

LUMPAC: Desenvolvimento e Aplicação de um Pacote Computacional para o Estudo de Estruturas Luminescentes a Base de Európio

José Diogo de Lisboa Dutra

São Cristóvão/SE Fevereiro - 2014



LUMPAC: Desenvolvimento e Aplicação de um Pacote Computacional para o Estudo de Estruturas Luminescentes a Base de Európio.

José Diogo de Lisboa Dutra*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire *Bolsista de Mestrado do CNPq

> São Cristóvão/SE Fevereiro - 2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

D978I	Dutra, José Diogo de Lisboa LUMPAC : desenvolvimento e aplicação de um pacote computacional para o estudo de estruturas luminescentes a base de Európio / José Diogo de Lisboa Dutra ; orientador Ricardo Oliveira Freire. – São Cristóvão, 2014. 139 f. : il.		
	Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2014.		
	1. LUMPAC (Software). 2. Európio – Propriedades luminescentes. 3. Modelo Sparkle. I. Freire, Ricardo Oliveira, orient. II. Título.		

CDU 546.661:004.4



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE Programa de Pós-graduação em Química -NPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Jose Diogo de Lisboa Dutra apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 24/02/2014.

5 const Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire

DQI, UFS Prof. Dr. Adriano Bof de Oliveira DQI, UFS Prof. Dr. Sidney Jose Lima Ribeiro

UNESP

Agradecimentos

Ao prof. Ricardo Freire pela amizade, incentivo e orientação desde 2007, a qual vem sendo bastante produtiva. Sou muito grato por tudo!

Ao prof. Nivan Bezerra pela amizade e discussões rotineiramente importantíssimas. Muito obrigado por estar sempre presente!

Ao amigo Thiago Bispo que sempre mostrou-se envolvido com o projeto LUMPAC, desde o período inicial, em que juntos descobríamos o qual fascinante é programar em C++/Qt. O projeto não teria sito tão promissor sem a sua participação;

Ao prof. Alfredo Simas pelas importantes sugestões para o Guia do Usuário e para a *homepage* do LUMPAC;

Aos professores Severino Junior (UFPE), Marcelo Rodrigues (UNB), Hermi Felinto (USP), Flávia Machado (UFJF), Sidney Ribeiro (UNESP), Maria Helena (UFMG) e Alex Borges (IFES) pelos trabalhos realizados em colaboração. Que tenhamos tantas outras colaborações!

A todos os professores que compõem o Departamento de Química, principalmente aqueles com os quais compartilhei um pouco dos seus saberes. Em especial os professores: Adriano Bof, Eliane Midori, Viviane Felicíssimo, Marcelo Leite, Iara Gimenez e Alberto Wisniewski;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (NPGQ), o qual sob a coordenação da prof. Luciane e juntamente com um esforço coletivo viabilizou o aumento do conceito CAPES do programa;

A todos aqueles que compõem e compuseram o Laboratório Pople de Química Computacional, ao longo desses últimos 7 anos: Danilo Rodrigues, Maria Xavier, Kelly, Grasielle, Cristiane Cunha, George Ricardo, Alexandre, Júlio, Débora, Michael, Filipe Almeida e Thiago Magalhães. Em especial, aos amigos mais recentes: Danylinho, Aloísio, Nailton, Edna, Amanda, Thiago José, Wendel Slash, Wesley, Larissa, Yacco.

Ao amigo Manoel, com quem tive a oportunidade de gerar vários trabalhos em colaboração. Aprendi bastante com o senhor!

Ao amigo Edvonaldo com quem tive a oportunidade de trabalhar e aprender muito. Muito obrigado por todo apoio!

À escola Jardim Minha Infância, onde aprendi a ler e a gostar de estudar;

Aos amigos de Arauá, sobretudo aqueles que me deram todo o apoio durante a preparação para o vestibular: Antônio Carlos, Thiago e os irmãos Isaque e Moises.

Aos amigos que obtive assim que vir morar no Rosa Elze, Getúlio Cajé e Antônio Aristides. Tenho muita estima pelos senhores!

Aos amigos que adquiri quando cursava biologia: Anthony, Douglas, Emerson Elias, Sandro Zacarias e Kléber;

Aos meus pais (José Dutra e Josefa Neide), tia Visco (segunda mãe), irmãos (Ubiratan, Leonardo e Jorge), cunhadas (Isabela, Jamilly e Dayseane) e sobrinhos (Jordanny, João Eduardo, Guilherme e Isabele). Sem dúvidas, uma família unida faz toda a diferença;

Aos demais familiares, em especial, a minha noiva (muito em breve, esposa) e sua família, Priscilla Gama, principalmente pelo companheirismo, enorme paciência e compreensão na maioria das vezes;

Às pessoas que constituem a família "Barraco 543", por ter propiciado um ambiente bastante descontraído, especialmente: Bruna Sandes, Rafael Donizete, Jorge, Mozah, Orlando, Zé Fernando e Liosmar Ribeiro. Agradeço também àqueles que fazem do Barraco seus ponto de apoio. Ao amigo Seu Romildo (*in memoriam*) por toda consideração pelos integrantes do Barraco;

Um agradecimento especial a Jorge e Rafael Donizete, os quais vem estando comigo desde o início de toda a minha jornada acadêmica e sempre deram-me todo o apoio;

À amiga Marise e sua família, e àqueles que fazem da casa de Marise um ambiente especial de ser frequentado (Eriosvaldo Júnior, Tonho Fernando e Ronaldo Bastos), por tornarem o Rosa Elze um local agradável para morar;

A todos que contribuíram diretamente e indiretamente para a realização desse trabalho que por descuido da minha parte não foram citados;

À agência de fomento à pesquisa, CNPq, pelo auxílio financeiro;

RESUMO

Os sistemas contendo íons lantanídeos apresentam diversas aplicações, as quais se estendem desde a área biomédica até a de imagem ótica. Em decorrência disso, a busca por tais sistemas tem atraído a atenção dos mais diversos grupos de pesquisa em todo o mundo. É incontestável que as ferramentas teóricas podem fornecer informações úteis para o entendimento de fenômenos que não são explicados simplesmente com base em dados experimentais. Além disso, as ferramentas teóricas são úteis para o planejamento de novos sistemas. Apesar de diversas ferramentas para o estudo de compostos lantanídicos terem sido desenvolvidas desde o início da década de 90, o seu uso ainda é limitado devido ao fato dessas ferramentas não estarem implementadas em um pacote computacional de fácil uso e disponível gratuitamente para a comunidade científica. É nesse contexto em que o desenvolvimento do LUMPAC (LUMinescence PACkage) está inserido. Com o LUMPAC espera-se difundir o uso de tais métodos teóricos por grupos de pesquisa, sobretudo os experimentais, que concentram seus esforços em entender e projetar novos dispositivos luminescentes a base de lantanídeos. Nesta dissertação, as metodologias que estão implementadas no LUMPAC encontram-se apresentadas de maneira pormenorizada, conferindo ao usuário do software uma maior transparência com relação aos métodos. Uma descrição geral do LUMPAC é apresentada com a finalidade de fornecer uma ideia geral dos recursos que já estão implementados no pacote. Além do mais, um manual bastante detalhado tratando todos os módulos que compreendem o programa é disponibilizado como anexo. O projeto de desenvolvimento do LUMPAC teve início em 2008. Durante o processo de desenvolvimento do pacote, o programa encontrou uma vasta área de aplicação decorrente da rede de colaboração entre o laboratório Pople com alguns grupos de pesquisa de universidades renomadas do país. Através da apresentação dessas aplicações é possível ter uma ideia acerca dos diversos tipos de estudos em que o programa pode ser aplicado. Até o momento, o LUMPAC é o único software desenvolvido que permite o estudo de propriedades luminescentes de sistemas contendo íons lantanídeos, sendo disponibilizado gratuitamente no seguinte endereço eletrônico: http://www.lumpac.pro.br.

ABSTRACT

Lanthanide-containing systems have many applications, which extend from the biomedical field to optical images areas. Because of that, such systems have attracted the attention of several research groups around the world. It is indisputable that theoretical tools can provide useful information for the understanding of the phenomena that are not easily explained by using only experimental data. Moreover, the theoretical tools are useful for design new systems. Although several tools for the study of lanthanide complexes have been developed since the early 90's, their use is still limited on account of these tools not being implemented into a userfriendly, free of charge computational package for the scientific community. In this context, the development of LUMPAC (LUMinescence PACkage) is inserted. With this new tool, we hope to enable experimental research groups to use theoretical tools on projects involving systems that contain lanthanide ions. In this dissertation, the methods implemented into LUMPAC are described in detail, given the user a good understanding of them. A short description on LUMPAC is introduced to provide an overview of the features that are implemented in the package. Furthermore, a detailed manual treating all the modulus of LUMPAC is available as an appendix. The LUMPAC project started in 2008. During its development, the program was applied in many different kinds of study involving lanthanide systems, as will be shown in a chapter of this dissertation. The network of collaboration among the Pople Laboratory with some research groups of prestigious universities allowed all these applications. This way, it is then possible to have an idea about some kinds of study in which the program can be applied. So far, LUMPAC is the only software that enables the study of luminescent properties of lanthanide-containing systems, being available free of charge at the following site: http://www.lumpac.pro.br.

Sumário

ndice de Figurasvi
ndice de Tabelasx
ista de Abreviações e Siglasxi
Capítulo 1 1
ntrodução, Motivação e Objetivos1
Capítulo 2
Complexos de Lantanídeos Luminescentes5
2.1. O efeito antena nos sistemas a base de íons lantanídeos
C apítulo 3
Aetodologias Teóricas para o Estudo de Sistemas Lantanídicos11
3.1. Processo de Otimização de Geometria12
3.2. Cálculo dos Estados Excitados16
3.3. Cálculo dos Parâmetros de Intensidade17
3.4. Taxa de Emissão Radiativa
3.5. Cálculo da Transferência de Energia24
3.6. Cálculo do Rendimento Quântico de Emissão
Capítulo 4
D Pacote Computacional LUMPAC
Capítulo 5
Aplicações do Pacote Computacional LUMPAC
5.1. Aplicações do LUMPAC no Cálculo de Propriedades Espectroscópicas de Complexos Coordenados ao Íon Eu ³⁺
5.2. Processo de Transferência de Energia Íon – Íon

Capítulo 6
Conclusões e Perspectivas
6.1. Conclusões
6.2. Perspectivas
Referências
Anexos
Anexo 1. Manual do Pacote Computacional LUMPAC55
Módulo 1: Otimização de Geometria55
Módulo 2: Cálculo dos Estados Excitados65
Módulo 3: Cálculo das Propriedades Espectroscópicas74
Cálculo dos Parâmetros de Intensidade Experimental
Cálculo Teórico dos Parâmetros de Intensidade80
Cálculo da Taxa de Transferência de Energia e do Rendimento Quântico de Emissão
Cálculo Teórico do Espectro de Absorção91
Módulo 4: Conversor de Arquivos94

Anexo 2. Possíveis problemas, causas e soluções associadas a cada módulo de cálculo do	
LUMPAC9	<i>)</i> 6

Lista de Trabalhos	Publicados	Vinculados à	n Dissertação		103
--------------------	------------	--------------	---------------	--	-----

Índice de Figuras

Figura 1.1. Número de trabalhos publicados na última década contendo os tópicos " <i>Lanthanide OR Rare Earth OR Europium</i> " (em azul) e " <i>Theoretical OR Calculation</i> " (em vermelho)3
Figura 2.1. Influência da interação dos orbitais 4f com o ambiente químico provocando a quebra da degenerescência dos orbitais 4f. Ilustração adaptada de [14]
Figura 2.2. Espectro de emissão para um dado complexo de európio evidenciando as transições responsáveis pela emissão no visível
Figura 2.3. Efeito antena para sensibilização do Ln (III), ilustrado por meio de um cromóforo tipo quelante (direita) e um cromóforo tipo pedante (esquerda). Ilustração adaptada de [19]9
Figura 2.4. Diagrama simplificado de energia, mostrando os principais canais de transferência de energia durante a sensibilização dos lantanídeos através dos ligantes
Figura 3.1. Representação gráfica do Modelo Simples de Recobrimento
Figura 3.2. Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia usado para tratar os processos de transferência de energia de sistemas a base do íon európio
Figura 3.3. Matriz que deve ser resolvida para a obtenção da população dos níveis de energia normalizados, viabilizando consequentemente o cálculo teórico do rendimento quântico de emissão. Foi adotada a seguinte notação para os canais de transferência de energia: $W(a-b)$, em que <i>a</i> representa o estado doador de energia e <i>b</i> o estado aceitador
Figura 4.1. Interface do LUMPAC assinalando seus quatro módulos principais
Figura 4.2. Módulo do LUMPAC responsável pelo cálculo dos estados excitados. A aplicação deste módulo depende da integração do programa ORCA ao LUMPAC
Figura 4.3. Módulo responsável pelo cálculo das propriedades luminescente do sistema. Os quatro submódulos encontram-se apresentados
Figura 4.4. Módulo responsável pela conversão de arquivos para permitir a visualização e edição de figuras em outros softwares de química computacional
Figura 5.1. Substituintes considerados para criação das novas estruturas a partir da estrutura precursora
Figura 5.2. Estrutura no estado fundamental do conjugado criptato de európio-microcistina calculada com o modelo <i>Sparkle</i> /AM1
Figura 5.3. Geometrias otimizadas dos três sistemas estudados com o modelo Sparkle/PM3.39
Figura 5.4. Síntese dos dois novos complexos hidrossolúveis (EuMAI e TbMAI) sintetizados usando o ligante ionofílico MAI·Cl
Figura 5.5. Estruturas detectadas e caracterizadas por ESI(+)-MS(/MS) de alta resolução no equilíbrio propostos

Figura 5.6. Representação de um sistema hipotético ilustrando o procedimento adotado pelos (A) método do centróide, (B) método dos poliedros sobrepostos e (C) método do poliedro individual
Figura A.1. Módulo responsável pelo processo de otimização de geometria usando os modelos Sparkle no pacote computacional semiempírico MOPAC
Figura A.2. Representação da estrutura molecular do sistema Eu(DSACAC) ₃ (phen). O poliedro de coordenação do íon európio está destacado
Figure A.3. Interface do LUMPAC mostrando os tipos de arquivos que podem ser usados como arquivos de entrada para a otimização de geometria
Figura A.4. Arquivo .mol2 do sistema Eu(DSACAC) ₃ (phen) criado pelo programa Gabedit.59
Figura A.5. Estrutura do complexo Eu(DSACAC) ₃ (phen) desenhada com o programa Gabedit mostrando explicitamente todas as ligações coordenadas com o íon lantanídeo
Figura A.6. Interface do LUMPAC mostrando como integrar um executável do MOPAC ao LUMPAC
Figura A.7. Editor de palavras-chave do MOPAC no módulo de otimização de geometria 62
Figura A.8. Visualizadores de arquivos e de molécula do LUMPAC no módulo de otimização de geometria
Figura A.9. Visualização do sistema Eu(DSACAC) ₃ (phen) otimizado com o modelo Sparkle/RM163
Figura A.10. Módulo responsável pelo cálculo da energia dos estados excitados da parte orgânica do sistema usando o programa ORCA
Figura A.11. Interface do LUMPAC mostrando como integrar o programa ORCA no LUMPAC
Figura A.12. Interface do LUMPAC mostrando os diferentes tipos de arquivos que podem ser usados como arquivos de entrada para execução do cálculo dos estados excitados
Figura A.13. Editor de palavras-chaves do ORCA67
Figura A.14. Arquivo .orcinp criado pelo LUMPAC a partir do arquivo de saída do MOPAC do sistema Eu(DSACAC) ₃ (phen). Este arquivo será usado como arquivo de entrada para o programa ORCA
Figura A.15. Arquivo .pointcharge contendo a carga pontual +3 <i>e</i> que substituirão o íon lantanídeo
Figura A.16. Visualizador de arquivos do LUMPAC mostrando o arquivo de entrada gerado pelo MOPAC e o arquivo de saída pelo ORCA
Figura A.17. Os arquivos criados pelo LUMPAC ou pelos programas integrados no LUMPAC podem ser visualizados no editor de texto do LUMPAC70
Figura A.18. Seção do arquivo de saída .orcout contendo as energias dos orbitais, possibilitando a seleção do intervalo de orbitais para ser usado no cálculo CIS

Figura A.19. Seção do arquivo .orcout mostrando as energias calculadas dos estados singleto e tripleto, assim como as excitações individuais que formam os respectivos estados excitados.73 Figura A.20. Módulo responsável pelo cálculo teórico das propriedades espectroscópicas....74 Figura A.21. Módulo responsável para calcular os parâmetros de intensidade experimentalmente e a taxa de emissão radiativa de sistemas contendo íon európio.....77 Figura A.22. Interface do LUMPAC mostrando como executar o cálculo dos parâmetros de Figura A.23. Interface do LUMPAC mostrando como selecionar as áreas sob as principais transições para sistemas a base do íon európio......78 Figura A.24. Visualizador do espectro de emissão. As áreas relacionadas as transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow$ Figura A.25. Interface do LUMPAC responsável pelo cálculo teórico dos parâmetros e Figura A.26. Interface do LUMPAC mostrando como calcular teoricamente os parâmetros de Figura A.27. Interface do LUMPAC mostrando os diferentes tipos de quantidades que podem Figura A.28. Interface do LUMPAC mostrando como definir os grupos dos fatores de carga e Figura A.29. Visualizador de moléculas mostrando os rótulos dos átomos ligantes dos Figura A.30. Interface do LUMPAC mostrando como calcular os parâmetros de intensidade a Figura A.31. Módulo responsável pelo cálculo das taxas de transferência de energia e do Figura A.32. Interface do LUMPAC mostrando como determinar as taxas de transferência de energia e o rendimento quântico de emissão a partir do arquivo de saída do ORCA e dos Figura A.33. Interface do LUMPAC mostrando como especificar os parâmetros de intensidade Figura A.34. Interface do LUMPAC mostrando as quantidades que podem ser impressas pelo LUMPAC quando o cálculo das taxas de transferência de energia e do rendimento quântico ser Figura A.36. Arquivo de saída do LUMPAC mostrando todas as propriedades espectroscópicas Figura A.37. Módulo responsável pelo cálculo teórico do espectro de absorção obtido pelo arquivo de saída do programa ORCA......91

Figura A.38. Interface do LUMPAC mostrando como obter o espectro de absorção a partir d	0
arquivo de saída do ORCA9	2
Figura A.39. Seção do arquivo .orcout onde as energias singleto e as forças do oscilador da transições singleto \rightarrow singleto são mostradas. Estas quantidades são usadas para obter espectro de absorção teórico	is 0 93
Figura A.40. Espectro de absorção criado pelo LUMPAC9	13
Figura A.41. Módulo responsável pela conversão de arquivos9	95

Índice de Tabelas

Tabela 3.1. Relação entre os valores assumidos pelos índices λ , $t \in p$ para o cálculo do parâmetros de intensidade)s 8
Tabelas 5.1. Quantidades utilizadas para realização da estimativa numérica dos processos d transferência de energia envolvida entre os dois centros metálicos	le 5
Tabela A.1. Comandos relacionados às funções de translação, rotação e zoom da estruturvisualizada (visualizador de moléculas)	:a 4
Tabela A.2. Conversões de arquivos que o LUMPAC pode executar	4
Tabela A.3. Possíveis problemas, causas e soluções associadas a cada módulo de cálculo d LUMPAC	0 6

Lista de Abreviações e Siglas

 γ_n^t : Parâmetro de campo ligante de posto ímpar Ω_{λ}^{ed} : Parâmetros de intensidade do dipolo elétrico Ω_i : Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt τ : Tempo de vida do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ do Eu $^{3+}$ ⁰S: Estado singleto fundamental ¹S: Estado singleto excitado ^{2S+1}L_J: Termos espectroscópicos ³T: Estado tripleto AM1: Austin Model 1 Anrad: Taxa de emissão não radiativa Arad: Taxa de emissão radiativa BSTR/UFPE: Grupo de Espectroscopia em Terras Raras da UFPE CIS: Interação de Configurações Simples (do inglês "Configuration Interaction Single") DC: Acoplamento Dinâmico (do inglês "Dynamic Coupling") DFT: Teoria do Funcional da Densidade (do inglês "Density Functional Theory") DMCLs: Dispositivos Moleculares Conversores de Luz E: Energia total do sistema ECP: Potencial Efetivo de Caroço (do inglês "Effective Core Potentials") ED: Dipolo Elétrico Forçado (do inglês "Electric Dipole") H: Operador Hamiltoniano INDO/S-CIS: Intermediate Neglect of Differential overlap/Spectroscopic Configuration Interaction Single L: Momento angular resultante LIMA/UNB: Laboratório de Inorgânica e Materiais Ln(III): Lantanídeos trivalentes OLEDs: Diodos Emissores de Luz Orgânicos (do inglês "Organic Light-Emitting Diode") PCEM: Modelo Eletrostático das Cargas Pontuais (do inglês "Point-Charge Electrostatic Model")

PM3: Parametric Method 3

PM6: Parametric Method 6

PM7: Parametric Method 7

q: Rendimento quântico de emissão

RL: Distância entre os estados aceitadores e doadores de energia

RM1: Recife Model 1

S: Momento angular dos spins

SEP: Superfície de Energia Potencial

SMLC: Modelo Sparkle para o Cálculo de Complexos de Lantanídeos (do inglês "Sparkle

Model for Calculation of Lanthanide Complexes")

SOM: Modelo Simples do Recobrimento (do inglês "Simple Overlap Model")

UV: Radiação ultravioleta

W_{BT}: Taxas de retro-transferência de energia

WET: Taxas de transferência de energia

Capítulo **L**

Introdução, Motivação e Objetivos

A química quântica aplica a mecânica quântica na solução de problemas das mais diversas áreas da química [1]. Na físico-química, por exemplo, a química quântica é aplicada no cálculo de propriedades termodinâmicas, na interpretação de espectros moleculares e no entendimento das forças intermoleculares. No campo da química orgânica, a química quântica é usada para estimar a estabilidade relativa de moléculas, para calcular intermediários de ligações químicas ou para investigar mecanismos de reação química. O entendimento e interpretação dos métodos espectroscópicos na química analítica dependem, por exemplo, de conhecimentos obtidos através da química quântica. Já a química inorgânica aplica a teoria do campo ligante para explicar as propriedades de compostos de coordenação.

O aperfeiçoamento dos computadores ao longo dos últimos 50 anos propiciou que a química quântica evoluísse [2]. O termo "química computacional" é geralmente utilizado quando um método matemático é suficientemente bem desenvolvido para ser automatizado para a execução num computador [3]. Dessa forma, o computador auxilia a química computacional na solução de problemas químicos, a partir da aplicação da química quântica.

O avanço dos *softwares* nos últimos anos tem tornado fácil a aplicação da química quântica por pesquisadores de diversas áreas [3]. Consequentemente, com a expansão da química computacional, várias empresas comercializam *softwares* assim como a comunidade científica tem centrado esforços no desenvolvimento de programas gratuitos e de código aberto.

Em relação aos estudos envolvendo luminescência de compostos contendo íons lantanídeos, é incontestável que as ferramentas teóricas podem fornecer informações úteis para o entendimento de fenômenos que não são explicados simplesmente com base em dados experimentais. Entretanto, apesar de diversas ferramentas terem sido desenvolvidas desde o início da década de 90, o uso dessas ferramentas ainda é limitado por elas não estarem implementadas em um pacote computacional de fácil uso e disponível gratuitamente para a comunidade científica. Assim, a aplicação de uma dada metodologia está associada com a existência de um *software* que a contenha implementada.

A busca por complexos de lantanídeos luminescentes é importante porque tais complexos encontram aplicações desde a área biomédica até a área de imagem ótica [4]. Em outras palavras, o estudo da luminescência destes compostos tem possibilitado o desenvolvimento de muitos dispositivos com vasta área de aplicação. Podem ser citados como exemplos: utilização em *display* de cristal líquido (LCD), diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e em lasers como íon ativo [5, 6]. Na referência [7] outras aplicações dos lantanídeos são apresentadas em maiores detalhes. Além de todas essas aplicações, os complexos de lantanídeos podem ser utilizados como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs). São ditos conversores pelo fato de absorverem radiação UV e emitir na região do visível ou próximo do infravermelho.

Tratando-se do estudo teórico de propriedades luminescentes de complexos de lantanídeos, o grupo de química teórica da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) foi um dos pioneiros a desenvolver estudos dessa natureza no Brasil, tornando-se referência nacional e internacional nesse aspecto. A união do grupo de química teórica com o Grupo de Espectroscopia em Terras Raras (BSTR/UFPE) viabilizou uma rica colaboração com relação ao desenvolvimento de modelos teóricos que possibilitem o estudo teórico de complexos de lantanídeos luminescentes.

O marco inicial dessa frutífera integração entre teoria e experimento deu-se graças ao desenvolvimento dos primeiros métodos semiempíricos, o modelo *Sparkle* [8], para o tratamento de geometria do estado fundamental de complexos de lantanídeos. O desenvolvimento de modelos baseados na teoria das transições 4f - 4f por Malta [9], elucidando os aspectos mais importantes acerca dos processos luminescentes de sistemas coordenados a íon lantanídeo, também veio a fortalecer tal integração. Dada a importância dessa integração entre teoria e experimento, em 2000, o grupo de pesquisa do BSTR/UFPE juntamente com o grupo de química teórica publicaram um trabalho de revisão em que foi dado ênfase aos estudos desenvolvidos pelos dois grupos. O trabalho foi publicado no periódico "*Coordination Chemistry Reviews*" e atualmente consta de aproximadamente 850 citações.

O número de estudos envolvendo sistemas a base de íon lantanídeo vem crescendo ao longo dos últimos anos, como pode ser evidenciada através de uma pesquisa recente no portal "*Web of Science*" (<u>http://apps.webofknowledge.com</u>) (Figura 1.1). A Figura 1.1 mostra o número de trabalhos publicados nos últimos 10 anos (em azul) contendo como tópico os termos "Lanthanide OR Rare Earth OR Europium". Percebe-se claramente que o número de publicações aumentou em 60% ao longo da década e tem sido crescente ano após ano. Em contraste, refinando a pesquisa realizada de modo a conter apenas as publicações com o tópico "Theoretical OR Calculation", nota-se que o número de publicações envolvendo estudos teóricos ou que citaram apenas as palavras-chaves "Theoretical" ou "Calculation" não atinge nem 10% do número total de artigos publicados (Figura 1.1). Caso seja realizado um levantamento semelhante para a produção de artigos publicados na década de 80 ou 90, será encontrada uma percentagem muito próxima à zero de trabalhos envolvendo estudos teóricos.



Figura 1.1. Número de trabalhos publicados na última década contendo os tópicos "Lanthanide OR Rare Earth OR Europium" (em azul) e "Theoretical OR Calculation" (em vermelho).

Vários trabalhos publicados nos últimos 20 anos impulsionaram às aplicações de ferramentas teóricas no estudo de sistemas a base de íon lantanídeo, principalmente: i) o desenvolvimento dos primeiros potenciais efetivos de caroço no final da década de 80 [10, 11] e início de 90 [12], ii) o desenvolvimento do modelo químico-quântico *Sparkle* em meados dos anos 90 [8], iii) a adaptação da teoria das transições *4f* para o cálculo de transferência de energia no final da década de 90 [9]. Somando-se a isso, o desenvolvimento de algoritmos de

escalonamento linear [13] juntamente com o aumento da capacidade de processo dos computadores e paralelização de *softwares* permitiram o tratamento quântico de sistemas contendo centenas de átomos. Em conjunto, todos esses fatores foram fundamentais para garantir esta percentagem de uso das ferramentas teóricas de aproximadamente 9% nesta última década. No entanto, embora os métodos relatados estejam disponíveis na literatura, o fato de não estarem implementados em um pacote computacional limita o uso deles.

Nesse contexto, esta dissertação tem o objetivo de viabilizar o desenvolvimento do pacote computacional LUMPAC (*LUMinescence PACkage*). O LUMPAC consistirá em um *software* que apresentará diversos métodos implementados para serem aplicados no estudo da luminescência de sistemas lantanídicos.

Assim, com o desenvolvimento dessa ferramenta computacional espera-se contribuir consideravelmente com a difusão e uso destes métodos teóricos por grupos de pesquisa experimentais que concentram seus esforços em estudar sistemas luminescentes contendo íons lantanídeos. Com isso, estudos teóricos dessa natureza não permanecerão restritos a apenas alguns grupos de pesquisa.

No Capítulo 2 será dado um enfoque acerca da estrutura eletrônica dos íons lantanídeos, enfatizando as razões que possibilitam aos lantanídeos apresentarem propriedades luminescentes tão especiais. No Capítulo 3 será feita uma abordagem detalhada sobre as metodologias de cálculo para modelagem assim como para o tratamento das propriedades luminescentes de complexos de lantanídeos. No Capítulo 4 serão apresentados todos os módulos de cálculo implementados no LUMPAC, fornecendo uma breve descrição sobre as suas funcionalidades. No Capítulo 5 serão apresentados diversos estudos em que o LUMPAC foi aplicado, enquanto ainda estava em fase de desenvolvimento. Esses estudos foram realizados por nosso grupo de pesquisa em colaboração com grupos de pesquisa de outras instituições. Por fim, no Capítulo 6 são apresentadas as nossas conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

Complexos de Lantanídeos Luminescentes

Os lantanídeos são caracterizados por apresentarem a seguinte configuração eletrônica fundamental: [Xe] $4f^N$, em que *N* assume valores que vão de 0 (Lantânio) até 14 (Lutécio). Como ácidos duros de Person, as interações entre os lantanídeos e o campo ligante são principalmente descritas por ligações quase que puramente iônicas. Como resultado, alto número de coordenação e ligação com bases duras de Person são as principais características químicas dos lantanídeos quando complexados.

A estrutura dos níveis de energia dos orbitais 4f é influenciada pelas seguintes interações, na sequência de suas forças: interação elétron-elétron, acoplamento spin-órbita e campo cristalino, conforme ilustrado na Figura 2.1. Os níveis eletrônicos do íon livre gerado por todas essas interações apresentam a fórmula geral ${}^{2S+1}L_J$, em que 2S+1 representa o termo de multiplicidade, S o momento angular dos spins, L o momento angular resultante e J = L+So acoplamento spin-órbita (resultante da soma dos momentos angulares de S e L).

A Figura 2.1 mostra a magnitude da quebra da degenerescência dos orbitais 4f provocada pelas interações com o ambiente químico. A alta repulsão intereletrônica é responsável por uma separação da ordem de 10000cm⁻¹ nos níveis de energia, removendo a degenerescência em *S* e *L*. Já o acoplamento spin-órbita promove uma diferença de energia de aproximadamente 1000cm⁻¹, sendo responsável pela remoção da degenerescência em *J*. Em uma menor magnitude, o efeito do campo ligante é responsável por diferenças de energia entre os níveis eletrônicos em torno de 100cm⁻¹, removendo a degenerescência dos 2J + 1 estados.



Figura 2.1. Influência da interação dos orbitais 4f com o ambiente químico provocando a quebra da degenerescência dos orbitais 4f. Ilustração adaptada de [14].

Decorrente da maior massa nuclear, o acoplamento spin-órbita é bem maior nos íons lantanídeos do que nos metais de transição 3d. Entretanto, como os orbitais 4f são blindados da vizinhança química, com isso o efeito do campo cristalino é bem menos pronunciado nos íons lantanídeos, enquanto que as interações spin-órbita são maiores nestes.

As características peculiares apresentadas pelos íons lantanídeos resultam da blindagem que os orbitais 4f sofrem pelos subníveis preenchidos e externos radialmente $5s^2$ e $5p^6$. Por causa desta blindagem efetiva dos orbitais 4f e das restrições das regras de seleção, as transições dos íons lantanídeos são fracamente afetadas pelo campo cristalino e apresentam bandas finas. Estas bandas decorrem das transições internas 4f - 4f. Dessa forma, a pequena influência do campo cristalino torna os íons lantanídeos excelentes espécies luminescente, especialmente estruturas contendo Eu³⁺ que mostram bandas estreitas na região do vermelho referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 1, 2, 3, 4), justamente como demonstrado na Figura 2.2.



Figura 2.2. Espectro de emissão para um dado complexo de európio evidenciando as transições responsáveis pela emissão no visível.

Em trabalhos independentes, Judd [15] e Ofelt [16] descreveram a importância do mecanismo de dipolo elétrico para as transições 4f - 4f, a partir de uma mistura das configurações fundamentais $4f^N$ com as configurações excitadas de paridade oposta através dos termos ímpares do Hamiltoniano do campo ligante. Uma transição de dipolo elétrico é permitida quando há mudança na paridade dos estados final e inicial, esta condição é conhecida como regra de Laporte. Como consequência, as transições f - f são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico. No entanto, o íon lantanídeo sofre a influência de um campo ligante quando se encontra localizado em um sítio não centro simétrico. Dessa forma, uma mistura de estados eletrônicos de paridade oposta com as funções de onda 4f é induzida. Assim, as regras de seleção são relaxadas e a transição passa a ser então parcialmente permitida [17]. Este efeito é conhecido como transição por dipolo elétrico forçado.

Todos os estados 4*f* tem a mesma paridade, isto é $(-1)^l$, em que l = 3 para os lantanídeos. Assim, as misturas ocorrem entre os orbitais 4*f* com aqueles de energia superior, tais como o 5*d*, que apresentam l = 2, tendo paridade oposta aos elétrons *f*. Algumas transições permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado são altamente sensíveis a pequenas mudanças no ambiente do Ln(III), sendo conhecidas como transições hipersensíveis ou algumas vezes de pseudo-quadrupolar [17].

Para o mecanismo de dipolo magnético, a transição será permitida caso os estados final e inicial tenham a mesma paridade. Assim, mesmo sendo permitida, para a transição 4f – 4f sua intensidade é fraca.

2.1. O efeito antena nos sistemas a base de íons lantanídeos

Como consequência da natureza proibida das transições internas 4f - 4f segundo a regra de Laporte, os íons Ln (III) apresentam pequenas absortividades molares ($\varepsilon < 1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [18]. Decorrente disso, a excitação direta dos metais é muito ineficiente, a menos que a excitação "*high-power*" de laser seja utilizada [19]. Entretanto, este problema é superado usando um cromóforo que absorva fortemente para sensibilizar a emissão dos Ln (III). Este processo é conhecido como efeito antena, conforme ilustrado na Figura 2.3. O termo efeito antena, inicialmente introduzido por Lenh [20], é utilizado para denominar a conversão descendente de energia via um processo sequencial de absorção de radiação ultravioleta, transferência de energia intramolecular e emissão de luz, envolvendo componentes absorvedores e emissores distintos.

A transferência intramolecular de energia é a etapa chave para os altos valores de rendimentos quânticos de luminescência observados em determinados compostos com ligantes orgânicos. As primeiras demonstrações de que a maior parte da energia absorvida pelos ligantes no comprimento de onda UV era eficientemente transferida para o íon lantanídeo central foram feitas em 1942 por Weisman [21].



Figura 2.3. Efeito antena para sensibilização do Ln (III), ilustrado por meio de um cromóforo tipo quelante (direita) e um cromóforo tipo pedante (esquerda). Ilustração adaptada de [19].

A Figura 2.4 mostra em detalhes os prováveis canais de transferência de energia que podem ocorrer em complexos de lantanídeos, especialmente para o íon európio. O processo inicial consiste na absorção de energia na forma de radiação ultravioleta pelos ligantes, tal absorção é bastante permitida, tendo caráter $\pi \to \pi^*$ e, portanto é do tipo singleto-singleto (S₀ indica o estado singleto fundamental enquanto que S₁ indica o estado singleto excitado). Conforme ilustrado na Figura 2.4, a energia do estado singleto excitado pode decair radiativamente ou não radiativamente para o estado singleto fundamental, ou ser transferida através de cruzamento intersistema para o nível tripleto (T) e para os estados excitados ressonantes do íon lantanídeo. O decaimento radiativo $S_1 \rightarrow S_0$ recebe o nome especial de fosforescência. Usualmente, os decaimentos não radiativos são responsáveis pela supressão da luminescência. Do estado tripleto, a energia pode também ser decaída radiativamente ou não radiativamente para o estado S_0 bem como ser transferida para os estados excitados ressonantes do íon lantanídeo. Ao decaimento radiativo $T \rightarrow S_0$ é dado o nome de fluorescência e diferem das emissões fosforescentes pelo fato de apresentarem maior tempo de vida. Ao ser sensibilizado, o íon lantanídeo pode então emitir, no caso do íon Eu³⁺, a emissão de onda se dar em comprimentos de onda do vermelho.



Figura 2.4. Diagrama simplificado de energia, mostrando os principais canais de transferência de energia durante a sensibilização dos lantanídeos através dos ligantes.

Capítulo 3

Metodologias Teóricas para o Estudo de Sistemas Lantanídicos

O desenvolvimento de um pacote computacional consiste em uma tarefa bastante árdua. Além do planejamento da arquitetura do programa para viabilizar facilmente a implementação de novas metodologias, é preciso garantir que a formulação matemática dos modelos esteja codificada corretamente. Diante disso, todas as metodologias implementadas no pacote computacional foram reestruturadas e analisadas cuidadosamente. Fruto de um estudo pormenorizado acerca das ferramentas teóricas empregadas no estudo de sistemas luminescentes contendo íon lantanídeo, em 2013 nosso grupo de pesquisa publicou um trabalho que mostra de forma bem detalhada todas essas ferramentas teóricas [22].

Além da finalidade assinalada acima, o artigo também apresentou como objetivo facilitar a escolha dos métodos teóricos mais adequados por pesquisadores, sobretudo, aqueles que não apresentam familiaridade com tais métodos. O artigo inicialmente discute os diferentes métodos que são empregados para calcular geometrias do estado fundamental de sistemas a base de íons lantanídeos. Usando o complexo $[Eu(C_{12}H_8N_2)_2(NO_3)_3]$ como estudo de caso, em que $C_{12}H_8N_2$ representa o ligante fenantrolina, o artigo mostra detalhadamente como a geometria do estado fundamental é usada para calcular as propriedades luminescentes do sistema, tais como: estados excitados singleto e tripleto, parâmetros de intensidade, taxas de transferência de energia, taxas de emissão radiativa e não radiativa e por fim, rendimento quântico de emissão.

Este capítulo tem por objetivo apresentar de maneira pormenorizada o pacote LUMPAC bem como as metodologias que se encontram implementadas nele, conferindo ao usuário do *software* uma maior transparência com relação aos métodos implementados. As metodologias teóricas serão abordadas na seguinte ordem: i) cálculo da geometria do estado fundamental e ii) das energias dos estados excitados, iii) procedimento de predição dos parâmetros de intensidade, iv) cálculo da taxa de emissão radiativa, v) cálculo da taxa de transferência de energia, e por último vi) quantificação do rendimento quântico de emissão.

3.1. Processo de Otimização de Geometria

A superfície de energia potencial (SEP) consiste de uma superfície da energia calculada (*E*) em função dos parâmetros geométricos (*q*) de uma molécula, $E = f(q_1, q_2, ..., q_n)$, em que *n* é o número de parâmetros geométricos. Um ponto estacionário na SEP é matematicamente representado por dE/dq = 0. Caso $d^2E/dq^2 < 0$, o ponto estacionário equivale a um estado de transição. Por outro lado, se $d^2E/dq^2 > 0$, o ponto estacionário corresponde a um mínimo de energia, normalmente um mínimo local. O menor de todos os mínimos locais, o mínimo global, usualmente define a geometria do estado fundamental mais estável da molécula.

De maneira geral, o procedimento de otimização de geometria consiste no fornecimento de uma estrutura de entrada com parâmetros geométricos q_0 esperado ser tão próximos quanto possível ao ponto estacionário desejado. Esta geometria plausível é então submetida a um algoritmo computacional que sistematicamente altera as posições atômicas, até que um ponto de mínimo seja alcançado, apresentando parâmetros geométricos q_i .

Os métodos de química computacional que podem ser aplicados para a efetivação da otimização de geometria são rotineiramente divididos em duas classes: os métodos de Mecânica Molecular e os Métodos Quânticos. Nos métodos de Mecânica Molecular, de maneira simples, a molécula é tratada como um conjunto de esferas, cada representando um átomo, interconectadas por molas, que representam ligações químicas. Tais métodos são muito rápidos porque os potenciais são clássicos e nenhuma função de onda está presente. Diferentemente, os Métodos Quânticos buscam resolver, para o sistema molecular completo, a famosa equação de autovalor de Schrödinger, $H\psi = E\psi$, em que *H* representa o operador Hamiltoniano, ψ a função de onda (autovetor) e *E* a energia total do sistema (autovalor).

Os métodos computacionais quânticos são costumeiramente divididos em quatro grupos: i) os métodos Hartree-Fock que resolvem a equação de Schrödinger do campo autoconsistente sob a aproximação das partículas independentes, calculando todas as possíveis integrais de dois elétrons; ii) os métodos pós Hartree-Fock, diferentemente dos métodos Hartree-Fock, consideram a contribuição da correlação eletrônica; iii) os semiempíricos quânticos, que em sua maioria, são baseados nos métodos Hartree-Fock, embora contenham algumas integrais substituídas por parâmetros ajustados a dados experimentais durante seu processo de desenvolvimento; por fim, iv) os métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT - do inglês "*Density Functional Theory*") que fazem uso da densidade eletrônica como entidade básica e não a função de onda como as demais classes de métodos quânticos.

Normalmente, o procedimento padrão de otimização de geometria consiste em construir a estrutura através da adição de átomos em posições arbitrárias e subsequentemente conectando-os de acordo com as suas ligações químicas. O próximo passo consiste em otimizar previamente a geometria desenhada usando métodos computacionais menos custosos. Os métodos de mecânica molecular são bastante rápidos e alguns deles apresentam parâmetros disponíveis para quase todos os elementos. Em decorrência disso, embora não forneçam geometrias bastante precisas, os esses métodos são usualmente aplicados para transformar geometrias desenhadas em boas estruturas de partidas para refinamento com cálculos computacionalmente mais precisos e usualmente mais custosos [23].

A geometria do estado fundamental de complexos de lantanídeos, do ponto de vista quântico, pode ser calculada por duas abordagens diferentes: (i) através de métodos *ab initio* ou *DFT*, fazendo uso dos potenciais efetivos de caroço (ECP – do inglês "*Effective Core Potentials*") para o tratamento do íon lantanídeo ou (ii) através de métodos semiempíricos, conhecidos como modelo *Sparkle*.

O procedimento de desenvolvimento de um modelo *Sparkle* consiste em parametrizar um hamiltoniano semiempírico, tal como AM1 ou PM3, por exemplo, em que o íon lantanídeo é representado por uma carga coulombiana 3+e. Esta carga pontual é sujeita a um potencial repulsivo $exp(-\alpha r)$, em que o parâmetro α quantifica o tamanho do íon. Esta entidade matemática é denominada "*sparkle*". A validade de tal modelo reside no fato do alto caráter iônico entre o Ln³⁺ e os átomos ligantes.

Em 2006 [24] e 2011 [25] foram publicados dois trabalhos nos quais foram feitas avaliações comparativas entre geometrias preditas por métodos semiempíricos com aquelas preditas por métodos *ab initio* e DFT, tomando como referência dados cristalográficos. Em contraste ao esperado, os resultados mostraram que o aumento de forma consistente no conjunto de base ou a inclusão de correlação de elétrons, ou ambos, aumentaram os desvios dos poliedros

de coordenação preditos, diminuindo a qualidade dos resultados quando comparados as geometrias cristalográficas. Dentre os métodos *ab initio* avaliados, o método RHF/STO-3G usando o potencial efetivo de caroço MWB foi o mais eficiente para a predição do poliedro de coordenação de complexos de lantanídeos [24]. Os resultados confirmaram que os modelos *Sparkle*, mesmo mantendo um baixo custo computacional, apresentam alta precisão nos cálculos de modelagem e são bastante competitivos com os métodos *ab initio/ECP* [25].

No LUMPAC, os modelos *Sparkle* serão usados no procedimento de otimização de geometria, pois como visto, eles mantém uma excelente relação entre precisão e custo computacional. Em decorrência, será dada uma descrição mais detalhada sobre esses modelos.

A primeira versão do modelo *Sparkle*, nomeada SMLC (do inglês "*Sparkle Model for Calculation of Lanthanide Complexes*"), foi desenvolvida por Andrade e colaboradores em 1994 [8]. Esta versão foi parametrizada para o hamiltoniano semiempírico AM1, considerando apenas uma estrutura experimental, o tri(acetilacetonato)(1,10-fenantrolina) de európio III, no conjunto de treinamento. Quando testado para um conjunto representativo, contendo 96 diferentes de complexos de európio, o modelo SMLC apresentou erros de aproximadamente 0,68Å para as distâncias Ln – L (lantanídeo – átomo ligante). Entretanto, a segunda versão do modelo *Sparkle* [26] (SMLC II), publicada em 2004, incluiu funções gaussianas na energia de repulsão caroço-caroço e foi reparametrizado. A partir do mesmo conjunto teste, os erros para as distâncias Ln – L reduziu de 0,68 para 0,28Å.

Um novo e muito mais sofisticado esquema de parametrização foi então realizado com o método AM1 para o modelo *Sparkle* em 2005, sendo inicialmente desenvolvido para os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd³⁺ [27]. Essa nova versão foi denominada de *Sparkle*/AM1. As principais modificações consistiram nas aplicações de técnicas estatísticas mais sofisticadas tanto na seleção de conjuntos treinamentos mais representativos como na validação dos parâmetros obtidos. No desenvolvimento do *Sparkle*/AM1 dos três íons parametrizados, foram utilizadas 200 diferentes estruturas cristalográficas e uma nova função resposta foi também desenvolvida para a minimização do erro no procedimento de parametrização. Essas evoluções viabilizaram que os erros das ligações Ln – L fossem reduzidos de 0,28 para 0,09Å para complexos de európio. Os erros para o conjunto teste de gadolínio contendo 70 diferentes estruturas e para complexos de térbio (42 diferentes estruturas) foram da ordem de 0,07Å.

O modelo *Sparkle* foi então generalizado para todos os tipos de ligantes bem como parametrizado para todos os 15 íons lantanídeos trivalentes [28-35]. Atualmente o modelo *Sparkle* encontra-se parametrizado para os hamiltonianos PM3 [36-42], PM6 [43], RM1 [44] e PM7 [45].

A proposta do LUMPAC é ser um *software* que viabilize a aplicação de ferramentas teóricas no estudo de sistemas luminescentes a base de íons lantanídeos. Diante dessa proposta, sempre que necessário, nosso grupo de pesquisa também atua no desenvolvimento de novos métodos para potencializar a aplicação do programa. Como resultado, os métodos semiempíricos *Sparkle*/RM1 [44] e *Sparkle*/PM7 [45] foram desenvolvidos em 2013.

Os melhores resultados em média apresentados pelo método RM1 frente os demais métodos semiempíricos motivou o desenvolvimento do modelo *Sparkle*/RM1. Este modelo apresenta maior exatidão quanto à previsão de geometria em relação aos outros modelos *Sparkle*. No caso do *Sparkle*/PM7, o seu desenvolvimento foi motivado através da capacidade de previsão de estruturas de sólidos pelo método semiempírico PM7. O conhecimento adquirido em linguagem de programação e em desenvolvimento de métodos semiempíricos envolvidos no projeto LUMPAC foram importantes para possibilitar o desenvolvimento desses dois novos modelos *Sparkle*.

Em 2014, o modelo semiempírico RM1 foi parametrizado para os íons lantanídeos Dy, Ho e Er [46]. Neste procedimento de parametrização os íons lantanídeos não foram tratados pela entidade matemática *sparkle*. Tais íons lantanídeos foram representados como espécies químicas dotadas de 3 elétrons com um conjunto de orbitais semiempíricos *5d*, *6s* e *6p*. Dessa maneira, os lantanídeos puderam ser tratados levando em consideração parte da sua estrutura eletrônica, diferentemente da aproximação *Sparkle*, que a desconsidera. Em consequência, o poder de previsão dos modelos *Sparkle*, os quais se concentravam principalmente no tratamento de distâncias do tipo lantanídeo-oxigênio e lantanídeo-nitrogênio, pôde ser estendida para outros tipos de ligações. No caso da ligação Ln–C (lantanídeo-carbono), o erro médio predito pelo modelo Sparkle reduziu de 0,30Å para 0,04Å, quando as geometrias foram tratadas pela nova parametrização RM1.

Recentemente, foram publicados dois trabalhos pelo nosso grupo de pesquisa, nos quais os modelos *Sparkle* foram aplicados na modelagem de sólidos de íons lantanídeos. O primeiro deles consistiu na síntese de duas redes de coordenação tridimensional coordenadas ao íon Tm^{3+} , as quais foram obtidas através de diferentes condições hidrotermais [47]. A partir dessas condições de síntese foram obtidos dois sistemas de fórmula $[Tm_2(L)_3(H_2O)_2]$ ·H₂O, em que o L representa o ácido succinato, porém com parâmetros de cela diferentes: um triclínico e o outro monoclínico. Estes resultados mostram que os diferentes modos de ligações que o succinato podem formar apresentam dependência com a temperatura. As duas redes de coordenação foram modeladas com os métodos *Sparkle*/AM1, *Sparkle*/PM3 e *Sparkle*/PM6. Através de comparações das distâncias de ligação Tm – Tm, Tm – O_{succinato} e Tm – O_{água}, o

método *Sparkle*/PM3 mostrou-se ser o mais exato para a modelagem dos dois sistemas estudados.

No segundo trabalho [48], dois novos polímeros de coordenação, $[Ce_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_2]_n H_2O$ e $[Yb_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_2]_n H_2O$, em que C_4H_4O_4 representa a espécie ligante succinato, foram sintetizados sob condições hidrotermais e ambos os sistemas apresentaram parâmetro de cela triclínico. Novamente, os modelos *Sparkle*/AM1, *Sparkle*/PM3 e *Sparkle*/PM6 foram aplicados para realizar as modelagens dos sistemas. Dentre os modelos aplicados, o *Sparkle*/PM3 novamente mostrou-se ser o de maior exatidão.

Na época, o modelo *Sparkle*/PM7 não foi avaliado porque não havia sido desenvolvido. Entretanto, na publicação do *Sparkle*/PM7 [45], visando exemplificar a aplicabilidade do modelo com relação à modelagem de estruturas em fase sólida, as redes de coordenação com célula unitária C₉₆H₁₄₄O₁₂₀Tm₁₆ [47], cristalizadas no sistema monoclínico e triclínico, foram modeladas. Os resultados mostraram que as células unitárias otimizadas com o modelo *Sparkle*/PM7 foram bastante concordantes com as cristalográficas, divergindo apenas em 4% quando comparados os volumes preditos teoricamente com os experimentais. Esse fato ilustra o tipo de exatidão que é possível obter quanto o modelo *Sparkle*/PM7 é usado na modelagem de sólidos.

Os modelos *Sparkle (Sparkle/*AM1, *Sparkle/*PM3, *Sparkle/*PM6, *Sparkle/*RM1 e *Sparkle/*PM7) encontram-se disponíveis no pacote MOPAC2012 [49]. A escolha de qual modelo Sparkle utilizar está associada com a capacidade dos modelos semiempíricos AM1, PM3, PM6, RM1 ou PM7 em modelar certos ligantes orgânicos.

3.2. Cálculo dos Estados Excitados

Os estados excitados singleto e tripleto dos ligantes orgânicos podem ser calculados usando a metodologia baseada na teoria do funcional da densidade dependente do tempo (*TD-DFT - Time-Dependent Density Functional Theory*) [50] ou através do método semiempírico INDO/S (*Intermediate Neglect Of Differential Overlap*) [51, 52]. Em 2001, Gorelsky e Lever [53] compararam estas duas metodologias através da predição de propriedades de estados excitados e fundamental para uma série de complexos de Ru(II). Os espectros eletrônicos obtidos através dessas duas metodologias diferentes mostraram excelente concordância entre si. Embora, o método INDO/S-CIS seja relativamente muito mais rápido do que o *TD-DFT*.

Nesse contexto, as geometrias otimizadas com os modelos *Sparkle* são utilizadas para calcular os estados excitados singleto e tripleto. Para a realização desses cálculos normalmente utiliza-se o método INDO/S considerando interação de configurações simples, que apresenta precisão em torno de 1000 cm⁻¹ [51, 52]. Este método encontra-se implementado nos programas ZINDO [54] e ORCA [55]. Neste procedimento, normalmente é utilizada uma carga pontual 3e+ para representar o íon lantanídeo trivalente e o espaço das interações de configurações é gradualmente aumentado até não haver mudanças significativas nas transições calculadas.

Testes realizados mostram que existe uma forte dependência das energias dos estados excitados com a quantidade de orbitais usados no procedimento de interação de configurações. Assim, a depender da janela de excitação escolhida, valores discrepantes de energias podem ser obtidos. Se essa forte dependência não existisse, esse inconveniente inato ao procedimento de cálculo seria eliminado. Uma das formas de contornar este inconveniente consiste no desenvolvimento de métodos mais robustos, tal como, uma possível reparametrização do modelo INDO/S-CIS exclusivamente para o tratamento de sistemas contendo íons lantanídeos.

Evidentemente, o procedimento de desenvolvimento de um novo método que viabilize o cálculo das energias dos estados excitados não se trata de uma tarefa simples. Pelo contrário, caberia no mínimo um projeto de doutorado para tornar viável a execução de um projeto dessa magnitude. Em decorrência de toda essa complexidade envolvida, esta dissertação não tem como objetivo a proposição de tal método. Entretanto, nos próximos anos, será objetivado o desenvolvimento de um método que possibilite calcular eficientemente os estados excitados da parte orgânica de sistemas contendo íons lantanídeos. Com isso, o processo de *design* de sistemas luminescentes tornara-se ainda mais eficiente.

3.3. Cálculo dos Parâmetros de Intensidade

Os parâmetros de intensidade Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4 e 6$) são calculados usando a teoria de Judd-Ofelt [15, 16]. Segundo esta teoria, o íon central é afetado pelos átomos que compõem a sua vizinhança, através de um campo elétrico estático, também referido como campo cristalino ou ligante.

Os parâmetros de intensidade descrevem as interações entre o íon lantanídeo e os ligantes, sendo calculados através da seguinte expressão:

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{t}^{\lambda - 1, \lambda + 1(odd)} \sum_{p=0}^{t} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t+1)} \qquad \text{Eq. (3.1)}$$

Um aspecto importante para viabilizar a aplicação dessa teoria é conhecer quais valores cada posto (λ , $t \in p$) assume em relação aos demais. Como assinalada na Eq. (3.1), por exemplo, quando λ é igual a 2, t será igual a 1 e 3, já os valores que p assumirá serão 0, 1, ..., t. As demais relações entre os valores que os índices λ , $t \in p$ assumem são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Relação entre os valores assumidos pelos índices λ , $t \in p$ para o cálculo dos parâmetros de intensidade

-	1		
λ	t	p	
2	1	0, 1	
	3	0, 1, 2, 3	
4	3	0, 1, 2, 3	
	5	0, 1, 2, 3, 4, 5	
6	5	0, 1, 2, 3, 4, 5	
	7	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	

O parâmetro $B_{\lambda tp}$ é calculado por:

$$B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{ed} + B_{\lambda tp}^{dc}$$
 Eq. (3.2)

O primeiro termo, $B_{\lambda lp}^{ed}$, refere-se somente a contribuição do dipolo elétrico forçado (ED – do inglês "*Electric Dipole*") e são calculados pela Eq. (3.3).

$$B_{\lambda tp}^{ed} = \frac{2}{\Delta E} \left\langle r^{t+1} \right\rangle \theta(t,\lambda) \gamma_p^t \qquad \text{Eq. (3.3)}$$

O termo ΔE corresponde à diferença de energia entre os baricentros do estado fundamental e da primeira configuração excitada de paridade oposta do íon central. As integrais radiais $\langle r^{\lambda} \rangle$ foram tomadas da referência [56], com uma extrapolação para a quantidade $\langle r^{\delta} \rangle$. Os valores das integrais radiais para o íon Eu³⁺ são: $\langle r^2 \rangle = 0,9175a.u., \langle r^4 \rangle = 2,0200a.u., \langle r^6 \rangle$ = 9,0390a.u. e $\langle r^8 \rangle = 110,0323a.u.$ Os fatores $\theta(t,\lambda)$ é um fator numérico de cada íon lantanídeo, os quais são estimados a partir de cálculos Hartree-Fock de integrais radiais [57]. Para o íon Eu³⁺ os valores de $\theta(t,\lambda)$ são $\theta(1,2) = -0,17$; $\theta(3,2) = 0,345$; $\theta(3,4) = 0,18$; $\theta(5,4) = -0,24$; $\theta(5,6) = -0,24$ e $\theta(7,6) = 0,24$ [57].

Os parâmetros γ_p^t ($t = 1, 3, 5 \in 7$), presentes na Eq. (3.3), são os conhecidos parâmetros de campo ligante de posto ímpar, os quis contêm uma soma em torno dos átomos da vizinhança e são expressos pela seguinte Eq. (3.4).

$$\gamma_{p}^{t} = \left(\frac{4\pi}{2t+1}\right)^{\frac{1}{2}} e^{2} \sum_{j} \rho_{j} \left(2\beta_{j}\right)^{t+1} \frac{g_{j}}{(R_{j})^{t+1}} Y_{p}^{t^{*}} \left(\theta_{j}, \varphi_{j}\right)$$
 Eq. (3.4)

As quantidades $Y_p^{t^*}(\theta_j, \varphi_j)$ são os harmônicos esféricos conjugados. Como se observa na Eq. (3.4), os harmônicos esféricos apresentam dependência com as coordenadas atômicas esféricas dos átomos ligantes. Os termos R_j e g_j correspondem, respectivamente, à distância lantanídeo-átomo ligante e o fator de carga de cada átomo ligante *j*.

O termo $\rho_j (2\beta_j)^{t+1}$ presente na Eq. (3.4) deriva do Modelo Simples de Recobrimento (SOM – "*Simple Overlap Model*") [58, 59] desenvolvido pelo prof. Oscar Malta (UFPE). O SOM assume dois postulados [58]: i) a energia potencial dos elétrons 4*f*, devido à presença de um ambiente químico, é produzida pelas cargas uniformemente distribuídas em uma pequena região centrada em torno da distância média lantanídeo-átomo ligante; ii) a densidade de carga entre o íon lantanídeo e cada átomo ligante *j* em cada região é igual a $-g_j\rho_j e$. O termo *g* corresponde ao fator de carga, *e* a carga elementar do elétron. O parâmetro ρ é proporcional à magnitude do recobrimento total dos orbitais entre o íon lantanídeo-átomo ligante.

A Figura 3.1 mostra um esboço das cargas efetivas para um complexo hipotético do tipo LnL₃. Os vetores $\vec{r_l} \in \vec{R_j}$ correspondem aos vetores posição dos elétrons de valência do íon metálico e dos átomos ligantes, respectivamente.


Figura 3.1. Representação gráfica do Modelo Simples de Recobrimento.

Em outras palavras, o termo $\rho_j (2\beta_j)^{t+1}$ introduz uma correção no parâmetro de campo cristalino do Modelo Eletrostático das Cargas Pontuais (PCEM – do inglês "*Point-Charge Electrostatic Model*"), γ_p^t (PCEM), de modo que, γ_p^t (SOM) = $\rho_j (2\beta_j)^{t+1} \gamma_p^t$ (PCEM). Dessa forma, é conferido certo grau de covalência no método das cargas pontuais através da inclusão do parâmetro ρ , uma vez que o modelo PCEM trata a ligação metal-ligante como um fenômeno puramente eletrostático.

As cargas efetivas estão posicionadas numa distância dada por $\overline{R_j}/2\beta_j$ em que β_j é uma correção do baricentro da região de recobrimento entre as funções de onda do ligante e do íon central. Uma expressão aproximada para β é dado pela Eq. (3.5). A inclusão do parâmetro β_j assinala que a posição da carga efetiva não é necessariamente igual a $\overline{R_j}/2$. O sinal positivo é usado quando o baricentro da região de recobrimento está deslocado em direção do ligante, isto ocorre em casos onde o ligante é menor que o oxigênio e os fluoretos. O sinal negativo é usado quando este baricentro está deslocado na direção do íon central, que é em casos de espécies de ligante maiores que o nitrogênio, pertencentes ao grupo aromático e cloretos.

$$\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j} \qquad \text{Eq. (3.5)}$$

O recobrimento entre o orbital 4f e o orbital de valência dos *j* ligantes, ρ_j , é calculado pela Eq. (3.6).

$$\rho_j = \rho_0 \left(\frac{R_0}{R_j}\right)^n \qquad \text{Eq. (3.6)}$$

em que R_0 é a menor distância metal-ligante, ρ_0 é uma constante igual a 0,05 em lantanídeos e n = 3,5.

O segundo termo da Eq. (3.2), $B_{\lambda tp}^{dc}$, refere-se somente a contribuição do acoplamento dinâmico (DC – do inglês "*Dynamic Coupling*"), sendo determinado pela Eq. (3.7). Esta contribuição é complementar ao modelo do campo estático de Judd-Ofelt e foi primeiramente levada em consideração por Mason e colaboradores em 1974 [60]. O mecanismo do acoplamento dinâmico, que para certas transições é mais relevante do que o mecanismo de dipolo elétrico, surge do alto gradiente do campo eletromagnético (radiação) produzido pelos ligantes sobre a ação de um campo externo incidente. O mecanismo DC depende tanto da natureza dos ligantes quanto da geometria de coordenação e explica o fenômeno da hipersensibilidade em transições do tipo 4f - 4f [57].

$$B_{\lambda tp}^{dc} = -\left[\frac{\left(\lambda+1\right)\left(2\lambda+3\right)}{2\lambda+1}\right]^{1/2} \left\langle r^{\lambda}\right\rangle\left(1-\sigma_{\lambda}\right)\left\langle f\right\|C^{(\lambda)}\right\|f\right\rangle\Gamma_{p}^{t}\delta_{t,\lambda+1} \qquad \text{Eq. (3.7)}$$

A quantidade $(1 - \sigma_{\lambda})$ é um fator de blindagem decorrente dos orbitais preenchidos 5s e 5p dos íons lantanídeos que apresentam uma extensão radial maior do que os orbitais 4f [57]. Para o íon Eu³⁺ os valores de σ_{λ} são $\sigma_2 = 0,600$, $\sigma_4 = 0,139$ e $\sigma_6 = 0,100$. A grandeza $\langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle$ é um operador tensional de posto λ ($\lambda = 2, 4$ e 6) com valores $\langle 3 \| C^{(2)} \| 3 \rangle = -1,366$, $\langle 3 \| C^{(4)} \| 3 \rangle = 1,128$ e $\langle 3 \| C^{(6)} \| 3 \rangle = -1,270$ para íons lantanídeos [61]. $\delta_{t,\lambda+1}$ é a função delta de Kronecker, dessa forma, $B^{dc}_{\lambda tp}$ é igual a 0 quando t é diferente de $\lambda + 1$.

Os parâmetros Γ_p^t ($t = 1, 3, 5 \in 7$), semelhantemente ao γ_p^t , também contém uma dependência da geometria de coordenação e da natureza do ambiente químico em torno do íon lantanídeo, sendo calculado pela Eq. (3.8). A quantidade α_j ad

$$\Gamma_{p}^{t} = \left(\frac{4\pi}{2t+1}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j} \frac{\alpha_{j}}{(R_{j})^{t+1}} Y_{p}^{t^{*}}(\theta_{j}, \varphi_{j}) \qquad \text{Eq. (3.8)}$$

As limitações no cálculo dos parâmetros de intensidade puramente teórico consistem na determinação das quantidades, $\gamma_p^t \in \Gamma_p^t$. Em decorrência disso, faz-se necessário a utilização dos parâmetros de intensidade obtidos a partir do espectro de emissão experimental. Usando algoritmos de minimização não linear, os fatores de carga (g) e as polarizabilidades (α), utilizados no cálculo de $\gamma_p^t \in \Gamma_p^t$, respectivamente, são ajustados de modo a reproduzir os parâmetros de intensidade experimentais. Durante o procedimento de ajuste, os parâmetros de intensidade calculados (Ω_{λ}^{calc}) usando a geometria otimizada são comparados com os parâmetros de intensidade experimental (Ω_{λ}^{exp}). A função resposta (F_{resp}) é definida pela Eq. (3.9).

$$F_{resp} = (\Omega_2^{calc} - \Omega_2^{exp})^2 + (\Omega_4^{calc} - \Omega_4^{exp})^2$$
 Eq. (3.9)

Juntamente com o início do projeto de desenvolvimento do LUMPAC em 2008, também teve início o projeto que buscou a minimização dos inconvenientes pertinentes ao processo de *design* teórico, que são: cálculo dos parâmetros de intensidade e cálculo das taxas de emissão não radiativa. Para solucionar os problemas associados aos cálculos dessas quantidades espectrais, buscou-se o desenvolvimento de métodos semiempíricos.

Assim, um completo banco de dados contendo propriedades espectroscópicas de complexos de európio foi construído a partir de dados provenientes de periódicos científicos. Uma vez construído o banco de dados, os parâmetros, $n \in \varepsilon$, presentes nas equações analíticas propostas por Malta e colaboradores [62, 63] para o cálculo dos fatores de carga e das polarizabilidades foram ajustados para reproduzir os valores dos parâmetros de intensidade experimentais presentes no banco de dados montado. Dessa forma, através do melhor ajuste possível dos parâmetros $n \in \varepsilon$, buscou-se o cálculo puramente teórico dos parâmetros de intensidade com exatidão.

O conjunto teste foi composto por propriedades espectroscópicas experimentais de 47 complexos de európio. Os resultados mostraram um erro médio em módulo de $8,8 \times 10^{-20}$ cm² para o Ω_2 e de $3,6 \times 10^{-20}$ cm² para o Ω_4 [64]. Esses erros são relativamente maiores do que aqueles obtidos pela atual metodologia de cálculo. Entretanto, a não utilização de dados experimentais em futuras predições agrega muito valor ao modelo semiempírico proposto.

Mesmo assim, entende-se que até o momento, não se tem um modelo com qualidade suficiente para viabilizar o cálculo puramente teórico dos parâmetros de intensidade. Por isso, optou-se em não implementar esse modelo na primeira versão de distribuição do LUMPAC.

Dessa forma, pretende-se investir fortemente em melhorar o modelo, e com isso viabilizar o cálculo dos parâmetros de intensidade de maneira puramente teórica com baixíssimos erros frente a dados experimentais. Tal objetivo consiste em uma perspectiva dessa dissertação. Assim que desenvolvido este modelo, ele será disponibilizado no pacote computacional LUMPAC.

3.4. Taxa de Emissão Radiativa

A probabilidade de emissão espontânea (A_{rad}), levando em conta os mecanismos de dipolo magnético e dipolo elétrico forçado, é dada pela Eq. (3.10):

$$A({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}) = \frac{64\pi^{4}v^{3}}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^{2}+2)^{2}}{9}S_{ed} + n^{3}S_{md} \right]$$
 Eq. (3.10)

em que ν é a diferença de energia entre os estados ${}^{5}D_{0}$ e os ${}^{7}F_{J}$ (em cm⁻¹), *h* é a constante de Planck, 2J + 1 é a degenerescência do estado inicial, ${}^{5}D_{0}$, e *n* é o índice de refração do meio, normalmente assumido como sendo igual a 1,5.

 S_{ed} (Eq. (3.11)) e S_{md} (Eq. (3.12)) são as contribuições do mecanismo por dipolo elétrico e magnético, respectivamente.

$$S_{ed} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle {}^5 D_0 \left\| U^{(\lambda)} \right\|^7 F_J \right\rangle \right|^2$$
 Eq. (3.11)

Os elementos de matrizes reduzidos $\langle {}^{5}D_{0}||U^{(2)}||^{7}F_{2}\rangle^{2}$, $\langle {}^{5}D_{0}||U^{(4)}||^{7}F_{4}\rangle^{2}$ e $\langle {}^{5}D_{0}||U^{(6)}||^{7}F_{6}\rangle^{2}$ ao quadrado para o íon európio são iguais a 0,0032, 0,0023 e 0,0002, respectivamente [61].

$$S_{md} = \frac{\hbar^2}{4mc^2} \left\langle J' \| L + 2S \| J \right\rangle^2$$
 Eq. (3.12)

em que *m* é a massa do elétron. Os elementos de matrizes que aparecem nas equações acima são determinados segundo o mecanismo de acoplamento intermediário, os operadores do momento angular total *L* e *S* estão em unidades de \hbar . A transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ é a única que não contém a contribuição do dipolo elétrico e pode ser teoricamente quantificada como $S_{md} = 9,6$ $\times 10^{-42}$ esu²cm² [65].

As transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (J = 0, 3 e 5) são proibidas pelos mecanismos de dipolo elétrico induzido e magnético, isto é, suas contribuições são próximas a 0.

A contribuição de cada transição para a taxa de emissão radiativa é calculada pela Eq. (3.13), sendo denominada de razão de ramificação, $\beta_{0,J}$.

$$\beta_{0,J} = \frac{A_{0,J}}{A_{rad}}$$
 Eq. (3.13)

3.5. Cálculo da Transferência de Energia

O modelo teórico usado para quantificar as taxas de transferência de energia entre a parte ligante e o íon lantanídeo foi desenvolvido por Malta e colaboradores [66, 67]. De acordo com este modelo, as taxas de transferência de energia, W_{ET} , podem ser determinadas a partir da soma de dois termos:

$$W_{ET} = W_{ET}^{mm} + W_{ET}^{em}$$
 Eq. (3.14)

O termo W_{ET}^{mm} corresponde à taxa de transferência de energia obtidas a partir do mecanismo multipolar, sendo dado pela Eq. (3.15).

$$W_{ET}^{mm} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \left\langle \alpha' J' \left\| U^{(\lambda)} \right\| \alpha J \right\rangle^2 + \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G R_L^6} F \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{e.d} \left\langle \alpha' J' \right\| U^{(\lambda)} \left\| \alpha J \right\rangle^2 \qquad \text{Eq. (3.15)}$$

As quantidades Ω_{λ}^{ed} são as contribuições do dipolo elétrico para os parâmetros de intensidade, assim o cálculo dessa quantidade leva em consideração apenas a contribuição do parâmetro $B_{\lambda tp}^{ed}$. As quantidades $\left\langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \right\rangle$ são elementos de matrizes reduzidos dos operadores tensionais U^(λ). A quantidade γ_{λ} é calculada pela Eq. (3.16).

$$\gamma_{\lambda} = (\lambda + 1) \frac{\left\langle r^{\lambda} \right\rangle^{2}}{\left(R_{L}^{\lambda+2}\right)^{2}} \left\langle 3 \right\| C^{(\lambda)} \| 3 \right\rangle^{2} (1 - \sigma_{\lambda})^{2} \qquad \text{Eq. (3.16)}$$

Na Eq. (3.15), J é o número quântico de momento angular do íon lantanídeo. G é a degenerescência do estado inicial do ligante e α especifica um dado termo espectroscópico dos orbitais 4f, S_L é a força do dipolo associada com a transição eletrônica dos ligantes. A quantidade F, calculada pela Eq. (3.17), corresponde ao fator dependente da temperatura e contém uma soma dos fatores de Frank Condon.

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_L}\right)^2 \ln 2\right]$$
 Eq. (3.17)

em que $\hbar \gamma_{\rm L}$ é o estado da banda máxima à meia altura do ligante (em cm⁻¹), Δ é a diferença da transição de energia entre os estados doadores e aceitadores envolvidos no processo de transferência. Tratando-se de complexos de lantanídeos, os estados doadores de energia equivalem aos estados excitados singleto e tripleto dos ligantes enquanto que os estados aceitadores correspondem aos estados excitados do íon lantanídeo. Valores típicos de *F* estão na faixa de 10^{12} a 10^{13} erg⁻¹.

O segundo termo da Eq. (3.14), W_{ET}^{em} , corresponde à taxa de transferência de energia obtida a partir do mecanismo de troca, sendo calculada pela Eq. (3.18).

$$W_{ET}^{em} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2 (1 - \sigma_0)^2}{(2J + 1)R_L^6} F \left\langle \alpha' J' \| S \| \alpha J \right\rangle^2 \sum_m \left| \left\langle \phi \left| \sum_k \mu_Z(k) s_m(k) \right| \phi' \right\rangle \right|^2 \quad \text{Eq. (3.18)}$$

Na Eq. (3.18), s_m (m = -1, 0, 1) é o componente esférico do operador de rotação dos elétrons do ligante j, S é o operador de spin total do íons lantanídeo. O termo μ_z é o componente z do seu operador de dipolo. Os valores típicos dos elemenos de matrizes dos operadores de spin total e do dipolo acoplado são da ordem de 10⁻³⁴ a 10⁻³⁶esu²cm².

A taxa de transferência de energia depende da distância entre os estados aceitadores e doadores no processo de transferência de energia. Esta distância é conhecida como R_L , para a sua determinação é necessário estimar os coeficientes dos orbitais moleculares do átomo *i* (c_i), os quais contribuem para o estado do ligante (tripleto ou singleto). É também importante conhecer as distâncias do átomo i (R_{L,i}) para o íon lantanídeo. Desta forma, o parâmetro R_L é calculado pela Eq. (3.19).

$$R_{L} = \frac{\sum_{i} c_{i}^{2} R_{L,i}}{\sum_{i} c_{i}^{2}}$$
 Eq. (3.19)

As quantidades $c_i \in R_{L,i}$ são calculados a partir de dados obtidos a partir do cálculo dos estados excitados a partir do método INDO/S.

Em 2008, Malta propôs duas correções nas equações de transferência de energia [68]. A primeira delas correspondeu à adição do fator de blindagem, $(1 - \sigma_I)^2$, no primeiro termo da Eq. (3.15). A contribuição desse fator para o mecanismo de dipolo-dipolo havia sido negligenciado inicialmente. A segunda correção consistiu na substituição da quantidade $(1 - \sigma_0)^2$ presente na Eq. (3.18) pela integral de recobrimento $\langle 4f|L\rangle$. Essa última correção provoca uma mudança de três ordens na magnitude da transferência de energia calculada pelo mecanismo de troca. Apesar disso, como estas taxas são ainda muito maiores que as taxas de transição intraconfiguracional 4f - 4f, as conclusões gerais obtidas para o rendimento quântico teórico nos trabalhos anteriores são válidas [68].

As taxas de retro-transferência (W_{BT}) são obtidas multiplicando as taxas de transferência (W_{ET}) pelo fator de Boltzmann, $\exp(-|\Delta| / k_B T)$, considerando a temperatura ambiente. O Δ equivale à diferença de energia entre o nível aceitador e doador, k_B corresponde a constante de Boltzmann.

Os canais de W_{ET} e W_{BT} mais significativos para sistemas à base de európio propostos por Malta [69] são visualizados na Figura 3.2. A notação adotada na Figura 3.2 para assinalar os canais de transferência de energia apresenta a seguinte sistemática: W(*a*–*b*), em que *a* representa o estado doador de energia e *b* o estado aceitador.



Figura 3.2. Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia usado para tratar os processos de transferência de energia de sistemas a base do íon európio.

As regras de seleção do momento angular total, *J*, dos estados 4*f* dos lantanídeos, são complementares. Os estados excitados do íon Eu^{3+} que apresentam maior probabilidade de aceitarem energia proveniente dos ligantes através do mecanismo de interação coulombiana direta (mecanismo multipolar, Eq. 3.15) são ⁵D₂, ⁵L₆, ⁵G₆ e ⁵D₄, enquanto que a transferência para o estado ⁵D₁ é permitida através do mecanismo de interação de troca, Eq. (3.18). Já a transferência para o nível ⁵D₀ em princípio é proibida tanto pela interação direta quanto de troca, entretanto, a regra de seleção pode ser relaxada através da mistura dos momentos angular total (*J*'s) [67, 69].

3.6. Cálculo do Rendimento Quântico de Emissão

O rendimento quântico de emissão, dado pela Eq. (3.20), é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos.

em que $\eta_{s_{D_0}}$ é a população do nível emissor ⁵D₀. $\eta_{s_0} e \phi$ correspondem a população e a taxa de absorção do nível singleto S₀, respectivamente. Os níveis populacionais normalizados, η_j , são obtidos a partir de equações de taxa apropriadas expressas pela Eq. (3.21).

$$\frac{d\eta_j}{dt} = -\left(\sum_{i\neq j} W_{ji}\right)\eta_j + \sum_{i\neq j} W_{ij}\eta_i \qquad \text{Eq. (3.21)}$$

 W_{ij} ou W_{ji} representam as taxas de transferência entre os estados *i* e *j*, ou entre os estados *j* e *i*.

A população do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ do íon európio depende da taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}). Até o momento, esta taxa não pode ser calculada de maneira teórica. Através da execução de projetos anteriores [64], buscou-se eliminar o principal inconveniente pertinente ao cálculo da A_{nrad} : a dependência com o tempo de vida do nível emissor ${}^{5}D_{0}$. Para contornar tal problema, objetivou-se o desenvolvimento de uma metodologia semiempírica para a predição teórica da A_{nrad} .

Para possibilitar a criação do modelo, foi montado um completo banco de dados contendo valores experimentais de A_{rad} e A_{nrad} para complexos de európio com grupos ligantes distintos. Montado o banco de dados, os parâmetros B_{el} e α presentes nas equações propostas por van Dijk [70, 71] foram parametrizados. Essas equações possibilitam quantificar a taxa de emissão não radiativa a partir da radiativa. Assim, a partir dos valores de A_{rad} presentes no banco de dados montado, o valor teórico da A_{nrad} para cada complexo de európio foi quantificado. Dessa forma, os parâmetros B_{el} e α foram ajustados de modo a viabilizar os menores erros entre os valores calculados de A_{nrad} frente o conjunto referência presente no banco de dados montado.

O valor do erro médio modular para todos os compostos considerados foi de 740,06s⁻¹, sendo que o valor médio da A_{nrad} calculada foi de 1628,44s⁻¹. Dessa forma, o erro encontrado corresponde a 30% do valor médio da A_{nrad} . De maneira geral, tem-se que a taxa de emissão não-radiativa predita pelo modelo proposto apresenta um erro de mais ou menos 30% do valor calculado. Apesar de o erro intrínseco do modelo ser aparentemente grande, convém ressaltar que se trata da primeira tentativa teórica em estimar valores de taxa de emissão não-radiativa.

Semelhantemente a metodologia semiempírica para o cálculo dos parâmetros de intensidade, os erros encontrados até então para a metodologia de cálculo da A_{nrad} ainda estão relativamente grandes. Pelo mesmo motivo, optou-se em não disponibilizar essa metodologia na primeira versão de distribuição do LUMPAC. Pretende-se então investir no aperfeiçoamento do modelo para possibilitar o cálculo da A_{nrad} teoricamente com erros pequenos quando comparados aos dados experimentais. Tal objetivo também consiste em uma das perspectiva dessa dissertação. Assim que o modelo para o cálculo da A_{nrad} estiver concluído, ele será implementado no LUMPAC.

Como o modelo ainda se encontra em fase de desenvolvimento, a A_{nrad} teórica tem que ser calculada conforme o procedimento convencional. Usando o valor teórico da A_{rad} juntamente com o tempo de vida do nível emissor ${}^{5}D_{0}(\tau)$, a partir da Eq. (3.22), a A_{nrad} pode ser quantificada. Daí a dependência do rendimento quântico de emissão teórico com o tempo de vida de luminescência.

$$\frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad}$$
 Eq. (3.22)

As populações normalizadas dos estados envolvidos nos processos de transferência de energia são obtidas através da diagonalização da matriz contendo as equações de taxa apresentadas na Figura 3.2. Determinados as taxas de transferência e retro-transferência, A_{rad} e A_{nrad} a matriz mostrada na Figura 3.3 é então montada. A diagonal da matriz contém os possíveis canais de transferência responsáveis pela despopulação de energia dos estados assinalados na coluna da matriz. Os canais destacados em vermelho são aqueles normalmente não incluídos no diagrama de transferência de energia em decorrência da não condição de ressonância apresentada entre alguns estados excitados do ligante e do íon lantanídeo.

Encontradas as populações, o rendimento quântico de emissão é quantificado, segundo a Eq. (3.20).

	\mathbf{S}_{0}	Singleto	Tripleto	⁵ D ₄	⁵ D ₁	⁵ D ₀
	1	1	1	1	1	1
Singleto	104	$- [W(S_1-{}^5D_4) + \phi_1 + \phi_2 + W(S_1-{}^5D_1) + W(S_1-{}^5D_0)]$	0	W(⁵ D ₄ - ¹ S)	W(⁵ D ₁ -S ₁)	W(⁵ D ₀ -S ₁)
Tripleto	0	ϕ_2	$ \begin{array}{l} - \ [W(T-{}^{5}D_{1}) + \\ W(T-{}^{5}D_{0}) + \phi_{3} \\ + \ W(T-{}^{5}D_{4})] \end{array} $	W(⁵ D ₄ -T)	W(⁵ D ₁ -T)	W(⁵ D ₀ -T)
⁵ D ₄	0	$W(S_1-^5D_4)$	W(T- ⁵ D ₄)	- $[W({}^{5}D_{4}-S_{1}) + \kappa_{1} + W({}^{5}D_{4}-T)]$	0	0
⁵ D ₁	0	$W(S_1-^5D_1)$	W(T- ⁵ D ₁)	κ ₁	- $[W(^{5}D_{1}-T) + \kappa_{2} + W(^{5}D_{1}-S_{1})]$	0
⁵ D ₀	0	$W(S_1-^5D_0)$	W(T- ⁵ D ₀)	0	κ ₂	- $[W(^{5}D_{0}-S_{1})$ + $W(^{5}D_{0}-T)$ + A_{rad} + A_{nrad})

Figura 3.3. Matriz que deve ser resolvida para a obtenção da população dos níveis de energia normalizados, viabilizando consequentemente o cálculo teórico do rendimento quântico de emissão. Foi adotada a seguinte notação para os canais de transferência de energia: W(*a*–*b*), em que *a* representa o estado doador de energia e *b* o estado aceitador.

Capítulo 4

O Pacote Computacional LUMPAC

Embora a primeira versão do LUMPAC esteja sendo publicada em 2013, o projeto de pesquisa que resultou no seu desenvolvimento teve início em 2008. O surgimento do LUMPAC deu-se graças a estudos dirigidos acerca da linguagem de programação FORTRAN. As equações dos modelos que seriam implementadas eram codificadas concomitantemente com a realização dos estudos dirigidos. Tudo começou com a criação do algoritmo destinado ao cálculo da distância entre o centro doador e o centro aceptor de energia no complexo, o conhecido parâmetro R_L. Esta versão do programa foi desenvolvida inicialmente apenas com objetivo de viabilizar os trabalhos de aplicações realizados por nosso grupo de pesquisa.

Com o passar dos anos, novos módulos destinados ao cálculo de outras propriedades espectroscópicas foram criados. A implementação dessas novas funcionalidades nos fez enxergar que o LUMPAC não poderia ficar restrito apenas ao nosso grupo. Dada a potencialidade que o *software* poderia alcançar, passamos a vislumbrar a sua contribuição no diz respeito à aplicação de ferramentas teóricas pelos mais diversos grupos de pesquisa interessados no estudo de propriedades luminescentes de sistemas contendo lantanídeos.

O público alvo do LUMPAC, sobretudo, é a comunidade experimental interessada em entender melhor a química dos seus sistemas de estudo. Diante disso, com essa nova finalidade para o LUMPAC, a interface gráfica do programa teve que ser consideravelmente melhorada, de modo a facilitar seu uso o máximo possível. Para esse fim, a linguagem FORTRAN mostrou-se inadequada e todo o projeto do *software* teve que ser planejado novamente; de fato, FORTRAN não apresenta esse cunho. Através do uso da linguagem C++ juntamente com a biblioteca Qt foi possível aliar consistência na efetivação dos cálculos assim como criar interfaces gráficas de maneira prática. Isso assinala o quão complexo é o projeto de desenvolvimento de um *software*. Os módulos usados para visualizar moléculas, espectro de emissão e o espectro de absorção foram desenvolvidos com a biblioteca VTK (<u>http://www.vtk.org/</u>), versão 5.10.0.

O LUMPAC foi incialmente desenvolvido para a plataforma Windows em decorrência da maior utilização desta plataforma pela comunidade experimental, buscando uma maior difusão do *software*. Embora esta primeira versão seja compatível apenas com a plataforma Windows, as futuras versões serão compatíveis tanto com a plataforma LINUX quanto a Mac. Isso é possível porque as duas bibliotecas utilizadas viabilizam tal portabilidade a partir de pequenas modificações no código-fonte do programa.

O LUMPAC é dividido em quatro módulos, conforme pode ser visualizado na Figura 4.1:

 i) O primeiro deles é dedicado ao cálculo da geometria do estado fundamental de sistemas contendo íon lantanídeo usando os modelos *Sparkle*. A aplicação deste módulo depende da integração do programa MOPAC ao LUMPAC. Através do visualizador de moléculas tanto a estrutura de partida quanto a otimizada pode ser visualizada;

🗼 LUMPAC - Luminescenc	ce Package				
with.	Module 1: Geometry Optimization				
Sparkle Geometry Optimization	Open 💿 .mol2 File 💿 MOPAC .mop File 💿 MOPAC .out File: DR dick on button Open to open it				
	Set MOPAC .exe Path C:/Program Files/MOPAC/MOPAC2012.exe Open MOPAC exe Run Progress: The calculation is not running.				
	Edit MOPAC Keywords				
Excited States Calculation	Sparkle Model: RM1 Charge of the System: 0				
	MOPAC Additional Keywords: GNORM=0.25 PRECISE GEO-OK XYZ T=10D SPARKLE				
	LUMPAC Viewer				
Spectroscopic Properties	View Molecule from the .mol2 File O View Molecule from the MOPAC .out File Show Molecule Viewer				
Calculation	.mol2 Input File MOPAC .out File Molecule Viewer 8				
Files Converter					
About LUMPAC	Show Atom Labels				
The c	current cd key is valid for 181 days.				

Figura 4.1. Interface do LUMPAC assinalando seus quatro módulos principais.

ii) O segundo módulo integra o programa ORCA ao LUMPAC, possibilitando o cálculo dos estados excitados singleto e tripleto (Figura 4.2). Os cálculos são realizados utilizando as interações de configurações simples baseadas no método INDO/S. Neste procedimento de cálculo, o íon lantanídeo é convenientemente substituído por uma carga pontual +3e;

LUMPAC - Luminescen	ce Package				
~×.	Module 2: Excited States Calculation				
Sparkle Geometry Optimization	Open MOPAC .out File ORCA .ordinp File: e here OR dick on button Open to open it				
	Set ORCA .exe Path: C:/orca_win_exe_3.0/orca.exe Open orca.exe Run Progress: The calculation is not running.				
	Edit ORCA Keywords				
Excited States	Point Charges Filename: Number of States: 25 😓 (Default value is equal to 25)				
	Number of Occupied M.O. 20 Vumber of Unoccupied M.O. 20 V				
	LUMPAC Viewer				
Spectroscopic Properties Calculation	MOPAC .out File ORGA .orcout File				
Files Converter					
About LLMPAC	A Previous Next Case Sensitive				
D P The o	current cd key is valid for 181 days.				

Figura 4.2. Módulo do LUMPAC responsável pelo cálculo dos estados excitados. A aplicação deste módulo depende da integração do programa ORCA ao LUMPAC.

iii) O terceiro módulo é designado ao estudo das propriedades luminescentes do sistema, sendo dividido em quatro submódulos. O primeiro submódulo permite o cálculo das seguintes propriedades experimentais: parâmetros de intensidade, taxa de emissão radiativa e não radiativa, e eficiência quântica. Para tanto, é preciso fornecer apenas o espectro de emissão do complexo de európio desejado, assim como o tempo de vida do nível emissor 5D_0 . O segundo submódulo é responsável pelo cálculo teórico dos parâmetros de intensidade, Ω_{λ} . O terceiro submódulo viabiliza o cálculo das taxas de transferência de energia a partir de modelos baseados na teoria das transições 4*f* adaptados por Malta em 2008 [68]. Este submódulo também

quantifica a taxa de emissão radiativa e não radiativa, eficiência quântica teórica e rendimento quântico de emissão teórico. Por fim, o quarto submódulo possibilita o cálculo do espectro de absorção teórico. Nesta primeira versão do LUMPAC, os métodos de cálculo implementados nos submódulos 1, 2 e 3 possibilitam apenas o tratamento de sistemas contendo o íon Eu³⁺.

5.		Module 3: Spectroscopic Properties Calculations
Sparkle Geometry Optimization Excited States Calculation Spectroscopic Properties Calculation Files Converter	Plot Emission Spectrum Intensity Parameter Energy Transfer Rates and Quantum Vield Plot Absorption Spectrum	Module 3: Spectroscopic Properties Calculations Experimental Intensity Parameters Calculation Open Emission Spectrum File:
About LUMPAC	urrent cd key is valid fo	r 181 days.

Figura 4.3. Módulo responsável pelo cálculo das propriedades luminescente do sistema. Os quatro submódulos encontram-se apresentados.

iv) Finalmente, o quarto módulo consiste em um conversor de arquivos (Figura 4.4). Basicamente esse módulo converte arquivos para diferentes formatos, possibilitando ao usuário visualizar e editar figuras usando outros programas.

LUMPAC - Luminescence	e Package	and the second of the			
	Module 4: Files Converter				
	Input File	Output File			
Sparkle Geometry	mol2 (HyperChem Output File)	mop (Mopac Input File)	•		
Optimization	Open Input File	Save Output File			
Excited States Calculation					
Spectroscopic Properties Calculation					
Files Converter					
About LUMPAC					
The current cd key is valid for 181 days.					

Figura 4.4. Módulo responsável pela conversão de arquivos para permitir a visualização e edição de figuras em outros softwares de química computacional.

Toda a descrição apresentada acima teve apenas a finalidade de fornecer uma ideia geral dos recursos implementados no LUMPAC. Um manual detalhado tratando todos os módulos que compreendem o programa pode ser consultado no Anexo 1. Visando atingir os mais distintos grupos de pesquisa, esse mesmo manual encontra-se disponível na língua inglesa no endereço eletrônico do programa: <u>http://www.lumpac.pro.br</u>. Além disso, o manual em inglês está disponibilizado como material suplementar do artigo de divulgação do LUMPAC, o qual está publicado na conceituada revista de química computacional, *Journal of Computational Chemistry* (JCC), da editora Wiley [72]. É importante ressaltar que o LUMPAC foi escolhido pelo corpo editorial do JCC para ser capa do volume 35, número 10, conforme pode ser visto no seguinte link: <u>http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.v35.10/issuetoc</u>.

O Anexo 2 mostra em detalhes as situações frequentes que podem surgir como resultado do uso do *software*, suas causas e soluções, relacionados a cada módulo do LUMPAC.

O LUMPAC encontra-se disponível para *download* no seguinte endereço eletrônico: <u>http://www.lumpac.pro.br/downloads</u>. Além do programa, também encontra-se disponível um Guia Rápido do programa para auxiliar os usuários em sua primeira experiência com o *software*.

Capítulo 5

Aplicações do Pacote Computacional LUMPAC

Este capítulo é designado a apresentar algumas das aplicações do pacote computacional LUMPAC, enquanto ainda estava em fase de desenvolvimento. Como o pacote na época não estava finalizado de modo que pudesse ser distribuído para a comunidade científica, optou-se em não explicitar sua a aplicação na efetivação dos estudos teóricos. Em decorrência disso, não é possível encontrar alusão direta ao LUMPAC nesses trabalhos que foram publicados antes da divulgação oficial do pacote.

O LUMPAC encontrou vasta área de aplicação devido a rede de colaboração entre o laboratório Pople com alguns grupos de pesquisa de universidades renomadas do país. Dentre os grupos de pesquisa que cooperam com o laboratório Pople, destacam-se o grupo do prof. Severino Júnior (BSTR/UFPE) [47, 48, 73, 74], do prof. Marcelo Rodrigues (LIMA/UNB) [75], do prof. Hermi Felinto (Instituto de Química/USP) e da profa. Maria Helena (Instituto de Química/UFMG) [76, 77], do prof. Sidney Ribeiro (Instituto de Química de Araraquara/UNESP) e da profa. Flávia Machado (Instituto de Química/UFJF) [78]. Tais colaborações viabilizaram que os modelos teóricos apresentados no Capítulo 3 pudessem ser aplicados. Dessa forma, a variedade de estudos realizados em colaboração foi essencial para definir como e quais as funcionalidades seriam implementadas no *software*.

Além desses trabalhos desenvolvidos em colaboração, em que o LUMPAC encontrou grande aplicabilidade, o nosso grupo de pesquisa também desenvolveu uma série de outros trabalhos, utilizando o LUMPAC para tornar possível a aplicação dos modelos teóricos [22, 79-82].

Diretamente ou indiretamente foram gerados 17 artigos científicos, os quais se encontram apresentados na seção "Lista de Trabalhos Vinculados à Dissertação".

5.1. Aplicações do LUMPAC no Cálculo de Propriedades Espectroscópicas de Complexos Coordenados ao Íon Eu³⁺

Em 2011 foi publicado o primeiro trabalho que fez uso do LUMPAC [79]. Nesse estudo, 8 novos complexos de európio foram propostos através de um planejamento 2^3 , os quais foram gerados a partir do complexo Eu(acac)₃.o-phen (acac = ácido acetilacetonato e o-phen = 1,10-fenantrolina). As posições da estrutura precursora que foram substituídas encontram-se em destaque na Figura 5.1. Fazendo uso do modelo *Sparkle*/AM1, as geometrias dos novos complexos foram otimizadas e as propriedades espectroscópicas foram calculadas teoricamente através dos modelos criados por Malta baseados na teoria das transições 4f - 4f. Dentre os compostos propostos, o complexo Comp06 exibiu um rendimento quântico de emissão teórico próximo a 70%, sendo, portanto, um excelente candidato para aplicação como dispositivo molecular conversor de luz.



Figura 5.1. Substituintes considerados para criação das novas estruturas a partir da estrutura precursora.

Em 2012, o LUMPAC foi utilizado na predição de propriedades luminescentes de uma série de complexos de criptatos de európio [80]. Estes sistemas foram publicados por Guillaumont e colaboradores em 2007 [83]. Sobretudo, buscou-se o entendimento dos baixos rendimentos quânticos de emissão que esses sistemas normalmente apresentam. Os cálculos mostraram que o principal fator associado aos baixos valores de rendimento quântico consiste na apreciável taxa de retro-transferência de energia existente no canal de transferência ${}^{5}D_{1} \rightarrow$ Tripleto. Além desse objetivo, o trabalho buscou comparar as energias dos estados tripletos calculadas com o modelo semiempírico INDO/S-CIS com aquelas obtidas previamente por Guillaumont e colaboradores [83] por meio do método TD-DFT. Apesar dos dois métodos apresentaram erros da mesma magnitude quando as energias foram comparadas com as obtidas experimentalmente, o modelo INDO/S-CIS é centenas de vezes mais rápido do que o TD-DFT.

O LUMPAC também encontrou aplicação em um outro estudo publicado pelo nosso grupo de pesquisa em 2013, no qual foi realizado um estudo teórico das propriedades espectroscópicas de um criptato de európio conjugado a microcistina-LR [81]. Sistemas desse tipo consistem em bons candidatos para serem usados em ensaios tipo ELISA para detecção por luminescência de microcistina-LR em água, a qual consiste em uma cianobactérica bastante tóxica ao ser humano. A estrutura molecular do sistema conjugado otimizado com o modelo *Sparkle*/AM1 encontra-se apresentado na Figura 5.2. O rendimento quântico de emissão teórico calculado com o LUMPAC de 23% mostrou-se concordante com o valor experimental publicado. Este fato sugere, que o protocolo teórico que se encontra implementado no LUMPAC pode ser usado para a proposição de novos sistemas, objetivando melhorar as suas propriedades luminescentes.



Figura 5.2. Estrutura no estado fundamental do conjugado criptato de európiomicrocistina calculada com o modelo *Sparkle*/AM1.

Em um trabalho publicado no periódico *Inorganic Chemsitry* [76], resultado da colaboração com o grupo de pesquisa do prof. Hermi Brito e da profa. Maria Helena, a influência de diferentes líquidos iônicos atuando como contra-cátions foi investigada sob um enfoque experimental quanto teórico. Os sistemas estudados foram os seguintes: (BMIm)₂[Eu(Pic)₅], (BEIm)₂[Eu(Pic)₅] e (BBIm)₂[Eu(Pic)₅], em que BMIm representa o líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio, BEIm o 1-butil-3-etilimidazólio, BBIm o 1,3-dibutilimidazólio, e por fim, o Pic representa o íon picrato. As estruturas moleculares desses três sistemas calculados com o modelo *Sparkle*/PM3 encontram-se apresentadas na Figura 5.3.



Figura 5.3. Geometrias otimizadas dos três sistemas estudados com o modelo Sparkle/PM3.

As geometrias obtidas com o modelo *Sparkle* viabilizaram a análise dos processos de transferência de energia entre a parte orgânica do sistema e o íon lantanídeo. Os resultados obtidos possibilitaram uma racionalização dos rendimentos quânticos de emissão dos sistemas estudados. Os rendimentos quânticos de emissão teóricos para os sistemas $(BMIm)_2[Eu(Pic)_5]$, $(BEIm)_2[Eu(Pic)_5]$ e $(BBIm)_2[Eu(Pic)_5]$ foram de 38,2%, 27,7% e 10,8% respectivamente. Tais valores de rendimento quântico é facilmente entendido através da análise dos níveis tripleto. Como o estado tripleto do complexo com o contra-cátion BMIm+ é de 19512cm⁻¹, sendo posicionado acima do estado ${}^{5}D_1$ (19070cm⁻¹), o mecanismo de troca é muito mais favorecido nesse sistema do que nos sistemas com os contra-cátions BEIm+ e BBIm+, que apresentam energia tripleto de 19065cm⁻¹ e 18504cm⁻¹, respectivamente. Nota-se portanto, que as propriedades óticas dos sistemas são fortemente influenciadas pelos ligantes que se encontram na segunda esfera de coordenação, atuando como contra-cátion. Consequentemente, as propriedades dos complexos podem ser ajustadas a partir da escolha dos contra-íons adequadamente.

Além desse estudo, outro trabalho foi publicado pelo grupo do prof. Hermi e da profa. Maria Helena em colaboração com o laboratório Pople. Nesse estudo, os sistemas $(EMIm)_2[Ln(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$, em que Ln(III) = Sm, Eu, Gd, Tb e EMIm representa o líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio, foram estudados [77]. As geometrias dos sistemas estudados foram determinadas por cristalografia de raio-X e também foram modeladas com o método semiempírico quântico *Sparkle*/PM3. Através da modelagem, o modelo *Sparkle*/PM3 foi capaz de fazer predições sobre o fenômeno da contração lantanídea, mostrando ser uma ferramenta poderosa para a elucidação estrutural de complexos contendo íons Ln(III). Do ponto de vista espectroscópio, apenas os sistemas contendo o Eu³⁺ e Sm³⁺ assinalaram propriedades luminescentes.

A estrutura do sistema (EMIm)₂[Eu(Pic)₄(H₂O)₂]Pic obtida teoricamente possibilitou uma análise pormenorizada dos processos de transferência de energia. A condição de ressonância apreciável entre o estado tripleto excitado dos ligantes com os níveis excitados ⁵D₀ e ⁵D₁ do íon lantanídeo favoreceram consequentemente altas taxas de retro-transferência. Este fato corrobora com o baixo valor do rendimento quântico de emissão do sistema (q = 10%).

Recentemente, o pacote computacional LUMPAC foi aplicado no estudo das propriedades espectroscópicas de complexos solúveis em água, com ligantes ionofílicos, aplicados como marcadores de células mamárias cancerosas [75]. Este estudo foi desenvolvido em colaboração com o grupo do prof. Marcelo Rodrigues. Dois novos complexos fluorescentes

e hidrossolúveis, um contendo o íon Eu^{3+} e outro contendo Tb^{3+} , foram sintetizados a partir do líquido iônico MAI·Cl (cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazólio), conforme esquema mostrado na Figura 5.4.



Figura 5.4. Síntese dos dois novos complexos hidrossolúveis (EuMAI e TbMAI) sintetizados usando o ligante ionofílico MAI·Cl.

Os resultados obtidos a partir das análises espectroscópicas, confirmados a partir de dados obtidos com ressonância magnética de imagem e *eletrospray* acoplado a espectrometria de massas, mostraram que os compostos obtidos encontra-se em equilíbrio químico, como mostrado na Figura 5.5.



M = Eu, Tb



Através das propriedades espectroscópicas obtidas teoricamente, as quais foram concordantes com os valores obtidos experimentalmente, pôde-se constatar que as ferramentas teóricas mostraram-se eficientes.

Recentemente, através de uma colaboração com o grupo de pesquisa do prof. Sidney Ribeiro e da prof. Flávia Machado, o LUMPAC foi aplicado no estudo teórico de um novo sistema binuclear de fórmula molecular $[Eu_2(cin)_6(bpy)_2]$, em que cin representa o ânion hidrocinamato e bpy a 2,2'- bipiridina [78]. Através da concordância entre a eficiência quântica de emissão obtida a partir da estrutura *Sparkle*/PM3 com a obtida experimentalmente, os modelos teóricos mostraram-se eficazes na predição das propriedades espectroscópicas do sistema estudado. O alto valor de eficiência quântica exibida pelo composto, em torno de 65%, sugere a aplicação deste sistema como um promissor dispositivo molecular conversor de luz.

Em outro trabalho publicado por nosso grupo de pesquisa, o LUMPAC foi aplicado na proposição de três novos diferentes métodos para o cálculo dos parâmetros de intensidade de sistemas de európio polinucleares com centros assimétricos. Os métodos receberam as seguintes denominações: i) método do centróide, ii) método dos poliedros sobrepostos, iii) método do poliedro individual [82]. A Figura 5.6 fornece uma ideia básica sobre cada método. Mais precisamente, os métodos propostos consistem em artifícios matemáticos para viabilizar o cálculo dos Ω_{λ} de tais sistemas, não apresentando, portanto, significado físico.

Como visto na Seção 3.2, os parâmetros de Judd-Ofelt teóricos são determinados através do ajuste dos fatores de carga (g) e das polarizabilidades (α) dos átomos ligantes para reproduzir os valores experimentais do Ω_2 e Ω_4 . Entretanto, para sistemas polinucleares com centros assimétricos os parâmetros de intensidade não podem ser determinados separadamente para cada centro e por essa razão o procedimento de cálculo convencional não pode ser aplicado. No entanto, através da aplicação desses 3 métodos propostos é possível quantificar a contribuição separadamente de cada poliedro para a luminescência do sistema.

Esses métodos foram então avaliados quanto a predição de dois tipos de sistemas polinucleares: um contendo centros simétricos e outro com centros assimétricos. Dentre os métodos propostos, o baseado nos poliedros sobrepostos produziu os resultados mais consistentes tanto para o estudo do sistema contendo centros simétricos quanto assimétricos.



Figura 5.6. Representação de um sistema hipotético ilustrando o procedimento adotado pelos (A) método do centróide, (B) método dos poliedros sobrepostos e (C) método do poliedro individual.

5.2. Processo de Transferência de Energia Íon – Íon

Toda a metodologia de cálculo da transferência de energia íon-íon foi implementada em uma versão teste do LUMPAC. No entanto, este procedimento ainda não se encontra implementada nessa primeira versão de distribuição do programa. No momento, ainda é preciso que alguns ajustes necessários sejam feitos para que o módulo de cálculo da transferência de energia íon-íon seja facilmente aplicável pelo usuário, mantendo assim a proposta inicial do pacote. Dessa forma, optou-se em não disponibilizar esse módulo de cálculo nesta primeira versão do programa. Contudo, espera-se que tal módulo seja disponibilizado assim que lançada a primeira atualização do pacote.

O conjunto de equações para calcular as taxas de transferência de energia entre dois íons lantanídeos foi proposto por Malta no mesmo trabalho em que foram propostas as correções nas equações da taxa de transferência de energia ligante–lantanídeo [68]. As equações propostas para o cálculo da transferência íon-íon são baseadas no modelo desenvolvido por Kushida na década de 70 [84-86]. Para fins de ilustração, no trabalho, Malta calculou as taxas de transferência de energia entre dois íons Yb³⁺ pelos mecanismos dipolo–dipolo, dipolo– quadrupolo, quadrupolo–quadrupolo e de troca, buscando discutir os principais aspectos críticos envolvidos no cálculo de transferência de energia entre dois íons lantanídeos. Para este sistema simples, concluiu-se que o processo de transferência de energia é dominado pelo mecanismo de troca para distâncias curtas. Para distâncias maiores que 4Å, esta taxa de transferência é totalmente negligenciada. Dessa forma, o processo de transferência de energia torna-se dominado pelos outros mecanismos [68].

Em 2012, através de um estudo realizado pelo grupo do prof. Severino Junior em colaboração com o nosso grupo, este procedimento de cálculo para estudar o processo de transferência de energia entre os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} no sistema $\infty[(Tb_{0,5}Eu_{0,5})(DPA)(H_2DPA)]$ foi aplicado [73], em que o H₂DPA representa o ácido piridina-2,6-dicarboxílico. Os canais de transferência de energia considerados foram: $Tb^{3+}(^{5}D_{4}) \rightarrow Eu^{3+}(^{5}D_{4}) \rightarrow Eu^{3+}(^{5}D_{4}) \rightarrow Eu^{3+}(^{5}D_{1})$. O conjunto de equações que viabilizam o cálculo da transferência de energia íon-íon está apresentado logo abaixo. As Equações (5.1), (5.2), (5.3) e (5.4) estimam a taxa de transferência de energia pelos mecanismos dipolo-dipolo, dipolo–quadrupolo, quadrupolo–quadrupolo e de troca, respectivamente.

$$W_{d-d} = \frac{\left(1 - \sigma_{1}^{D}\right)^{2} \left(1 - \sigma_{1}^{A}\right)^{2}}{[J_{D}^{*}][J_{A}]} \frac{4\pi}{3\hbar} \frac{e^{4}}{R^{6}} \left(\sum_{K} \Omega_{K}^{D} \left\langle \psi_{D} J_{D} \right\| U^{(k)} \| \psi_{D}^{*} J_{D}^{*} \right\rangle^{2}\right)$$

$$\times \left(\sum_{K} \Omega_{K}^{A} \left\langle \psi_{A}^{*} J_{A}^{*} \right\| U^{(k)} \| \psi_{A} J_{A} \right\rangle^{2}\right) F$$
Eq. (5.1)

$$W_{d-q} = \frac{\left(1 - \sigma_{1}^{D}\right)^{2} \left(1 - \sigma_{2}^{A}\right)^{2}}{[J_{D}^{*}][J_{A}]} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^{4}}{R^{8}} \left(\sum_{K} \Omega_{K}^{D} \langle \psi_{D} J_{D} \| U^{(k)} \| \psi_{D}^{*} J_{D}^{*} \rangle^{2}\right) \\ \times \left\langle r^{2} \right\rangle_{A}^{2} \left\langle f \| C^{(2)} \| f \right\rangle^{2} \left\langle \psi_{A}^{*} J_{A}^{*} \| U^{(k)} \| \psi_{A} J_{A} \right\rangle^{2} F$$
 Eq. (5.2)

$$W_{q-q} = \frac{\left(1 - \sigma_2^D\right)^2 \left(1 - \sigma_2^A\right)^2}{[J_D^*][J_A]} \frac{28\pi}{5\hbar} \frac{e^4}{R^{10}}$$
Eq. (5.3)

$$\times \left\langle r^{2} \right\rangle_{D}^{2} \left\langle r^{2} \right\rangle_{A}^{2} \left\langle f \left\| C^{(2)} \right\| f \right\rangle^{4} \left\langle \psi_{D} J_{D} \right\| U^{(2)} \left\| \psi_{D}^{*} J_{D}^{*} \right\rangle^{2}$$

$$\times \left\langle \psi_{A}^{*} J_{A}^{*} \right\| U^{(2)} \left\| \psi_{A} J_{A} \right\rangle^{2} F$$

$$W_{ex} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle DA^{*} \right\| H_{ex} \left\| D^{*} A \right\rangle \right|^{2} F$$
Eq. (5.4)

A quantidade $\left|\left\langle DA^* \| H_{ex} \| D^*A \right\rangle\right|^2$ pode ser aproximada pela seguinte expressão:

$$\left|\left\langle DA^* \left\| H_{ex} \right\| D^* A \right\rangle\right|^2 \approx \frac{e^2}{R} \left\langle 4f_D \left| 4f_A \right\rangle^2$$
 Eq. (5.5)

Todos as quantidades usadas para realização da estimativa numérica do processo de transferência de energia entre os dois íons lantanídeos estão apresentadas na Tabela 5.1.

	$\lambda=2$	$\lambda = 4$	$\lambda = 6$	
$\left\langle l \left\ C^{\lambda} \right\ l \right\rangle$	-1,366	1,128	-1,270	
$\left\langle r^{\lambda}\right\rangle$ (Eu ³⁺)	0,9175	2,0200	9,0390	
$\left< r^{\lambda} \right>$ (Tb ³⁺)	0,8220	1,6510	6,8520	
σ_{λ} (Eu ³⁺)	0,5020	0,0190	-0,0308	
$\sigma_{\lambda} (\mathrm{Tb}^{3+})$	0,4860	0,0193	-0,0300	

Tabelas 5.1. Quantidades utilizadas para realização da estimativa numérica dos processos de transferência de energia envolvida entre os dois centros metálicos.

 σ_1 (Tb³⁺) = σ_1 (Eu³⁺) = 0,900

Todos os detalhes associados a cada termo presente neste conjunto de equação estão apresentados na referência [68].

Neste cálculo de transferência de energia foram consideradas as menores distâncias entre os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} no sistema $\infty[(Tb_{0,5}Eu_{0,5})(DPA)(H_2DPA)]$ (6,3Å). Os resultados sugeriram que o processo de transferência de energia entre os dois íons é dominado pelo

mecanismo dipolo-dipolo e pelo mecanismo quadrupolo-quadrupolo. Entretanto, as taxas de transferência de energia obtidas foram três ordens de magnitude menores do que as estimadas experimentalmente. Esta diferença pode ser associada ao fato do modelo teórico não considerar o papel da assistência dos fônons nos processos de transferência de energia $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$.

Em outro trabalho publicado recentemente em colaboração com grupo do prof. Severino Júnior [74]. A transferência de energia $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ do sistema Eu_2O_3 foi calculada. As microesferas porosas de Eu_2O_3 foram preparadas através de um procedimento bastante simples, o qual consistiu apenas em duas etapas. A estrutura do estado sólido considerada no processo de cálculo apresentou 640 átomos. Novamente, dentre os modelos *Sparkle* avaliados, o modelo *Sparkle*/PM3 mostrou-se ser o mais adequado para o tratamento de sistemas no estado sólido contendo íons lantanídeos, denotando um erro de 3% quando comparados o volume da cela unitária calculada com o experimental. Os parâmetros geométricos obtidos com o modelo *Sparkle*/PM3 juntamente com um modelo semiempírico para simular estruturas no estado sólido foram usados para estimar a taxa de transferência de energia para o canal de transferência considerado $Eu^{3+}(^5D_1) \rightarrow Eu^{3+}(^5D_0)$. Os resultados mostraram que as taxas de transferência para esse canal são governadas pelo mecanismo de quadrupolo-quadrupolo.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

6.1. Conclusões

Finalmente, foi disponibilizada para a comunidade científica a primeira versão estável do pacote computacional LUMPAC;

O LUMPAC apresenta recursos importantes que são usados no estudo teórico de sistemas luminescentes contendo íons lantanídeos. A organização de seus módulos tornam tal estudo simples e viável;

O LUMPAC possibilita a realização de cálculos desde a otimização da geometria do estado fundamental de sistemas contendo centenas de átomos a um baixo custo computacional, ao cálculo das mais importantes propriedades luminescentes. Este último cálculo possibilita um melhor entendimento dos processos luminescentes, viabilizando, assim, a explicação de fenômenos observados experimentalmente;

Através do estudo de caso apresentado no manual que se encontra disponibilizado no Anexo 1, as principais funcionalidades do pacote LUMPAC são mostradas. Assim, os pesquisadores podem aplicar essa ferramenta computacional ao estudo de seus sistemas de interesse;

O LUMPAC que é o único *software* desenvolvido até então para facilitar estudos dessa natureza é disponibilizado gratuitamente no seguinte endereço eletrônico: <u>http://www.lumpac.pro.br</u>.

Com essa ferramenta, espera-se possibilitar que muitos grupos experimentais possam utilizar ferramentas teóricas em seus projetos que envolvam sistemas luminescentes contendo íons lantanídeos;

Faz-se necessário ressaltar que durante o desenvolvimento do LUMPAC foi preciso não só compreender todos os detalhes químicos associados a cada método implementado, mas também ajustar e desenvolver novos métodos que viabilizassem a grande aplicabilidade do programa.

6.2. Perspectivas

Disponibilizar versões estáveis do LUMPAC para as plataformas LINUX e Mac, buscando aumentar ainda mais o público alvo do pacote computacional;

Implementar um módulo que possibilite o desenho de estruturas químicas 3D acoplado a uma rotina de cálculo para otimização da geometria desenhada com o método de mecânica molecular. Com isso, pretende-se eliminar a necessidade de utilizar ferramentas externas para realizar essa funcionalidade;

Aprimorar os métodos de cálculo puramente teórico dos parâmetros de intensidade e das taxas de emissão não radiativa, de modo a viabilizar a execução do procedimento de *design* teórico, sem haver a necessidade de utilização de dados experimentais;

Desenvolver um método mais robusto para o cálculo das energias dos estados excitados singleto e tripleto da parte orgânica do sistema. Possivelmente, esse método consistirá em uma reparametrização muito mais sofisticada do método INDOS-CIS, especialmente para sistemas contendo íons lantanídeos.

Disponibilizar no LUMPAC a metodologia teórica empregada para o cálculo da transferência de energia íon – íon.

Referências

- 1. Levine, I.N., *Quantum Chemistry*. 1999, Prentice Hall New Jersey.
- 2. Cramer, C.J., *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. 2 ed. 2004, New Yorks: Jonh Wiley & Sons. 596.
- 3. Young, D.C., *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems.* 2001: John Wiley & Sons. 370.
- 4. Armelao, L.; Quici, S.; Barigelletti, F.; Accorsi, G.; Bottaro, G.; Cavazzini, M. e Tondello, E., *Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials.* Coordination Chemistry Reviews, 2010. **254**(5-6): p. 487-505.
- 5. Binnemans, K. e Gorller-Walrand, C., *Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants*. Chemical Reviews, 2002. **102**(6): p. 2303-2345.
- 6. Kido, J. e Okamoto, Y., Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. Chemical Reviews, 2002. **102**(6): p. 2357-2368.
- 7. Martins, T.S. e Isolani, P.C., *Rare earths: Industrial and biological applications*. Quimica Nova, 2005. **28**(1): p. 111-117.
- 8. de Andrade, A.V.M.; da Costa, N.B.; Simas, A.M. e de Sa, G.F., *Sparkle Model for the Quantum-Chemical Am1 Calculation of Europium Complexes*. Chemical Physics Letters, 1994. **227**(3): p. 349-353.
- 9. Malta, O.L. e Silva, F.R.G.E., *A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions.* Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1998. **54**(11): p. 1593-1599.
- 10. Dolg, M.; Stoll, H. e Preuss, H., *Energy-Adjusted Abinitio Pseudopotentials for the Rare-Earth Elements*. Journal of Chemical Physics, 1989. **90**(3): p. 1730-1734.
- 11. Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A. e Preuss, H., *Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements*. Theoretica Chimica Acta, 1989. **75**(3): p. 173-194.
- 12. Cundari, T.R. e Stevens, W.J., *Effective core potential methods for the lanthanides*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(7): p. 5555-5565.
- 13. Stewart, J.J.P., Application of localized molecular orbitals to the solution of semiempirical self-consistent field equations. International Journal of Quantum Chemistry, 1996. **58**(2): p. 133-146.
- 14. Walsh, B.M., *Judd-Ofelt theory: principles and practices*, in *Advances in Spectroscopy* for Lasers and Sensing, B. Bartolo e O. Forte, Editors. 2006, Springer Netherlands. p. 403-433.
- Judd, B.R., *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Physical Review, 1962.
 127(3): p. 750-&.
- 16. Ofelt, G.S., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. Journal of Chemical Physics, 1962. **37**(3): p. 511-&.
- 17. Bünzli, J.-C. e Eliseeva, S., *Basics of Lanthanide Photophysics*, in *Lanthanide Luminescence*, P. Hänninen e H. Härmä, Editors. 2011, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-45.
- 18. Cotton, S., Lanthanide and Actinide Chemistry. 2007: Wiley.

- 19. Moore, E.G.; Samuel, A.P.S. e Raymond, K.N., *From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence*. Accounts of Chemical Research, 2009. **42**(4): p. 542-552.
- 20. Lehn, J.M., Perspectives in Supramolecular Chemistry from Molecular Recognition Towards Molecular Information-Processing and Self-Organization. Angewandte Chemie-International Edition in English, 1990. **29**(11): p. 1304-1319.
- 21. Weissman, S.I., *Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium*. The Journal of Chemical Physics, 1942. **10**: p. 214-217.
- 22. Dutra, J.D.L. e Freire, R.O., *Theoretical tools for the calculation of the photoluminescent properties of europium systems A case study.* Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2013. **256**: p. 29-35.
- 23. Lewars, E.G., *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics.* 2010: Springer.
- 24. Freire, R.O.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., *Lanthanide complex coordination polyhedron geometry prediction accuracies of ab initio effective core potential calculations*. Journal of Molecular Modeling, 2006. **12**(4): p. 373-389.
- 25. Rodrigues, D.A.; da Costa, N.B. e Freire, R.O., *Would the Pseudocoordination Centre Method Be Appropriate To Describe the Geometries of Lanthanide Complexes?* Journal of Chemical Information and Modeling, 2011. **51**(1): p. 45-51.
- 26. Rocha, G.B.; Freire, R.O.; da Costa, N.B.; de Sá, G.F. e Simas, A.M., *Sparkle Model* for AM1 Calculation of Lanthanide Complexes: Improved Parameters for Europium. Inorganic Chemistry, 2004. **43**(7): p. 2346-2354.
- 27. Freire, R.O.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). Inorganic Chemistry, 2005. 44(9): p. 3299-3310.
- 28. da Costa, N.B.; Freire, R.O.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., *Sparkle/AM1 modeling of holmium (III) complexes*. Polyhedron, 2005. **24**(18): p. 3046-3051.
- 29. Freire, R.O.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., *Modeling lanthanide complexes: Sparkle/AM1 parameters for ytterbium (III)*. Journal of Computational Chemistry, 2005. **26**(14): p. 1524-1528.
- 30. Freire, R.O.; da Costa, N.B.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., *Modeling lanthanide coordination compounds: Sparkle/AM1 parameters for praseodymium (III).* Journal of Organometallic Chemistry, 2005. **690**(18): p. 4099-4102.
- 31. da Costa, N.B.; Freire, R.O.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., *Sparkle model for the AM1 calculation of dysprosium (III) complexes.* Inorganic Chemistry Communications, 2005. **8**(9): p. 831-835.
- 32. Freire, R.O.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., *Modeling rare earth complexes: Sparkle/AM1 parameters for thulium (III)*. Chemical Physics Letters, 2005. **411**(1-3): p. 61-65.
- 33. Freire, R.O.; do Monte, E.V.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., *AM1 sparkle modeling of Er(III) and Ce(III) coordination compounds*. Journal of Organometallic Chemistry, 2006. **691**(11): p. 2584-2588.
- 34. Freire, R.O.; da Costa, N.B.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., *Sparkle/AM1 structure modeling of lanthanum (III) and lutetium (III) complexes*. Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(17): p. 5897-5900.
- 35. Freire, R.O.; da Costa, N.B.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., *Sparkle/AM1 parameters for the modeling of samarium(III) and promethium(III) complexes.* Journal of Chemical Theory and Computation, 2006. **2**(1): p. 64-74.
- 36. Freire, R.O.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., *Modeling rare earth complexes: Sparkle/PM3 parameters for thulium(III)*. Chemical Physics Letters, 2006. **425**(1-3): p. 138-141.

- 37. Freire, R.O.; da Costa, N.B.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., *Sparkle/PM3 parameters for the modeling of neodymium(III), promethium(III), and samarium(III) complexes.* Journal of Chemical Theory and Computation, 2007. **3**(4): p. 1588-1596.
- 38. Freire, R.O.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., *Sparkle/PM3 parameters for praseodymium(III) and ytterbium(III)*. Chemical Physics Letters, 2007. **441**(4-6): p. 354-357.
- 39. da Costa, N.B.; Freire, R.O.; Simas, A.M. e Rocha, G.B., *Structure modeling of trivalent lanthanum and lutetium complexes: Sparkle/PM3*. Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(23): p. 5015-5018.
- 40. Simas, A.M.; Freire, R.O. e Rocha, G.B., *Cerium (III) complexes modeling with Sparkle/PM3*. Computational Science Iccs 2007, Pt 2, Proceedings, 2007. **4488**: p. 312-318.
- 41. Simas, A.M.; Freire, R.O. e Rocha, G.B., *Lanthanide coordination compounds modeling: Sparkle/PM3 parameters for dysprosium (III), holmium (III) and erbium (III)*. Journal of Organometallic Chemistry, 2008. **693**(10): p. 1952-1956.
- 42. Freire, R.O.; Rocha, G.B. e Simas, A.M., *Sparkle/PM3 for the Modeling of Europium(III), Gadolinium(III), and Terbium(III) Complexes.* Journal of the Brazilian Chemical Society, 2009. **20**(9): p. 1638-1645.
- 43. Freire, R.O. e Simas, A.M., *Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III)*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2010. **6**(7): p. 2019-2023.
- 44. Filho, M.A.M.; Dutra, J.D.L.; Rocha, G.B.; Freire, R.O. e Simas, A.M., *Sparkle/RM1* parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. RSC Advances, 2013. **3**(37): p. 16747-16755.
- 45. Dutra, J.D.L.; Filho, M.A.M.; Rocha, G.B.; Freire, R.O.; Simas, A.M. e Stewart, J.J.P., *Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials.* Journal of Chemical Theory and Computation, 2013. **9**(8): p. 3333-3341.
- 46. Filho, M.A.M.; Dutra, J.D.L.; Rocha, G.B.; Simas, A.M. e Freire, R.O., Semiempirical Quantum Chemistry Model for the Lanthanides: RM1 (Recife Model 1) Parameters for Dysprosium, Holmium and Erbium. PLoS ONE, 2014. 9(1): p. e86376.
- 47. de Oliveira, C.A.F.; da Silva, F.F.; Malvestiti, I.; Malta, V.R.D.; Dutra, J.D.L.; da Costa, N.B.; Freire, R.O. e Junior, S.A., *Effect of temperature on formation of two new lanthanide metal-organic frameworks: Synthesis, characterization and theoretical studies of Tm(III)-succinate.* Journal of Solid State Chemistry, 2013. **197**: p. 7-13.
- 48. de Oliveira, C.A.F.; Silva, F.F.d.; Malvestiti, I.; Malta, V.R.d.S.; Dutra, J.D.L.; da Costa Jr, N.B.; Freire, R.O. e Alves Jr, S., *Synthesis, characterization, luminescent properties and theoretical study of two new coordination polymers containing lanthanide [Ce(III) or Yb(III)] and succinate ions.* Journal of Molecular Structure, 2013. **1041**(0): p. 61-67.
- 49. Stewart, J.J.P., *MOPAC2009*. 2009, Colorado Springs: USA. p. Stewart Computational Chemistry.
- 50. Stratmann, R.E.; Scuseria, G.E. e Frisch, M.J., An efficient implementation of timedependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. Journal of Chemical Physics, 1998. **109**(19): p. 8218-8224.
- 51. Ridley, J.E. e Zerner, M.C., *Triplet-States Via Intermediate Neglect of Differential Overlap - Benzene, Pyridine and Diazines.* Theoretica Chimica Acta, 1976. **42**(3): p. 223-236.
- 52. Zerner, M.C.; Loew, G.H.; Kirchner, R.F. e Muellerwesterhoff, U.T., *Intermediate Neglect of Differential-Overlap Technique for Spectroscopy of Transition-Metal Complexes - Ferrocene*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(2): p. 589-599.

- 53. Gorelsky, S.I. e Lever, A.B.P., *Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods (vol 635, pg 187, 2001).* Journal of Organometallic Chemistry, 2002. **659**(1-2): p. 202-202.
- 54. Zerner, M.C., ZINDO manual QTP. 1990, University of Florida: Gainesville.
- 55. Neese, F., *The ORCA program system*. Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science, 2012. **2**(1): p. 73-78.
- 56. Freeman, A.J. e Desclaux, J.P., *Dirac-Fock Studies of Some Electronic Properties of Rare-Earth Ions.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1979. **12**(1): p. 11-21.
- 57. Malta, O.L.; Ribeiro, S.J.L.; Faucher, M. e Porcher, P., *Theoretical Intensities of 4f-4f Transitions between Stark Levels of the Eu3+ Ion in Crystals.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1991. **52**(4): p. 587-593.
- 58. Malta, O.L., *A Simple Overlap Model in Lanthanide Crystal-Field Theory*. Chemical Physics Letters, 1982. **87**(1): p. 27-29.
- 59. Malta, O.L., *Theoretical Crystal-Field Parameters for the Yoc1 Eu-3+ System a Simple Overlap Model.* Chemical Physics Letters, 1982. **88**(3): p. 353-356.
- 60. Mason, S.F.; Peacock, R.D. e Stewart, B., *Dynamic coupling contributions to the intensity of hypersensitive lanthanide transitions*. Chemical Physics Letters, 1974. **29**(2): p. 149-153.
- 61. Carnall, W.T.; Crosswhite, H. e Crosswhite, H.M., *Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF3*, in *Argonne National Laboratory Report*. 1977.
- Malta, O.L.; Batista, H.J. e Carlos, L.D., *Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds*. Chemical Physics, 2002. 282(1): p. 21-30.
- 63. Carlos, L.D.; Malta, O.L. e Albuquerque, R.Q., *A covalent fraction model for lanthanide compounds*. Chemical Physics Letters, 2005. **415**(4-6): p. 238-242.
- 64. Dutra, J.D.L., Desenvolvimento e Otimização de Metodologias para serem Aplicadas no Design Teórico de Complexos de Lantanídeos Altamente Luminescentes, UFS, Editor. 2012: São Cristóvão.
- 65. Peacock, R., *The intensities of lanthanide* $f \leftrightarrow f$ *transitions*, in *Rare Earths*. 1975, Springer Berlin Heidelberg. p. 83-122.
- 66. Malta, O.L., *Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds*. A *theoretical approach*. Journal of Luminescence, 1997. **71**(3): p. 229-236.
- 67. Silva, F.R.G.E. e Malta, O.L., *Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange interactions.* Journal of Alloys and Compounds, 1997. **250**(1-2): p. 427-430.
- 68. Malta, O.L., *Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(42-44): p. 4770-4776.
- 69. de Sa, G.F.; Malta, O.L.; Donega, C.D.; Simas, A.M.; Longo, R.L.; Santa-Cruz, P.A. e da Silva, E.F., *Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes.* Coordination Chemistry Reviews, 2000. **196**: p. 165-195.
- 70. van Dijk, J.M.F., Derivation of the Relation between Nonradiative and Radiative Decay-Rates in Rare-Earth Ions with Comparison to Experimental Energy-Gap Parameters and the Consequences for Nonradiative Selection-Rules. Journal of Luminescence, 1981. 24-5(NOV): p. 705-707.
- 71. van Dijk, J.M.F. e Schuurmans, M.F.H., On the Nonradiative and Radiative Decay-Rates and a Modified Exponential Energy-Gap Law for 4f-4f Transitions in Rare-Earth Ions. Journal of Chemical Physics, 1983. **78**(9): p. 5317-5323.

- 72. Dutra, J.D.L.; Bispo, T.D. e Freire, R.O., *LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly.* Journal of Computational Chemistry, 2014: p. n/a-n/a.
- Rodrigues, M.O.; Dutra, J.D.L.; Nunes, L.A.O.; de Sa, G.F.; de Azevedo, W.M.; Silva, P.; Paz, F.A.A.; Freire, R.O. e Junior, S.A., *Tb3+-> Eu3+ Energy Transfer in Mixed-Lanthanide-Organic Frameworks*. Journal of Physical Chemistry C, 2012. 116(37): p. 19951-19957.
- 74. Viana, R.d.S.; Falcão, E.H.L.; Dutra, J.D.L.; Costa Jr, N.B.; Freire, R.O. e Alves Jr, S., *New experimental and theoretical approach in Eu2O3 microspheres: from synthesis to a study of the energy transfer*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (0).
- 75. Diniz, J.R.; Correa, J.R.; Moreira, D.d.A.; Fontenele, R.S.; de Oliveira, A.L.; Abdelnur, P.V.; Dutra, J.D.L.; Freire, R.O.; Rodrigues, M.O. e Neto, B.A.D., *Water-Soluble Tb3+* and Eu3+ Complexes with Ionophilic (Ionically Tagged) Ligands as Fluorescence Imaging Probes. Inorganic Chemistry, 2013. **52**(17): p. 10199-10205.
- 76. Borges, A.S.; Dutra, J.D.L.; Freire, R.O.; Moura, R.T.; Da Silva, J.G.; Malta, O.L.; Araujo, M.H. e Brito, H.F., *Synthesis and Characterization of the Europium(III) Pentakis(picrate) Complexes with Imidazolium Countercations: Structural and Photoluminescence Study.* Inorganic Chemistry, 2012. **51**(23): p. 12867-12878.
- 77. Borges, A.S.; Da Silva, J.G.; Ayala, J.D.; Dutra, J.D.L.; Speziali, N.L.; Brito, H.F. e Araujo, M.H., *Synthesis, crystal structure and luminescence properties of the Ln(III)picrate complexes with 1-ethyl-3-methylimidazolium as countercations.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014. **117**(0): p. 718-727.
- Marques, L.F.; Correa, C.C.; Garcia, H.C.; Martins Francisco, T.; Ribeiro, S.J.L.; Dutra, J.D.L.; Freire, R.O. e Machado, F.C., *Theoretical and Experimental Spectroscopic Studies of the First Highly Luminescent Binuclear Hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with Bidentate 2,2'-Bipyridine Ligand*. Journal of Luminescence, 2014. 148(0): p. 307-316.
- 79. Dutra, J.D.L.; Gimenez, I.F.; da Costa, N.B. e Freire, R.O., *Theoretical design of highly luminescent europium (III) complexes: A factorial study*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2011. **217**(2-3): p. 389-394.
- 80. Santos, J.G.; Dutra, J.D.L.; Junior, S.A.; Freire, R.O. e da Costa, N.B., *Theoretical Spectroscopic Study of Europium Tris(bipyridine) Cryptates.* Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(17): p. 4318-4322.
- 81. Santos, J.G.; Dutra, J.D.L.; Alves Junior, S.; Sá, G.F.d.; Costa Junior, N.B.d. e Freire, R.O., *Theoretical spectroscopic study of the conjugate microcystin-LR-europium cryptate*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2013. **24**: p. 236-240.
- 82. Dutra, J.D.L.; Ferreira, J.W.; Rodrigues, M.O. e Freire, R.O., *Theoretical Methodologies for Calculation of Judd–Ofelt Intensity Parameters of Polyeuropium Systems.* The Journal of Physical Chemistry A, 2013. **117**(51): p. 14095-14099.
- 83. Guillaumont, D.; Bazin, H.; Benech, J.-M.; Boyer, M. e Mathis, G., Luminescent Eu(III) and Gd(III) Trisbipyridine Cryptates: Experimental and Theoretical Study of the Substituent Effects. ChemPhysChem, 2007. 8(3): p. 480-488.
- 84. Kushida, T., Energy Transfer and Cooperative Optical Transitions in Rare-Earth Doped Inorganic Materials. I. Transition Probability Calculation. Journal of the Physical Society of Japan. **34**(5): p. 1318.
- 85. Kushida, T., Energy Transfer and Cooperative Optical Transitions In Rare-Earth Doped Inorganic Materials. II. Comparison with Experiments. Journal of the Physical Society of Japan. **34**(5): p. 1327.

- 86. Kushida, T., Energy Transfer and Cooperative Optical Transitions in Rare-Earth Doped Inorganic Materials. III. Dominant Transfer Mechanism. Journal of the Physical Society of Japan. **34**(5): p. 1334.
- 87. Liang, H. e Xie, F., *Photoluminescence study of a europium (III) complex containing* 1,5-styrylacetylacetone ligands. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010. **77**(2): p. 348-350.
- 88. Hypercube, I., HyperChemTM Professional 8. Gainesville, FL.
- 89. Allouche, A.-R., *Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares.* Journal of Computational Chemistry, 2011. **32**(1): p. 174-182.
- 90. Hanwell, M.D.; Curtis, D.E.; Lonie, D.C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E. e Hutchison, G.R., *Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform.* Journal of Cheminformatics, 2012. **4**(1): p. 1-17.

Anexos

Anexo 1. Manual do Pacote Computacional LUMPAC

Esta seção objetiva mostrar de maneira ilustrada como usar os quarto módulos que compreendem o pacote computacional LUMPAC. Toda vez que for preciso uma intervenção do usuário, as instruções relevantes serão destacadas em itálico. Os módulos serão apresentados na mesma sequência em que estão estruturados no LUMPAC.

Módulo 1: Otimização de Geometria

O processo de otimização de geometria é a primeira etapa para estudar a luminescência de um sistema contendo íon lantanídeo. A geometria é importante para a predição teórica dos parâmetros de Judd-Ofelt, pois tais parâmetros dependem do ambiente químico em volta do íon lantanídeo (primeira esfera de coordenação). Para tanto, o LUMPAC apresenta um módulo designado a criar uma interface gráfica com o tão conhecido pacote semiempírico, MOPAC (Figura A.1). Este módulo busca facilitar ainda mais a aplicação dos modelos *Sparkle* [27, 42-45], que foram desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa e estão implementados no programa MOPAC.
ł	LUMPAC - Luminescence Package – 🗇 🗙
	Module 1: Geometry Optimization
Sparkle Geometry Optimization	Open 🖲 .mol2File 🔿 MOPAC .mop File 🔿 MOPAC .out File: Drag and drop a .mol2/.mop/.out file here OR dick on button Open to open it
	Set MOPAC .exe Path C:/Users/Diogo/Desktop/Programs/MOPAC2012_32.exe Open MOPAC exe Run Progress: The calculation is not running.
	Edit MOPAC Keywords
Excited States Calculation	Sparkle Model: RM1 V Charge of the System: 0
	MOPAC Additional Keywords: GNORM=0.25 PRECISE GEO-OK XYZ T=100 SPARKLE
	LUMPAC Viewer
Spectroscopic Properties	View Molecule from the .mol2 File O View Molecule from the MOPAC .out File
Calculation	mol2 Input File MOPAC.out Output Molecule Viewer
A	
Files Converter	
About LUMPAC	
	Show Atom Labels
The c	zurrent cd key is valid for 705 days.

Figura A.1. Módulo responsável pelo processo de otimização de geometria usando os modelos Sparkle no pacote computacional semiempírico MOPAC.

Todos os recursos implementados no LUMPAC serão demonstrados usando o sistema Eu(DSACAC)₃(phen) (Figura A.2) como estudo de caso; em que DSACAC representa o 1,5-esterilacetilacetonato, e phen representa a fenantrolina [87].



Figura A.2. Representação da estrutura molecular do sistema Eu(DSACAC)₃(phen). O poliedro de coordenação do íon európio está destacado.

Um arquivo .mol2 do sistema desejado é mandatório para viabilizar o cálculo da otimização de geometria usando o LUMPAC. O arquivo .mol2 pode ser criado usando programas gráficos tais como HyperChem [88], Gabedit [89], Avogadro [90], dentre outros programas. Estes programas viabilizam o desenho de estruturas químicas 3D de maneira interativa. Um tutorial detalhado sobre como construir estruturas químicas 3D usando o Gabedit pode ser acessado no seguinte link: <u>http://www.sparkle.pro.br/tutorial/drawing-complexes</u>. Além do mais, este mesmo link também contém um tutorial mostrando como construir estruturas químicas 3D usando o HyperChem.

Procedimento para Otimização de Geometria usando o LUMPAC

- 1. Verifique se a opção "Open .mol2 File" está selecionada. Depois disso, clique no botão
- 🦲 (Figura A.3) para abrir o arquivo .mol2.

A Figura A.3 mostra em detalhes as funcionalidades de cada elemento gráfico da interface do LUMPAC. É dada ênfase aos diferentes tipos de arquivos que podem ser usados como arquivos de entrada.



Figure A.3. Interface do LUMPAC mostrando os tipos de arquivos que podem ser usados como arquivos de entrada para a otimização de geometria.

O arquivo .mol2 ("*Tripos Mol2 file*") é um formato de arquivo da química computacional que contém as posições atômicas em coordenadas cartesianas e informações sobre as ligações conectando os átomos. A Figura A.4 apresenta o arquivo .mol2 do sistema Eu(DSACAC)₃(phen). As coordenadas mostradas na Figura A.4 foram criadas usando o programa Gabedit, sendo otimizadas previamente com mecânica molecular (modelo AMBER).

1	@ <tripos>MOLECULE</tripos>
2	MOL2 : Made in Gabedit. mol2 file
3	131 143 1
4	SMALL
5	NO_CHARGES
6	****

7	****									
8	@ <tr< td=""><td>IPOS></td><td>>ATOM</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr<>	IPOS>	>ATOM							
9	1	Eu		11.1768	6.1327	0.5504	Eu	3	RES1	0.0000
10	2	С		8.9777	2.2679	-1.0372	С	3	RES1	0.0000
11	3	С		8.5516	1.0871	-0.4033	С	3	RES1	0.0000
12	4	С		8.7700	0.9088	0.9726	С	3	RES1	0.0000
13	5	С		9.4202	1.9081	1.7183	С	3	RES1	0.0000
14	6	С		9.8582	3.0896	1.0844	С	3	RES1	0.0000
15	7	С		9.6310	3.2723	-0.2929	С	3	RES1	0.0000
16	8	С		8.7660	2.4790	-2.4106	С	3	RES1	0.0000
17	9	Н		8.4410	0.0256	1.4392	Н	3	RES1	0.0000
18	10	Ν		10.4708	4.0366	1.7773	Ν	3	RES1	0.0000
	• • •									
137	129	Н		10.5723	13.0917	7.6211	Η	1	RES1	0.0000
138	130	Н		11.3150	11.1556	6.3499	Н	1	RES1	0.0000
139	131	Н		9.4522	9.7550	3.3563	Н	1	RES1	0.0000
140	@ <tr< td=""><td>IPOS></td><td>BOND</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr<>	IPOS>	BOND							
141	1	1	10	1						
142	2	1	11	1						
143	3	1	32	1						
201	• • •	104	105							
281	141	124	125	1						
282	142	124	129	1						
283	143 @ (TD	125	130 SUDST							
284	W<1 K	.IPUS>	20821	KUUTURE						
283	I KI	CO I	1							

Figura A.4. Arquivo .mol2 do sistema Eu(DSACAC)₃(phen) criado pelo programa Gabedit.

Atenção: É muito importante assegurar que, na estrutura desenhada, todas as ligações coordenadas envolvendo o íon lantanídeo apareçam explicitamente como mostradas na Figura A.5.



Figura A.5. Estrutura do complexo Eu(DSACAC)₃(phen) desenhada com o programa Gabedit mostrando explicitamente todas as ligações coordenadas com o íon lantanídeo.

2. Clique no botão Open MOPAC exe (Figura A.6) para definir o diretório do programa MOPAC externo.

O programa LUMPAC será distribuído com a versão domínio público do MOPAC (versão 7.1). Testes mostraram que essa versão é bastante consistente no tratamento de sistemas contendo até 150 átomos. Dessa forma, a versão domínio público do MOPAC é adequada para estudar sistemas com tamanho moderadamente pequeno. Outros testes realizados mostraram que esta versão tem problemas de convergência em modelar sistemas com mais de 300 átomos. Além do mais, somente os modelos *Sparkle*/AM1 [27-32] e *Sparkle*/PM3 [36-38, 40-42] estão implementados na versão 7.1.



Figura A.6. Interface do LUMPAC mostrando como integrar um executável do MOPAC ao LUMPAC.

A versão MOPAC2012 é disponível gratuitamente para acadêmicos no seguinte link: <u>http://openmopac.net</u>. A licença para usar o MOPAC pode ser solicitada através do link <u>http://openmopac.net/download-c.html</u>, sendo necessário apenas preencher um simples formulário, ou contatando diretamente o prof. Stewart, criador e desenvolvedor do MOPAC via e-mail (<u>MrMOPAC@OpenMOPAC.net</u>). O MOPAC2012 contém todos os modelos *Sparkle* desenvolvidos até agora (*Sparkle*/AM1 [27-32], *Sparkle*/PM3 [36-38, 40-42], *Sparkle*/PM6 [43], *Sparkle*/PM7 [45] e *Sparkle*/RM1 [44]). Devido a sua estabilidade em otimizações de geometria assim como o maior número de métodos disponíveis, é fortemente recomendado o uso do MOPAC2012.

A integração do MOPAC ao LUMPAC é bastante simples, sendo necessário apenas fornecer o diretório onde o MOPAC está localizado (Figura A.6).

3. As palavras-chaves (Figura A.7) tem que ser adequadamente especificadas antes de

realizar a otimização de geometria. Assim que o arquivo .mol2 ser carregado, o botão (Figura A.3) será ativado.

As palavras-chaves são editadas através da interface do LUMPAC (Figura A.7). Os parâmetros mais importantes a serem definidos são: o tipo de método a ser usado e a carga total do sistema. A linha de edição completa as palavras-chaves automaticamente quando elas são digitadas. Dessa forma, a linha de edição assegura ao usurário entrar com as palavras-chaves com a sintaxe correta.



Figura A.7. Editor de palavras-chave do MOPAC no módulo de otimização de geometria.

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

Atenção: o arquivo de saída gerado pelo MOPAC terá extensão .out e o mesmo nome do arquivo de entrada. Este arquivo de saída será salvo no mesmo diretório do arquivo de entrada. Assim que o arquivo de saída do MOPAC sofrer qualquer modificação durante a execução do programa, ele será atualizado no visualizador de arquivos do LUMPAC, fornecendo informações sobre o processo de otimização de geometria.

5. Quando o cálculo é terminado, o usuário pode optar em visualizar a estrutura de partida ou a estrutura otimizada (Figura A.8).

A Figura A.8 mostra em detalhes os visualizadores de arquivos e de molécula do LUMPAC no módulo de otimização de geometria. É possível destacar o visualizador de moléculas caso o usuário pretenda visualizar a estrutura molecular detalhadamente (Figura A.9). Para retornar o visualizador para a sua posição inicial, é preciso apenas um duplo clique sobre ela.



Figura A.8. Visualizadores de arquivos e de molécula do LUMPAC no módulo de otimização de geometria.



Figura A.9. Visualização do sistema Eu(DSACAC)₃(phen) otimizado com o modelo Sparkle/RM1.

A configuração da visualização pode ser alterada através do mouse. A Tabela A.1 mostra os comandos relacionados as funções de translação, rotação e zoom.

Comandos	Funções
Botão esquerdo do mouse pressionado e movendo o mouse.	A visualização é movida livremente.
SHIFT + botão esquerdo do mouse pressionados e movendo o mouse.	A operação de translação é executada.
Botão direito do mouse pressionado e movendo o mouse.	Movendo o mouse para frente o zoom é aumentado; movendo o mouse para trás o zoom é reduzido.
(i) Roda de rolagem do mouse ou (ii) pressionando o botão direito do mouse e movendo o mouse para frente (para aumento o zoom) ou para trás (para reduzir o zoom).	O zoom é alterado.
CTRL + botão esquerdo do mouse	A visualização é girada.
pressionados e movendo o mouse.	

Tabela A.1. Comandos relacionados às funções de translação, rotação e zoom da estrutura visualizada (visualizador de moléculas).

O LUMPAC pode executar a otimização de geometria através de um arquivo .mop (arquivo de entrada do MOPAC) como arquivo de entrada. Quando esta opção é selecionada, não é permitido editar as palavras-chaves do MOPAC usando a interface do LUMPAC. Se o usuário pretender alterar as palavras-chaves do arquivo .mop, será necessário abri-lo usando um editor de texto para editá-lo.

Módulo 2: Cálculo dos Estados Excitados

O LUMPAC também tem um modulo responsável pelo cálculo dos estados excitados singleto e tripleto da parte orgânica do sistema (Figura A.10). As energias dos estados excitados são importantes para calcular as taxas de transferência e retro-transferência de energia entre os ligantes orgânicos, que atuam como uma antena, e o íon lantanídeo. Neste procedimento de cálculo o íon lantanídeo é convenientemente substituído por uma carga pontual 3e+. Este tratamento tem se mostrado bastante adequado, como pode ser visto na referência [80].

	Module 2:	Excited States Calcu	lation	
Open MOPAC .out File ORCA .orcinp File	Drag and drop a .out/.orcinp file here OR did	k on button Open to open it		- 🔺 🗟 👻
Set ORCA .exe Path: C:/orca_win_exe_3.0/orca.exe		Open orca.exe Run Progress:	The calculation is not running.	
Point Charges Filename:	orbital for CIS calculations) noccupied M.O. 20 🗘	Edit ORCA Keywords Number of States: 25 🗘 (Default value	is equal to 25)	
		LUMPAC Viewer		
MOPAC Output File ORCA Ouptut File				

Figura A.10. Módulo responsável pelo cálculo da energia dos estados excitados da parte orgânica do sistema usando o programa ORCA.

Os estados excitados são calculados pelo programa ORCA [55]. Este programa consiste de um pacote computacional de estrutura eletrônica moderna, o qual é desenvolvido pelo prof. Frank Nesse (*Universität Born*). O projeto de desenvolvimento do ORCA conta com a contribuição de muitos grupos de pesquisas. Os arquivos binários do ORCA são distribuídos gratuitamente para acadêmicos. Para efetuar o *download* dos arquivos binários, é necessário

apenas criar um cadastro no seguinte *site*: <u>http://cec.mpg.de/forum</u>; nenhuma licença é necessária. Quando o *download* terminar, será obtido um arquivo compactado com aproximadamente 1,5 gigabytes contendo mais de 30 arquivos binários, <u>que devem ser extraídos para o mesmo diretório</u>.

O LUMPAC executa o ORCA usando linhas de comando. Para evitar qualquer problema é altamente recomendado definir os arquivos executáveis do ORCA em um diretório com o nome curto, tal como C:\orca_win_exe_3.0., por exemplo.

Procedimento para o Cálculo dos Estados Excitados usando o LUMPAC

1. O programa ORCA não é domínio público como a verão 7.1 do MOPAC. Consequentemente, o LUMPAC não o pode distribuir; diante disso, é requerido a obtenção do ORCA conforme procedimento descrito anteriormente.

2. Defina o diretório do programa ORCA externo (Figura A.11) usando o mesmo esquema já mostrado no modulo de otimização de geometria.



Figura A.11. Interface do LUMPAC mostrando como integrar o programa ORCA no LUMPAC.

3. Assim que definido o diretório onde o programa ORCA está localizado, clique no botão

(Figura A.12) para abrir o arquivo de saída do MOPAC (.out) criado pelo processo de otimização de geometria descrito anteriormente.



Figura A.12. Interface do LUMPAC mostrando os diferentes tipos de arquivos que podem ser usados como arquivos de entrada para execução do cálculo dos estados excitados.

4. As palavras-chaves do ORCA (Figura A.13) devem ser especificadas adequadamente antes de executar o cálculo dos estados excitados. Defina o número de estados para serem calculados. Opcionalmente, o intervalo de orbitais que serão usados na interação de

configurações simples (CIS) pode ser alterado. O botão 🖾 (Figura A.12) será ativado assim que o arquivo de saído do MOPAC for carregado.



Figura A.13. Editor de palavras-chaves do ORCA.

Uma grande variedade de cálculo pode ser realizado com o programa ORCA, desde otimização de geometria a cálculo de parâmetros espectrais, usando diferentes níveis de teoria. Apesar de toda essa funcionalidade, o LUMPAC usará o ORCA simplesmente para calcular os estados excitados dos ligantes. Assim, as interações de configurações simples (CIS) baseadas no método semiempírico INDO/S [51] serão usadas.

A coordenada otimizada contida no arquivo de saída do MOPAC (.out) será usada como arquivo de entrada para o cálculo CIS. Antes de o LUMPAC executar o ORCA, o arquivo de entrada para o ORCA é criado com o mesmo nome do arquivo de saída do MOPAC, entretanto com a extensão .orcinp. O arquivo de saída do ORCA terá a extensão .orcout. O arquivo de entrada do ORCA criada para o composto o Eu(DSACAC)₃(phen) pode ser visualizado na Figura A.14.

1	!RHF ZINDO/S TightSCF DIIS PrintBasis
2	% method
3	frozencore fc_ewin
4	end
5	%cis
6	ewin -0.338148,0.052488
7	nroots 25
8	maxdim 100
9	Triplets true
10	end
11	%output
12	print[p_mos] 1
13	end
14	%pointcharges "Eu(DSACAC)3Phen. pointcharge"
15	*xyz -3 1
16	N. 0.4565 0.1405 1.1550
17	N -0.4565 -2.1407 1.1572
18	N -0.6410 -1.5469 -1.5061
19	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
20	0 -1.0800 1.3437 -1.3941
	• • •
144	Н -1.9262 6.2925 7.2794
145	Н -1.0514 4.2392 6.2027
146	Н -1.5602 3.3478 2.7067
147	*

Figura A.14. Arquivo .orcinp criado pelo LUMPAC a partir do arquivo de saída do MOPAC do sistema Eu(DSACAC)₃(phen). Este arquivo será usado como arquivo de entrada para o programa ORCA. O número de estados excitados, nroot, pode ser visto na sétima linha do arquivo exibido na Figura A.14. A oitava linha mostra o tamanho da matriz CI (*Configuration Interaction*) que será usada no cálculo CIS (Figura A.14). Como pode ser visualizado na Figura A.14, a décima quarta linha indica o nome do arquivo .pointcharge onde as cargas pontuais que substituirão o lantanídeo serão armazenadas. Consequentemente, o arquivo .orcinp conterá somente as coordenadas atômicas da parte orgânica do sistema. O sistema Eu(DSACAC)₃(phen) apresenta um íon Eu³⁺, em decorrência, somente uma carga pontual será usada (Figura A.15).

-	-			
2	3.0	0. 2943	0.1082	-0. 2028

1

Figura A.15. Arquivo .pointcharge contendo a carga pontual +3e que substituirão o íon lantanídeo.

Aviso: O arquivo .pointcharge será usado para fornecer as coordenadas da carga pontual de seu corresponde arquivo .orcout toda vez que o arquivo .orcout for requerido como arquivo de entrada. Por causa disso, o arquivo .pointcharge tem que estar no mesmo diretório e ter o mesmo nome do seu correspondente arquivo .orcout.

A décima quinta linha (Figura A.14) apresenta a seguinte sequência de dados: tipo de coordenadas, carga do sistema (considerando somente a parte orgânica) e a multiplicidade do sistema. Uma multiplicidade igual a 1 indica que todos os elétrons estão emparelhados. Por causa disso, a primeira linha mostra a palavra-chave RHF, indicando que um cálculo de camada fechada será executado. Se a carga do sistema estiver errada, o ORCA notificará um erro e o cálculo será terminado. Para minimizar o risco de erros, o LUMPAC cria um arquivo de entrada para o ORCA usando a mesma carga usada no processo de otimização de geometria. Em decorrência disso, o usuário tem que prestar atenção à carga do sistema desde o processo de otimização de geometria no Módulo 1.

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

A Figura A.16 mostra o arquivo de saída do ORCA no visualizador de arquivos do LUMPAC. O arquivo de saída do ORCA pode ser visualizado usando o editor de texto do

LUMPAC (Figura. A.17). Além do mais, todos os outros arquivos criados pelo LUMPAC ou pelos programas integrados no LUMPAC podem ser visualizados no editor de texto.

MOPAC Output File ORCA Output File Orthogonality tolerance 1.000e-014 Level Shift 0.000e+000 Constructing the preconditioner o.k. Building the initial guess o.k. Number of trial vectors determined 2 ****Iteration 0***** Memory handling for direct AO based CIS: Memory per vector needed 3MB Memory available 512 MB Number of vectors per batch 128	Visualização do arquivo criado pelo MOPAC.	Visualização do arquivo criado pelo ORCA.
Orthogonality tolerance 1.000e-014 Level Shift 0.000e+000 Constructing the preconditioner o.k. Building the initial guess o.k. Number of trial vectors determined 2 ****Iteration 0***** Memory handling for direct AO based CIS: Memory per vector needed 3MB Memory needed 7MB Memory available 512 MB Number of vectors per batch 128	MOPAC Output File ORCA Ouptut File	
****Iteration 0**** Memory handling for direct AO based CIS: Memory per vector needed 3 MB Memory needed 7 MB Memory available 512 MB Number of vectors per batch 128	Orthogonality tolerance 1.000e-014 Level Shift 0.000e+000 Constructing the preconditioner o.k. Building the initial guess o.k. Number of trial vectors determined 2	^
Memory handling for direct AO based CIS: Memory per vector needed 3 MB Memory needed 7 MB Memory available 512 MB Number of vectors per batch 128	****Iteration 0****	
Number of batches 1	Memory handling for direct AO based CIS: Memory per vector needed 3 MB Memory needed 7 MB Memory available 512 MB Number of vectors per batch 128 Number of batches 1	

Figura A.16. Visualizador de arquivos do LUMPAC mostrando o arquivo de entrada gerado pelo MOPAC e o arquivo de saída pelo ORCA.



Figura A.17. Os arquivos criados pelo LUMPAC ou pelos programas integrados no LUMPAC podem ser visualizados no editor de texto do LUMPAC.

Se o usuário já possui um arquivo de entrada do ORCA (.orcinp), é possível usar este arquivo para realizar um cálculo dos estados excitados usando o LUMPAC. Além do mais, não é permitido editar as palavras-chaves do ORCA usando a interface do LUMPAC. O arquivo .orcinp pode ser editado usando um editor de arquivo de texto.

Para definir o intervalo de orbitais (em Eh) que será usado para o cálculo CIS, o usuário tem que selecionar a opção "*Select Excitation Window*" (Figure A.13). Quando esta opção não é selecionada, o LUMPAC criará um arquivo de entrada para o ORCA com uma janela de excitação que incluem os 20 orbitais ocupados de energia mais alta e os próximos 20 orbitais desocupados de menor energia. Esta janela de excitação é então rotulada 20x20.

A Figura A.18 mostra a seção do arquivo de saída do ORCA contendo as energias dos orbitais calculadas para o sistema o Eu(DSACAC)₃(phen). A ocupação dos orbitais moleculares pode ser identificada examinando a coluna OCC na Figura A.18. Um orbital ocupado é definido quando OCC é igual a 2.0000. Por outro lado, um orbital desocupado é definido quando OCC é igual a 0.0000. Assim, o orbital 188 corresponde ao orbital ocupado de maior energia (HOMO); enquanto que o orbital 189 corresponde ao orbital de menor energia (LUMO).

Antes de um cálculo CIS ser executado, as energias dos orbitais são calculadas por um cálculo "*single point*" SCF (*Self-Consistent Field*). A Figura A.18 mostra a janela de orbital usada no cálculo CIS no estudo de caso: os orbitais destacados em negrito, o orbital 169 (energia igual -0,338148Eh) e o orbital 208 (energia igual a 0,052488Eh) correspondem, respectivamente, ao limite inferior e superior da janela de excitação usada. Analisando a sexta linha na Figura A.14, é então possível notar como o intervalo de orbital foi especificado para definir uma janela de excitação 20x20.

• • •				
ORBITAL ENI	ERGIES			
NO	OCC	E(Eh)	E(eV)	
0	2.0000	-1.738313	-47.3019	
1	2.0000	-1.656600	-45.0784	
2	2.0000	-1.645596	-44.7789	
• • •				
169	2.0000	-0.338148	-9.2015	
170	2.0000	-0.336518	-9.1571	
171	2.0000	-0.335463	-9.1284	

• • •			
187	2.0000	-0.284794	-7.7496
188	2.0000	-0.275680	-7.5016
189	0.0000	-0.033964	-0.9242
190	0.0000	-0.028357	-0.7716
• • •			
208	0.0000	0.052488	1.4283
209	0.0000	0.058132	1.5818
210	0.0000	0.060494	1.6461

Figura A.18. Seção do arquivo de saída .orcout contendo as energias dos orbitais, possibilitando a seleção do intervalo de orbitais para ser usado no cálculo CIS.

Os estados excitados são calculados a partir das excitações individuais envolvendo os orbitais incluídos na janela de excitação definida (Figura A.19). Em outra seção do arquivo de saída do ORCA (não mostrada aqui), os coeficientes da contribuição de cada átomo para formar os respectivos orbitais moleculares. Então, o parâmetro RL pode ser calculado pela Eq. (3.19), usando estes coeficientes assim como as distâncias entre os átomos envolvidos na composição do orbital molecular e o íon lantanídeo, como visto no Capítulo 3. O RL corresponde a distância entre o centro doador de energia (que está localizado na parte orgânica) ao íon lantanídeo, que funciona como o aceitador da densidade de energia.

Um cálculo será finalizado com sucesso somente quando a frase ******ORCA TERMINATED NORMALLY****** aparecer como mostrado na figura abaixo.

```
CIS-EXCITED STATES (SINGLETS)

The weight of the individual excitations are printed if larger than 0.01

STATE 1: E= 0.138457 au 3.768 eV 30387.8 cm**-1

181a -> 191a : 0.014562 (c= 0.12067113)

181a -> 207a : 0.012627 (c= -0.11237053)

184a -> 197a : 0.023660 (c= -0.15381678)

186a -> 193a : 0.060613 (c= -0.24619802)

STATE 25: E= 0.189095 au 5.146 eV 41501.6 cm**-1

172a -> 191a : 0.014353 (c= -0.11980598)

175a -> 191a : 0.010434 (c= -0.10214843)
```

```
176a -> 191a :
                  0.013936 (c= -0.11805082)
 177a -> 191a :
                  0.017986 (c = 0.13411225)
 179a -> 192a :
                  0.012327 (c = 0.11102892)
         *****
         * Entering triplet calculation *
          ******
CIS EXCITED STATES (TRIPLETS)
  _____
the weight of the individual excitations are printed if larger than 0.01
STATE 1: E= 0.095371 au
                              2.595 eV 20931.6 cm**-1
 172a -> 202a :
                  0.011830 (c = 0.10876425)
 181a -> 191a :
                  0.018291 (c = -0.13524466)
 181a \rightarrow 207a : 0.044579 (c= 0.21113625)
 184a -> 197a : 0.058838 (c= 0.24256629)
 188a \rightarrow 191a : 0.754529 (c= -0.86863627)
 188a -> 192a :
                  0.044945 (c = 0.21200351)
 • •
STATE 25: E= 0.147875 au
                             4.024 eV 32454.9 cm**-1
 170a \rightarrow 193a : 0.111275 (c= -0.33357852)
 170a -> 196a :
                  0.022733 (c= 0.15077459)
 174a \rightarrow 193a : 0.227933 (c= -0.47742331)
 174a \rightarrow 206a : 0.122041 (c= -0.34934421)
 176a \rightarrow 193a : 0.104930 (c= -0.32392890)
 176a -> 196a :
                  0.023634 (c= -0.15373499)
. . .
Timings for individual modules:
Sum of individual times
                                 44.623 \text{ sec} (= 0.744 \text{ min})
                           ...
                                 0.067 \text{ sec} (= 0.001 \text{ min}) \quad 0.2 \%
STO integral calculation
                          •••
SCF iterations
                              2.800 \text{ sec} (= 0.047 \text{ min}) 6.3 \%
                       ...
CIS module
                             41.756 sec (= 0.696 min) 93.6 %
                        ...
                ****ORCA TERMINATED NORMALLY****
TOTAL RUN TIME: 0 days 0 hours 0 minutes 45 seconds 94 msec
```

Figura A.19. Seção do arquivo .orcout mostrando as energias calculadas dos estados singleto e tripleto, assim como as excitações individuais que formam os respectivos estados excitados.

Módulo 3: Cálculo das Propriedades Espectroscópicas

A Figura A.20 mostra o módulo responsável pelo cálculo das propriedades espectroscópicas, tais como parâmetros de intensidade experimental e teórico, taxas de transferência de energia e rendimento quântico de emissão.



Figura A.20. Módulo responsável pelo cálculo teórico das propriedades espectroscópicas.

O objetivo do protocolo teórico consiste principalmente em calcular o rendimento quântico de emissão teórico. Por essa razão, o módulo destinado ao cálculo das propriedades espectroscópicas foi estruturado em quatro submódulos:

 No primeiro deles, o parâmetro de intensidade experimental (Ω_λ) são determinados através do espectro de emissão experimental;

- ii) No segundo submódulo, os parâmetros de intensidade teóricos são calculados. Estas quantidades são determinadas através do procedimento de ajuste dos fatores de carga e das polarizabilidades de modo a reproduzir os parâmetros de intensidade experimentais.
- iii) No terceiro submódulo, os parâmetros de intensidade juntamente com as energias dos estados excitados singleto e tripleto são usados para calcular as taxas de transferência de energia. Se o tempo de vida do nível emissor ⁵D₀ for fornecido então o rendimento quântico de emissão será quantificado teoricamente.
- iv) Por fim, no quarto módulo, o espectro de emissão é obtido a partir do arquivo de saída do ORCA.

Nas próximas seções, serão mostradas como calcular todas essas propriedades usando o programa LUMPAC.

Cálculo dos Parâmetros de Intensidade Experimental

Aviso: Para aplicar este módulo para calcular os parâmetros de intensidade experimentais é mandatório usar o arquivo obtido através do espectro de emissão medido experimental. Este arquivo tem que ser fornecido pelo usuário.

Os parâmetros de intensidade experimentais são determinados através da seguinte equação:

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3\hbar c^3 A_{0\lambda}}{4e^2 \sigma_{\lambda}^3 \chi \langle {}^7 F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5 D_0 \rangle^2} \qquad \text{Eq. (1)}$$

em que o fator $\chi = n(n+2)^2/9$ é conhecido como termo da correção do campo local de Lorentz. O índice de refração, n, tem sido assumido como sendo 1,5. As quantidades $\langle {}^{7}F_{2}||U^{(2)}||^{5}D_{0}\rangle^{2} = 0,0032$ e $\langle {}^{7}F_{4}||U^{(4)}||^{5}D_{0}\rangle^{2} = 0,0023$ correspondem aos elementos reduzidos de matriz ao quadrado. O termo A_{01} é calculado pela Eq. (2) enquanto as quantidades A_{02} e A_{04} são dadas pela Eq. (3).

$$A_{01} = 0.31 \times 10^{-11} (n)^3 (v_{01})^3$$
 Eq. (2)

$$A_{0\lambda} = \frac{V_{01}}{V_{0J}} \cdot \frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} \cdot (A_{01})$$
 Eq. (3)

Os parâmetros S_{01} e $S_{0\lambda}$ são as áreas sob os picos do espectro, correspondendo as transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{\lambda}$, respectivamente. As quantidades v_{01} e $v_{0\lambda}$ são as energias do baricentro das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{\lambda}$, respectivamente. Para o íon európio (III), a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ é assumida como a transição de referência, pois é permitida pelo mecanismo do dipolo magnético. Consequentemente, esta transição não depende praticamente das características do ambiente químico, o qual varia de complexos para complexos.

Os parâmetros de intensidade experimentais são calculados pelo LUMPAC a partir do espectro de emissão experimental. Para tanto, é necessário definir as áreas do espectro relacionadas às transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$. O LUMPAC possibilita a seleção dessas áreas pelo usuário de maneira interativa.

Aviso: Desde que o espectro de emissão do Eu(DSACAC)₃phen não é disponível, nós decidimos usar um espectro de emissão de um complexo de európio para mostrar as funcionalidades deste módulo (Fig. A.21). Por essa razão, os parâmetros de intensidade experimentais calculados aqui não serão usados como referência para calcular os parâmetros de intensidade teóricos no módulo seguinte. Ao invés disso, nós usaremos aqueles obtidos a partir do artigo de Liang e Xie [87].



Figura A.21. Módulo responsável para calcular os parâmetros de intensidade experimentalmente e a taxa de emissão radiativa de sistemas contendo íon európio.

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

1. Clique no botão (Figura A.22) para abrir o arquivo .txt do espectro de emissão contendo os comprimentos de onda versus as intensidades de emissão. Estas quantidades devem ser separadas por uma vírgula (",") ou por um espaço em branco ("") no arquivo de texto.



Figura A.22. Interface do LUMPAC mostrando como executar o cálculo dos parâmetros de intensidade e da taxa de emissão radiativa experimentais.

2. As áreas relacionadas as transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ devem ser adequadamente escolhidas usando a interface do LUMPAC (Figura A.23). Use as setas

UpDown 📄 para selecionar o intervalo de comprimento de onda dos picos principais do espectro de emissão de modo que o LUMPAC possa integrar as suas respectivas áreas.

Usando as setas UpDown selecione o intervalo de comprimento de onda sobre os principais picos do espectro de emissão de modo que o LUMPAC possa integrar as respectivas áreas.

Transition ⁵ D ₀ ->	• 7F1	Transition ⁵ D ₀ ->	⁷ F2	Transition ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$
Minimum Value: 583.9	÷	609.6	•	684.13 Set Increment: 15 束
Maximum Value: 597.33	÷	626.6	•	708.35

Figura A.23. Interface do LUMPAC mostrando como selecionar as áreas sob as principais transições para sistemas a base do íon európio.

Por exemplo, para as transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, use as setas destacadas em laranja (Figura A.23). Certifique-se de que todos os intervalos espectrais estão apresentados como na figura abaixo. Assim que os intervalos de comprimento de onda forem escolhidos, as áreas sob as curvas serão pintadas como mostrado na Figura A.24.



Figura A.24. Visualizador do espectro de emissão. As áreas relacionadas as transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ são destacadas.

3. O botão (Figura A.22) será ativado assim que o arquivo .txt for carregado; clique nele para executar o cálculo dos parâmetros de intensidade experimentais e a taxa de emissão radiativa.

4. A taxa de emissão não-radiativa e a eficiência quântica serão calculados se o tempo de vida for fornecido (Figura A.22).

Cálculo Teórico dos Parâmetros de Intensidade

A Figura A.25 mostra o módulo do LUMPAC responsável pelo cálculo teórico dos parâmetros de intensidade. Aplicando um algoritmo não linear, os fatores de carga (g) e as polarizabilidades (α), usados no cálculo dos parâmetros $\gamma_p^t \in \Gamma_p^t$, respectivamente, são ajustados de modo a reproduzir os valores experimentais de $\Omega_2 \in \Omega_4$. O Capítulo 3 deve ser consultado para maiores detalhes.

ž., Di	Module 3: Spectroscopic Properties Calculations
Plot Emissi Spectrun	on Theoretical Calculation of the Intensity Parameters
Sparkle ecometry thritization Intensity Parameter	Open MOPAC.out File MOPAC.mop File Drag and drop a .out/mop file here OR dick on button Open to open it
vited States	Set Charge Factors and Polarizabilities
akulation Transfer Ra and Quantum Y Extroscopic Plot Absorp	tes Coordnation Number: 1 Ligand Atoms g(1/alpha(1) ied Intensity Parameters (10 ⁻¹⁰ cm ⁻¹) + - - - g2: 0.00 9.4: 0.00 - - - -
alculation	LUHPAC File Viewer
s Converter	MOPAC.out.File LUMPAC.onega File

Figura A.25. Interface do LUMPAC responsável pelo cálculo teórico dos parâmetros e intensidade.

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

1. Clique no botão (Figura A.26) para abrir o arquivo de saída do MOPAC (.out) contendo a geometria otimizada, ou o arquivo de entrada do MOPAC (.mop) contendo a estrutura inicial. A opção "Open Mopac .mop File" possibilita o cálculo dos parâmetros de

intensidade a partir dos dados cristalográficos. Para este propósito, o arquivo de entrada do MOPAC (.mop) tem que criado a partir destas coordenadas cristalográficas.



Figura A.26. Interface do LUMPAC mostrando como calcular teoricamente os parâmetros de intensidade.

A Figura A.27 mostra os diferentes tipos de quantidades que podem ser adicionadas a impressão dos parâmetros de intensidade.



Figura A.27. Interface do LUMPAC mostrando os diferentes tipos de quantidades que podem ser adicionados a impressão dos parâmetros de intensidade.

2. Defina o número de coordenação (Figura A.28) de modo a mostrar os rótulos dos átomos ligantes no visualizador de moléculas (Figura A.29).



Figura A.28. Interface do LUMPAC mostrando como definir os grupos dos fatores de carga e das polarizabilidades relacionadas aos átomos ligantes.

3. Cada átomo ligante contém um valor de g e α . Entretanto, grupos de átomos com o mesmo ambiente químico tem que possuir os mesmos valores de g e α . O LUMPAC possibilita uma maneira simples de especificar os grupos de átomos que tem o mesmo ambiente químico (Figura A.28);

Os seguintes átomos são incluídos no mesmo grupo (Figura A.29) para o sistema Eu(DSACAC)₃(phen): N2 e N3 (nitrogênios da fenantrolina); O4, O5, O6, O7, O8 e O9 (oxigênios das beta-dicetonas). É necessário somente arrastar os átomos ligantes da caixa "Ligand Atoms" e soltar em seus respectivos grupos.

4. Os valores de Ω_2 e Ω_4 obtidos por Liang e Xie para o Eu(DSACAC)₃phen foram $16,50 \times 10^{-2}$ cm² e $3,78 \times 10^{-20}$ cm² [87], respectivamente. Depois de definir os grupos de g e α , defina os parâmetros de intensidade experimentais como mostrado na Figura A.28.

5. Clique no botão (Figura A.26) para executar o cálculo dos parâmetros de intensidade. O arquivo contendo os parâmetros de intensidade será salvo no mesmo diretório e terá o mesmo nome de seu arquivo .out correspondente, mas com extensão .omega.

A Figura A.29 mostra o visualizador de moléculas, enfatizando os átomos da primeira esfera de coordenação do íon európio. As coordenadas dos átomos ligantes coordenados ao íon lantanídeo serão usadas para calcular os parâmetros de intensidade.



Figura A.29. Visualizador de moléculas mostrando os rótulos dos átomos ligantes dos respectivos grupos de fatores de carga e polarizabilidades.

A taxa de emissão radiativa depende do Ω_6 , o qual não é medido experimentalmente. Por causa disso, o cálculo dos parâmetros de intensidade é muito importante. Usando cálculos teóricos, a contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico $(\Omega^{d.c.}{}_{\lambda})$ e do dipolo elétrico $(\Omega^{e.d.}{}_{\lambda})$ são determinados, sendo estes últimos usados para calcular as taxas de transferência de energia pelo mecanismo multipolar. A terceira seção do Capítulo 3 deve ser consultada para maiores detalhes.

6. Se o usuário já tiver os valores dos fatores de carga e das polarizabilidades, é possível calcular os parâmetros de intensidade diretamente (Figura A.30);

~	Se est proce carga poden	ta op dime e dat n ser	ção f nto ir s pola calco	or se nvers ariza ulado	lecio o de bilida s.	nada cálcu ades,	, o us ilo. Is os pa	suário sto é, arâm	o pode e , a parti etros de	executar o r dos fatores de e intensidade
_										
Set Charge Fac	tors and Polar	rizabilities								
Set Charge Fac	tors and Polar	rizabilities N 2	N 3	04	05	0 6	07	08	09	Coordination Number: 8
Set Charge Fac Charge Factors	tors and Polar	nizabilities N 2 1.2683	N 3 1.2683	O 4 1.0605	O 5 1.0605	O 6 1.0605	O 7 1.0605	O 8 1.0605	O 9 1.0605	Coordination Number: 8

Figura A.30. Interface do LUMPAC mostrando como calcular os parâmetros de intensidade a partir dos fatores de carga e das polarizabilidades.

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

A Figura A.31 mostra o módulo responsável pelo cálculo das taxas de transferência e se fornecido o tempo de vida o rendimento quântico de emissão será calculado. Todas estas quantidades podem ser calculadas usando os parâmetros de intensidade preditos no procedimento descrito anteriormente, juntamente com o arquivo de saída do ORCA obtido na seção que descreve o cálculo das energias dos estados excitados.

*		LUMPAC - Luminescence Package – 🗇 💌
Sparkle Geometry Optimization	Spacker Construction Constru	Module 3: Spectroscopic Properties Calculations Energy Transfer Rates and Quantum Yield Open ORCA. oroxut File: Drag and drop a. oroxut file here OR dok on button Open to open it Image: Drag and drop a. oroxut file here OR dok on button Open to open it Depen ORCA. oroxut File: Drag and drop a. oroxut file here OR dok on button Open to open it Image: Drag and drop a. oroxut file here OR dok on button Open to open it
Evited States Calculation		Theoretical Intensity Parameters (x 10 ³⁰ cm ²) Ω Ω 4 Ω 6 Ω ¹⁶⁰ 2 Ω ¹⁶⁰ 6 Open Omega File Orag and drop a .omega file here OR dok on button Open to open it 0.00 * 0.000 * 0.000 * 0.000 * 0.0000 *
Calculation		ORCA.orcoutFile UUMPAC.JumpacFile
AboutLUMPAC		
The c	urrent cd key is valid fo	or 702 days.

Figura A.31. Módulo responsável pelo cálculo das taxas de transferência de energia e do rendimento quântico de emissão.

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

1. Clique no botão 🤎 (Figura A.32) para abrir o arquivo de saída do ORCA (.orcout)

calculado pelo procedimento descrito na seção que discute o uso do Módulo 2;



Figura A.32. Interface do LUMPAC mostrando como determinar as taxas de transferência de energia e o rendimento quântico de emissão a partir do arquivo de saída do ORCA e dos parâmetros de intensidade teóricos.

2. Assim que o arquivo .orcout for carregado, o arquivo .omega contendo os parâmetros de intensidade calculados pelo procedimento descrito anteriormente (Figura A.33) será carregado automaticamente. Consequentemente, ele tem que estar no mesmo diretório e com o mesmo nome do seu arquivo .orcout correspondente, entretanto com extensão .omega. Se o

arquivo .omega não for carregado automaticamente, forneça manualmente através da interface do LUMPAC os valores dos parâmetros de intensidade calculados ou especifique o arquivo .omega corresponde.



Figura A.33. Interface do LUMPAC mostrando como especificar os parâmetros de intensidade usados para calcular as taxas de transferência de energia e o rendimento quântico.

3. Clique no botão [22] (Figura A.32) caso queira alterar os canais de transferência de energia padrões para sistemas contendo íon lantanídeo.

As taxas de transferência (W_{ET}) e retro-transferência (W_{BT}) de energia entre os ligantes e o íon lantanídeo são calculadas pelo modelo baseado nas transições 4f - 4f, desenvolvido pelo prof. Malta. Como pode ser visto na Figura A.32, os canais de transferência de energia podem ser alterados facilmente. A ressonância dos estados excitados dos ligantes com o íon lantanídeo é o critério a ser aplicado para decidir quais canais usar.

4. Clique no botão Figura A.32) para imprimir outras quantidades que foram usadas para calcular as taxas de transferência de energia. Quando o botão for clicado, uma janela como a mostrada na Figura A.34 irá aparecer.



Figura A.34. Interface do LUMPAC mostrando as quantidades que podem ser impressas pelo LUMPAC quando o cálculo das taxas de transferência de energia e do rendimento quântico ser realizados.

5. Clique no botão (Figura A.33) para executar o cálculo das taxas de transferência e retro-transferência de energia. Se o tempo de vida for fornecido, o rendimento de quântico de emissão será calculado.

6. O visualizador de arquivo do LUMPAC mostrará os resultados quando o cálculo for finalizado (Figura A.35).

	LUMPAC .lumpac File		
* * Cite this * * * *	work as: Dutra, J. D. L.; E LUMPAC Lanthanide Lu Journal of Chemical Inf http://dx.doi.org/xxx	(spo, T. D.; Freire, R. O. * minescence Software: efficient and user friendly * formation and Modeling 2013, X, XXX-XXX. * xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx	
he data shown belo C:/Users/Diogo/De Singlet and Triplet E: L Parameters	w were calculated from th esktop/Eu(DSACAC)3Phen 	e geometry and excited states energies read in following file: .orcout	

Figura A.35. Visualizador do LUMPAC mostrando seu arquivo de saída.

A Figura A.36 mostra o arquivo de saída do LUMPAC contendo todas as propriedades calculadas.

 $omegaED(2) = 0.0625e-20 \text{ cm}^2$ $omegaED(4) = 0.0958e-20 \text{ cm}^2$ $omegaED(6) = 0.3947e-20 \text{ cm}^2$ Constant values for the Eu3+ Ion -----Used Racah Tensor Operator: $\langle f|C(2)|f\rangle = -1.3660$ < f|C(4)|f> = 1.1280< f|C(6)|f> = -1.2700Used Shielding Factor: sigma(2) = 0.600sigma(4) = 0.136sigma(6) = 0.100Radial Integrals: $r(2) = 2.568e-17 \text{ cm}^2$ $r(4) = 1.582e-33 \text{ cm}^4$ $r(6) = 1.981e-49 \text{ cm}^6$ Singlet and Triplet Excited States Energies and **RL** Parameters Excited State Chosen = 1Singlet Energy: 37613.10 cm⁻¹ Triplet Energy: 20931.60 cm⁻¹ RL Singlet: 5.0165 Angs RL Triplet: 5.5621 Angs RL: distance from the donor state located at the organic ligands and the Eu3+ ion nucleus. gama(1) Parameters _____ gama(2) = 1.4722e+25gama(4) = 4.6789e + 22gama(6) = 2.2309e+20Frank Condon's Factor (F), this factor depend on the F (Singlet - 5D4) = 1.0077e+09 erg^-1 F (Triplet - 5D1) = $5.7813e+11 \text{ erg}^{-1}$ F (Triplet - 5D0) = 3.0544e+11 erg^-1 Energy Transfer (Wet) and Back-Transfer Rates (Wbt) Wet from the Multipolar Mechanism (WetMM) Wet from the Exchange Mechanism (WetEM) _____ **Energy Transfer Rates** WetMM (Singlet -> 5D4) = 1.81e+02 s^-1 WetEX (Triplet -> 5D1) = $8.33e+09 s^{-1}$ WetEX (Triplet -> 5D0) = 8.45e+09 s^-1 **Energy Back-Transfer Rates** WbtMM (Singlet -> 5D4) = 2.26e-19 s^-1 WbtEX (Triplet -> 5D1) = $1.08e+06 \text{ s}^{-1}$

WbtEX (Triplet -> 5D0) = 2.22e+02 s^-1 Radiative emission rate (Arad) and Branchio Rates (beta) Used Refractive Index = 1.500Arad = 605.09 s^-1 Beta values (contribution of each 5D0 -> 7Fj transition in percentage to radiative decay rate) 5D0 -> 7F1: 8.18 5D0 -> 7F2: 82.27 5D0 -> 7F3: 0.00 5D0 -> 7F4: 9.53 5D0 -> 7F5: 0.00 5D0 -> 7F6: 0.02 Nonradiative Decay Rates (Anrad) and Quantum Efficiency Used Experimental Lifetime = 0.6060 ms Anrad = 1045.07 s^-1 Quantum Efficiency = 36.67 % _____ Level population of each State Involved in the Process of Energy Transfer Excited Singlet Population = 0.1428Triplet Population = 0.0000 $\begin{array}{ll} \text{5D4 Population} &= 0.0000\\ \text{5D1 Population} &= 0.0000\\ \text{5D0 Population} &= 0.0005\\ \text{7Fj Population} &= 0.8567 \end{array}$ Quantum Yield: 36.30 % -----

Figura A.36. Arquivo de saída do LUMPAC mostrando todas as propriedades espectroscópicas calculadas.

Cálculo Teórico do Espectro de Absorção

A Figura A.37 mostra o módulo responsável pelo cálculo teórico do espectro de absorção a partir do arquivo de saída criado pelo programa ORCA.



Figura A.37. Módulo responsável pelo cálculo teórico do espectro de absorção obtido pelo arquivo de saída do programa ORCA.

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

1. Clique no botão (Figura A.38) para abrir o arquivo de saída do ORCA (.orcout).


Figura A.38. Interface do LUMPAC mostrando como obter o espectro de absorção a partir do arquivo de saída do ORCA.

As transições eletrônicas são permitidas através dos estados singleto fundamentais e dos estados singleto excitados, cuja probabilidade de ocorrência é proporcional a uma quantidade conhecida como força do oscilador da transição, fosc, como mostrado na Figura A.39. O espectro de absorção teórico é obtido usando as forças do oscilador e as energias de excitação partir do uso da largura de banda à meia altura igual a 25nm. Caso o usuário queira, é possível alterar tanto a largura de banda à meia altura quanto o intervalo de comprimento, tal como definido a partir do espectro experimental.

ABSO	PRPTION SP	ECTRUM V	IA TRANSITIO	ON ELECTR	RIC DIPOLE	E MOMENT:	S
State	Energy (cm-1)	Wavelengt (nm)	h fosc	T2 (au**2)	TX (au)	TY (au)	TZ (au)
1	30387.8 31400.6	329.1 318 5	0.752144505	8.14851 7 35009	-2.04436	1.98244	-0.19760 -2 13698
3	32069.8	311.8	1.018622378	10.45666	-0.41608	3.20660	-0.03584

48	32185.9	310.7	spin forbidden (mult=3)
49	32279.5	309.8	spin forbidden (mult=3)
50	32454.9	308.1	spin forbidden (mult=3)

Figura A.39. Seção do arquivo .orcout onde as energias singleto e as forças do oscilador das transições singleto → singleto são mostradas. Estas quantidades são usadas para obter o espectro de absorção teórico.

2. Clique no botão para executar o cálculo do espectro de absorção teórico que irá

aparecer como abaixo (Figura A.40).



Figura A.40. Espectro de absorção criado pelo LUMPAC.

O LUMPAC produzirá então uma imagem .jpg do espectro, que pode ser salva também em um arquivo de texto contendo os comprimentos de onda e as intensidades de absorção.

Módulo 4: Conversor de Arquivos

A Figura A.41 mostra o modulo do LUMPAC responsável pela conversão de arquivos. A Tabela A.2 lista todas as conversões que o LUMPAC pode realizar, sendo cada conversão seguida por uma breve descrição.

Tabela A.2. Conversoes de arquivos que o Lonin AC pode executar.			
Arquivos de Entrada	Arquivos de Saída	Descrição	
.mol2	.mop Arquivo de entrada do MOPAC.	A partir do arquivo .mol2 é gerado um arquivo de entrada do MOPAC. Assim, o cálculo de otimização de geometria pode ser executado externamente ao LUMPAC.	
.out Arquivo de saída do MOPAC.	.mop Arquivo de entrada do MOPAC.	Usando o arquivo de saída do MOPAC (.out) é criado um arquivo de entrada, possibilitando que algum cálculo dependente das coordenadas otimizadas seja executado.	
	.orcinp Arquivo de entrada do ORCA.	A partir do arquivo de saída do MOPAC é gerado um arquivo de entrada do programa ORCA. Dessa forma, o usuário pode executar o cálculo dos estados excitados externamente ao LUMPAC.	
	.sph Arquivo com coordenadas esféricas.	As coordenadas cartesianas otimizadas pelo MOPAC são convertidas em coordenadas esféricas. Nessa conversão o íon Ln ³⁺ do topo do arquivo .out é tomado como referência.	
	.zmt Arquivo com coordenadas internas.	As coordenadas cartesianas otimizadas pelo MOPAC são convertidas em coordenadas internas de modo que as coordenadas otimizadas possam ser visualizadas em outros programas.	
.orcout Arquivo de saída do ORCA.	.spec Arquivo com as propriedades espectroscópicas.	Através dessa conversão os estados excitados calculados pelo ORCA são extraídos. Os parâmetros R _L para os estados excitados são calculados.	

Tabela A.2. Conversões de arquivos que o LUMPAC pode executar.

200	Files Converter		
7 5,5	Input File	Output File	
Sparkle	mol2 (HyperChem Output File)	mop (Mopac Input File)	
Geometry Optimization	Open Input File)esktop/Teste Lumpac/Eu3(DBM)6(phen)3L.ml2	Save Output File Isers/Diogo/Desktop/Teste Lumpac/teste.mop	
	 # Name: HyperChem HIN C:\Users\Diogo\Desktop\Eu3(DBI ^ # Creating user name: HYPERCHEM # Creation time: 28/5 9:42:31 2013 	AM1 SPARKLE PRECISE XYZ T=10D BFGS GNORM=0.25 + NOLOG GEO-OK SCFCRT=1.D-10	
Excited States	# Modifying user name: HYPERCHEM # Modifying time: 28/5 9:42:31 2013	Eu 0.0000 1 0.0000 1 0.0000 1 N -1.8359 1 1.7387 1 0.1055 1 N 0.3609 1 1.8422 1 1.7023 1	
	(W< NLPOS >MOLECULE C: \Users\Diogo\Desktop\Eu3(DBM)6(phen)3L.ml2 336 375 1 0 0 SMALL	0 2.4609 1 -0.0376 1 -0.0223 1 0 0.5849 1 2.0685 1 -1.1991 1 0 0.8872 1 -1.0060 1 2.0615 1 0 0.6793 1 -2.2909 1 -0.5874 1	
		O -1.84081 -1.36021 -0.90801 O 0.67171 -0.33311 -2.34431 Eu 7.05851 -5.29611 6.16911 O 6.70791 -5.0061 3.73011	
Spectroscopic Properties Calculation	10100006.7079 -0005.5006 00003.7391 0 1 <1> 20200009.0814 -0006.4745 00005.4187 0 1 <1> 3 C300005.6683 -0006.0369 -0001.0761 C 1 <1>	0 9.08141 -6.47451 5.41871 0 4.77091 -5.68371 6.98511 0 6.46711 -7.55401 5.38551	
	4 C400005.42300004.99430000.1697 C1 <1> 5 C500005.99040005.0301_00001.1150 C1 <1> 6 C600006.83790006.0860_00001.5060 C1 <1> 7 C700007.07880007.1253_00000.5828 C1 <1>	N 7.7705 1 -2.9642 1 5.5018 1 N 6.5765 1 -3.4983 1 7.8823 1 O 7.0476 1 -6.9657 1 7.9736 1 O 9.0973 1 -4.7763 1 7.4458 1	
Files Converter	8 C800006.4951 -0007.1048 -0000.6949 C 1 <1> 9 C900007.4149 -0006.0928 00002.8771 C 1 <1> 10 C1000008.6532 -0006.7308 00003.0966 C 1 <1:	Eu -1.87671 -10.48541 5.43431 O -2.90571 -8.45391 6.37051 O -2.53661 -9.02301 3.56231	
	11 C11 00009.4167 -0006.8742 00004.2725 C 1 <1; 12 C12 00010.7468 -0007.5515 00004.2511 C 1 <1; <	N 0.2823 1 -11.1353 1 6.5869 1 N -1.9438 1 -10.4445 1 7.9695 1 O -4.3158 1 -10.8003 1 5.4057 1 ✓	

Figura A.41. Módulo responsável pela conversão de arquivos.

Anexo 2. Possíveis problemas, causas e soluções associadas a cada módulo de cálculo do LUMPAC.

do LUMPAC.			
Módulo de Otimização de Geometria			
Problemas	Causas	Soluções	
Ao clicar no botão "Abrir"	O LUMPAC aceita tanto o	Antes de clicar no botão	
do módulo de otimização de	arquivo .mol2 quanto o	"Abrir" certifique-se de que	
geometria não é dada a	.mop como arquivos de	o tipo de arquivo desejado	
opção de abrir o arquivo	entrada para efetivação da	encontra-se devidamente	
desejado.	otimização de geometria.	definido.	

Tabela A.3. Possíveis problemas, causas e soluções associadas a cada módulo de cálculo

do módulo de otimização de geometria não é dada a opção de abrir o arquivo desejado.	arquivo .mol2 quanto o .mop como arquivos de entrada para efetivação da otimização de geometria. Quando é selecionada a opção "Abrir arquivo .out" é possibilitado apenas à visualização da geometria otimizada.	"Abrir" certifique-se de que o tipo de arquivo desejado encontra-se devidamente definido.
Não é dada a opção de editar as palavras-chaves do MOPAC quando selecionado o arquivo .mop como arquivo de entrada.	É permitida apenas a edição das palavras-chaves do MOPAC quando o arquivo .mol2 é utilizado como arquivo de entrada, uma vez que o arquivo .mop já contém palavras-chaves pré- definidas.	Para editar as palavras- chaves do arquivo .mop é necessário utilizar um editor de texto, tal como, o NOTEPAD, WORDPAD, TEXTPAD dentre outros.
Os demais modelos <i>Sparkle</i> , exceto o <i>Sparkle</i> /AM1 e <i>Sparkle</i> /PM3, não estão disponíveis no editor de palavras-chave do LUMPAC.	A versão domínio público do MOPAC distribuída com o LUMPAC contém apenas os modelos <i>Sparkle</i> /AM1 e <i>Sparkle</i> /PM3 implementados.	Caso seja pretendido o uso dos demais modelos Sparkle, a versão MOPAC2012 tem que ser integrada ao LUMPAC. Assim que integrada, a opção de uso de todos os modelos <i>Sparkle</i> será mostrada no editor de palavras-chave do LUMPAC. *Recomendamos que seja utilizada a versão MOPAC2012 ou uma versão mais atual.

Não é possível visualizar a estrutura molecular otimizada durante o processo de otimização de geometria.	A geometria otimizada poderá ser visualizada apenas caso o cálculo de otimização de geometria tenha sido finalizado com sucesso.	Selecione a opção para visualizar a estrutura otimizada apenas quando o cálculo de otimização for finalizado.
O cálculo de otimização de geometria foi finalizado e não é possível a visualização da estrutura molecular otimizada.	• A estrutura otimizada pode ser visualizada apenas no visualizador de moléculas do LUMPAC caso o cálculo tenha sido finalizado com sucesso. Problemas de convergência levam ao fim da execução do MOPAC em segundo plano.	• Problemas de convergência são mais recorrentes com a versão domínio público do MOPAC. Em decorrência disso, é altamente aconselhável que seja solicitada a última versão do MOPAC.
	• O modelo <i>Sparkle</i> escolhido não é suficientemente capaz de tratar tal sistema de forma adequada e com isso o cálculo é finalizado prematuramente.	 Escolha um modelo Sparkle alternativo. Observação: o manual do MOPAC (http://openmopac.net) contém os prováveis motivos que podem levar a problemas de convergência do cálculo.
O cálculo foi encerrado prematuramente.	Um dos motivos que pode levar ao término prematuro do cálculo consiste na definição errada de alguma palavra-chave do MOPAC.	Verifique qual palavra-chave encontra-se escrita de maneia inadequada no arquivo de saída do MOPAC através do visualizador de arquivos do LUMPAC. Assim que identificada a palavra-chave, através do editor de palavras-chaves do LUMPAC faça as devidas correções e execute o cálculo novamente. Observação: o manual do MOPAC (http://openmopac.net)
		contém os prováveis motivos que podem levar ao término prematuro de um cálculo.

Módulo de Cálculo dos Estados Excitados				
Problemas	Causas	Soluções		
Ao clicar no botão "Abrir" do módulo de cálculo dos estados excitados não é dada a opção de abrir o arquivo desejado.	O LUMPAC aceita tanto o arquivo .out quanto o .orcinp como arquivos de entrada para efetivação do cálculo dos estados excitados.	Antes de clicar no botão "Abrir" certifique-se de que o tipo de arquivo desejado encontra-se devidamente definido.		
O cálculo dos estados excitados não é iniciado.	O programa ORCA não apresenta uma versão domínio público tal como o MOPAC de modo que possa ser disponibilizada juntamente com o LUMPAC.	É necessário efetuar o download do programa ORCA, conforme procedimento descrito no manual. Assim que obtido o ORCA, deve-se proceder com a sua integração ao LUMPAC para que o cálculo dos estados excitados possa ser executado.		
Mesmo com o diretório do ORCA especificado corretamente, o cálculo não é iniciado.	Caso o cálculo de otimização de geometria não tenha sido finalizado com sucesso, a geometria otimizada não poderá ser lida no arquivo .out. Com isso, o cálculo dos estados excitados não será executado. Quando isso ocorre, o LUMPAC notifica que não foi possível ler as últimas coordenadas do arquivo .out, as quais correspondem as coordenadas otimizadas.	Antes de proceder com o cálculo dos estados excitados, certifique-se de que a otimização de geometria foi finalizada com sucesso.		
Mesmo com o diretório do ORCA especificado corretamente, o cálculo é encerrado prematuramente.	Um dos motivos que pode levar ao término prematuro do cálculo é a definição errada da carga do composto no processo de otimização. Isso pode ser atestado através de consulta ao arquivo de saída do ORCA e verificado algum problema de multiplicidade do sistema.	A carga líquida do sistema deve ser especificada corretamente e o processo de otimização deve ser executado novamente.		

Não é dada a opção de editar	É permitida apenas a edição	Para editar as palavras-
as palavras-chaves do	das palavras-chaves do	chaves do arquivo .orcinp é
ORCA quando selecionado o	ORCA quando o arquivo	necessário utilizar um editor
arquivo .orcinp como	out é utilizado como.	de texto, tal como, o
arquivo de entrada.	arquivo de entrada, uma vez	NOTEPAD, WORDPAD,
	que o arquivo .orcinp já	TEXTPAD dentre outros.
	contém palavras-chave pré-	
	definidas.	

Módulo de Cálculo das Propriedades Espectroscópicas (Cálculo dos Parâmetros de Intensidade Experimentais)

Problemas	Causas	Soluções
Problemas O arquivo de texto contendo os comprimentos de onda versus intensidade de emissão não é carregado corretamente.	Causas O arquivo de texto só é lido corretamente se estiver devidamente formatado. A coluna do comprimento de onda (primeira coluna) deve ser separada da coluna da intensidade de emissão (segunda coluna) por espaços em branco ("") ou por uma vírgula (","). O arquivo de texto deve conter apenas as duas colunas, sem nenhum cabeçalho.	Soluções Usando um editor de texto de preferência, edite o arquivo de texto convenientemente através da separação adequada da coluna dos comprimentos de onda da coluna das intensidades de emissão.
A taxa de emissão não radiativa e a eficiência quântica experimentais não estão sendo calculadas.	Esses duas quantidades são calculadas apenas se fornecido um tempo de vida da luminescência diferente de 0.	Forneça um tempo de vida da luminescência válido e execute o cálculo novamente.
Não é possível visualizar precisamente a seleção das transições no visualizador do espectro de emissão.	Provavelmente a exibição do gráfico esteja pequena. Durante a especificação da transição, a área associada a tal transição é assinalada no visualizador do espectro de emissão.	O <i>zoom</i> do visualizador do espectro de emissão é alterado usando a roda de rolagem do mouse.
Os parâmetros de intensidade apresentaram valores bastante diferentes aos que seriam esperados.	Os parâmetros de intensidade são calculados tomando como base as áreas das transições especificadas.	Antes de executar o cálculo dos parâmetros de intensidade, certifique-se de que as áreas das transições foram adequadamente selecionadas.

Módulo de Cálculo das Propriedades Espectroscópicas

(Calculo do Espectro de Absorção Teorico)			
Problemas	Causas	Soluções	
O espectro de absorção teórico não é gerado a partir do arquivo de saída do ORCA.	O cálculo dos estados excitados foi finalizado prematuramente. O espectro de absorção teórico é gerado apenas se o cálculo usando o programa ORCA for finalizado com sucesso. O principal problema consiste na definição errada da carga líquida do sistema, resultando em problemas de multiplicidade.	Verifique os possíveis erros que podem ter levado ao problema da execução do cálculo do ORCA.	
Mesmo sendo plotado o espectro de absorção teórico não é possível visualizar as bandas de absorção mais intensas.	O visualizador do espectro de absorção mostra apenas as intensidades de absorção compreendidas no intervalo dos comprimentos de onda definidos pelo usuário.	Através da interface do LUMPAC altere o intervalo dos comprimentos de onda e clique no botão para plotar o espectro de absorção novamente.	

Módulo de Cálculo das Propriedades Espectroscópicas (Cálculo Teórico dos Parâmetros de Intensidade)

Problemas	Causas	Soluções
A estrutura molecular não é visualizada no visualizador de moléculas do LUMPAC.	A estrutura molecular só pode ser visualizada caso o cálculo de otimização de geometria tenha sido finalizado com sucesso. Quando isso ocorre, o LUMPAC notifica que não foi possível ler as últimas coordenadas do arquivo .out, as quais correspondem as coordenadas otimizadas.	Verifique os possíveis problemas que levaram ao fim prematuro da otimização de geometria. Cheque se o cálculo foi convergido.
O visualizador de estrutura molecular não mostra o rótulo dos átomos ligantes ao íon lantanídeo.	Os rótulos dos átomos ligantes são mostrados de acordo com o número de coordenação definido pelo usuário.	Defina o número de coordenação convenientemente através da interface do LUMPAC.
O visualizador de estrutura molecular não está sendo	O visualizador de estrutura molecular é mostrado apenas se a opção "Mostrar	Selecione a opção "Mostrar Visualizador de Moléculas"

mostrado na interface do LUMPAC.	Visualizador de Moléculas" estiver selecionada.	
Todos os átomos ligantes não aparecem na caixa "Átomos Ligantes".	Os átomos ligantes são mostrados na caixa "Átomos Ligantes" de acordo com o número de coordenação definido pelo usuário.	Defina o número de coordenação convenientemente através da interface do LUMPAC.
Mesmo definindo o número de coordenação e atribuindo os átomos ligantes aos seus respectivos grupos de fatores de carga e de polarizabilidades o cálculo dos parâmetros de intensidade não é executado.	O procedimento de cálculo teórico dos parâmetros de intensidade através do ajuste dos fatores de carga e das polarizabilidades depende dos parâmetros de intensidades experimentais, os quais são tomados como referência.	Forneça através da interface do LUMPAC os valores dos parâmetros de intensidade experimentais.

Módulo de Cálculo das Propriedades Espectroscópicas

(Cálculo das Taxas de Transferência de Energia e do Rendimento Quântico de Emissão)

Problemas	Causas	Soluções
O cálculo das taxas de transferência não é executado.	 O cálculo das taxas de transferência de energia é executado apenas se o cálculo dos estados excitados usando o ORCA tenha sido finalizado com sucesso. O arquivo contendo as cargas pontuais deve estar no mesmo diretório e com o mesmo nome do arquivo ORCOUT, apresentado extensão .txt. A taxa de transferência de energia assim como a taxa de emissão radiativa dependem dos parâmetros de intensidade teóricos. 	 Verifique os possíveis erros que podem ter levado ao problema da execução do cálculo do ORCA. Certifique-se de que o arquivo contendo as cargas pontuais (obrigatoriamente com a extensão *.txt) encontra-se no mesmo diretório e com o mesmo nome do arquivo ORCOUT. Forneça valores diferentes de 0 para os parâmetros de intensidade teóricos.
O rendimento quântico de emissão teórico não foi calculado.	O rendimento quântico é calculado apenas se fornecido um tempo de vida da luminescência diferente	Forneça um tempo de vida da luminescência válido.

de 0, pois através dessa	
quantidade e da taxa de	
emissão radiativa, a taxa de	
emissão não radiativa é	
calculada. Dessa forma. as	
equações de taxa são	
montadas, possibilitando o	
cálculo do rendimento	
quântico	
quantico.	
	1

Módulo Conversor de Arquivos

Problemas	Causas	Soluções
A conversão a partir do arquivo .mol2 não é realizada.	O arquivo .mol2 deve conter o íon lantanídeo.	Certifique-se de que o arquivo .mol2 contém o íon lantanídeo.
A conversão a partir do arquivo .out não é realizada.	A conversão só é possível se convergido o cálculo da otimização.	Verifique se o cálculo de otimização foi encerrado prematuramente.
A conversão a partir do arquivo .orcout não é realizada.	• A conversão a partir do arquivo .orcout só é possível se o cálculo dos estados excitados ter sido finalizado com sucesso.	• Verifique os possíveis erros que podem ter levado ao problema da execução do cálculo do ORCA.
	• O arquivo contendo as cargas pontuais deve estar no mesmo diretório e com o mesmo nome do arquivo .orcout, apresentado extensão TXT.	• Certifique-se de que o arquivo contendo as cargas pontuais (obrigatoriamente com extensão *.txt) encontra-se no mesmo diretório e com o mesmo nome do arquivo .orcout.

Lista de Trabalhos Publicados Vinculados à Dissertação

Volume 35 | Issues 9–10 | 2014 Included in this print edition: Issue 9 (April 5, 2014) Issue 10 (April 15, 2014)

Journal of OCCUPUTATIONAL CHEMISTRY Organic • Inorganic • Physical Biological • Materials

www.c-chem.org



Journal of OMPUTATIONAL CHEMISTRY Organic • Inorganic • Physical Biological • Materials





Sparkle Model

LUMPAC (LUMinescence PACkage) was developed with the aim of enabling the user-friendly and computationally-efficient theoretical study of luminescent systems that contain lanthanide ions. This software, presented by José Diogo L. Dutra et al. on page 772, will contribute to the use and diffusion of theoretical methods among groups who are focused on understanding and designing lanthanide-based luminescent devices.

Root Mean Square Deviations

The computation of root mean square deviations (RMSDs) is an important core function in structural bioinformatics. In many scenarios, such as the clustering of docking results, structural variations are often dominated by rigid transformations of the molecule. RMSDs resulting from rigid transformations can be computed in constant time from the molecule's covariance matrix, which can be precomputed in linear time, as demonstrated by Anna K. Hildebrandt et al. on page 765. The cover illustrates clustering as it occurs in a docking context.

Mixed-Valence Systems

The (H2-H2)⁺ system exhibits a mixedvalence character when the two hydrogen dimers are sufficiently apart, with the hole localized on the dimer with the longest bond. The cover shows energies of the two lowest electronic states (dashed lines) as a function of a reaction coordinate ξ that connects the two ground-state minima. On page 802, Gian Luigi Bendazzoli et al. find that the total position-spread tensor Λ is a powerful indicator of the electron delocalization within the two molecules. A spectacular peak of Λ is found for both the ground and the excited states in the transition state region.



Coming Soon

Look for these important papers in upcoming issues

Quantitative investigation of bonding characteristics in ternary zintl anions: Charge and energy analysis of $[Sn_2E^{15}_2(ZnPh)]^-$ (E^{15} =Sb, Bi) and $[Sn_2Sb_5(ZnPh)_2]^{3-}$

Marc Raupach et al.

DFT-based analysis of the chemical bonding in ternary Sn/(Sb,Bi)/Zn Zintl anions outlines the importance of π -bonding contributions, polarized π -bonding, and significant electrostatic effects. A quantitative description of the metal–ligand interaction in this compound class has implications on ligand design for the stabilization of Zintl cages. DOI: 10.1002/jcc.23560



Investigation of the distinction between van der Waals interaction and chemical bonding based on the PAEM-MO diagram

Dong-Xia Zhao and Zhong-Zhi Yang

A diagram of the one-electron potential inserted in molecular orbital energy levels with atomic orbital components (PAEM-MO diagram) is proposed. The diagram shows clear distinctions of chemical bonding from nonbonded and/or van der Waals interactions. DOI: 10.1002/jcc.23570



LUMPAC Lanthanide Luminescence Software: Efficient and User Friendly

José Diogo L. Dutra,^[a] Thiago D. Bispo,^[b] and Ricardo O. Freire*^[a]

In this study, we will be presenting LUMPAC (LUMinescence PACkage), which was developed with the objective of making possible the theoretical study of lanthanide-based luminescent systems. This is the first software that allows the study of luminescent properties of lanthanide-based systems. Besides being a computationally efficient software, LUMPAC is user friendly and can be used by researchers who have no previous experience in theoretical chemistry. With this new tool, we hope to enable research groups to use theoretical tools on projects involving systems that contain lanthanide ions. © 2014 Wiley Periodicals, Inc.

DOI: 10.1002/jcc.23542

Introduction

The chemistry of lanthanide ions has been studied by several research groups. Interest in systems that contain these ions has grown considerably in the past 2 decades, mainly due to several technological applications of these systems, which include luminescent sensors,^[1] fiber optics for telecommunication networks,^[2] biological markers,^[3] electroluminescent devices,^[4] and so forth.

This growth can be seen in a recent search done on "Web of Science" (http://apps.webofknowledge.com). Figure 1 shows the number of studies published in the last 10 years (in blue) with topics containing the terms "Lanthanide OR Rare Earth OR Europium." It is clearly shown that the number of publications increased by 60% over the course of the decade, growing year after year. By contrast, refining the search to only show results containing the topic "Theoretical OR Calculation" reveals that the number of publications involving theoretical studies does not account for even 10% of total published articles (Fig. 1).

If articles from the 1980s and 1990s were surveyed, the calculated percentage of articles involving theoretical studies would be quite close to zero. Several articles published in the last 20 years have boosted the application of theoretical tools in the study of systems based on lanthanide ions, particularly: (i) the development of the first effective core potentials in the late 1980s,^[5,6] and the early 1990s;^[7] (ii) the development of the Sparkle quantum-chemical model in the mid-1990s;^[8] and (iii) Malta's adaptation of the 4f transition theory to calculate energy transfer in the late 1990s.^[9] The development of algorithms for linear scaling must also be mentioned,^[10,11] as well as the increase in computer processing capacity and the parallelization of software that processes quantum systems with hundreds of atoms. Together, all of these factors were crucial in guaranteeing a ~9% use of theoretical tools in this last decade.

Although the reported methods are available in the literature, the fact that they are not implemented in an easy-to-use computational package that is freely available to the scientific community considerably limits their use. Therefore, we hope to reach a new milestone with the development of Luminescence Package (LUMPAC) and contribute to the diffusion and use of theoretical methods among experimental research groups who focus on understanding and designing lanthanide-based luminescent devices. Thus, the theoretical study of coordination compounds containing lanthanide ions will not continue to be limited to just a few research teams.

LUMPAC Software

LUMPAC was developed in Qt/C++. We used Qt application framework (http://qt.digia.com/) in version 4.7.2. The display module for molecular structure, emission spectrum, and absorption spectrum implemented in LUMPAC was developed using VTK library (http://www.vtk.org/), version 5.10.0. LUMPAC is fully Windows-compatible. Once, the software is the most widely used software among experimental researchers, we hope to further disseminate it. Although this first version is only available for Windows, the future versions will be compatible with Linux and Mac operating systems, as Qt and VTK support this option.

LUMPAC features four main modules. The first of these is dedicated to calculating the ground state geometry of systems containing lanthanide ions, using the Sparkle model,^[12-14] which our group developed in the recent years. The combination of LUMPAC and Sparkle allows the quantum study of systems containing hundreds of atoms. In previous studies, we have shown through an analysis of hundreds of structures that Sparkle has a similar accuracy to that of the best *ab initio* methodologies or density functional theory (DFT).^[15] The molecular viewer that we implemented allows the user to analyze the system in question before and after structural optimization.

[b] Thiago D. Bispo

 [[]a] J. D. L. Dutra, Ricardo O. Freire Department of Chemistry, Pople Computational Chemistry Laboratory, UFS, São Cristóvão—SE, Brazil, 49100-000 E-mail: rfreire@ufs.br

Department of Computer Science, UFS, São Cristóvão—SE, Brazil, 49100-000. Contract/grant sponsors: Brazilian Agencies, Institutes and Networks: CNPq, CAPES, FAPITEC-SE, and INCT/INAMI.

^{© 2014} Wiley Periodicals, Inc.

Contents lists available at ScienceDirect



Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry



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

Theoretical design of highly luminescent europium (III) complexes: A factorial study

José Diogo L. Dutra, Iara F. Gimenez, Nivan B. da Costa Junior, Ricardo O. Freire*

Departamento de Química, UFS, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history: Received 9 June 2010 Received in revised form 30 October 2010 Accepted 16 November 2010 Available online 23 November 2010

Keywords: Design Sparkle/AM1 Europium Luminescence

ABSTRACT

In this work, the design of europium (III) complexes exhibiting high quantum yield was accomplished by a systematic study using factorial design and the Sparkle/AM1 model. Eight new complexes derived from the Eu(acac)3.o-phen complex (acac = acetylacetonate acid and o-phen = 1,10-phenantroline) were generated through a 2^3 full factorial design. The ground state geometries of the eight new complexes were predicted using the Sparkle/AM1 model. The singlet and triplet excited levels were calculated using the INDO/S-CIS method, implemented in ZINDO program. Energy transfer rates and quantum yields for each one of the new complexes were calculated using the theoretical model based on the theory of the transitions 4f–4f (Spectrochim. Acta Part A, 1998, 54, 1593). The results strongly suggest that the europium complexes with β -diketone ligands might display a quantum yield increment when strongly electron acceptor groups are added to one of the β -diketone extremities and strongly electron donor groups are added to the opposite side. From the factorial design proposed in this work it was possible to project complexes with quantum yields up to 70%.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The late 1990s witnessed an abrupt rise in the research on lanthanides owing to studies of lanthanide complexes as functional elements in the so-called light conversion molecular devices (LCMDs)[1]. Nowadays, lanthanide compounds find applications in many distinct devices such as chemical sensors, diagnostic systems, luminescent materials, and liquid crystals, to name a few [1–8]. The main advantages of luminescent lanthanides complexes with chelating ligands in comparison to traditional organic fluorophores are the long luminescence lifetimes in addition to narrow emission bands and low concentration quenching.

The development of complexes of lanthanide ions as efficient LCMDs has become an important theme in coordination chemistry, and in this context the theoretical strategy have proven to be successful in the design of efficient luminescent devices with lanthanide complexes [9,10]. From a theoretical point of view, previous works stated that the task of designing new efficient LCMDs can be accomplished by three steps: (1) optimization of the ground state geometry; (2) the calculation of the electronic excited states; and (3) the prediction of the emission quantum yield, q [11,12]. The last step is carried out by the calculation of the energy transfer rates between the excited states of the lanthanide ion and the excited states of the ligands, followed by numerically solving a system of rate equations to give q [11].

The first step is very time-consuming compared to the two last ones but a careful geometry optimization is crucial for the quality of the prediction of spectroscopic properties. *Ab initio* and DFT calculations have been used by some research groups to predict the ground state geometries of lanthanide complexes [13–16]. In this context the use of the effective core potentials (ECP) [17,18] makes possible the calculation of the ground state geometry of the lanthanide complexes with high accuracy. However, application of this method to large systems is not convenient because a high computational time is required [19,20].

Semiempirical models, on the other hand, demand a lower computational effort and were found to provide an interesting alternative for the modeling of these compounds [21–24]. In particular, the semiempirical Sparkle/AM1 [25–31] and Sparkle/PM3 [32] models were developed for the calculation of the ground state geometries of the lanthanide complexes with great accuracy. Additionally the Sparkle/AM1 model is quite competitive with present day *ab initio*/ECP calculations, while being hundreds of times faster [25]. This feature can be very useful if one is interested in applying multivariate statistical techniques such as two-level factorial design [33,34], where several lanthanide complexes can be investigated.

In this work we applied the Sparkle/AM1 model to the design of novel Eu complexes with substituted β -diketonate ligands,

^{*} Corresponding author. Departamento de Química, UFS, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil. Tel.: +55 79 2105 6650; fax: +55 79 2105 6651. *E-mail address*: rfreire@ufs.br (R.O. Freire).

^{1010-6030/\$ –} see front matter S 2010 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.jphotochem.2010.11.011

Inorganic Chemistry

Synthesis and Characterization of the Europium(III) Pentakis(picrate) **Complexes with Imidazolium Countercations: Structural and Photoluminescence Study**

Alex S. Borges,^{†,⊥} José Diogo L. Dutra,[‡] Ricardo O. Freire,[‡] Renaldo T. Moura, Jr.,[§] Jeferson G. Da Silva,[†] Oscar L. Malta,[§] Maria Helena Araujo,[†] and Hermi F. Brito^{*,∇}

[†]Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte—MG, 31270-901, Brazil

[‡]Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão—SE, Brazil

[§]Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, CCEN, 50590-470 Recife, PE, Brazil

^VInstituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-900, São Paulo-SP, Brazil

Supporting Information

ABSTRACT: Six new lanthanide complexes of stoichiometric formula $(C)_2[Ln(Pic)_5]$ —where (C) is a imidazolium cation coming from the ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium picrate (BMIm-Pic), 1-butyl-3-ethylimidazolium picrate (BEIm-Pic), and 1,3-dibutylimidazolium picrate (BBIm-Pic), and Ln is Eu(III) or Gd(III) ions-have been prepared and characterized. To the best of our knowledge, these are the first cases of Ln(III) pentakis(picrate) complexes. The crystal structures of $(BEIm)_2[Eu(Pic)_5]$ and $(BBIm)_2[Eu(Pic)_5]$ compounds were determined by single-crystal X-ray diffraction. The $[Eu(Pic)_5]^{2-}$ polyhedra have nine oxygen atoms



coordinated to the Eu(III) ion, four oxygen atoms from bidentate picrate, and one oxygen atom from monodentate picrate. The structures of the Eu complexes were also calculated using the sparkle model for lanthanide complexes, allowing an analysis of intramolecular energy transfer processes in the coordination compounds. The photoluminescence properties of the Eu(III) complexes were then studied experimentally and theoretically, leading to a rationalization of their emission quantum yields.

1. INTRODUCTION

There is great interest in the study of the luminescence properties of trivalent lanthanide complexes with organic ligands. Special interest lies in the possibility of designing light-conversion molecular devices (LCMDs) based on such complexes, and their applications as optical signal amplifiers, electroluminescent devices and luminescent probes in biological systems, etc.¹⁻

To obtain an efficient LCMD, it is necessary to optimize the luminescence process, which has been achieved using different organic chromophores. This sensitization process consists, initially, of the absorption of light by the ligand in the UV region, followed by a nonradiatively energy generally transferred from the triplet state (T_1) of the ligand to an excited level of the Ln(III) ion (antenna effect),⁵ and, finally, the excited Ln ion decays to the ground state via photon emission in the visible region. The excitation in the ligands is much more efficient than that directly in the Ln(III) ion, because absorption coefficients of the ligands are several orders of magnitude larger than the intrinsically low molar absorption coefficients (typically 1–10 $M^{-1}\,cm^{-1})$ of Ln ions. $^{6-9}$ However, it is important to emphasize that emission by Ln(III) complexes is quenched when water or other solvent molecules, which have high-energy vibrational modes, are coordinated to the metal ion.

Therefore, the design of Ln(III) complexes with efficient photonic properties has become an important research goal, working with many different classes of ligands, such as amide,¹⁰ sufoxides,¹¹ β -diketones,³ picrates,¹² etc. Another important aspect in the design of highly luminescent materials is the efficiency of the excitation energy transfer from the ligand to the Ln(III) ion, which depends mainly on the position of the ligand's triplet state, relative to the emitting level of the metal ion (resonance condition). The former depends not only on the ligand's nature but also on the local symmetry of the metal ion.

Moreover, in the field of Ln(III) coordination compounds, the semiempirical Sparkle model can be used as an important tool in the design of new LCMDs, $^{13-15}$ since it allows the treatment of a great number of lanthanide complexes in a relatively short time. This model has been extensively applied to the calculation of ground-state geometry of these molecules. The knowledge of the

Received: August 13, 2012 Published: November 14, 2012

Theoretical Spectroscopic Study of Europium Tris(bipyridine) Cryptates

Júlio G. Santos,[†] José Diogo L. Dutra,[†] Severino A. Junior,[‡] Ricardo O. Freire,^{*,†} and Nivan B. da Costa Junior^{*,†}

[†]Department of Chemistry, UFS, 49100-000, São Cristóvão—SE, Brazil [‡]Department of Fundamental Chemistry, UFPE, 50590-470, Recife—PE, Brazil

ABSTRACT: A series of europium cryptates are studied, using semiempirical methods to predict electronic and spectroscopic properties. The results are compared with theoretical (DFT) and experimental results published by Guillaumont and co-workers (*ChemPhysChem* 2007, *8*, 480). Triplet energies calculated by semiempirical methods have errors similar to those obtained by TD-DFT methodology but hundreds of times faster. Moreover, the semiempirical results not only reproduce well the experimental values but also help explain the low values of quantum efficiency observed for these complexes.

1. INTRODUCTION

The application of luminescent properties of lanthanide ions in biological systems ranges from fluoroimmunoassays^{1,2} to the function of enzymes and proteins³ and labels of biological molecules.⁴ Among the trivalent lanthanide ions, Eu³⁺ and Tb³⁺ have been used extensively because these two ions are usually highly luminescent and typically present long lifetimes (in the millisecond range).

Many of these applications commonly use lanthanide complexes, with the lanthanide ion coordinated to an organic chromophore that serves as an antenna.⁵⁻¹³ The use of an antenna is necessary due to the weak absorbance of lanthanide.

The process of luminescence begins with the absorption of ultraviolet light by the organic chromophore. This energy is then transferred to the lanthanide ion, enabling it to emit, usually in the visible region. The efficiency of this process stems from the fact that the organic ligand is a good chromophore, with high energy transfer rates ($W_{\rm ET}$) and low energy back transfer rates ($W_{\rm BT}$). The emission from lanthanide ions can often be quenched by high frequency vibrations of organic ligands such as those of CH, NH, or OH bonds.¹⁴

Theoretical tools can be helpful in the investigation of luminescent lanthanide systems. The development of the accurate semiempirical Sparkle model^{15–22} has allowed for the prediction of the ground state geometries of large lanthanide complexes. Based on the knowledge of this geometry and using different approaches, many spectroscopic properties can be predicted that shed light on numerous details of the luminescent process.^{23–25}

Quantum chemical methods can be used today to calculate the ground state geometries and excited energy levels of lanthanide complexes. Two possibilities have been available since the early 1990s: effective core potential^{26,27} using ab initio



or DFT (density functional theory) methodologies and the semiempirical Sparkle model.^{16–22} The effective core potential (ECP) approach has been widely used to treat lanthanide trivalent ions. However, in a recent paper²⁸ we showed that, contrary to what would normally be expected, an increase in the base set or an inclusion of an electron correlation, or both, consistently augmented the deviations and impaired the quality of predicted coordination polyhedron geometries.²⁸ Thus, the RHF/STO-3G/ECP appears to be the most efficient chemical model for predicting coordination polyhedron crystallographic geometry in isolated lanthanide complex ion calculations. Moreover, semiempirical Sparkle/AM1 results show a similar accuracy when large lanthanide complexes are involved.^{28–30}

Two methodologies have been employed to calculate the excited state: the time-dependent density functional theory methodology (TD-DFT)³¹ and the semiempirical INDO/S^{32,33} (intermediate neglect of differential overlap/spectroscopic) method. The former method is extensively used for organic compounds, but for lanthanide complexes, in which the ion is coordinated to a large organic ligand, it is still very computationally demanding and therefore practically infeasible. In contrast, the semiempirical methodology is computationally efficient, which makes it more recommendable for this type of system. The main question is this: Is the accuracy of the semiempirical INDO/S method comparable to TD-DFT ab initio results in studies of lanthanide complexes?

In a recent paper, Guillaumont and co-workers described the synthesis of a series of lanthanide tris(bipyridine) cryptates $[Ln \subset RBpy \cdot RBpy \cdot RBpy]^{3+} \cdot 2H_2O$, where Ln = Eu, Gd and R =

Received:	January 20, 2012
Revised:	March 23, 2012
Published:	March 24, 2012

Tb³⁺→Eu³⁺ Energy Transfer in Mixed-Lanthanide-Organic Frameworks

Marcelo O. Rodrigues,^{*,†,#} José Diogo Lisboa Dutra,[‡] Luiz Antônio O. Nunes,[§] Gilberto F. de Sá,^{||} Walter M. de Azevedo,^{||} Patrícia Silva,[⊥] Filipe A. Almeida Paz,[⊥] Ricardo Oliveira Freire,[‡] and Severino A. Júnior*^{,||}

[†]Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70910-900, Brasília – DF, Brazil

[‡]Departmento de Química, UFS, 49100-000, São Cristóvão – SE, Brazil

[§]Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970 São Carlos – SP, Brazil

^{II}Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50590-470, Recife – PE, Brazil

[⊥]Departamento de Química, Universidade de Aveiro, CICECO, 3810-193 Aveiro, Portugal

[#]Programa de Pós Graduação em Química, DQF–UFPE, UFPE, 50590-470, Recife – PE, Brazil

Supporting Information

ABSTRACT: In this work, we report a theoretical and experimental investigation of the energy transfer mechanism in two isotypical 2D coordination polymers, $m[(Tb_{1-x}Eu_x)(DPA)(HDPA)]$, where H₂DPA is pyridine 2,6-dicarboxylic acid and x = 0.05 or 0.50. Emission spectra of $_{\infty}[(Tb_{0.95}Eu_{0.05})(DPA)(HDPA)]$ and $_{\infty}[(Tb_{0.5}Eu_{0.5})(DPA)-(HDPA)]$, (1) and (2), show that the high quenching effect on Tb³⁺ emission caused by Eu³⁺ ion indicates an efficient Tb³⁺ \rightarrow Eu³⁺ energy transfer (ET). The k_{ET} of Tb³⁺ \rightarrow Eu³⁺ ET and rise rates (k_r) of Eu³⁺ as a function of temperature for (1) are on the same order of magnitude, indicating that the sensitization of the $Eu^{3+5}D_0$ level is highly fed by ET from the ${}^{5}D_{4}$ level of Tb³⁺ ion. The $\eta_{\rm ET}$ and R_{0} values vary in the 67–



79% and 7.15 to 7.93 Å ranges. Hence, Tb³⁺ is enabled to transfer efficiently to Eu³⁺ that can occupy the possible sites at 6.32 and 6.75 Å. For (2), the ET processes occur on average with $\eta_{\rm ET}$ and R_0 of 97% and 31 Å, respectively. Consequently, Tb³⁺ ion is enabled to transfer energy to Eu³⁺ localized at different layers. The theoretical model developed by Malta was implemented aiming to insert more insights about the dominant mechanisms involved in the ET between lanthanides ions. Calculated single $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ ETs are three orders of magnitude inferior to those experimentally; however, it can be explained by the theoretical model that does not consider the role of phonon assistance in the $Ln^{3+} \rightarrow Ln^{3+}$ ET processes. In addition, the $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ ET processes are predominantly governed by dipole–dipole (d-d) and dipole–quadrupole (d-q) mechanisms.

■ INTRODUCTION

The research of lanthanides compounds grew considerably since the 1990s, when Lehn proposed the use of these compounds as light converting molecular devices (LCMDs). Historically, many researchers envisage this moment as a landmark in lanthanides chemistry² because Lehn's proposal was followed by the discovery of new technological applications of lanthanides luminescence, which encompass not only inorganic phosphors but also optical probes in immunoassays, electroluminescent materials, sensors, markers, and so on.³⁻¹¹

The development of materials containing, simultaneously, more than one type of Ln³⁺ ion into the structure not only opens up the possibility of obtaining the luminescence over diverse regions of the visible and near-infrared spectrum¹²⁻¹⁵ but also allows the investigating of the energy-transfer (ET) process between different optical centers.¹⁶ The comprehension of nonradiative ET among lanthanide ions is fundamentally important for the prediction of new optic properties and the consequent development of efficient phosphors for displays and lighting, optical markers, lasers, and solar cells. $^{13,17-23}$ However, several aspects such as the concentration effect of donor and acceptor species, 4f-4f transitions intensities, energy integral overlaps, coupled wave functions, and differentiation among the ET mechanisms are not fully understood yet.24

In the last years, our research³ group has been developing several theoretical approaches that predict very well several spectroscopic properties for lanthanide compounds such as singlet and triplet energy positions, electronic spectra of lanthanide complexes, ligand field parameters, B_a^k , 4f-4f intensity parameters, Ω_{λ} (λ = 2, 4, and 6), ET rates, $W_{\rm ET}$, between the lanthanide trivalent ions and the ligand, quantum

Received: June 4, 2012 Revised: August 7, 2012 Published: August 28, 2012



Inorganic Chemistry

Water-Soluble Tb³⁺ and Eu³⁺ Complexes with Ionophilic (Ionically Tagged) Ligands as Fluorescence Imaging Probes

Julia R. Diniz,[†] José R. Correa,[†] Daniel de A. Moreira,[‡] Rafaela S. Fontenele,[†] Aline L. de Oliveira,[†] Patrícia V. Abdelnur,[§] José D. L. Dutra,^{||} Ricardo O. Freire,^{||} Marcelo O. Rodrigues,^{*,‡} and Brenno A. D. Neto^{*,†}

[†]Laboratory of Medicinal and Technological Chemistry and [‡]LIMA-Laboratório de Inorgânica e Materiais, University of Brasilia (IQ-UnB), Campus Universitário Darcy Ribeiro, CEP 70904970, P.O. Box 4478, Brasilia-DF, Brazil

[§]National Center for Agroenergy Research, Brazilian Enterprise for Agricultural Research, EMBRAPA Agroenergy, 3448-4246 Brasilia-DF, Brazil

Pople Computational Chemistry Laboratory, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão, Sergipe, Brazil

S Supporting Information

ABSTRACT: This article describes a straightforward and simple synthesis of ionically tagged water-soluble Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes (with ionophilic ligands) applied for bioimaging of invasive mammal cancer cells (MDA-MB-231). Use of the task-specific ionic liquid 1-methyl-3-carboxymethyl-imidazolium chloride (**MAI·Cl**) as the ionophilic ligand (ionically tagged) proved to be a simple, elegant, and efficient strategy to obtain highly fluorescent water-soluble Eu^{3+} (**EuMAI**) and Tb^{3+} (**TbMAI**) complexes. **TbMAI** showed an intense bright green fluorescence emission selectively staining endoplasmic reticulum of MDA-MB-231 cells.



■ INTRODUCTION

Ionic liquids (ILs) and task-specific ionic liquids (TSILs) has become a reality for development of novel technologies and industrial application.¹ These ionic fluids are found widespread in many research and technological areas.²⁻⁸ TSILs are commonly used, for instance, as organocatalysts, solvents, or ligands for metallic complexes which are usually applied as catalysts. $^{9-13}$ Due to their easily tunable properties, which are the net result of an appropriate combination of both cations and anions, the range of application for such materials is practically unlimited, especially for those based on the imidazolium cation.^{14–16} It has been estimated that $\sim 10^6$ combinations of known cations and anions are capable of forming ILs (or TSILs),¹⁷ thus making the reality of selecting and tuning a specific property for these ionic fluids virtually unlimited. Considering these features, some ligands have been tagged with imidazolium cations (also known as ionophilic ligands¹⁸) aiming to increase both their solubilities and affinities for a specific medium.¹⁹⁻²¹ It is known that water miscibility (and with a plethora of organic solvents), polarity, viscosity, density, and other physicochemical properties can be fine tuned by tailoring a TSIL (or IL) with a suitable cation-anion combination.²²

Bioimaging experiments are of paramount importance for biomedical, biological, and diagnostic technological growth and advance, as recently reviewed.²³ Today, there is huge interest

on the search of novel lanthanide-based water-soluble luminescent bioprobes in order to improve the quality of bioimaging.²⁴⁻²⁶ Their good characteristics encompass large Stoke shifts, narrow emission line spectra, long-wavelength emission, and long luminescence lifetimes; and have therefore brought fluorescent lanthanide-based probes to a prominent position.^{27–29} Cellular membrane permeability is considered to be one of the most desired features for efficient bioimaging experiments.³⁰ To a broad range of biological assays, cellular membrane permeability is, indeed, the most important characteristic of a fluorogenic dye.³¹ Fluorescent lanthanide complexes are highly sensitive fluorophores and usually capable of transposing the cell membrane.³² In addition to all these attractive properties, lanthanide-based bioprobes have the advantage of low intrinsic cytotoxicity.^{33,34} Despite all promising features observed for those bioprobes, it remains many drawbacks to be overcome. For instance, a straightforward synthesis of a water-soluble lanthanide bioprobe is among the most challenging tasks for development of this class of materials. Considering that lanthanide complexes are usually water insoluble,³⁵ it is more than reasonable to suggest that the use of ionophilic ligands bearing hydrophilic anions (e.g., chloride, bromide, iodide, and others) may be one of the best

Received: July 9, 2013 Published: August 14, 2013

Theoretical Spectroscopic Study of the Conjugate Microcystin-LR-Europium Cryptate

Júlio G. Santos,^a José Diogo L. Dutra,^a Severino Alves Junior,^b Gilberto F. de Sá,^b Nivan B. da Costa Junior^a and Ricardo O. Freire^{*,a}

> ^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão-SE, Brazil

^bDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50590-470 Recife-PE, Brazil

Neste trabalho, ferramentas teóricas foram utilizadas no estudo de propriedades espectroscópicas do conjugado microcistina-LR-criptato de európio. O modelo Sparkle/AM1 foi aplicado na previsão da geometria do sistema e o modelo INDO/S-CIS foi utilizado no cálculo das energias dos estados excitados. Os parâmetros de Intensidade foram previstos baseados na teoria Judd-Ofelt e o modelo teórico baseado na teoria das transições 4f-4f foi aplicado no cálculo das taxas de transferência e de retrotransferência de energia, taxas de decaimento radiativo e não radiativo, eficiência e rendimento quânticos. Um estudo detalhado das propriedades luminescentes do conjugado microcistina-LR-criptato de európio foi realizado. Os resultados mostram que o rendimento quântico teórico de 23% está em bom acordo com valores experimentais publicados. Este fato sugere que este protocolo teórico pode ser usado para a concepção de novos sistemas objetivando melhorar as propriedades luminescentes. Os resultados sugerem que este sistema luminescente pode ser um bom conjugado para ser usado no teste ELISA para detecção por fluorescência da microcistina-LR em água.

In this work, theoretical tools were used to study spectroscopic properties of the conjugate microcystin-LR-europium cryptate. The Sparkle/AM1 model was applied to predict the geometry of the system and the INDO/S-CIS model was used to calculate the excited state energies. Based on the Judd-Ofelt theory, the intensity parameters were predicted and a theoretical model based on the theory of the 4f-4f transitions was applied to calculate energy transfer and backtransfer rates, radiative and non-radiative decay rates, quantum efficiency and quantum yield. A detailed study of the luminescent properties of the conjugate Microcystin-LR-europium cryptate was carried out. The results show that the theoretical quantum yield of luminescence of 23% is in good agreement with the experimental value published. This fact suggests that this theoretical protocol can be used to design new systems in order to improve their luminescence properties. The results suggest that this luminescent system may be a good conjugate for using in assay ELISA for detection by luminescence of the Microcystin-LR in water.

Keywords: theoretical prediction, luminescence, Sparkle Model keyword, supramolecular compounds

Introduction

The research involving luminescent lanthanide systems has grown since the late 80.¹ The search of luminescent lanthanide complexes has been substituted by the study of interesting systems known as metal-organic frameworks (MOF).²⁻⁴ However, the interest in lanthanide cryptates still remains.⁵⁻⁷ This fact can be explained by the possibility

of the potential use of such complexes as luminescent materials, chemical probes and new sensors for biological applications.⁸

This kind of ligand can encapsulate the lanthanide ion preventing the coordination of molecules having CH, NH or OH bonds This avoids the quenching of the luminescence due nonradiative deactivation via the C–H, N–H or O–H vibrations.⁹ Figure 1 shows an example of cryptate ligand. It can be observed in Figure 1a that the lanthanide ion was inside of the ligand, well protected from the solvent

^{*}e-mail: rfreire@ufs.br

CTC Journal of Chemical Theory and Computation_

pubs.acs.org/JCTC

Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials

José Diogo L. Dutra,[†] Manoel A. M. Filho,[†] Gerd B. Rocha,[‡] Ricardo O. Freire,[†] Alfredo M. Simas,^{*,§} and James J. P. Stewart^{||}

[†]Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49.100-000 – São Cristóvão, SE, Brazil [‡]Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, 58.059-970 – João Pessoa, PB, Brazil [§]Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50.740-540, Recife, PE, Brazil ^{II}Stewart Computational Chemistry, 15210 Paddington Circle, Colorado Springs, Colorado 80921, United States

S Supporting Information

ABSTRACT: The recently published Parametric Method number 7, PM7, is the first semiempirical method to be successfully tested by modeling crystal structures and heats of formation of solids. PM7 is thus also capable of producing results of useful accuracy for materials science and constitutes a great improvement over its predecessor, PM6. In this article, we present Sparkle model parameters to be used with PM7 that allow the prediction of geometries of metal complexes and materials which contain lanthanide trications. Accordingly, we considered the geometries of 224 high-quality crystallographic structures of complexes for the parametrization set and 395 more for the validation of the parametrization for the whole lanthanide series, from La(III) to Lu(III). The average unsigned error for Sparkle/PM7 for the distances between the metal ion and its coordinating atoms is 0.063 Å for all lanthanides, ranging from a minimum of 0.052 Å for Tb(III) to 0.088 Å for



Ce(III), comparable to the equivalent errors in the distances predicted by PM7 for other metals. These distance deviations follow a gamma distribution within a 95% level of confidence, signifying that they appear to be random around a mean, confirming that Sparkle/PM7 is a well-tempered method. We conclude by carrying out a Sparkle/PM7 full geometry optimization of two spatial groups of the same thulium-containing metal organic framework, with unit cells accommodating 376 atoms, of which 16 are Tm(III) cations; the optimized geometries were in good agreement with the crystallographic ones. These results emphasize the capability of the use of the Sparkle model for the prediction of geometries of compounds containing lanthanide trications within the PM7 semiempirical model, as well as the usefulness of such semiempirical calculations for materials modeling. Sparkle/PM7 is available in the software package MOPAC2012, at no cost for academics and can be obtained from http://openmopac.net.

anthanide ions find several applications, mainly due to ✓ their luminescent and magnetic properties. Their luminescence leads, for example, to their use in imaging with chemical sensors,^{1,2} time-resolved luminescence immunoassays,³ biomedical analysis and imaging,⁴ organic-inorganic hybrid phosphors,⁵ functional materials for the biosciences,⁶ photoemitting materials,⁷ upconverting fluorescent nanoparticles⁸ used in bioconjugation and bioimaging,⁹ as well as other uses. In addition, their nearinfrared luminescence has found uses in telecommunications, bioanalyses, and solar energy conversion.¹⁰ More recently, their magnetic properties are gaining renewed interest due to the discovery that slow relaxation of the magnetization at liquid nitrogen temperatures can occur in mononuclear complexes of these ions;^{11,12} previously, in single molecule magnets, the highest blocking temperatures lay in the liquid helium region.¹³ Also, in recent years, lanthanide ions have found many uses in metalorganic frameworks: as magnetic resonance imaging probes,¹⁴ as contrast agents,¹⁵ in biomedical imaging and drug delivery,¹⁶ as luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks,^{17,18} etc. Consequently, the design of ligands for functional metal–organic frameworks is an active area of research.¹⁹

All these applications require accurate quantum chemical methods that are both capable of modeling molecular structures containing hundreds of atoms and are general enough as to be able to handle, besides the lanthanides, many other elements of the periodic table.

Semiempirical methods have proven their usefulness for several applications^{20,21} and have evolved in a continuous basis over the last 30 years. Indeed, within this period, the most widely used methods have been, successively, MNDO,^{22,23} AM1,²⁴ AM1*,²⁵ PM3,^{26–28} RM1,²⁹ and PM6.³⁰

The sparkle model for lanthanides, originally introduced in 1994,^{31,32} represented an innovative manner of predicting the geometries of europium complexes via AM1²⁴ semiempirical calculations.

S Publications © 2013 American Chemical Society

Received: November 17, 2012 Published: June 19, 2013

Journal of Molecular Structure 1041 (2013) 61-67



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Molecular Structure



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

Synthesis, characterization, luminescent properties and theoretical study of two new coordination polymers containing lanthanide [Ce(III) or Yb(III)] and succinate ions

Carlos Alberto F. de Oliveira^a, Fausthon Fred da Silva^a, Ivani Malvestiti^a, Valéria Rodrigues dos S. Malta^b, José Diogo L. Dutra^c, Nivan B. da Costa Jr.^c, Ricardo O. Freire^c, Severino Alves Jr.^{a,*}

^a Department of Fundamental Chemistry, UFPE, 50590-470 Recife, PE, Brazil
^b Institute of Chemistry and Biotechnology, UFAL, 57062-970 Maceió, AL, Brazil

^c Department of Chemistry, UFS, 49100-000 São Cristóvão, Aracaju, SE, Brazil

HIGHLIGHTS

- Novel Ce³⁺ and Yb³⁺ MOFs were obtained and the luminescent properties were studied.
- The same reaction conditions leads to two isostructural compounds.
- The emission bands were in 444 nm for Ce³⁺ ion and 970 nm for the Yb³⁺ ion.
- The SPARKLE/PM3 showed good accuracy to predict experimental structures.

ARTICLE INFO

Article history: Received 18 December 2012 Received in revised form 1 March 2013 Accepted 1 March 2013 Available online 13 March 2013

Keywords: Lanthanide succinates Hydrothermal reaction Semiempirical methods Sparkle quantum model

G R A P H I C A L A B S T R A C T



ABSTRACT

Two new three-dimensional coordination polymers $[Ce_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_2]_n \cdot H_2O$ **1** and $[Yb_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_2]_n \cdot H_2O$ **2** have been synthesized under hydrothermal conditions and characterized by single-crystal X-ray, elemental, infrared and thermogravimetric analysis. Both compounds crystallized in the monoclinic system and space group C2/c with cell parameters a = 20.1178(2), b = 7.98150(10), c = 14.03090(10), $\beta = 120.9050(10)$, cell volume = 1933.07(3) Å³ for **1**, and a = 19.7360(3), b = 7.59790(10), c = 13.7564(2), $\beta = 121.3060(10)$, cell volume = 1762.47(4) for **2**. The solid-state structures of the two metal–organic frameworks (MOFs) were subjected to detailed analysis using the semiempirical Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 and Sparkle/PM6 quantum models. The theoretical results obtained were in good overall agreement with the experimental data, although the Sparkle/PM3 model presented the highest accuracy. The luminescent spectra of **1** and **2** showed emission bands characteristic of the Ce (III) and Yb (III) at 444 nm and 970 nm, respectively. Thermal analysis revealed that both MOFs lost one molecule of water of hydration and two molecules of coordinated water upon heating. In compound **1**, the removal of water occurred in two steps while in **2**, water loss occurred in a single step.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the field of the solid state chemistry, structures so called metal–organic frameworks [1,2] have been studied due to applications in strategic areas such as gas storage and catalysis [3]. The succinates ions are interesting ligands, once they have carboxyl groups able to coordinate with metal cations and their flexible organic chains leads different conformations, as reported in literature [4]. This combination (conformation + coordination mode) is a powerful tool, and due to this, the succinates ligands are often employed in syntheses of MOFs with d-transition [5] and lanthanides metals [1].

^{*} Corresponding author. Tel.: +55 81 216 7475.

E-mail address: salvesjr@ufpe.br (S. Alves Jr.).

^{0022-2860/\$ -} see front matter @ 2013 Elsevier B.V. All rights reserved. http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.03.001

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect



Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry



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

Theoretical tools for the calculation of the photoluminescent properties of europium systems – A case study

José Diogo L. Dutra, Ricardo O. Freire*

Departamento de Química, UFS, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history: Received 19 September 2012 Received in revised form 30 January 2013 Accepted 31 January 2013 Available online 19 February 2013

Keywords: Luminescence Europium Theoretical methods

ABSTRACT

Nowadays the use of theoretical methods to help the synthesis of new luminescent lanthanide materials and to explain experimental observations are very restricted. The principal reason is the fact that these models are a bit difficult to apply, and there is not software with the models for luminescent properties calculations that has been implemented. In the present work we present a detailed theoretical photoluminescent study of europium complex. Here many theoretical methods such as Sparkle Model use for the ground state geometry calculation; INDO/S-CIS for the triplet and singlet energies calculation; Judd–Ofelt theory for the intensity parameters calculation and the theoretical model based on the theory of the transitions 4f–4f developed by Malta and co-workers were applied and discussed in detail aiming to facilitate the choose and use of theoretical methods for experimental researchers.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

"The applications of quantum chemistry to system containing atoms of lanthanide $({}_{57}La-{}_{71}Lu)$ and/or actinide $({}_{90}Th-{}_{103}Lr)$ series is a considerable challenge and has been attempted only by a comparatively small number of researchers". This was the first sentence of the work entitled "Lanthanides and Actinides" published by Dolg [1]. Today, almost fifteen years later, this is no longer true.

Two reasons contributed significantly to this change: (i) the increase in the processing power of computers and (ii) development and upgrading of the theoretical methodologies. These facts have largely contributed to the increase in articles published per year regarding quantum chemical calculations for systems containing lanthanide and/or actinide atoms. However, this change would be even greater if these theoretical tools were utilized more by experimental researchers.

Where the objective is the study photoluminescent properties, we believed that the use of the theoretical models by experimental researchers has been very rare. The main reason is the fact that these models are a bit difficult to apply practically, and there is not software with these models that has been implemented.

This statement can be proven with a simple search on the recent literature [2–17]. If we analyze the works involving calculations of lanthanide complexes published after 2008 we will find that only papers published by Davolos and co-workers does not involve theoretical researchers [2,5,6]. In three different works they investigate structural and spectroscopic properties of lanthanide complexes, considering six different trivalent lanthanide ions: Eu³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ and Yb³⁺ [2,5,6].

In this search we found works published by seven different groups [2–17]. Our group has developed and applied these methodologies since 2001 [13,15–27]. After 2008 we published some works in collaboration with groups of the UFPE and UFRPE Universities [13–16] and with the Reddy's group from the National Institute for Interdisciplinary Science and Technology [17]. During this period, we also published some application papers that only included researchers from our group. However these works do not have unpublished experimental data [28–31].

Sometimes, some groups collaborate with each other, such as in the case of the Malta's group from UFPE University and Carlos and Rocha's group from the Aveiro University. It is important to highlight that this collaboration has generated great advanced in the study of amorphous silicates as well as organic–inorganic hybrids and crystalline metal–organic frameworks containing lanthanide ions [8].

In 2011, Freidzon et al. published a paper where they developed and applied an ab initio procedure to describe the energy transfer process in lanthanide complexes [4]. Although it is an interesting point of view, the procedure proposed in this work is limited to studying complex less than one hundred atoms due to the high computational cost involved. So, amorphous silicates, organic–inorganic hybrids and crystalline metal–organic frameworks containing lanthanide ions cannot be treated.

The article published by Scotognella and co-workers was what motivated us to write this work. In this article the authors present an experimental and theoretical study of the photophysical

^{*} Corresponding author. Tel.: +55 79 2105 6650; fax: +55 79 2105 6651. *E-mail addresses*: rfreire@ufs.br, rfreire_mail@yahoo.com.br (R.O. Freire).

^{1010-6030/\$ -} see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved. http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.01.016

Theoretical Methodologies for Calculation of Judd–Ofelt Intensity Parameters of Polyeuropium Systems

José Diogo L. Dutra,[†] José Wesley Ferreira,[†] Marcelo O. Rodrigues,[‡] and Ricardo O. Freire*^{,†}

[†]Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, Sergipe, Brazil

[‡]Instituto de Química, Campus Universitário Darcy Ribeiro, P.O. Box 4478, CEP 70904-970 Brasília-DF, Brazil

Supporting Information

ABSTRACT: When Judd-Ofelt intensity parameters of polynuclear compounds with asymmetric centers are calculated using the current procedure, the results are inconsistent. The problem arises from the fact that the experimental intensity parameters cannot be determined for each asymmetric polyhedron, and this precludes the individual theoretical adjustment. In this study, we then propose three different methods for calculation of these parameters of polyeuropium systems. The first, named the centroid method, proposes the calculation considering the center of the dimeric system as the half distances between the two europium centers. The second method, called the overlapped polyhedra method, proposes the calculation considering the overlapping of both europium polyhedra, and the last one, the individual polyhedron method, proposes the use of theoretical mean



values of charge factors and polarizabilities associated with each europium-ligand atom bond to calculate the intensity parameters. One symmetric polyeuropium system and one asymmetric system were assessed by using the three methods. Among the methods assessed, the one based on the overlapped polyhedra produced more consistent results for the study of both kinds of systems.

1. INTRODUCTION

It is indubitable that europium materials have attracted great attention due to the technological applications, such as electroluminescent devices,¹ luminescent sensors for chemical species,^{2,3} optical fibers,⁴ lasers, UV dosimeters,⁵ and biologic markers.⁶ This worldwide interest may be associated with its singular optical properties, which justify the growing number of research studies and developments reached in recent years. The number of publications involving lanthanide luminescent systems has increased from 3500 in 2002 to nearly 6000 in 2012

The theoretical comprehension of optical properties of europium compounds has been an important platform for design^{7,8} of more efficient luminescent systems, because the calculation protocol for this ion is well-established.⁹

In a general manner, the ground state geometry calculation of a system is the first step of this protocol and can be done by using ab initio methodologies that represent the europium by an effective core potential,^{10,11} or by using the Sparkle models.^{12–14}

Due its semiempirical nature, the Sparkle models are more efficient computationally; moreover, all Sparkle models present similar accuracy to what can be obtained via ab initio/ECP full geometry optimization calculations,¹⁵ so the are highly recommended for the study of systems containing a large number of atoms.

The spherical coordinates of the coordination polyhedron obtained in the first step are used for the calculation of the Judd–Ofelt intensity parameters, Ω_{λ} (λ = 2, 4 and 6), and are still calculated by adjustment of charge factors (g) and polarizabilities (α) of each europium ligand bond to reproduce the experimental ones.⁹ In parallel, the optimized ground state geometry is also used in the singlet and triplet energy levels as input. The excited states calculations can be accomplished by using the time-dependent density functional theory methodology (TD-DFT)¹⁶ or the semiempirical INDO/S-CIS method.^{17,18}The three intensity parameters that are required as input in the calculation of radiative decay rates (Arad), energy transfer, and back-transfer rates. These quantities are fundamental for the determination of the theoretical quantum yield.⁹ In other words, the Judd–Ofelt intensity parameters are important quantities in this procedure.

For mononuclear Eu³⁺ materials, the theoretical protocol for determination of Ω_{λ} values has shown satisfactory results.¹ However, for polynuclear compounds with asymmetric centers, it was possible to observe that the classical procedure has inconsistent results. The problem is that the experimental intensity parameters cannot be determined for each asymmetric

```
Received: October 4, 2013
Revised:
          December 5, 2013
Published: December 5, 2013
```



ACS Publications © 2013 American Chemical Society

Journal of Solid State Chemistry 197 (2013) 7-13

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect



Journal of Solid State Chemistry



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

Effect of temperature on formation of two new lanthanide metal-organic frameworks: Synthesis, characterization and theoretical studies of Tm(III)-succinate

Carlos Alberto F. de Oliveira^a, Fausthon Fred da Silva^a, Ivani Malvestiti^a, Valéria Rodrigues dos S. Malta^b, José Diogo L. Dutra^c, Nivan B. da Costa Jr.^c, Ricardo O. Freire^c, Severino A. Júnior^{a,*}

^a Department of Fundamental Chemistry, UFPE, 50590-470 Recife, PE, Brazil
^b Institute of Chemistry and Biotechnology, UFAL, 57062-970 Maceió, AL, Brazil

^c Department of Chemistry, UFS, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history: Received 9 May 2012 Received in revised form 7 August 2012 Accepted 12 August 2012 Available online 29 August 2012

Keywords: Metal-organic frameworks Succinates Hydrothermal synthesis Thulium Sparkle

ABSTRACT

Two new metal-organic frameworks (MOFs) have been synthesized under different hydrothermal conditions and characterized by single-crystal X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and elemental analysis. Compound **1**, crystallized in space group $P\bar{1}$ with the formula $[Tm_2(L)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O$, $(H_2L=succinic acid)$, has triclinic cell parameters of a=7.61780(10), b=10.58050(10), c=12.71030(10), $\alpha=95.3130(10)$, $\beta=107.4370(10)$, $\gamma=111.0960(10)$ and a cell volume of 888.446(16) Å³. Compound **2**, crystallized in space group I2/a with the same formula, is monoclinic, with cell parameters of a=13.77020(10), b=7.63170(10), c=17.2410(2), $\beta=101.303(10)$ and a cell volume of 1776.72(3) Å³. The results of this work indicate that a flexible succinate ligand that provides several modes of coordination can lead to different conformations, depending on the temperature used in the reaction. In the theoretical part of this study, semiempirical quantum chemistry methods using AM1, PM3 and PM6 models are employed to predict the structure of MOFs, calculate the geometric and crystallographic parameters, and make comparisons with experimental data.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Metal-organic frameworks (MOFs) are a promising class of porous materials with strategic applications in fields such as catalysis [1,2], gas adsorption [3], luminescent materials [4], non-linear optics [5,6] and others. These applications depend on the material's structure. Therefore, control of the synthesis parameters and ligand structures is considered important in the formation of new structures [7]. It is well known that the conditions of synthesis are crucial to obtain certain compounds. The most important factors susceptible to change in the rational design of metal-organic frameworks are the pH value, solvent type, and reaction time and temperature [8]. Varying the reaction temperature and time enables one to determine the existence of a thermodynamic or kinetic control of the formation of a specific phase. In this context, flexible ligands have been recognized for the different conformations they can assume in the formation of compounds [9].

* Corresponding author. *E-mail address:* salvesjr@ufpe.br (S.A. Júnior).

0022-4596/\$-see front matter © 2012 Elsevier Inc. All rights reserved. http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2012.08.036 In recent years, several researchers have used the hydrothermal route to prepare a variety of lanthanide ion compounds based on succinate ligands, such as Ln=Er [10], Ce and Sm [11], Gd [4], Eu and Tb [12], Ho [7], Pr [13], Yb [1], and others [14]. Succinate ligands are particularly important because of their flexibility and various modes of coordination that usually favor the formation of 3D coordination networks. To the best of our knowledge, metalorganic frameworks with thulium ion and succinate ligands have so far not been investigated.

Narda et al. [7] reported that the reaction of lanthanide ions with succinate anions forms compounds that can be separated into groups according to the presence or absence of molecules of water of hydration and that, under hydrothermal conditions, the reaction of holmium ion with succinate ligand forms compounds that crystallize into monoclinic or triclinic systems.

In theoretical chemistry, the ability to predict geometries of thulium complexes is fundamental in the design of luminescent complexes, for which theoretical models such as Sparkle [15], as well as other lanthanides [16], have been used successfully.

In this paper, we describe the synthesis, crystal structures, theoretical studies and characterization of two different hybrid 3D frameworks based on thulium(III) ion and succinate ligand

RSC Advances

PAPER

Cite this: *RSC Advances*, 2013, **3**, 16747

Received 21st March 2013, Accepted 9th July 2013

DOI: 10.1039/c3ra41406j

www.rsc.org/advances

1. Introduction

Of all of the most widely used and distributed semiempirical methods, Recife Model 1, RM1,¹ is also the most overall accurate existing NDDO method which uses monoatomic parameters exclusively, when compared to its predecessors: MNDO,^{2,3} AM1,⁴ and PM3,^{5–7} for compounds of the 10 most important elements H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br and I, for which it was originally parameterized. These ten elements form most of the compounds of interest of organic chemistry, biochemistry and pharmaceutical chemistry. Another modern semiempirical method which uses only monoatomic parameters is PDDG/PM3.⁸

RM1, however, has a more limited scope compared to the newer methods PM6⁹ and PM7,¹⁰ which use diatomic parameters and have been parameterized for essentially all elements of the periodic table. Nevertheless, RM1 still remains as the overall most accurate method for compounds and systems containing the elements for which it was originally

Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes[†]

Manoel A. M. Filho,^a José Diogo L. Dutra,^a Gerd B. Rocha,^b Ricardo O. Freire^a and Alfredo M. Simas^{*c}

In this article, we present Sparkle Model parameters to be used with RM1, presently one of the most accurate and widely used semiempirical molecular orbital models based exclusively on monoatomic parameters, for systems containing H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. Accordingly, we used the geometries of 169 high quality crystallographic structures of complexes for the training set, and 435 more for the validation of the parameterization for the whole lanthanide series, from La(III) to Lu(III). The distance deviations appear to be random around a mean for all lanthanides. The average unsigned error for Sparkle/RM1 for the distances between the metal ion and its coordinating atoms is 0.065 Å for all lanthanides, ranging from a minimum of 0.056 Å for Pm(III) to 0.074 Å for Ce(III), making Sparkle/RM1 a balanced method across the lanthanide series. Moreover, a detailed analysis of all results indicates that Sparkle/RM1 is particularly accurate in the prediction of lanthanide cation-coordinating atom distances, making it a suitable method for the design of luminescent lanthanide complexes. We illustrate the potential of Sparkle/RM1 by carrying out a Sparkle/RM1 full geometry optimization of a tetramer complex of europium with 181 atoms. Sparkle/RM1 may be used for the prediction of geometries of large complexes, metal–organic frameworks, *etc.*, to useful accuracy.

parameterized. Since its release, several add-ons to RM1 have been published by other authors, such as RM1 harmonic vibrational frequency scaling factors;¹¹ extension of the MST continuum solvation model to RM1;¹² optimal scaling factors for CM1 and CM3 atomic charges in RM1-based aqueous simulations;¹³ and corrections for hydrogen bonding and dispersion for RM1,¹⁴ where the authors state that the results are "very promising," with an error in the validation set as low as 0.62 kcal mol⁻¹. They further state that the systemindependent nature of the errors indicates that "RM1 is robust and not overparameterized". More recently, a new MOPAC200915 code that accelerates single-point energy calculations (1SCF) of medium-sized (up to 2500 atoms) molecular systems using GPU coprocessors and multithreaded shared-memory CPUs¹⁶ is expected to broaden the range of applications of all MOPAC semiempirical methods, RM1 included.

RM1 has been implemented in many widely-distributed programs, such as MOPAC2012,¹⁷ Spartan'10,¹⁸ AMPAC9,¹⁹ Amber12,²⁰ Hyperchem8,²¹ PCGamess/Firefly,^{22,23} pDynamo,²⁴ Phenix eLBOW,²⁵ ConGENER,²⁶ and MATEo,²⁷ and has been featured in a number of books.²⁸⁻³²

The sparkle model for the calculation of lanthanide complexes was first published in 1994,³³ when a single complex, europium tris(acetylacetonate)(1,10-phenantroline) was used in its parameterization. Shortly thereafter, the model was successfully tested in another complex, europium tris(di-

RSCPublishing

View Article Online View Journal | View Issue

^aPople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49.100-000, São Cristóvão, SE, Brazil ^bDepartamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, 58.059-970,

João Pessoa, PB, Brazil

^cDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50.740-540, Recife, PE, Brazil. E-mail: simas@ufpe.br

[†] Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/ c3ra41406j



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy



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

Synthesis, crystal structure and luminescence properties of the Ln(III)-picrate complexes with 1-ethyl-3-methylimidazolium as countercations



Alex S. Borges ^{a,e}, Jeferson G. Da Silva ^a, José D. Ayala ^a, José Diogo L. Dutra ^b, Nivaldo L. Speziali ^c, Hermi F. Brito ^d, Maria Helena Araujo ^{a,*}

^a Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brazil

^b Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

^c Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brazil

^d Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 26077, CEP 05513-970, São Paulo, SP, Brazil

^e Departamento de Química e Biologia, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Vitória, ES 29040-780, Brazil

HIGHLIGHTS

- Photoluminescence spectroscopy of new Ln-picrate complexes with Ionic liquid.
- Picrate appears as uncoordinated counteranion and as mono and bidentate ligand.
- For Eu(III) and Sm(III) complexes the picrate ligand acts as luminescent sensitizer.

A R T I C L E I N F O

Article history: Received 7 November 2012 Received in revised form 29 June 2013 Accepted 10 August 2013 Available online 3 September 2013

Keywords: Lanthanide picrate Crystalline structure Photoluminescence properties Sparkle model

G R A P H I C A L A B S T R A C T



ABSTRACT

New anionic complexes of lanthanide picrates containing 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMIm) as countercation have been prepared. The Ln(III) complexes were characterized by complexometric titration, elemental analyses, infrared spectroscopy and molar conductivity. The molecular structures of the $(\text{EMIm})_2[\text{Ln}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ Pic complexes, Ln(III) = Sm, Eu, Gd and Tb, and Pic = picrate, were determined by X-ray crystallography. In these structures the picrate anion appears in three forms: as uncoordinated counteranion, as monodentated and bidentate ligand. The coordination polyhedron around the Ln(III) atom can be described as tricapped trigonal prismatic molecular geometry. The theoretical molecular structures of the complexes were also calculated using the Sparkle/PM3 model for Ln(III) complexes, allowing analysis of intramolecular renergy transfer processes of the Eu(III) compound. The spectroscopic properties of the 4 f^6 intraconfigurational transitions of the Eu(III) complex were then studied experimentally and theoretically. The low value of emission quantum efficiency of 5D_0 emitting level (η) of Eu(III) ion (*ca.* 10%) is due to the vibrational modes of the water molecule that act as luminescence quenching. In addition, the luminescence decay curves, the experimental intensity parameters (Ω_{λ}), lifetimes (τ), radiative (A_{rad}) and non-radiative (A_{nrad}) decay rates, theoretical quantum yield (q) were also determined and discussed.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +55 31 34097557; fax: +55 31 34095700. E-mail address: maria.araujo@pq.cnpq.br (M.H. Araujo).

1386-1425/\$ - see front matter @ 2013 Elsevier B.V. All rights reserved. http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.039 Journal of Luminescence 148 (2014) 307-316



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

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



Theoretical and experimental spectroscopic studies of the first highly luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with bidentate 2,2'-bipyridine ligand

CrossMark

Lippy F. Marques^a, Charlane C. Correa^a, Humberto C. Garcia^a, Thiago Martins Francisco^b, Sidney J.L. Ribeiro^c, José Diogo L. Dutra^d, Ricardo O. Freire^d, Flávia C. Machado^{a,*}

^a Departamento de Química-ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG 36036-330, Brazil

^b Departamento de Física-ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Pampulha, Belo Horizonte-MG 30123-970, Brazil

^c Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho-UNESP, CP 355, Araraquara-SP 14801-970, Brazil

^d Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE 49100-000, Brazil

ARTICLE INFO

Article history: Received 4 October 2013 Received in revised form 4 December 2013 Accepted 7 December 2013 Available online 16 December 2013

Keywords: Lanthanides Hydrocinnamic acid Photophysical studies

ABSTRACT

In this paper, the synthesis of three new binuclear lanthanide (III) complexes $[Ln_2(cin)_6(bpy)_2]$ (Ln=Eu (1), Tb (2), Gd (3), cin=hydrocinnamate anion; bpy=2,2'-bipyridine), and their complete characterization, including single crystal X-ray diffraction, FTIR spectroscopy and thermal analysis (TGA/DTA) are reported. In especial, photophysical properties of Eu(III) complex have been studied in detail via both theoretical and experimental approaches. Crystal structures of 1–3 reveal that all compounds are isostructural and that each lanthanide ion is nine-coordinated by oxygen and nitrogen atoms in an overall distorted tricapped trigonal-prismatic geometry. Eu(III) complex structure was also calculated using the Sparkle model for lanthanide complexes and the intensity parameters (Ω_2 , Ω_4 , and Ω_6), calculated from the experimental data and from Sparkle/PM3 model. The theoretical emission quantum efficiencies obtained for Sparkle/PM3 structures are in excellent agreement with the experimental values, clearly attesting to the efficacy of the theoretical models. The theoretical procedure applied here shows that the europium binuclear compound displays a quantum yield about 65% suggesting that the system can be excellent for the development of efficient luminescent devices.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The *f*-*f* transitions in trivalent lanthanide ions, Ln^{3+} , lead to interesting luminescent properties. These ions have therefore been widely studied for applications such as optical signal amplifiers [1,2] and electroluminescent devices [3–9]. In fact, the chemistry and spectroscopy of these ions differ considerably from *d*-shell transition metal ions. In lanthanide ions the shielding of *4f* orbitals by filled $5s^25p^6$ subshells results in special optical features with characteristic narrow line, like optical pure color emissions that are nearly unaffected by the ligand field [10–11]. These spectroscopic features make the Ln^{3+} ions potential local luminescent probes for diagnostic application in biological systems [12–14]. However, the intraconfigurational *4f*-*4f* transitions are parity forbidden and the corresponding emission and absorption spectra exhibit weak intensity under excitation monitored on $2^{S+1}L_J$ levels of Ln^{3+} ion. Fortunately, the introduction of some organic ligands function as chromophores to absorb light

and transfer this energy to the excited states of the central Ln^{3+} ion, which is so-called 'antenna effect', plays a notable role in the emission efficiency improvement [15-16]. As a consequence, a number of chromophoric antenna ligands, like β -diketonate [17–18] and carboxylate ligands [19-21], have been developed in an effort to achieve brighter lanthanide luminescence. In special, the 3-phenylpropanoic acid also known as hydrocinnamic acid (Hcin) is an analog of phenylalanine [22] and can be synthesized from cynnamaldehyde [23]. Despite its structural simplicity, there are very few studies of complexes with the hydrocinnamic acid [24–26]. In a complex, the stoichiometric ratio between the metal ion and the ligands is an important factor in new light conversion molecular devices (LCMDs) design since the higher the ligand ratio that efficiently transfer energy to the lanthanide ion, the greater the probability of light emission by the ion. Complexes with a ligand:metal molar ratio of 3:1 (LnL₃ complex) or 4:1 (LnL₄-complex) are good examples reported in the literature [27]. In $LnL_3 \cdot nH_2O$ complexes, the water molecules can be substituted by additional bidentate nitrogen ligands as 2,2'-bipyridine (bpy) or 1,10-phenanthroline (phen) [28] increasing the luminescence efficiency. Additionally, the bipyridine and phenathroline, can serve as co-chelating and co-sensitizing ligands, and also circumvent the

^{*} Corresponding author. Tel.: +55 32 21023310; fax: +55 32 21023314. *E-mail address:* flavia.machado@ufjf.edu.br (F.C. Machado).

^{0022-2313/\$ -} see front matter \circledast 2013 Elsevier B.V. All rights reserved. http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.12.021

Semiempirical Quantum Chemistry Model for the Lanthanides: RM1 (Recife Model 1) Parameters for Dysprosium, Holmium and Erbium

Manoel A. M. Filho¹, José Diogo L. Dutra¹, Gerd B. Rocha², Alfredo M. Simas³, Ricardo O. Freire^{1*}

1 Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brazil, 2 Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brazil, 3 Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brazil

Abstract

Complexes of dysprosium, holmium, and erbium find many applications as single-molecule magnets, as contrast agents for magnetic resonance imaging, as anti-cancer agents, in optical telecommunications, etc. Therefore, the development of tools that can be proven helpful to complex design is presently an active area of research. In this article, we advance a major improvement to the semiempirical description of lanthanide complexes: the Recife Model 1, RM1, model for the lanthanides, parameterized for the trications of Dy, Ho, and Er. By representing such lanthanide in the RM1 calculation as a three-electron atom with a set of 5 d, 6 s, and 6 p semiempirical orbitals, the accuracy of the previous sparkle models, mainly concentrated on lanthanide-oxygen and lanthanide-nitrogen distances, is extended to other types of bonds in the trication complexes' coordination polyhedra, such as lanthanide-carbon, lanthanide-chlorine, etc. This is even more important as, for example, lanthanide-carbon atom distances in the coordination polyhedra of the complexes comprise about 30% of all distances for all complexes of Dy, Ho, and Er considered. Our results indicate that the average unsigned mean error for the lanthanide-carbon distances dropped from an average of 0.30 Å, for the sparkle models, to 0.04 Å for the RM1 model for the lanthanides; for a total of 509 such distances for the set of all Dy, Ho, and Er complexes considered. A similar behavior took place for the other distances as well, such as lanthanide-chlorine, lanthanide-bromine, lanthanide, phosphorus and lanthanide-sulfur. Thus, the RM1 model for the lanthanides, being advanced in this article, broadens the range of application of semiempirical models to lanthanide complexes by including comprehensively many other types of bonds not adequately described by the previous models.

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

Editor: Dennis Salahub, University of Calgary, Canada

Received October 8, 2013; Accepted December 6, 2013; Published January 31, 2014

Copyright: © 2014 Filho et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Funding: This work received financial support from the Brazilian agencies, institutes and networks: CNPq, FAPITEC-SE, FACEPE (Pronex), and INAMI. The funders had no role in study design, data collection and analysis, decision to publish, or preparation of the manuscript.

Competing Interests: The authors have declared that no competing interests exist.

* E-mail: rfreire@ufs.br

Introduction

Lanthanide complexes, as is well known, have a wide range of high technology applications. Of particular importance is the discovery that, due to their slow magnetization relaxation, lanthanide mononuclear complexes may function as singlemolecule magnets [1,2], the ultimate size limit for spin-based devices. Dysprosium complexes, in particular, will be very important in the development of magnetic materials because of recent results leading to the highest relaxation energy barriers for multinuclear clusters [3,4], the highest temperature at which hysteresis has been observed for any single complex [5], and a record magnetic blocking temperature of 8.3 K at a sweep rate of 0.08 Ts-1 [6]. Future research, for example, might be directed towards the design of dysprosium complexes that may operate as single-molecule magnets capable of preserving their magnetization at higher and more practical temperatures [6]. Dysprosium complexes are therefore promising for optical storage and memory.

Not only that, both dysprosium and holmium complexes can also effectively function in magnetic resonance imaging, MRI, as negative contrast agents at high magnetic fields, producing darker images, and as agents for susceptibility-induced enhancement at low magnetic fields [7]. Indeed, they are complementary to gadolinium complexes, which act as positive contrast agents, which brighten the image. Indeed, through the simultaneous applications of gadolinium and dysprosium based contrast agents to the MRI diagnosis of conditions such as ischemic heart disease, unprecedented details can now be revealed [8,9]. Future efforts will likely be intensified towards the design of such MRI contrast agents for the imaging of cellular molecular events involved in normal and pathological processes, including site specific macromolecular and particulate delivery systems [7].

Holmium is also employed in cancer therapeutics due to the characteristics of its ¹⁶⁶Ho isotope and of its complexes, like 166Ho-DOTMP which has been used in combination with chemotherapy in the treatment of myeloma because it concentrates in metastases of the skeleton and irradiates bone marrow [10].

Erbium (III) luminesces at 1.55 μ m, essentially at the center of the third telecommunication window at 1.540 nm. Hence, erbium has been used in long-distance optical transmissions, power amplifiers, repeaters, etc. However, inorganic materials doped

Accepted Manuscript

Title: New experimental and theoretical approach in Eu_2O_3 microspheres: from synthesis to a study of the energy transfer

Author: Rodrigo da Silva Viana Eduardo Henrrique Lago Falcão José Diogo Lisboa Dutra Nivan Bezerra da Costa Jr Ricardo Oliveira Freire Severino Alves Jr

PII:	S1010-6030(13)00467-X
DOI:	http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jphotochem.2013.11.001
Reference:	JPC 9544
To appear in:	Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry
Received date:	26-7-2013
Revised date:	20-9-2013
Accepted date:	3-11-2013

Please cite this article as: R.S. Viana, E.H.L. Falcão, J.D.L. Dutra, N.B. Costa Jr, R.O. Freire, S. Alves Jr, New experimental and theoretical approach in Eu_2O_3 microspheres: from synthesis to a study of the energy transfer, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2013), http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.11.001

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.