $EuZ_{Cristal}$ e EuZ_{Gel}, valores que concordam quando observamos a luminescência dos sistemas expostos a luz ultravioleta, como pode ser visto na Figura 7.7.

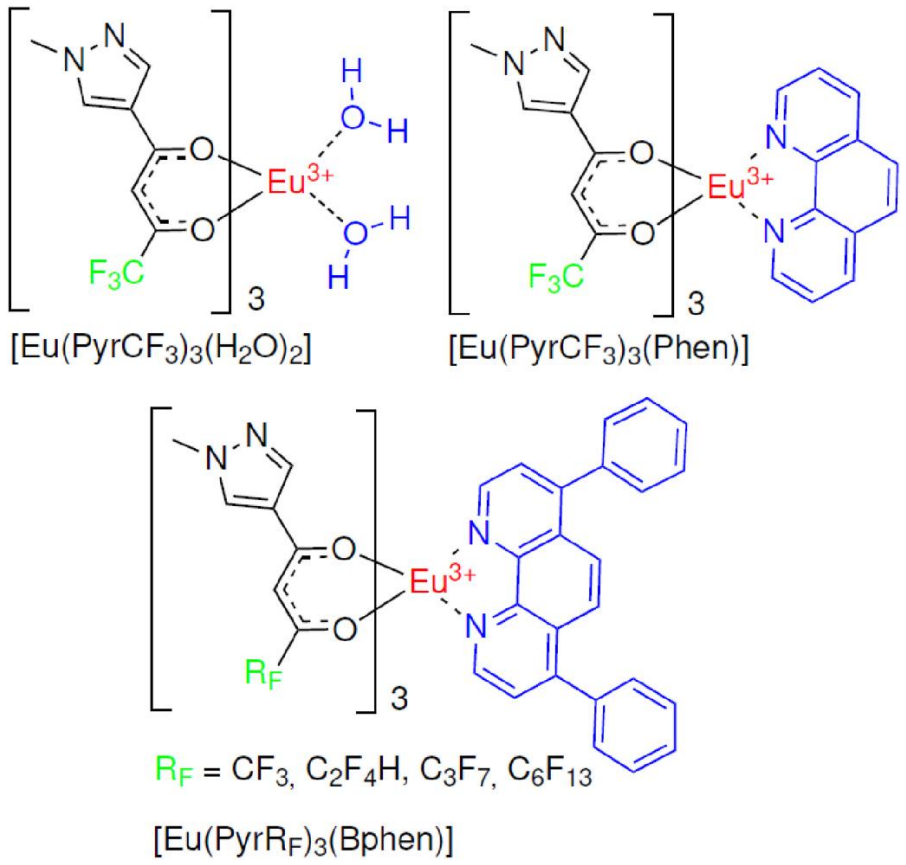
Figura 7.7: Avaliação da formação de cristais de EuZ em função do tempo de nucleação por meio de imagens de microscópio óptico (com ou sem exposição a lâmpada UV).



7.2. Ultrafast dynamics and relaxation pathways in Eu(III) complexes with fluorinated β–diketonate ligands.

Realizamos um estudo teórico/experimental em colaboração com o grupo do professor Ilya Taydakov, Rússia, publicado no periódico *Dyes and Pigments* (161). O objetivo do estudo foi entender a correlação entre a extensão da cadeia fluorada em ligantes β-dicetonados e propriedades luminescentes em complexos de Eu^{3+}. Ao todo, seis complexos foram investigados, todos com número de coordenação igual a 8, com três ligantes β-dicetonados e ligantes auxiliares completando a esfera de coordenação. Também investigamos a estimativa da influência de ligantes auxiliares nos processos de migração de excitação eletrônica nos complexos. Os ligantes auxiliares foram moléculas de água, 1,10-fenantrolina (phen) ou 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (bphen). A Figura 7.8 apresenta os diagramas dos sistemas estudados.

Figura 7.8: diagramas e fórmulas estruturais dos sistemas estudados.

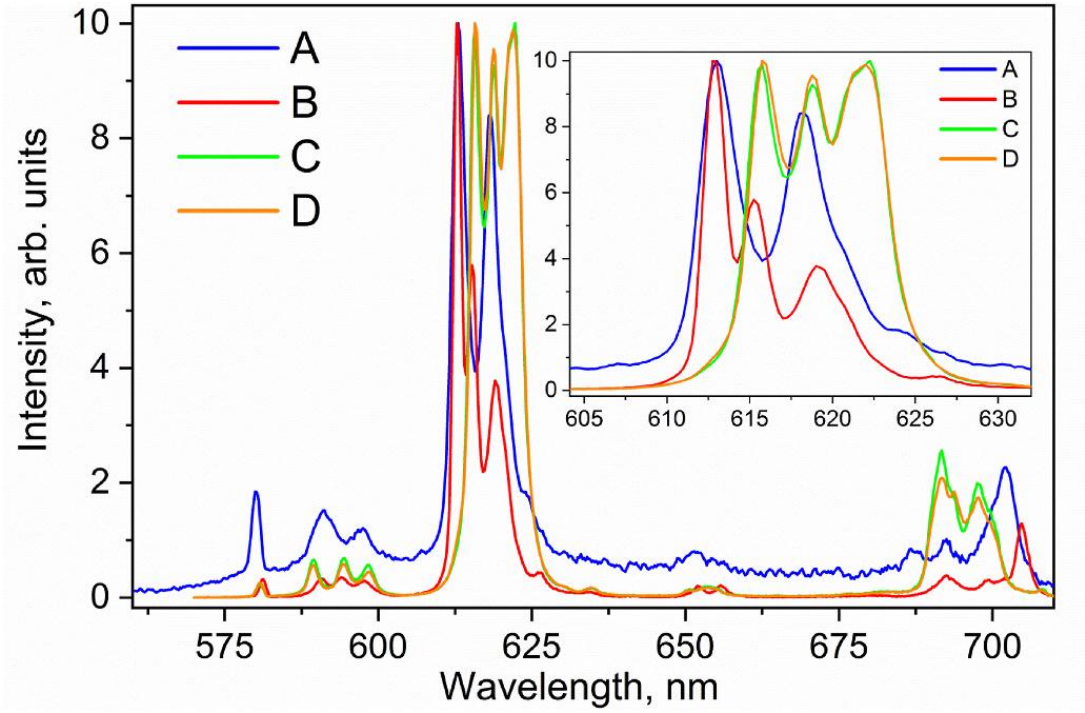


A partir daqui os complexos $[Eu(PyrCF_3)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(PyrCF_3)_3(phen)]$, $[Eu(PyrCF_3)_3(bphen)]$, $[Eu(PyrC_2F_4H)_3(bphen)]$, $[Eu(PyrC_3F_7)_3(bphen)]$ e $[Eu(PyrC_6F_{13})_3(bphen)]$ serão representados por **A**, **B**, **C**, **D**, **E** e **F**, respectivamente.

7.2.1. Propriedades fotofísicas

Foram obtidos os espectros de emissão de todos os complexos com ligantes bphen, os quais estão apresentados na Figura 7.9.

Figura 7.9: Espectros de emissão para os complexos investigados na fase sólida com excitação óptica em 465 nm. A – C, B – D, C – E e D – F.



As bandas de emissão estreitas observadas com máximos a 583, 588, 615, 655 e 680 nm são atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, onde J = 0, 1, 2, 3 e 4, respectivamente. A estrutura fina da banda espectral correspondente à transição hipersensível do campo $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é apresentada no detalhe da Figura 7.9. É possível avaliar o rendimento quântico interno a partir dos espectros de emissão normalizados dividindo as intensidades integradas das bandas espectrais correspondentes pela intensidade integrada I_{DM} da transição do dipolo magnético (I_{TOT}/I_{DM}).

A partir dos espectros de emissão foram extraídas medidas como os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ, λ = 2, 4), tempo de vida (τ_{rad}) para a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, A_{rad} (s^{-1}), A_{nrad} (s^{-1}), eficiência quântica (q_{Ln}^{Ln}, %), eficiência de sensitização (φ, %) e

rendimento quântico (q_{Ln}^{L}), Os valores teóricos de Ω_λ (λ = 2, 4, 6), rendimento quântico de emissão (q_{Ln}^{L}) e as taxas de transferência (W_{ET}), retrotransferência (W_{BT}) de energia foram obtidos utilizando uma metodologia similar a apresentada no tópico anterior. Contudo, por ter sido utilizado em um trabalho recente do grupo (162), utilizamos o Sparkle/PM3 para otimizar as estruturas. Os dados obtidos, com exceção de W_{ET} e W_{BT}, que serão apresentados posteriormente, estão apresentados nas Tabelas 7.7 e 7.8. Os valores referentes ao complexo **B** foram extraídos de outro trabalho do grupo (162).

Tabela 7.7: parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_λ; λ = 2, 4, 6; x10^{-20} cm^{-2}) experimentais (exp.) e teóricos (th.)

Complexo		**Ω_2**	**Ω_4**	**Ω_6**
C	exp.	21,46	7,88	-
	teo.	21,46	7,87	0,1379
D	exp.	22,66	7,50	-
	teo.	22,66	7,50	0,1385
E	exp.	25,33	13,33	-
	teo.	25,32	13,32	0,2134
F	exp.	29,15	14,57	-
	teo.	29,16	14,58	0,2270

Analisando os dados apresentados na Tabela 19 é possível notar que o aumento da cadeia fluorada no ligante β-dicetona contribuiu para um aumento no rendimento quântico. A extinção da luminescência é suprimida pela substituição das ligações C-H por C-F, que possuem menor energia vibracional. A partir de um certo ponto, o aumento da cadeia fluorada não mais apresenta melhoras nos rendimentos quânticos, havendo saturação. O comportamento já havia sido reportado em trabalho anterior (162).

Tabela 7.8: A razão das intensidades integradas das bandas $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (I_{tot}/I_{DM}) e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (I_{615}/I_{DM}), tempo de vida (μs), taxas de decaimento radiativo (A_{rad}, s^{-1}) e não-radiativo (A_{nrad}, s^{-1}) teórico (th.) e experimental (exp.), eficiência quântica (q_{Ln}^{Ln}, %), eficiência de sensibilização (φ, %) e rendimento quântico (q_{Ln}^{L}, %) e para os complexos Eu^{3+} investigados.

Complexo		I_{tot}/I_{DM}	I_{615}/I_{DM}	A_{rad}	A_{nrad}	τ_{obs}	q_{Ln}^{Ln}	φ	q_{Ln}^{L}
C	exp.	9,0	5,1	837	655	813	56	48	27,00
	calc.	-	-	749	462	-	62	-	60,32
D	exp.	18,5	13,0	862	372	810	69	55	39,00
	calc.	-	-	843	391	-	68	-	67,61
E	exp.	21,1	14,0	1004	404	710	71	80	56,00
	calc.	-	-	1011	397	-	72	-	71,09
F	exp.	24,2	16,2	1144	138	780	89	62	55,00
	calc.	-	-	1146	136	-	89	-	88,47

7.2.2. Estudo espectroscópico TA

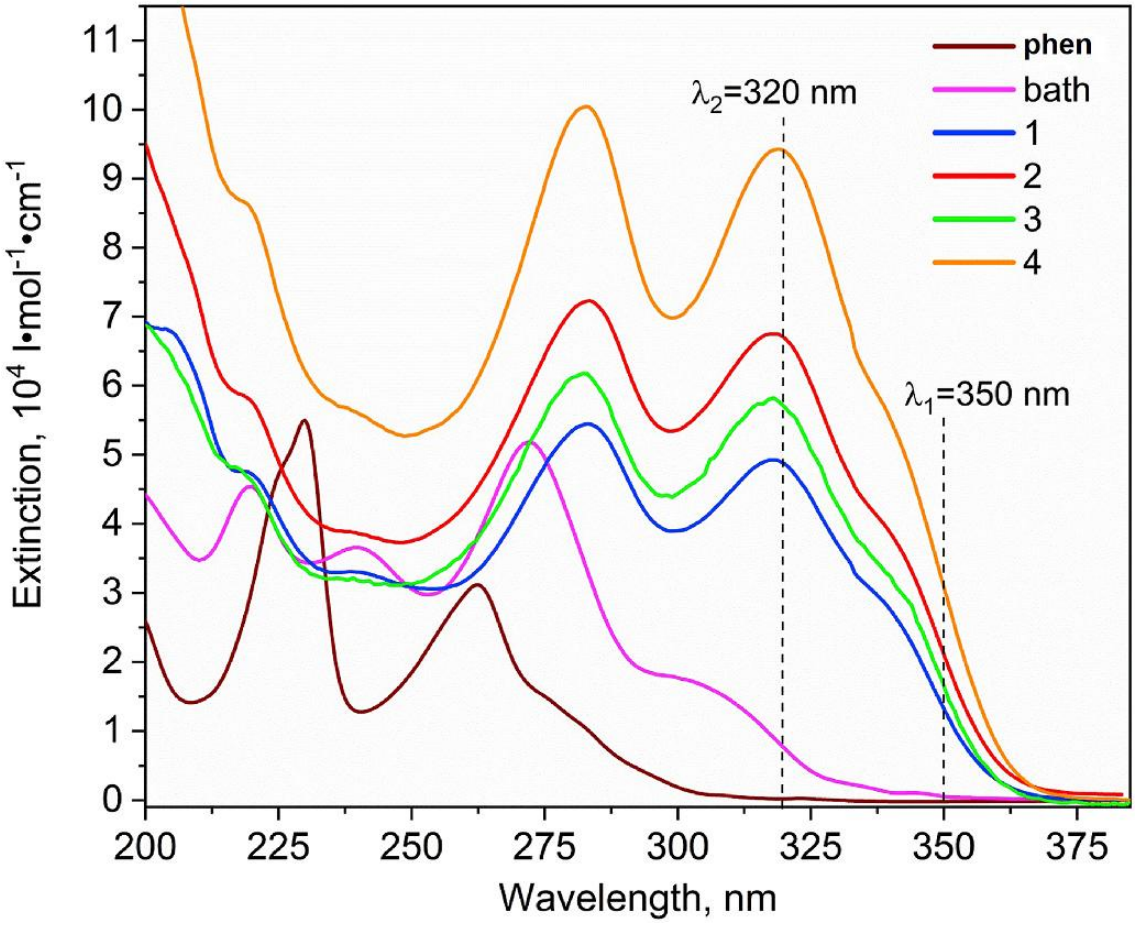
A investigação dos processos eletrônicos ultrarrápidos nos complexos de Eu^{3+} se deu por medições de absorção transiente (TA) usando pulsos de laser de femtossegundo. TA é uma técnica espectroscópica útil para estudar a evolução temporal (cinética) dos estados excitados e a vida útil de espécies de vida curta (163). Experimentos de TA requerem excitação seletiva do ligante β-dicetona no composto. Para tal, as excitações foram realizadas em 350 e 320 nm. A excitação em 350 nm resulta em uma absorção originada de transições π-π* do ligante β-dicetona, enquanto a excitação em 320 nm fornece absorção tanto no ligante β-dicetona quanto no ligantes auxiliares phen e bphen.

Para cada ligante, com exceção de phen (164) e bphen (165), que suas primeiras energias de estado excitado singleto (S_1) e tripleto (T_1) já haviam sido relatados na literatura, S_1 foi medido a partir do espectro de absorção, apresentado na Figura 7.10. T_1 foi obtida a partir de espectros de fosforescência do complexo análogo de Gd^{3+}. Os valores teóricos de energias S_1 e T_1 foram obtidos utilizando o método INDO/S-CIS. Os valores experimentais e teóricos estão apresentados na Tabela 20. As geometrias utilizadas para o cálculo dos estados excitados foram otimizadas com o método Sparkle/PM3.

Tabela 7.9: Energias experimentais (exp.) e teóricas (teo.), ambas em cm^{-1}, dos níveis S_1 e T_1 nos ligantes investigados.

Estado	**PyrCF$_3$**	**PyrC$_2$F$_4$H**	**PyrC$_3$F$_7$**	**PyrC$_6$F$_{13}$**	**bphen**
exp. S_1	29967	29878	30030	29958	29240
exp. T_1	21000	21200	21315	21000	21000
teo. T_1	21363	21245	21281	21358	–

Figura 7.10: Espectro de emissão para os complexos investigados em fase sólida com excitação em 465 nm.



A Tabela 21 apresenta os valores de tempo de vida τ (ps) para três decaimentos analisados. τ_1 corresponde ao decaimento do estado excitado, denominado S_m, inicialmente formado, onde m é presumivelmente igual a 2 (segundo estado excitado singleto), para o estado S_1. τ_2 corresponde ao decaimento $S_1 \rightarrow T_1$. τ_3 está associado ao

relaxamento do nível T_1, conclusão apoiada pelos cálculos de Wet e Wbt para $T_1 \rightarrow {}^5D_0$, apresentados na Tabela 22.

Tabela 7.10: Tempos de relaxamento TA característicos estimados para os complexos investigados mediante excitação a 350 nm. Os τ* são os valores medidos mediante excitação a 320 nm.

Composto	τ_1	τ_2	τ_1
A	0,60 ± 0,03	10,4 ± 0,6	40,5 ± 2,0
B	0,70 ± 0,05	12,8 ± 0,7	50,5 ± 2,0
C	0,50 ± 0,03	17,5 ± 0,4	225,6 ± 17,8
	1,10* ± 0,06	26,2* ± 0,9	480,1* ± 33,0
D	1,20 ± 0,09	22,8 ± 1,0	469,8 ± 28,0
E	0,60 ± 0,07	18,7 ± 0,4	500,5 ± 21,5
F	8,6 ± 1,0	45,6 ± 2,2	>1000

Para os complexos **A** e **B**, τ_1 tem valores semelhantes, mas τ_2 e τ_3 apresentam aumentos nos valores. τ_2 aumenta de 10,4 para 12,8 ps, enquanto τ_3 aumenta de 40,5 para 50,5 ps. Observamos que o ligante phen no complexo tem um efeito na dinâmica de migração de energia do ligante β-dicetona. A análise cinética foi realizada em dois comprimentos de onda para **C**, em 350 e 320 nm. Quando apenas o ligante β-dicetona foi excitado (350 nm) não foi observada grande variação em τ_1. Contudo, τ_2 e τ_3 aumentaram significativamente frente aos complexos análogos com H_2O e phen.

No caso de τ_3, o aumento foi superior a quatro vezes o valor de τ_3 para o ligante phen. Os valores de τ_1, τ_2 e τ_3 para a excitação em 320 nm são ainda maiores. Sugerimos que o ligante bphen tenha maior influência na estrutura eletrônica do ligante β-dicetona que H_2O e phen. Os valores obtidos, principalmente para τ_3, com a extensão da cadeia fluorada resulta em uma dinâmica TA mais lenta. O decaimento τ_3 do composto **F** não pôde ser considerado na análise, pois seu tempo de vida era muito mais longo (τ_3 >1000 ps,) que o limite de detecção da técnica utilizada no experimento (1,2 ns).

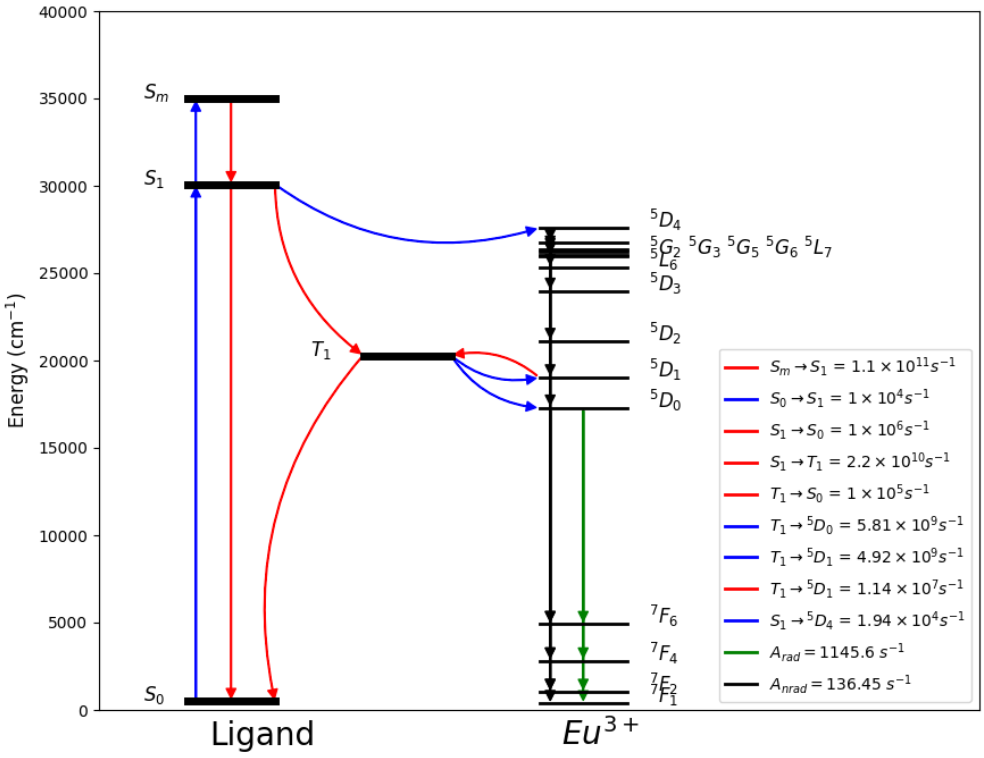
Tabela 7.11: Valores experimentais e calculados de taxas de transferência e retrotransferência de energia intramolecular. k_1: Sm→S_1; k_2: S_1→T_1; k_3: T_1; W1: $T_1 \leftrightarrow {}^5D_1$, W2: $T_1 \leftrightarrow {}^5D_0$

Complexo	Transição	W_{ET}	W_{BT}
A	k_1	$1,7 \times 10^{12}$	-
	k_2	$9,6 \times 10^{10}$	-
	k_3	$2,5 \times 10^{10}$	-
B	k_1	$1,4 \times 10^{12}$	-
	k_2	$7,8 \times 10^{10}$	-
	k_3	$1,2 \times 10^{10}$	-
C	k_1	$2,0 \times 10^{12}$	-
	k_2	$5,7 \times 10^{10}$	-
	k_3	$4,4 \times 10^{10}$	-
	W_1	$5,8 \times 10^{9}$	$4,3 \times 10^{4}$
	W_2	$5,5 \times 10^{9}$	$9,8 \times 10^{0}$
D	k_1	$8,3 \times 10^{11}$	-
	k_2	$4,4 \times 10^{10}$	-
	k_3	$2,1 \times 10^{9}$	-
	W_1	$3,8 \times 10^{9}$	$9,1 \times 10^{4}$
	W_2	$3,6 \times 10^{9}$	$2,1 \times 10^{1}$
E	k_1	$1,7 \times 10^{12}$	-
	k_2	$5,4 \times 10^{10}$	-
	k_3	$2,0 \times 10^{9}$	-
	W_1	$4,5 \times 10^{9}$	$9,1 \times 10^{4}$
	W_2	$4,2 \times 10^{9}$	$2,0 \times 10^{1}$
F	k_1	$1,1 \times 10^{11}$	-
	k_2	$2,2 \times 10^{10}$	-
	k_3	$<10^{9}$	-
	W_1	$4,2 \times 10^{9}$	$5,9 \times 10^{4}$
	W_2	$3,9 \times 10^{9}$	$1,3 \times 10^{1}$

7.2.3. Transferência de energia

Todas as constantes de taxas determinadas teórica e experimentalmente estão apresentadas na Tabela 22. A Figura 7.11 apresenta o diagrama de Jablonski para o complexo F.

Figura 7.11: Diagrama de níveis de energia para o complexo F.



Sob iluminação óptica, o estado singleto excitado S_m é formado nos compostos em estudo. Subsequentemente, o sistema prossegue para a região de acoplamento vibrônico entre os estados S_m e S_1. O decaimento $S_m \rightarrow S_1$ ocorre com uma taxa $k_1 = 10^{12}$ s^{-1}, com exceção do sistema **F**, $k_1 = 10^{11}$ s^{-1}. O sistema pode seguir várias vias de relaxamento possíveis, como relaxamento vibracional não-radiativo (improvável e pode ser omitido), fluorescência rápida cuja eficiência é reduzida pelo íon Eu^{3+} pesado e também pela migração para T_1 via cruzamento intersistema (166). O mesmo modelo de transferência de energia foi mostrado para os compostos com outros ligantes (167,168). O valor de k_2 é reduzido em **B**, em comparação com **A**, devido a supressão da conversão interna rápida dos modos vibracionais O-H das moléculas de água. Para **C**, as constantes k_2 e k_3 diminuem em relação ao **B**, de forma mais pronunciada em k_3. Sugerimos duas explicações possíveis: i) o ligante bphen modifica fortemente a geometria do composto com uma consequência na estrutura eletrônica do ligante β-dicetona; ii) após a fotoexcitação do ligante β-dicetona, ocorre transferência de energia do estado excitado da β-dicetona para bphen, seguida por relaxamento não-radiativo para o estado do íon Eu^{3+}.

De acordo com os dados teóricos e experimentais, a extensão da cadeia fluorada leva à diminuição da probabilidade de relaxamento do estado T_1, ao passo que as taxas

de conversão interna $S_m \rightarrow S_1$ e $S_1 \rightarrow S_n$ são quase inalteradas. O processo de relaxamento em T_1 ocorre por meio de processos multifônicos não-radiativos ou por meio de transferência de energia para o íon Eu^{3+}, tendo t3 associada a ambos os processos. Como o tempo de vida do estado excitado do íon Eu^{3+} é muito longo ($\tau_{rad} \approx 1$ ms), é essencial que o nível tripleto do ligante tenha vida longa. Assim, os dados cinéticos podem indicar um aumento em W_{ET} e W_{BT} das transições $T_1 \leftrightarrow {}^5D_0$ e $T_1 \leftrightarrow {}^5D_1$.

Uma situação mais complicada é observada para **F**. Os relaxamentos dos estados S_1 e T_1 são os mais lentos entre todos os compostos. No entanto, as taxas calculadas das transições $T_1 \leftrightarrow {}^5D_0$ e $T_1 \leftrightarrow {}^5D_1$ e o rendimento quântico de luminescência geral medido diminuem junto com a eficiência de sensibilização (n) em comparação ao complexo **E**. Consequentemente, sugerimos que o estado T_1 do ligante $PyrC_6F_{13}$ no complexo tem uma vida útil suficientemente longa que limita a transferência efetiva de energia para o íon.

8. Conclusões

O presente trabalho apresentou as parametrizações dos métodos INDO e NDDO baseado no método de interação de configuração simples para o cálculo das energias de estado excitado singleto e tripleto dos ligantes orgânicos em complexos de lantanídeos, denominados INDO/S-CIS2 (uma reparametrização do INDO/S-CIS) e NDDO/S-CIS. O desenvolvimento dos métodos foi realizado sem a necessidade de ajuste de janelas de excitação, apresentando resultados, em todos os conjuntos avaliados, equivalente os superiores aos métodos TDDFT, avaliados em um estudo de *benchmark* com 16 funcionais e 30 estruturas, totalizando 480 cálculos, para o cálculo dos estados excitados singleto e tripleto. A elevada exatidão na determinação dos níveis de energia, principalmente para o nível tripleto, principal canal doador para o processo de transferência de energia, bem como o custo computacional reduzido dos métodos semiempíricos frente aos TDDFT, torna o INDO/S-CIS2 e NDDO/S-CIS ferramentas bastante úteis.

Foram apresentadas as funcionalidades implementadas na nova versão do LUMPAC, o tornando uma plataforma mais versátil e completa para o estudo de sistemas e propriedades luminescentes. Entre as implementações teóricas, o cálculo dos parâmetros de intensidade a partir do espectro de excitação merece atenção. Agora também é possível exportar imagens de alta qualidade para publicações, como as do visualizador de moléculas, de orbitais moleculares e diagrama de Jablonski.

Durante esse período, foram realizados dois trabalhos em cooperação. O primeiro, publicado no *Optical Materials*, teve como objetivo propor uma nova rota sintética para compostos de zwitterion/európio, onde dois compostos de coordenação, um sólido e um gel, foram obtidos. O LUMPAC mostrou-se uma ferramenta útil e propositiva para auxiliar na elucidação estrutural do poliedro de coordenação a partir dos ajustes dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt obtidos a partir do espectro de emissão. Além disso, o cálculo dos parâmetros de intensidade a partir do espectro de excitação auxiliou a validar os resultados obtidos. O segundo trabalho, publicado na *Dyes and Pigments*, buscou estudar a correlação entre propriedades luminescentes e a extensão da cadeia fluorada em ligantes β-dicetona e como os ligantes auxiliares influenciam na estrutura eletrônica do ligante principal. Foi constatado que o aumento da cadeia fluorada contribui

para a diminuição da taxa de relaxamento do nível tripleto. O LUMPAC foi utilizado para suportar suposições levantadas por dados observados experimentalmente, como a relação do relaxamento do estado tripleto e o comprimento da cadeia fluorada no ligante β-dicetona.

9. Perspectivas

Testes estão sendo realizados para possíveis aprimoramentos do INDO/S-CIS2 e NDDO/S-CIS. A inclusão dos parâmetros dos orbitais d para os átomos S, P, Cl e Br estão com suas parametrizações em andamento. Para cada um destes átomos, 13 novos parâmetros foram adicionados, totalizando 24 parâmetros.

O LUMPAC receberá as implementações do INDO/S-CIS2 e NDDO/S-CIS assim que os artigos forem publicados.

O grupo de pesquisa vem trabalhando no desenvolvimento de metodologias para o cálculo da transferência de energia de outros íons lantanídeos. Também estamos avaliando a viabilidade da extensão do LUMPAC para estudos relacionados a magnetismo.

10. Referências

1. Rousset E, Piccardo M, Gable RW, Massi M, Sorace L, Soncini A, et al. Elucidation of LMCT Excited States for Lanthanoid Complexes: A Theoretical and Solid-State Experimental Framework. Inorg Chem. 2022 Sep 5;61(35):14004–18. doi:10.1021/acs.inorgchem.2c01985

2. Hasegawa M, Ohmagari H, Tanaka H, Machida K. Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2022 Mar;50:100484. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484

3. Bünzli JCG. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. Coord Chem Rev. 2015 Jun;293–294:19–47. doi:10.1016/j.ccr.2014.10.013

4. Georgieva I, Trendafilova N, Zahariev T, Danchova N, Gutzov S. Theoretical insight in highly luminescent properties of Eu(III) complex with phenanthroline. J Lumin. 2018 Oct;202:192–205. doi:10.1016/j.jlumin.2018.05.045

5. de Sá GF, Malta OL, de Mello Donegá C, Simas AM, Longo RL, Santa-Cruz PA, et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. Coord Chem Rev. 2000 Jan;196(1):165–95. doi:10.1016/S0010-8545(99)00054-5

6. Freire RO, Rocha GB, Simas AM. Lanthanide complex coordination polyhedron geometry prediction accuracies of ab initio effective core potential calculations. J Mol Model. 2006 Mar 8;12(4):373–89. doi:10.1007/s00894-005-0027-5

7. Rodrigues DA, da Costa NB, Freire RO. Would the Pseudocoordination Centre Method Be Appropriate To Describe the Geometries of Lanthanide Complexes? J Chem Inf Model. 2011 Jan 24;51(1):45–51. doi:10.1021/ci100205c

8. Freire RO, Rocha GB, Simas AM. Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes: AM1 Parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). Inorg Chem. 2005 May 1;44(9):3299–310. doi:10.1021/ic048530+

9. Freire RO, Rocha GB, Simas AM. Sparkle/PM3 for the modeling of europium(III), gadolinium(III), and terbium(III) complexes . Journal of the Brazilian Chemical Society . scielo ; 2009. p. 1638–45.

10. Freire RO, Simas AM. Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III). J Chem Theory Comput. 2010 Jul 13;6(7):2019–23. doi:10.1021/ct100192c

11. Stewart JJP. Stewart Computational Chemistry (SCC), USA [Internet]. 2016 [cited 2020 Mar 26]. MOPAC2016. Available from: http://openmopac.net/MOPAC2016.html

12. Ridley J, Zerner M. An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines. Theor Chim Acta. 1973;32(2):111–34. doi:10.1007/BF00528484

13. Neese F. The ORCA program system. Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci. 2012;2(1):73–8. doi:10.1002/wcms.81

14. José Diogo de Lisboa Dutra. Desenvolvimento e Aplicação do Pacote Computacional LUMPAC. [Refice]: Universidade Federal de Pernambuco; 2017.

15. Dutra JDL, Bispo TD, Freire RO. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. J Comput Chem. 2014 Apr 15;35(10):772–5. doi:10.1002/jcc.23542

16. Serna-Gallén P, Beltrán-Mir H, Cordoncillo E. Practical guidance for easily interpreting the emission and physicochemical parameters of Eu3+ in solid-state hosts. Ceram Int. 2023 Dec;49(24):41078–89. doi:10.1016/j.ceramint.2023.01.141

17. Bünzli JG. Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials. Eur J Inorg Chem. 2017 Dec 9;2017(44):5058–63. doi:10.1002/ejic.201701201

18. Pople JA, Segal GA. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. II. Calculations with Complete Neglect of Differential Overlap. J Chem Phys. 1965 Nov 15;43(10):S136–51. doi:10.1063/1.1701476

19. Cotruvo JAJr. The Chemistry of Lanthanides in Biology: Recent Discoveries, Emerging Principles, and Technological Applications. ACS Cent Sci. 2019 Sep 25;5(9):1496–506. doi:10.1021/acscentsci.9b00642

20. Chundawat NS, Jadoun S, Zarrintaj P, Chauhan NPS. Lanthanide complexes as anticancer agents: A review. Polyhedron. 2021;207:115387. doi:https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115387

21. Kaczmarek MT, Zabiszak M, Nowak M, Jastrzab R. Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity. Coord Chem Rev. 2018;370:42–54. doi:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.05.012

22. Kariaka NS, Lipa A, Carneiro Neto AN, Malta OL, Gawryszewska P, Amirkhanov VM. Eu3+ and Tb3+ coordination compounds with phenyl-containing carbacylamidophosphates: comparison with selected Ln3+ β-diketonates. Front Chem. 2023;11. doi:10.3389/fchem.2023.1188314

23. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra. Coord Chem Rev. 2015;295:1–45. doi:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015

24. Zahariev T, Shandurkov D, Gutzov S, Trendafilova N, Enseling D, Jüstel T, et al. Phenanthroline chromophore as efficient antenna for Tb3+ green luminescence: A theoretical study. Dyes and Pigments. 2021;185:108890. doi:https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108890

25. Hehlen MP, Brik MG, Krämer KW. 50th anniversary of the Judd–Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application. J Lumin. 2013;136:221–39. doi:https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.035

26. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry. Wiley; 2006. doi:10.1002/0470010088

27. de Bettencourt-Dias A. Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials. de Bettencourt-Dias A, editor. Wiley; 2014. doi:10.1002/9781118682760

28. Tricoire M, Mahieu N, Simler T, Nocton G. Intermediate Valence States in Lanthanide Compounds. Chemistry – A European Journal. 2021 Apr 21;27(23):6860–79. doi:10.1002/chem.202004735

29. Vleck JHVan. The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. J Phys Chem. 1937 Jan 1;41(1):67–80. doi:10.1021/j150379a006

30. Broer LJF, Gorter CJ, Hoogschagen J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. Physica. 1945 Dec;11(4):231–50. doi:10.1016/S0031-8914(45)80009-5

31. Walsh BM. Judd-Ofelt theory: principles and practices. In: Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing. Dordrecht: Springer Netherlands; 2006. p. 403–33. doi:10.1007/1-4020-4789-4_21

32. JUDD BR. Rare-earth intensity trials. Mol Phys. 2003 Apr 10;101(7):885–90. doi:10.1080/0026897021000046690

33. Satten RA. Analysis of the Spectrum of the Nd+++ Ion in the Bromate Crystal. J Chem Phys. 1953 Apr 1;21(4):637–48. doi:10.1063/1.1698982

34. Racah G. Theory of Complex Spectra. IV. Physical Review. 1949 Nov 1;76(9):1352–65. doi:10.1103/PhysRev.76.1352

35. Racah G. Theory of Complex Spectra. I. Physical Review. 1942 Feb 1;61(3–4):186–97. doi:10.1103/PhysRev.61.186

36. Racah G. Theory of Complex Spectra. II. Physical Review. 1942 Nov 1;62(9–10):438–62. doi:10.1103/PhysRev.62.438

37. Racah G. Theory of Complex Spectra. III. Physical Review. 1943 May 1;63(9–10):367–82. doi:10.1103/PhysRev.63.367

38. SMENTEK L. Judd—Ofelt theory: past, present and future. Mol Phys. 2003 Apr 10;101(7):893–7. doi:10.1080/0026897021000046717

39. Judd BR. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. Physical Review. 1962 Aug 1;127(3):750–61. doi:10.1103/PhysRev.127.750

40. Ofelt GS. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. J Chem Phys. 1962 Aug 1;37(3):511–20. doi:10.1063/1.1701366

41. Malta OL, dos Santos MAC, Thompson LC, Ito NK. Intensity parameters of 4f—4f transitions in the Eu(dipivaloylmethanate)3 1, 10-phenanthroline complex. J Lumin. 1996 Sep;69(2):77–84. doi:10.1016/0022-2313(96)00084-1

42. Bünzli JCG, Eliseeva SV. Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds. In: Comprehensive Inorganic Chemistry II. Elsevier; 2013. p. 339–98. doi:10.1016/B978-0-08-097774-4.00803-2

43. Carnall WT, Crosswhite H, Crosswhite HM. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3. Argonne, IL (United States); 1978 Jan. doi:10.2172/6417825

44. Carneiro Neto AN, Teotonio EES, de Sá GF, Brito HF, Legendziewicz J, Carlos LD, et al. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. In. 2019. p. 55–162. doi:10.1016/bs.hpcre.2019.08.001

45. Weissman SI. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. J Chem Phys. 1942 Apr 1;10(4):214–7. doi:10.1063/1.1723709

46. Forster Th. Energiewanderung und Fluoreszenz. Naturwissenschaften. 1946;33(6):166–75. doi:10.1007/BF00585226

47. Zhu J, Maza WA, Morris AJ. Light-harvesting and energy transfer in ruthenium(II)-polypyridyl doped zirconium(IV) metal-organic frameworks: A look toward solar cell applications. J Photochem Photobiol A Chem. 2017 Jul;344:64–77. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.04.025

48. Sahoo H. Förster resonance energy transfer – A spectroscopic nanoruler: Principle and applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2011 Mar;12(1):20–30. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2011.05.001

49. Dexter DL. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. J Chem Phys. 1953 May 1;21(5):836–50. doi:10.1063/1.1699044

50. Jeon CY, Palanisamy P, Lee HS, Lee H, Kim HU, Chae MY, et al. Stable Thermally Activated Delayed Fluorescence-Sensitized Red Fluorescent Devices through Physical Suppression of Dexter Energy Transfer. Adv Mater Interfaces. 2023 May 21;10(15). doi:10.1002/admi.202300147

51. Kushida T. Energy Transfer and Cooperative Optical Transitions in Rare-Earth Doped Inorganic Materials. I. Transition Probability Calculation. J Physical Soc Japan. 1973 May;34(5):1318–26. doi:10.1143/JPSJ.34.1318

52. Kushida T. Energy Transfer and Cooperative Optical Transitions In Rare-Earth Doped Inorganic Materials. II. Comparison with Experiments. J Physical Soc Japan. 1973 May;34(5):1327–33. doi:10.1143/JPSJ.34.1327

53. Kushida T. Energy Transfer and Cooperative Optical Transitions in Rare-Earth Doped Inorganic Materials. III. Dominant Transfer Mechanism. J Physical Soc Japan. 1973 May;34(5):1334–7. doi:10.1143/JPSJ.34.1334

54. Malta OL. Ligand—rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. J Lumin. 1997 Apr;71(3):229–36. doi:10.1016/S0022-2313(96)00126-3

55. Malta OL. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. J Non Cryst Solids. 2008 Nov;354(42–44):4770–6. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.023

56. Gonçalves e Silva FR, Capelo RG, Albuquerque RQ. Recent advances in lanthanide spectroscopy in Brazil. J Lumin. 2016 Feb;170:472–83. doi:10.1016/j.jlumin.2015.06.047

57. Voityuk AA. Intermediate neglect of differential overlap for spectroscopy. WIREs Computational Molecular Science. 2013 Sep 9;3(5):515–27. doi:10.1002/wcms.1141

58. Dreuw A, Head-Gordon M. Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. Chem Rev. 2005 Nov 1;105(11):4009–37. doi:10.1021/cr0505627

59. Voityuk AA. INDO/X: A New Semiempirical Method for Excited States of Organic and Biological Molecules. J Chem Theory Comput. 2014 Nov 11;10(11):4950–8. doi:10.1021/ct500717u

60. Silva-Junior MR, Thiel W. Benchmark of Electronically Excited States for Semiempirical Methods: MNDO, AM1, PM3, OM1, OM2, OM3, INDO/S, and INDO/S2. J Chem Theory Comput. 2010 May 11;6(5):1546–64. doi:10.1021/ct100030j

61. González L, Escudero D, Serrano-Andrés L. Progress and Challenges in the Calculation of Electronic Excited States. ChemPhysChem. 2012 Jan 16;13(1):28–51. doi:10.1002/cphc.201100200

62. Jacquemin D, Wathelet V, Perpète EA, Adamo C. Extensive TD-DFT Benchmark: Singlet-Excited States of Organic Molecules. J Chem Theory Comput. 2009 Sep 8;5(9):2420–35. doi:10.1021/ct900298e

63. Bursch M, Mewes JM, Hansen A, Grimme S. Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry. Angew Chem Int Ed. 2022 Oct 17;61(42):e202205735. doi:https://doi.org/10.1002/anie.202205735

64. Dolg M, Stoll H, Preuss H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements. J Chem Phys. 1989 Feb 1;90(3):1730–4. doi:10.1063/1.456066

65. Yanai T, Tew DP, Handy NC. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). Chem Phys Lett. 2004 Jul;393(1–3):51–7. doi:10.1016/j.cplett.2004.06.011

66. Vydrov OA, Scuseria GE. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. J Chem Phys. 2006 Dec 21;125(23). doi:10.1063/1.2409292

67. Chai JD, Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. Physical Chemistry Chemical Physics. 2008;10(44):6615. doi:10.1039/b810189b

68. Freire RO, da Costa NB, Rocha GB, Simas AM. Sparkle/AM1 Structure Modeling of Lanthanum (III) and Lutetium (III) Complexes. J Phys Chem A. 2006 May 1;110(17):5897–900. doi:10.1021/jp057286k

69. Freire RO, da Costa NB, Rocha GB, Simas AM. Sparkle/AM1 Parameters for the Modeling of Samarium(III) and Promethium(III) Complexes. J Chem Theory Comput. 2006 Jan 1;2(1):64–74. doi:10.1021/ct050236z

70. Freire RO, da Costa NB, Rocha GB, Simas AM. Modeling lanthanide coordination compounds: Sparkle/AM1 parameters for praseodymium (III). J Organomet Chem. 2005;690(18):4099–102. doi:https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.06.001

71. Freire RO, Rocha GB, Simas AM. Modeling rare earth complexes: Sparkle/AM1 parameters for thulium (III). Chem Phys Lett. 2005;411(1):61–5. doi:https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.05.099

72. Freire RO, Rocha GB, Simas AM. Modeling lanthanide complexes: Sparkle/AM1 parameters for ytterbium (III). J Comput Chem. 2005 Nov 15;26(14):1524–8. doi:10.1002/jcc.20288

73. da Costa NB, Freire RO, Rocha GB, Simas AM. Sparkle/AM1 modeling of holmium (III) complexes. Polyhedron. 2005;24(18):3046–51. doi:https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.06.027

74. Simas AM, Freire RO, Rocha GB. Lanthanide coordination compounds modeling: Sparkle/PM3 parameters for dysprosium (III), holmium (III) and erbium (III). J Organomet Chem. 2008;693(10):1952–6. doi:https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.01.029

75. Simas AM, Freire RO, Rocha GB. Cerium (III) Complexes Modeling with Sparkle/PM3 BT - Computational Science – ICCS 2007. In: Shi Y, van Albada GD, Dongarra J, Sloot PMA, editors. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007. p. 312–8.

76. Freire RO, da Costa Nivan B., Rocha GB, Simas AM. Sparkle/PM3 Parameters for the Modeling of Neodymium(III), Promethium(III), and Samarium(III) Complexes. J Chem Theory Comput. 2007 Jul 1;3(4):1588–96. doi:10.1021/ct600326m

77. da Costa Nivan B., Freire RO, Simas AM, Rocha GB. Structure Modeling of Trivalent Lanthanum and Lutetium Complexes: Sparkle/PM3. J Phys Chem A. 2007 Jun 1;111(23):5015–8. doi:10.1021/jp0672104

78. Freire RO, Rocha GB, Simas AM. Modeling rare earth complexes: Sparkle/PM3 parameters for thulium(III). Chem Phys Lett. 2006;425(1):138–41. doi:https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.04.103

79. Freire RO, Rocha GB, Simas AM. Sparkle/PM3 parameters for praseodymium(III) and ytterbium(III). Chem Phys Lett. 2007;441(4):354–7. doi:https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.05.036

80. Dutra JDL, Filho MAM, Rocha GB, Freire RO, Simas AM, Stewart JJP. Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials. J Chem Theory Comput. 2013 Aug 13;9(8):3333–41. doi:10.1021/ct301012h

81. Filho MAM, Dutra JDL, Rocha GB, Freire RO, Simas AM. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. RSC Adv. 2013;3(37):16747–55. doi:10.1039/C3RA41406J

82. Filho MAM, Dutra JDL, Cavalcanti HLB, Rocha GB, Simas AM, Freire RO. RM1 Model for the Prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb. J Chem Theory Comput. 2014 Aug 12;10(8):3031–7. doi:10.1021/ct400909w

83. Filho MAM, Dutra JDL, Rocha GB, Simas AM, Freire RO. Semiempirical Quantum Chemistry Model for the Lanthanides: RM1 (Recife Model 1) Parameters for Dysprosium, Holmium and Erbium. PLoS One. 2014 Jan 31;9(1):e86376. doi:10.1371/journal.pone.0086376

84. Dutra JDL, Filho MAM, Rocha GB, Simas AM, Freire RO. RM1 Semiempirical Quantum Chemistry: Parameters for Trivalent Lanthanum, Cerium and Praseodymium. PLoS One. 2015 Jul 1;10(7):e0124372. doi:10.1371/journal.pone.0124372

85. Filho MAM, Dutra JDL, Rocha GB, Simas AM, Freire RO. RM1 modeling of neodymium, promethium, and samarium coordination compounds. RSC Adv. 2015;5(16):12403–8. doi:10.1039/C4RA12682C

86. Filho MAM, Dutra JDL, Rocha GB, Simas AM, Freire RO. Parameters for the RM1 Quantum Chemical Calculation of Complexes of the Trications of Thulium, Ytterbium and Lutetium. PLoS One. 2016 May 25;11(5):e0154500. doi:10.1371/journal.pone.0154500

87. Guido CA, Knecht S, Kongsted J, Mennucci B. Benchmarking Time-Dependent Density Functional Theory for Excited State Geometries of Organic Molecules in Gas-Phase and in Solution. J Chem Theory Comput. 2013 May 14;9(5):2209–20. doi:10.1021/ct400021c

88. Beltrán-Leiva MJ, Cantero-López P, Zúñiga C, Bulhões-Figueira A, Páez-Hernández D, Arratia-Pérez R. Theoretical Method for an Accurate Elucidation of Energy Transfer Pathways in Europium(III) Complexes with Dipyridophenazine (dppz) Ligand: One More Step in the Study of the Molecular Antenna Effect. Inorg Chem. 2017 Aug 7;56(15):9200–8. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b01221

89. Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys Rev B. 1988 Jan 15;37(2):785–9. doi:10.1103/PhysRevB.37.785

90. Ferrence GM, Tovee CA, Holgate SJW, Johnson NT, Lightfoot MP, Nowakowska-Orzechowska KL, et al. CSD Communications of the Cambridge Structural Database. IUCrJ. 2023;10:6–15. doi:https://doi.org/10.1107/S2052252522010545

91. Anderson WP, Edwards WD, Zerner MC. Calculated spectra of hydrated ions of the first transition-metal series. Inorg Chem. 1986 Jul 1;25(16):2728–32. doi:10.1021/ic00236a015

92. Bacon AD, Zerner MC. An intermediate neglect of differential overlap theory for transition metal complexes: Fe, Co and Cu chlorides. Theor Chim Acta. 1979;53(1):21–54. doi:10.1007/BF00547605

93. Zerner MC, Loew GH, Kirchner RF, Mueller-Westerhoff UT. An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy of transition-metal complexes. Ferrocene. J Am Chem Soc. 1980 Jan 1;102(2):589–99. doi:10.1021/ja00522a025

94. Culberson JC, Knappe P, Rösch N, Zerner MC. An intermediate neglect of differential overlap (INDO) technique for lanthanide complexes: studies on lanthanide halides. Theor Chim Acta. 1987;71(1):21–39. doi:10.1007/BF00538479

95. Cory MG, Köstlmeier S, Kotzian M, Rösch N, Zerner MC. An intermediate neglect of differential overlap technique for actinide compounds. J Chem Phys. 1994 Jan 15;100(2):1353–65. doi:10.1063/1.466613

96. Thiel W. Semiempirical quantum–chemical methods. WIREs Computational Molecular Science. 2014 Mar 1;4(2):145–57. doi:10.1002/wcms.1161

97. Mataga N, Nishimoto K. Electronic Structure and Spectra of Nitrogen Heterocycles. Zeitschrift für physikalische Chemie Neue Folge. 1957;Zeitschrift für Physikalische Chemie13(3_4):140–57. doi:doi:10.1524/zpch.1957.13.3_4.140

98. Zerner MC. Semiempirical Molecular Orbital Methods. In: Reviews in Computational Chemistry [Internet]. 1991. p. 313–65. (Reviews in Computational Chemistry). Available from: https://doi.org/10.1002/9780470125793.ch8 doi:https://doi.org/10.1002/9780470125793.ch8

99. Rodrigues MO, da Costa Júnior NB, de Simone CA, Araújo AAS, Brito-Silva AM, Paz FAA, et al. Theoretical and Experimental Studies of the Photoluminescent Properties of the Coordination Polymer [Eu(DPA)(HDPA)(H_2O)$_2$]·4H_2O. J Phys Chem B. 2008 Apr 10;112(14):4204–12. doi:10.1021/jp075047m

100. Monteiro JHSK, de Bettencourt-Dias A, Mazali IO, Sigoli FA. The effect of 4-halogenobenzoate ligands on luminescent and structural properties of lanthanide complexes: experimental and theoretical approaches. New Journal of Chemistry. 2015;39(3):1883–91. doi:10.1039/C4NJ01701C

101. Monteiro JHSK, Formiga ALB, Sigoli FA. The influence of carboxilate, phosphinate and seleninate groups on luminescent properties of lanthanides complexes. J Lumin. 2014 Oct;154:22–31. doi:10.1016/j.jlumin.2014.03.071

102. Dutra JDL, Freire RO. Theoretical tools for the calculation of the photoluminescent properties of europium systems – A case study. J Photochem Photobiol A Chem. 2013 Mar;256:29–35. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.01.016

103. Dutra JDL, Gimenez IF, Junior NB da C, Freire RO. Theoretical design of highly luminescent europium (III) complexes: A factorial study. J Photochem Photobiol A Chem. 2011 Jan;217(2–3):389–94. doi:10.1016/j.jphotochem.2010.11.011

104. Monteiro JHSK, Adati RD, Davolos MR, Vicenti JRM, Burrow RA. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new β-diketonate complex with trivalent europium and gadolinium. New Journal of Chemistry. 2011;35(6):1234. doi:10.1039/c0nj00831a

105. Vila Nova SP, Batista HJ, Alves S, de Mello Donegá C, Longo RL, de Sá GF, et al. Theoretical and experimental photophysical studies of the tris(4,4,4-trifluoro-1-(1-

naphthyl)-1,3-butanedionate) (2,2′-bipiridyl)-europium(III). J Lumin. 2006 May;118(1):83–90. doi:10.1016/j.jlumin.2005.07.001

106. Batista HJ, de Andrade AVM, Longo RL, Simas AM, de Sá GF, Ito NK, et al. Synthesis, X-ray Structure, Spectroscopic Characterization, and Theoretical Prediction of the Structure and Electronic Spectrum of Eu(btfa) $_3$ ·bipy and an Assessment of the Effect of Fluorine as a β-Diketone Substituent on the Ligand−Metal Energy Transfer Process. Inorg Chem. 1998 Jul 1;37(14):3542–7. doi:10.1021/ic971602v

107. Batista HJ, de Andrade AVM, Longo RL, Simas AM, de Sá GF, Thompson LC. Synthesis, crystal structure determination and theoretical prediction of the structure and electronic spectrum of Eu(btfa)3bipy. J Lumin. 1997 Jun;72–74:159–61. doi:10.1016/S0022-2313(96)00158-5

108. Freire RO, Silva FRG e., Rodrigues MO, Mesquita ME de., Jùnior NB da Costa. Design of europium(III) complexes with high quantum yield. J Mol Model. 2005 Dec 26;12(1):16–23. doi:10.1007/s00894-005-0280-7

109. de Andrade AVM, da Costa NB, Malta OL, Longo RL, Simas AM, de Sá GF. Excited state calculations of Europium(III) complexes. J Alloys Compd. 1997 Mar;250(1–2):412–6. doi:10.1016/S0925-8388(96)02560-1

110. Dewar MJS, Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. J Am Chem Soc. 1977 Jun 1;99(15):4899–907. doi:10.1021/ja00457a004

111. Helgaker T, Jørgensen P, Olsen J. Coupled-Cluster Theory. In: Molecular Electronic-Structure Theory [Internet]. 2000. p. 648–723. Available from: https://doi.org/10.1002/9781119019572.ch13
doi:https://doi.org/10.1002/9781119019572.ch13

112. de Andrade AVM, da Costa NB, Simas AM, de Sá GF. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes. Chem Phys Lett. 1994;227(3):349–53. doi:https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00829-9

113. Pople JA, Beveridge DL, Dobosh PA. Approximate Self-Consistent Molecular-Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap. J Chem Phys. 1967 Sep 15;47(6):2026–33. doi:10.1063/1.1712233

114. Hsu CP, You ZQ, Chen HC. Characterization of the Short-Range Couplings in Excitation Energy Transfer. The Journal of Physical Chemistry C. 2008 Jan 1;112(4):1204–12. doi:10.1021/jp076512i

115. Dewar MJS, Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. J Am Chem Soc. 1977 Jun 1;99(15):4899–907. doi:10.1021/ja00457a004

116. Dewar MJS, Zoebisch EG, Healy EF, Stewart JJP. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. J Am Chem Soc. 1985 Jun 1;107(13):3902–9. doi:10.1021/ja00299a024

117. Stewart JJP. Optimization of parameters for semiempirical methods. III Extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi. J Comput Chem. 1991;12(3):320–41. doi:10.1002/jcc.540120306

118. Stewart JJP. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. J Mol Model. 2007 Dec 9;13(12):1173–213. doi:10.1007/s00894-007-0233-4

119. Stewart JJP. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. J Mol Model. 2013 Jan 28;19(1):1–32. doi:10.1007/s00894-012-1667-x

120. Rocha GB, Freire RO, Simas AM, Stewart JJP. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. J Comput Chem. 2006;27(10):1101–11. doi:10.1002/jcc.20425

121. Thiel W. Semiempirical quantum–chemical methods. WIREs Computational Molecular Science. 2014 Mar 1;4(2):145–57. doi:https://doi.org/10.1002/wcms.1161

122. SHAPIRO SS, WILK MB. An analysis of variance test for normality (complete samples). Biometrika. 1965 Dec 1;52(3–4):591–611. doi:10.1093/biomet/52.3-4.591

123. Wilcoxon F. Individual Comparisons by Ranking Methods. Biometrics Bulletin. 1945;1(6):80–3. doi:10.2307/3001968

124. Dutra JDL, Lima NBD, Freire RO, Simas AM. Europium Luminescence: Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters. Sci Rep. 2015 Sep 2;5(1):13695. doi:10.1038/srep13695

125. Monteiro JHSK, Dutra JDL, Freire RO, Formiga ALB, Mazali IO, de Bettencourt-Dias A, et al. Estimating the Individual Spectroscopic Properties of Three Unique Eu ^{III} Sites in a Coordination Polymer. Inorg Chem. 2018 Dec 17;57(24):15421–9. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b02720

126. Turchetti DA, Nolasco MM, Szczerbowski D, Carlos LD, Akcelrud LC. Light emission of a polyfluorene derivative containing complexed europium ions. Physical Chemistry Chemical Physics. 2015;17(39):26238–48. doi:10.1039/C5CP03567H

127. Galaço ARBS, Jesus LT, Freire RO, de Oliveira M, Serra OA. Experimental and Theoretical Studies of Glyphosate Detection in Water by an Europium Luminescent Complex and Effective Adsorption by HKUST-1 and IRMOF-3. J Agric Food Chem. 2020 Sep 9;68(36):9664–72. doi:10.1021/acs.jafc.0c03574

128. Al-Busaidi IJ, Ilmi R, Dutra JDL, Oliveira WF, Haque A, Al Rasbi NK, et al. Utilization of a Pt(<scp>ii</scp>) di-yne chromophore incorporating a 2,2′-bipyridine-5,5′-diyl spacer as a chelate to synthesize a green and red emitting d–f–d heterotrinuclear complex. Dalton Transactions. 2021;50(4):1465–77. doi:10.1039/D0DT04198J

129. Hooda A, Singh D, Dalal A, Nehra K, Kumar S, Singh Malik R, et al. Preparation, spectral and Judd Ofelt analyses of luminous Octa-coordinated Europium (III) complexes. J Photochem Photobiol A Chem. 2023 Jun;440:114646. doi:10.1016/j.jphotochem.2023.114646

130. Hooda A, Dalal A, Nehra K, Singh S, Kumar S, Singh D. Red-emitting β-diketonate Eu(III) Complexes With Substituted 1,10-phenanthroline Derivatives: Optoelectronic and Spectroscopic Analysis. J Fluoresc. 2022 Jul 19;32(4):1413–24. doi:10.1007/s10895-022-02951-0

131. Dalal A, Nehra K, Hooda A, Singh S, Bhagwan S, Singh D, et al. 2,2′-Bipyridine based fluorinated β-Diketonate Eu(III) complexes as red emitter for display applications. Inorg Chem Commun. 2022 Jun;140:109399. doi:10.1016/j.inoche.2022.109399

132. Dalal A, Nehra K, Hooda A, Singh D, Kumar S, Malik RS. Synthesis, photophysical characteristics and geometry optimization of Tris(2-benzoylacetophenonate)europium complexes with 2, 2′-Bipyridine derivatives. J Lumin. 2022 Jul;247:118873. doi:10.1016/j.jlumin.2022.118873

133. Nehra K, Dalal A, Hooda A, Singh S, Singh D. Computational and spectroscopic evaluation of 1,10-phenanthroline based Eu(III) fluorinated β-Diketonate Complexes for displays. J Lumin. 2022 Nov;251:119111. doi:10.1016/j.jlumin.2022.119111

134. Dalal A, Nehra K, Hooda A, Singh D, Kumar S, Malik RS. Red emissive ternary europium complexes: synthesis, optical, and luminescence characteristics. Luminescence. 2022 Aug 9;37(8):1309–20. doi:10.1002/bio.4297

135. Nehra K, Dalal A, Hooda A, Singh D, Kumar S, Singh Malik R. Heteroleptic luminous ternary europium Complexes: Synthesis, electrochemical and photophysical investigation. Chem Phys Lett. 2022 Aug;800:139675. doi:10.1016/j.cplett.2022.139675

136. Biju S, Xu LJ, Hora Alves MA, Freire RO, Chen ZN. Bright orange and red light-emitting diodes of new visible light excitable tetrakis-Ln-β-diketonate (Ln = Sm^{3+}, Eu^{3+}) complexes. New Journal of Chemistry. 2017;41(4):1687–95. doi:10.1039/C6NJ03450K

137. Francis B, Nolasco MM, Brandão P, Ferreira RAS, Carvalho RS, Cremona M, et al. Efficient Visible-Light-Excitable Eu^{3+} Complexes for Red Organic Light-Emitting Diodes. Eur J Inorg Chem. 2020 Apr 16;2020(14):1260–70. doi:10.1002/ejic.202000027

138. Ilmi R, Khan MS, Li Z, Zhou L, Wong WY, Marken F, et al. Utilization of Ternary Europium Complex for Organic Electroluminescent Devices and as a Sensitizer to Improve Electroluminescence of Red-Emitting Iridium Complex. Inorg Chem. 2019 Jul 1;58(13):8316–31. doi:10.1021/acs.inorgchem.9b00303

139. Marques LF, Santos HP, D'Oliveira KA, Botezine NP, Freitas MCR, Freire RO, et al. New photo/electroluminescent europium(III) β-diketonate complex containing a p,p′-disubstituted bipyridine ligand: Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies. Inorganica Chim Acta. 2017 Mar;458:28–38. doi:10.1016/j.ica.2016.12.022

140. Mutti AMG, Canisares FSM, Machini WBS, Pires AM, Teixeira MFS, Lima SAM. A spectroscopic experimental and semi-empirical study of [Eu(salen)2] as a red-emitter for phosphor-converted UV LED. Optik (Stuttg). 2021 Oct;243:167454. doi:10.1016/j.ijleo.2021.167454

141. Ilmi R, Yin J, Dutra JDL, Al Rasbi NK, Oliveira WF, Zhou L, et al. Single component white-OLEDs derived from tris(β-diketonato) europium(<scp>iii</scp>) complexes bearing the large bite angle N^N 2-(4-thiazolyl)benzimidazole ligand. Dalton Transactions. 2022;51(37):14228–42. doi:10.1039/D2DT01873J

142. Shi S, Yang Y, Guo P, Wang J, Geng L, Fu L. Improved morphology and optimized luminescence of Eu3+-doped La2Ce2O7 composite nanopowders by surfactant-assisted solution combustion synthesis. J Lumin. 2019 Feb;206:91–6. doi:10.1016/j.jlumin.2018.10.055

143. Neharika, Singh VK, Sharma J, Bedyal AK, Kumar V, Swart HC. Surface and spectral studies of Sm3+ doped Li4Ca(BO3)2 phosphors for white light emitting diodes. J Alloys Compd. 2018 Mar;738:97–104. doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.118

144. Shi S, Wang L, Fang M, Fu L, Carlos LD, Ferreira RAS, et al. Blue-light excitable La2Ce2O7:Eu3+ red phosphors for white light-emitting diodes. J Alloys Compd. 2020 Jan;814:152226. doi:10.1016/j.jallcom.2019.152226

145. Dhananjaya N, Yashodha SR, Shivakumara C. The orange red luminescence and conductivity response of Eu $^{3+}$ doped GdOF phosphor: synthesis, characterization

and their Judd-Ofelt analysis. Mater Res Express. 2019 Dec 20;6(12):1250a2. doi:10.1088/2053-1591/ab4a6b

146. Ghubish Z, Saif M, Hafez H, Mahmoud H, Kamal R, El-Kemary M. Novel red photoluminescence sensor based on Europium ion doped calcium hydroxy stannate CaSn(OH)6:Eu+3 for latent fingerprint detection. J Mol Struct. 2020 May;1207:127840. doi:10.1016/j.molstruc.2020.127840

147. Gomes EM, De Oliveira Silva JP, Colaço M V., Cuin A, Franco DF, Scarpari SL, et al. Two highly photoluminescent Eu3+ β-diketonates complexes with ε-caprolactam as ancillary ligands: From synthesis to the first example as gunshot residue markers. Opt Mater (Amst). 2023 Mar;137:113527. doi:10.1016/j.optmat.2023.113527

148. Júnior JCA, dos Santos GL, Colaço M V., Barroso RC, Ferreira FF, dos Santos M V., et al. New Eu ^{III} Pyromellitic Metal–Organic Framework of Intense Red-Orange Luminescence and High Thermal Stability for Marking in Gunshot Residues. The Journal of Physical Chemistry C. 2020 May 7;124(18):9996–10006. doi:10.1021/acs.jpcc.0c01374

149. Gálico DA, Mazali IO, Sigoli FA. Nanothermometer based on intensity variation and emission lifetime of europium(III) benzoylacetonate complex. J Lumin. 2017 Dec;192:224–30. doi:10.1016/j.jlumin.2017.06.062

150. Bao G, Wong KL, Jin D, Tanner PA. A stoichiometric terbium-europium dyad molecular thermometer: energy transfer properties. Light Sci Appl. 2018 Nov 28;7(1):96. doi:10.1038/s41377-018-0097-7

151. Souza Ramos TJ de, da Silva Viana R, Schaidhauer L, Cassol T, Alves Junior S. Thermoreversible luminescent ionogels with white light emission: an experimental and theoretical approach. J Mater Chem C Mater. 2015;3(41):10934–42. doi:10.1039/C5TC02641E

152. Souza É, Campos B, Rocha L, Faria E, Ciuffi K, Silva J, et al. Modificação de membrana de poliamida via sol-gel e incorporação de composto de európio (III) luminescente. Quim Nova. 2016 Jul 13. doi:10.21577/0100-4042.20160122

153. Yao Y, Li J, Zhou Y, Gao T, Li H, Yan P. Turn-on luminescence detection of biogenic amine with an Eu(III) tetrahedron cage. Dyes and Pigments. 2021 Aug;192:109441. doi:10.1016/j.dyepig.2021.109441

154. Kaur P, Kaur P, Alzahrani JS, Al-Buriahi MS, Alrowaili ZA, Singh T. Optical and spectroscopic behavior of Eu3+ doped heavy metal phosphate glasses. Ceram Int. 2022 Jul;48(13):19424–33. doi:10.1016/j.ceramint.2022.03.240

155. Zhou Y, Li H, Zhu T, Gao T, Yan P. A Highly Luminescent Chiral Tetrahedral $Eu_4L_4(L')_4$ Cage: Chirality Induction, Chirality Memory, and Circularly Polarized Luminescence. J Am Chem Soc. 2019 Dec 18;141(50):19634–43. doi:10.1021/jacs.9b07178

156. Ćirić A, Marciniak Ł, Dramićanin MD. Self-referenced method for the Judd–Ofelt parametrisation of the Eu3+ excitation spectrum. Sci Rep. 2022 Jan 12;12(1):563. doi:10.1038/s41598-021-04651-4

157. Ćirić A, Ristić Z, Barudzija T, Srivastava A, Dramićanin MD. Judd–Ofelt Parametrization from the Emission Spectrum of Pr^{3+} Doped Materials: Theory, Application Software, and Demonstration on Pr^{3+} Doped YF_3 and LaF_3. Adv Theory Simul. 2021 Jun 28;4(6). doi:10.1002/adts.202100082

158. Moura Jr. RT, Carneiro Neto AN, Aguiar EC, Santos-Jr. C V., de Lima EM, Faustino WM, et al. (INVITED) JOYSpectra: A web platform for luminescence of lanthanides. Optical Materials: X. 2021 Aug;11:100080. doi:10.1016/j.omx.2021.100080

159. Ilmi R, Zhang D, Tensi L, Al-Sharji H, Al Rasbi NK, Macchioni A, et al. Salts of Lanthanide(III) Hexafluoroacetylacetonates [Ln = Sm(III), Eu(III) and Tb(III)] with Dipyridylammonium cations: Synthesis, characterization, photophysical properties and OLED fabrication. Dyes and Pigments. 2022 Jul;203:110300. doi:10.1016/j.dyepig.2022.110300

160. Ferreira JA, França dos Santos E, da Silva Viana R, Silva GS, Cassol TM, Freire RO, et al. Morphological, structural, and photophysical properties of luminescent coordination compounds based on Eu3+ and a zwitterionic ligand: A theoretical and experimental investigation. Opt Mater (Amst). 2022 Nov;133:112913. doi:10.1016/j.optmat.2022.112913

161. Korshunov VM, Metlina DA, Kompanets VO, Melnikov AA, Freire RO, Silva GS, et al. Ultrafast dynamics and relaxation pathways in Eu(III) complexes with fluorinated –diketonate ligands. Dyes and Pigments. 2023 Oct;218:111474. doi:10.1016/j.dyepig.2023.111474

162. Varaksina EA, Taydakov I V, Ambrozevich SA, Selyukov AS, Lyssenko KA, Jesus LT, et al. Influence of fluorinated chain length on luminescent properties of Eu3+ β-diketonate complexes. J Lumin. 2018;196:161–8. doi:https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.006

163. Maciejewski A, Naskrecki R, Lorenc M, Ziolek M, Karolczak J, Kubicki J, et al. Transient absorption experimental set-up with femtosecond time resolution. Femto- and picosecond study of DCM molecule in cyclohexane and methanol solution. J Mol Struct. 2000 Nov;555(1–3):1–13. doi:10.1016/S0022-2860(00)00582-2

164. Biju S, Raj DBA, Reddy MLP, Kariuki BM. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of Novel Eu $^{3+}$ Heterocyclic β-Diketonate Complexes with Bidentate Nitrogen Donors. Inorg Chem. 2006 Dec 1;45(26):10651–60. doi:10.1021/ic061425a

165. Ambili Raj DB, Biju S, Reddy MLP. Highly luminescent europium(iii) complexes containing organosilyl 4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(naphthalen-2-yl)pentane-1,3-dionate ligands grafted on silica nanoparticles. J Mater Chem. 2009;19(42):7976. doi:10.1039/b913786f

166. Zhang X, Jin X, Li Y. Water-induced luminescence improvement in a lanthanide β-diketone complex for monitoring water purity. Chinese Chemical Letters. 2022 Apr;33(4):2117–20. doi:10.1016/j.cclet.2021.08.080

167. Yu M, Xie Y, Wang X, Li Y, Li G. Highly Water-Stable Dye@Ln-MOFs for Sensitive and Selective Detection toward Antibiotics in Water. ACS Appl Mater Interfaces. 2019 Jun 12;11(23):21201–10. doi:10.1021/acsami.9b05815

168. Jin X, Zhao L, Zhang X, Wang Z, Hao M, Li Y. Ligand as Buffer for Improving Chemical Stability of Coordination Polymers. ACS Appl Mater Interfaces. 2022 Sep 21;14(37):42267–76. doi:10.1021/acsami.2c14071

11. Apêndices

Apêndice 11.1: Energias S_1 em cm^{-1} experimentais e teóricas de cada complexo estudado.

Estrutura	Exp.	B3LYP	BLYP	BP86	CAM-B3LYP	LC-PBE	LDA	M062X	PBE	PBE0	PW91	REVPBE38	TPSS	TPSS0	TPSSh
EGOHUE	25900	23808	15994	15936	32737	35062	15901	32535	15765	25548	15809	30494	16849	26444	20667
GETMAU01	26702	25684	14847	14762	30835	33011	14381	31006	14547	27777	14635	30528	16041	28441	21483
GIPCAK	30675	26490	19667	19559	32631	34724	19398	32711	19425	28120	19469	32255	20469	28831	23949
HEBROY	31250	29921	21460	21402	35062	36938	21085	34472	21240	31843	21295	35602	22391	32751	26609
HIHQIA	24150	31084	23175	23342	37450	39493	22885	37645	23270	32998	23244	36614	24301	33815	28254
HUBNOI	27400	23504	13597	13422	32221	36790	13067	33463	13164	25461	13269	31173	14729	26749	19531
IKAMEP	27000	25454	17866	17990	36821	41761	17779	36408	17900	27407	17888	32313	18901	28219	22606
NURTOL	31250	37907	30339	30402	39680	41693	29918	40368	30334	38678	30335	40251	31552	39313	35830
QAMLEX	25038	24770	17254	17258	24770	33672	17043	31581	17143	26644	17158	30835	18129	27337	21825
QAMLIB	25030	24341	16507	16445	31992	34075	16415	32217	16288	26100	16329	31033	17327	26962	21149
RIBSUS	25575	24213	16747	16756	32255	34089	16408	32061	16747	26126	16729	31003	17493	26832	21164
SAXFOP01	29300	34011	20198	19654	36014	36906	19056	37147	19248	36116	19457	37904	21515	37247	28215
TUCYAS	27397	22000	14361	14367	32300	38240	14320	32098	14229	23715	14256	28197	15150	24489	18905
WAKMOM	33220	34298	25978	25979	38458	41535	25495	39465	25920	25920	25916	38373	26963	36406	31282
WAKNIH	33110	25087	14027	13492	35216	36600	12999	36836	13155	26941	13322	33897	15054	28532	20379
XAXXAX	25400	24942	18194	17901	31321	34675	17878	31275	17734	26356	17817	29406	18742	27030	22168
XOSTUV	34482	36228	29158	29306	41287	43530	29986	41574	29330	37949	29265	40903	30326	38677	33940
YETTOH	27397	22628	14477	14364	34278	38167	14268	33713	14178	24359	14246	29467	15302	25272	19288
YETTUN	27397	28108	20108	20127	33373	36700	19753	33155	20066	20066	20063	32447	20960	20960	24978
YUFDOT	23530	24323	16322	16078	31687	35886	14800	31598	15803	25694	15864	29039	17607	26149	21755
YUFDUZ	26670	26176	18767	18580	32632	36549	17191	32711	18303	27725	18356	30767	20316	28264	23664
YUFGEM	26390	25801	19150	18989	32485	36193	17592	32498	18740	27265	18795	30588	19900	27811	23129

Apêndice 11.2: Energias T_1 em cm^{-1} experimentais e teóricas de cada complexo estudado.

Estrutura	Exp.	B3LYP	BLYP	BP86	CAM-B3LYP	LC-PBE	LDA	M062X	PBE	PBE0	PW91	REVPBE38	TPSS	TPSS0	TPSSh
EGOHUE	20000	21459	15958	15895	22597	23063	15861	23002	15723	21597	15769	22197	16813	21850	20618
GETMAU01	21645	17621	14550	14441	17968	17699	14043	19588	14228	17637	14317	17513	15705	17529	17339
GIPCAK	20276	21905	19373	19297	22549	22808	19131	22873	19219	21944	19232	22486	20018	22246	21483
HEBROY	24400	25706	21433	21374	26102	25992	21062	25888	21215	25629	21270	26086	22366	25984	25528
HIHQIA	20700	24521	21896	21943	26248	27849	21943	27105	21930	24955	21897	26135	22592	25430	23914
HUBNOI	20400	23080	13469	13282	25049	25909	12941	26955	13027	23746	13132	24080	14585	23793	19315
IKAMEP	21000	25263	17742	17854	31184	31007	17653	32450	17771	27140	17758	30704	18767	27922	22447
NURTOL	25640	29741	28256	28096	30225	29769	28406	32043	28144	29753	28126	29851	28752	29882	29409
QAMLEX	19724	19637	17242	17242	19637	18226	17029	21145	17125	19256	17142	18659	18115	19113	19582
QAMLIB	19685	20773	16465	16401	21523	21740	16370	21882	16245	20789	16286	21151	17285	20975	20298
RIBSUS	19380	19968	16659	16664	21385	21757	16327	20944	16658	20019	16640	20545	17394	20881	19612
SAXFOP01	25000	31772	20192	19647	32356	31452	19050	34178	19242	31881	19450	31467	21510	31766	28209
TUCYAS	21270	21925	14332	14337	26952	26864	14290	29065	14200	23597	14227	25951	15121	24357	18864
WAKMOM	25950	26917	24322	24211	28659	29556	24248	30398	24240	24240	24213	27974	24756	27401	26069
WAKNIH	23260	24769	13867	13318	27883	28263	12833	30436	12983	26207	13149	26869	14869	26559	20169
XAXXAX	21000	21332	17479	17472	21872	21861	17285	22226	17418	21968	17412	22005	18223	22293	20233
XOSTUV	23419	29393	27728	27647	30158	30063	27981	32161	27775	29364	27700	29455	28223	29477	28980
YETTOH	20366	22488	14433	14317	25958	26759	14218	26397	14132	23888	14200	25470	15257	24461	19226
YETTUN	20366	22374	19159	19091	25181	27452	19098	25442	19065	19065	19071	24492	19748	19748	21358
YUFDOT	18450	22040	16284	16039	23244	23742	14775	25327	15766	22198	15827	22379	17524	22190	20938
YUFDUZ	22270	22791	18724	18533	25315	26184	17152	26714	18258	23235	18312	24138	19872	23480	21658
YUFGEM	21980	23823	18989	18863	25373	25662	17551	27313	18676	23920	18719	24260	19637	24017	22401

Apêndice 11.3: Média, mediana, moda, desvio-padrão (DP), erro médio absoluto (MAE), erro médio assinalado (MSE), raiz do erro quadrático médio (RMSE), correlação de Pearson aos dados experimentais, erros absolutos máximos (MaxAE) e mínimos (MinAE) e desvio-padrão do erro (SDE) das energias estudadas em cm^{-1} para S_1.

Método	Média	Mediana	Moda	DP	MAE	MSE	RMSE	Correlação	MaxAE	MinAE	SDE
S_1											
Exp.	27921	27199	27397	3110	0	0	0	1,0000	0	0	
B3LYP	27308	25569	23808	4571	2670	-613	3578	0,6172	8024	269	3608
PBE0	28128	26792	25548	4623	3149	207	4175	0,4462	8848	353	4268
TPSS0	29388	28015	26444	4850	3153	1467	4047	0,6065	9665	544	3860
TPSSh	24126	22387	20667	4710	4585	-3795	5350	0,5791	12731	542	3859
REVPBE38	32868	31103	30494	3734	4947	4947	5595	0,7083	12464	787	2677
CAM-B3LYP	33887	32685	32737	3522	5990	5966	6563	0,6497	13300	269	2801
M062X	34388	32933	32535	3156	6467	6467	6867	0,7154	13495	2036	2364
TPSS	20001	18821	16849	4707	7961	-7920	8841	0,5349	18056	151	4021
BLYP	19009	18030	15994	4643	8912	-8912	9722	0,5345	19083	912	3974
BP86	18914	17945	15936	4724	9007	-9007	9849	0,5228	19618	808	4078
PW91	18796	17853	15809	4749	9125	-9125	9964	0,5231	19788	906	4096
PBE	18751	17817	15765	4783	9170	-9170	10020	0,5192	19955	880	4135
LC-PBE	37104	36650	35062	2908	9183	9183	9595	0,5542	15343	3490	2847
LDA	18528	17391	15901	4814	9393	-9393	10201	0,5429	20111	1265	4073

Apêndice 11.4: Média, mediana, moda, desvio-padrão (DP), erro médio absoluto (MAE), erro médio assinalado (MSE), raiz do erro quadrático médio (RMSE), correlação de Pearson aos dados experimentais, erros absolutos máximos (MaxAE) e mínimos (MinAE) e desvio-padrão do erro (SDE) das energias estudadas em cm^{-1} para T_1.

Método	Média	Mediana	Moda	DP	MAE	MSE	RMSE	Correlação	MaxAE	MinAE	SDE
T_1											
Exp.	21645	21000	21000	2113	0	0	0	1,0000	0	0	
TPSSh	22166	21148	20618	3421	1753	521	2297	0,7557	5561	119	2290
B3LYP	23604	22640	21459	3469	2334	1960	2949	0,7782	6772	88	2256
PBE0	23728	23671	21597	3602	2765	2084	3318	0,6869	6881	469	2643
TPSS0	24152	23905	21850	3659	2994	2508	3531	0,7361	6922	611	2544
TPSS	19415	18495	16813	3983	3121	-2230	3725	0,6538	8391	258	3054
REVPBE38	24721	24376	22197	3750	3549	3077	4127	0,6688	9704	1005	2816
BLYP	18571	17610	15958	4123	3812	-3074	4386	0,6437	9393	903	3201
BP86	18453	17663	15895	4140	3912	-3192	4512	0,6256	9942	979	3265
PW91	18357	17585	15769	4191	4012	-3288	4617	0,6224	10111	1044	3317
CAM-B3LYP	25337	25344	22597	3788	4035	3692	4634	0,6623	10184	88	2865
PBE	18320	17594	15723	4228	4060	-3325	4678	0,6154	10277	1057	3368
LDA	18148	17218	15861	4331	4276	-3497	4862	0,6157	10428	1145	3458
LC-PBE	25622	26088	23063	3865	4472	3977	4993	0,6033	10007	861	3090
M062X	26524	26555	23002	4202	5066	4880	5797	0,6678	11450	1226	3204

Apêndice 11.5: Erro assinalado das energias S_1 por funcional para cada complexo em cm^{-1}.

Estrutura	B3LYP	BLYP	BP86	CAM-B3LYP	LC-PBE	LDA	M062X	PBE	PBE0	PW91	REVPBE38	TPSS	TPSS0
EGOHUE	-2092	-9906	-9964	6837	9162	-10000	6635	-10135	-353	-10091	4594	-9051	544
GETMAU01	-1018	-11855	-11940	4133	6309	-12321	4304	-12155	1075	-12067	3826	-10661	1739
GIPCAK	-4185	-11008	-11116	1956	4049	-11277	2036	-11250	-2555	-11206	1580	-10206	-1844
HEBROY	-1330	-9790	-9848	3812	5688	-10165	3222	-10010	593	-9955	4352	-8859	1501
HIHQIA	6934	-975	-808	13300	15343	-1265	13495	-880	8848	-906	12464	151	9665
HUBNOI	-3896	-13803	-13978	4821	9390	-14333	6063	-14237	-1939	-14131	3773	-12671	-651
IKAMEP	-1546	-9134	-9011	9821	14761	-9221	9408	-9100	407	-9112	5313	-8099	1219
NURTOL	6657	-912	-849	8430	10443	-1333	9118	-916	7428	-915	9001	302	8063
QAMLEX	-269	-7784	-7780	-269	8634	-7995	6543	-7895	1606	-7880	5797	-6909	2299
QAMLIB	-689	-8523	-8585	6962	9045	-8615	7187	-8742	1070	-8701	6003	-7703	1932
RIBSUS	-1362	-8829	-8819	6680	8514	-9167	6486	-8828	551	-8846	5428	-8082	1257
SAXFOP01	4711	-9102	-9647	6714	7606	-10244	7847	-10052	6816	-9844	8604	-7785	7947
TUCYAS	-5398	-13036	-13031	4903	10843	-13077	4701	-13168	-3682	-13141	800	-12247	-2908
WAKMOM	1078	-7242	-7241	5238	8315	-7725	6245	-7300	-7300	-7304	5153	-6257	3186
WAKNIH	-8024	-19083	-19618	2106	3490	-20111	3726	-19955	-6170	-19788	787	-18056	-4578
XAXXAX	-458	-7206	-7499	5921	9275	-7522	5875	-7666	956	-7583	4006	-6658	1630
XOSTUV	1746	-5324	-5176	6805	9048	-4496	7092	-5153	3467	-5217	6421	-4156	4195
YETTOH	-4769	-12920	-13033	6881	10770	-13129	6316	-13219	-3038	-13152	2070	-12095	-2125
YETTUN	711	-7289	-7270	5976	9303	-7644	5758	-7331	-7331	-7334	5050	-6437	-6437

YUFDOT	793	-7208	-7452	8157	12356	-8730	8068	-7728	2164	-7667	5509	-5923	2619
YUFDUZ	-494	-7903	-8090	5962	9879	-9479	6041	-8368	1055	-8314	4097	-6354	1594
YUFGEM	-589	-7240	-7402	6095	9803	-8798	6108	-7650	875	-7595	4198	-6490	1421

Apêndice 11.6: Erro assinalado das energias T_1 por funcional para cada complexo em cm^{-1}.

Estrutura	B3LYP	BLYP	BP86	CAM-B3LYP	LC-PBE	LDA	M062X	PBE	PBE0	PW91	REVPBE38	TPSS	TPSS0	TPSSh
EGOHUE	1459	-4042	-4105	2597	3063	-4139	3002	-4277	1597	-4231	2197	-3187	1850	618
GETMAU01	-4024	-7095	-7205	-3677	-3946	-7602	-2057	-7417	-4009	-7328	-4132	-5940	-4116	-4306
GIPCAK	1629	-903	-979	2273	2532	-1145	2597	-1057	1668	-1044	2210	-258	1970	1207
HEBROY	1306	-2968	-3026	1702	1592	-3338	1488	-3185	1229	-3130	1686	-2034	1584	1128
HIHQIA	3821	1196	1243	5548	7149	1243	6405	1230	4255	1197	5435	1892	4730	3214
HUBNOI	2680	-6931	-7119	4649	5509	-7459	6555	-7373	3346	-7268	3680	-5816	3393	-1085
IKAMEP	4263	-3258	-3146	10184	10007	-3347	11450	-3229	6140	-3242	9704	-2233	6922	1447
NURTOL	4101	2616	2456	4585	4129	2766	6403	2504	4113	2486	4211	3112	4242	3769
QAMLEX	-88	-2482	-2482	-88	-1498	-2695	1421	-2599	-469	-2582	-1065	-1609	-611	-142
QAMLIB	1088	-3220	-3284	1838	2055	-3315	2197	-3441	1104	-3399	1466	-2400	1290	613
RIBSUS	588	-2721	-2717	2005	2377	-3053	1564	-2722	639	-2740	1165	-1986	1501	232
SAXFOP01	6772	-4808	-5353	7356	6452	-5950	9178	-5758	6881	-5550	6467	-3490	6766	3209
TUCYAS	655	-6938	-6933	5682	5594	-6980	7795	-7070	2327	-7044	4681	-6149	3087	-2406
WAKMOM	967	-1628	-1739	2709	3606	-1702	4448	-1711	-1711	-1737	2024	-1194	1451	119
WAKNIH	1509	-9393	-9942	4623	5003	-10428	7176	-10277	2947	-10111	3609	-8391	3299	-3091
XAXXAX	332	-3522	-3528	872	861	-3715	1226	-3583	968	-3589	1005	-2777	1293	-767
XOSTUV	5974	4309	4228	6739	6644	4562	8742	4356	5945	4281	6036	4804	6058	5561
YETTOH	2122	-5933	-6049	5592	6393	-6149	6031	-6234	3522	-6166	5104	-5109	4095	-1140
YETTUN	2008	-1207	-1275	4815	7086	-1268	5076	-1301	-1301	-1295	4126	-618	-618	992

YUFDOT	3590	-2166	-2411	4794	5292	-3676	6877	-2684	3748	-2623	3929	-926	3740	2488
YUFDUZ	521	-3546	-3737	3045	3914	-5118	4444	-4012	965	-3959	1868	-2398	1210	-612
YUFGEM	1843	-2991	-3117	3393	3682	-4429	5333	-3304	1940	-3261	2280	-2343	2037	421