



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

DOUGLAS SALGADO DA SILVA

MODELAGEM COMPUTACIONAL DE HÍBRIDOS LUMINESCENTES COM Eu^{3+}

Recife

2024

DOUGLAS SALGADO DA SILVA

MODELAGEM COMPUTACIONAL DE HIBRIDOS LUMINESCENTES COM Eu^{3+}

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciências dos Materiais.

Área de concentração: Materiais Não metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Orientadora externa: Prof.^a. Dr.^a. Juliana Angeiras Batista da Silva

Recife

2024

Catálogo de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Douglas Salgado da.

Modelagem Computacional de Híbridos Luminescentes com Eu3 /
Douglas Salgado da Silva. - Recife, 2024.

64f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco,
Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-
graduação em Ciências de Materiais, 2024.

Orientação: Severino Alves Júnior.

Orientação: Juliana Angeiras Batista da Silva.

1. Modelagem Computacional; 2. Lantanídeos; 3. Európio. I.
Alves Júnior, Severino. II. Silva, Juliana Angeiras Batista da.
III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

CDD 620.19

DOUGLAS SALGADO DA SILVA

MODELAGEM COMPUTACIONAL DE HIBRIDOS LUMINESCENTES COM Eu³⁺

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 26/04/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Severino Alves Júnior (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Leonis Lourenço da Luz (Examinador Interno)
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Prof^a. Dr^a. Keyla Mirelly Nunes de Souza (Examinador Externo)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano

Dedico o presente trabalho a Deus e aos meus pais, meus alicerces de todos os momentos. Além das pessoas que estiveram comigo durante a minha trajetória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela dádiva da vida por ser o meu guia e pelas grandes conquistas em minha vida.

A minha família, em especial a minha mãe, Sandra Quirino e ao meu pai, Severino dos Ramos (*in memoriam*) pelo apoio, amor e carinho durante toda a minha vida.

Ao meu orientador Dr. Severino Alves Júnior pela orientação, amizade, conselhos e apoio, assim como a minha orientadora Dr.^a Juliana Angeiras pela sua orientação, apoio e envolvimento na pesquisa. A Leandro Araújo, Aline Silva, Bruno e André pelo apoio e conselhos no início do mestrado.

A Jessica Itaiane Ramos pela parceria nos cálculos computacionais.

Aos amigos que contribuíram direta e/ou indiretamente na minha caminhada.

Ao BSTR por todo o suporte na realização dos experimentos e pela vivência.

A FACEPE pelo fomento inicial a pesquisa.

“Você nunca sabe a força que tem. Até que a única alternativa é se tornar forte (Johnny Deep)”

RESUMO

Dentre os materiais nanométricos, a sílica (SiO_2) mesoporosa vem ganhando destaque devido às possibilidades de aplicações em diversas áreas de acordo com o tamanho e funcionalização da nanopartícula. A síntese de materiais híbridos, obtidos suportando complexos de íon európio trivalente (Eu^{3+}) em nanoesferas de sílica do tipo MCM48 utilizando os ligantes derivados do ácido trimésico (BTC) e do ácido quelidâmico (DAMIC) motivou a realização deste trabalho, devido ao potencial de uso destes materiais para confecções de tintas e atuação em dispositivos de segurança. Assim, foi proposto um modelo molecular para compreender o mecanismo de transferência de energia intramolecular que leva a luminescência de materiais híbridos deste tipo. As estruturas modeladas foram obtidas com o nível de cálculo PBE1PBE/MWB52/6-31G(d) e AM1/Sparkle. Os níveis de energia dos estados excitados singletos e tripletos, obtidos a partir dos cálculos TD-DFT no nível LC-wPBE/MWB52/6-31G(d) mostraram que os complexos estudados tendem a apresentar luminescência, de acordo com os dados experimentais. O cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt foi realizado utilizando o modelo de polarizabilidade do recobrimento da ligação química implementado na plataforma web JOYSpectra. O cálculo das taxas de transferência de energia intramolecular foi realizado a partir do método proposto por Malta (2008); e o cálculo de tempo de vida de luminescência e de rendimento quântico de luminescência, a partir da resolução das equações de taxa numericamente utilizando o método de Runge-Kutta de quarta ordem com passo temporal adaptativo com o programa Rates. O modelo estrutural proposto para os complexos com ligantes btfa fornecem dados compatíveis aos dados experimentais. Os resultados fornecem mecanismos de transferência de energia mais favorável via estado tripleto do ligante para o nível $^5\text{D}_J$ ($J = 0$, DAMIC e $J = 1$, BTC) do íon, seguida pela transferência via estado singlete para o nível $^5\text{G}_2$. Medidas futuras de rendimento quântico (Q%) poderão auxiliar na compreensão das diferenças no processo de luminescência relativas às características intrínsecas dos ligantes, avaliadas por meio da proposição de três cenários (Q% = 1, 20 e 50). O modelo proposto e procedimentos utilizados neste trabalho foram adequados e poderão auxiliar na investigação de novos sistemas que possibilitem o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes.

Palavras-chave: modelagem computacional; lantanídeos; európio; materiais luminescentes.

ABSTRACT

Among nanometric materials, mesoporous silica (SiO_2) has been gaining prominence due to the possibilities of applications in different areas according to the nanoparticle size. The synthesis of hybrid materials, obtained by supporting trivalent europium ion (Eu^{3+}) complexes on silica nanospheres of the MCM48 type using ligands derived from trimesic acid (BTC) and chelidamic acid (DAMIC), motivated this work, due to the potential for use of these materials to make paints and act in security devices. Thus, a molecular model was proposed to understand the intramolecular energy transfer mechanism that leads to the luminescence of hybrid materials of this type. The modeled structures were obtained with the calculation level PBE1PBE/MWB52/6-31G(d) and AM1/Sparkle. The energy levels of the singlet and triplet excited states, obtained from TD-DFT calculations at the LC-wPBE/MWB52/6-31G(d) level, showed that the complexes studied tend to present luminescence, in agreement with the experimental data. The calculation of Judd-Ofelt intensity parameters was performed using the chemical bond overlap polarizability model implemented on the JOYSpectra web platform. The calculation of intramolecular energy transfer rates was carried out using the method proposed by Malta (2008); and the calculation of luminescence lifetime and luminescence quantum yield, based on solving the rate equations numerically using the fourth order Runge-Kutta method with adaptive time step with the Rates program. The structural model proposed for complexes with bifa ligands provides data compatible with experimental data. The results provide more favorable energy transfer mechanisms via the triplet state of the ligand to the $^5\text{D}_J$ level ($J = 0$, DAMIC and $J = 1$, BTC) of the ion, followed by transfer via the singlet state to the $^5\text{G}_2$ level. Future measurements of quantum yield (Q%) may help to understand the differences in the luminescence process related to the intrinsic characteristics of the ligands, evaluated by proposing three scenarios (Q% = 1, 20 and 50). The proposed model and procedures used in this work were appropriate and could assist in the investigation of new systems that enable the development of more efficient devices.

Keywords: computational chemistry; lanthanides; europium; luminescent Materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Número de publicações sobre os lantanídeos	15
Figura 2	Aplicações dos Lantanídeos	16
Figura 3	Terras raras na Tabela Periódica	19
Figura 4	Extração de TR's no Brasil	20
Figura 5	Diagrama de energia do Eu^{3+} (Parcial)	22
Figura 6	Representação do efeito antena em íons Ln^{3+}	23
Figura 7	Mecanismo de transferência de energia (Efeito antena), em que A refere-se à absorção, P à fosforescência, ET à energia transferida, F representa a fluorescência, S0 é o estado singlete no estado fundamental, S1 o estado singlete no estado excitado, T o estado tripleto, ISC o cruzamento intersistema (do estado S1 para T1) e L a luminescência direcionada para os lantanídeos	25
Figura 8	Transferência de energia a) radioativa e b) não radioativa	27
Figura 9	Transferência de energia de Dexter e Förster	28
Figura 10	Eficiência de sensibilização em processos de ET	31
Figura 11	Tipos de sílica mesoporosa (a) MCM41, (b) MCM48 e (c) MCM50	36
Figura 12	Híbridos (a) MCM48- $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}$ e (b) MCM48- $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}$	37
Figura 13	Modelos adotados para os ligantes auxiliares desprotonados: BTC - ácido 1,3,5-Benzeno-tri-carboxílico e DAMIC – ácido quelidâmico	40
Figura 14	Estrutura dos complexos: a) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ e b) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$ obtidas no nível PBE1PBE/MWB52/6-31+G(O),6-31G (N, C, H). O európio possui coloração verde claro, os carbonos são cinza, os átomos vermelhos são os oxigênios, os azuis escuros o nitrogênio, os azuis claro são os átomos de flúor. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização	45
Figura 15	“Mordida” dos complexos: a) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ e b) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$	47
Figura 16	Estrutura dos complexos a) $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, b) $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+$ e c) $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$ obtidas no nível PBE1PBE/MWB52/6-31+G(O),6-31G (N, C, H) e d) $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$ obtida no nível AM1/Sparkle. Os átomos com a cor cinza são carbonos, os brancos são hidrogênios, os vermelhos os oxigênios, os azuis escuros são nitrogênios e o Európio com a cor verde clara	48
Figura 17	Diagrama de energia dos estados excitados mais relevantes dos ligantes nos complexos $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DA1MIC}]^+$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ calculados no nível LC-wPBE/MWB52/6-31G(d) e do íon Eu^{3+}	51
Figura 18	Diagrama tipo Jablonski dos estados mais prováveis envolvidos no processo de transferência de energia nos complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ (a) e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$ (b). As setas sólidas e tracejadas descrevem processos radiativos e não radiativos,	56

respectivamente

Figura 19 Decaimento da população do estado emissor em relação ao tempo para os complexos: a) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ e b) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]_2$. O eixo y dos gráficos mostram a população do estado emissor e o x o tempo em segundos 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Características dos lantanídeos e seus íons	19
Tabela 2	Regiões que ocorrem as transições eletrônicas em compostos de Eu^{3+}	23
Tabela 3	Comprimentos das ligações (em $\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$) entre o íon Európio (Eu^{3+}) e os átomos de oxigênio nos complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ obtidos nos níveis PBE1PBE/MWB52/6-31+G(O),6-31G (N, C, H) (DFT-PBE1PBE) e AM1/Sparkle (SE)	45
Tabela 4	Comprimento das ligações (em $\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$) entre o íon Európio (Eu^{3+}) e os átomos de oxigênio (O) e nitrogênio (N) nos complexos: $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$ obtidos nos níveis PBE1PBE/MWB52/6-31+G(O),6-31G (N, C, H) (DFT-PBE1PBE) e AM1/Sparkle (SE)	48
Tabela 5	Valores das energias (cm^{-1}) dos estados excitados mais relevantes (triplete e singleto) dos ligantes nos complexos $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ calculados no nível LC-wPBE/MWB52/6-31G(d)	51
Tabela 6	Valores dos RL calculados no nível LC-wPBE/MWB52/6-31G(d) para os complexos $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$	53
Tabela 7	Parâmetros experimentais (AZEVEDO, 2019) e teóricos de intensidade ($\times 10^{-22}$) dos complexos avaliados neste trabalho	53
Tabela 8	Valores das taxas de transferência e retrotransferência dos complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$	56
Tabela 9	Valores do rendimento quântico após os reajustes das taxas	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM1	<i>Austin Model 1</i>
B3LYP	<i>Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr</i>
BTC	Ácido 1,3,5-BenzenoTricarboxílico
BTFA	4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedionato
DAMIC	Ácido quelidâmico
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
ECP	<i>Effective Core Potential</i>
ET	<i>Energy transfers</i>
INDO/S-CI	<i>Intermediate Neglect Differential Overlap/Spectroscopic - Configuration Interaction</i>
ISC	<i>Intersystem crossing</i>
LED	<i>Light emitter diode</i>
LMCT	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i>
SMLC/AM1	<i>Sparkle Model for Calculation of Lanthanide Complexes /Austin Model 1</i>
TCSPC	<i>Time Correlated Single Photon Counting</i>
TDDFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
TR	Terras raras
UV-Vis	Ultravioleta e visível

LISTA DE SÍMBOLOS

cm^{-1}	Número de onda
e	Logaritmo neperiano ($e = 2,7182818\dots$)
Eu	Európio
f	Subnível eletrônico que comporta 14 elétrons.
Ln	Lantanídeos
nm	Nanômetros
5D_n	Quinteto
7F_n	Septeto
X^{3+}	Íons lantanídeos com carga +3

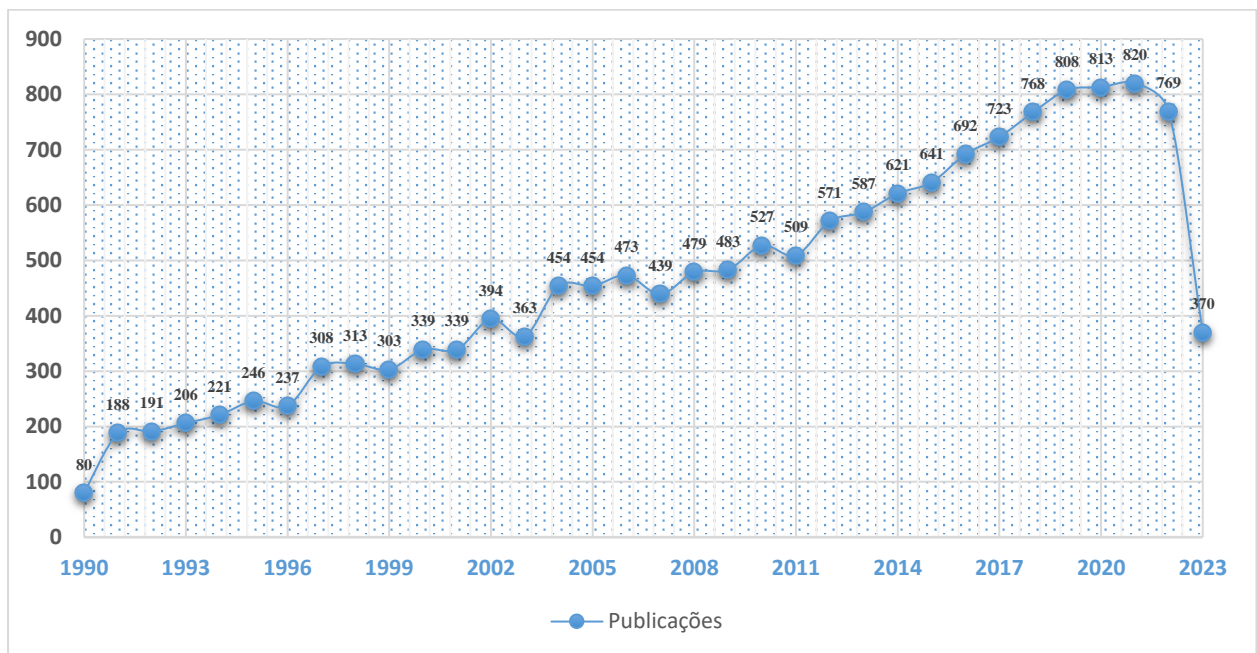
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo Geral	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1	Lantanídeos e Terras raras	19
3.2	Espectroscopia de complexos	21
3.3	Sensibilização da Luminescência (Efeito antena)	24
3.3.1	Processos de transferência de energia	26
3.4	Tempo de vida	28
3.5	Rendimento quântico	29
3.6	Modelagem Computacional de sistemas com lantanídeos	31
3.7	Resultados experimentais de interesse	35
4	PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS	38
4.1	Descrição do modelo estrutural, obtenção das estruturas moleculares e cálculo das energias dos estados excitados singleto e tripleto	38
4.2	Obtenção dos parâmetros de intensidade Ω_λ de Judd-Ofelt e taxas de transferência de energia intramolecular	41
4.3	Resolução das equações de taxa	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Estruturas moleculares	45
5.2	Energia dos estados excitados	50
5.3	Parâmetros de intensidade	53
5.4	Resolução das equações de taxa	54
5.4.1	Cálculo das taxas de transferências de energia ligante-íon	54
5.4.2	Cálculo do rendimento quântico e do tempo de vida	56
6	CONCLUSÃO	58
	PERSPECTIVAS FUTURAS	60
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

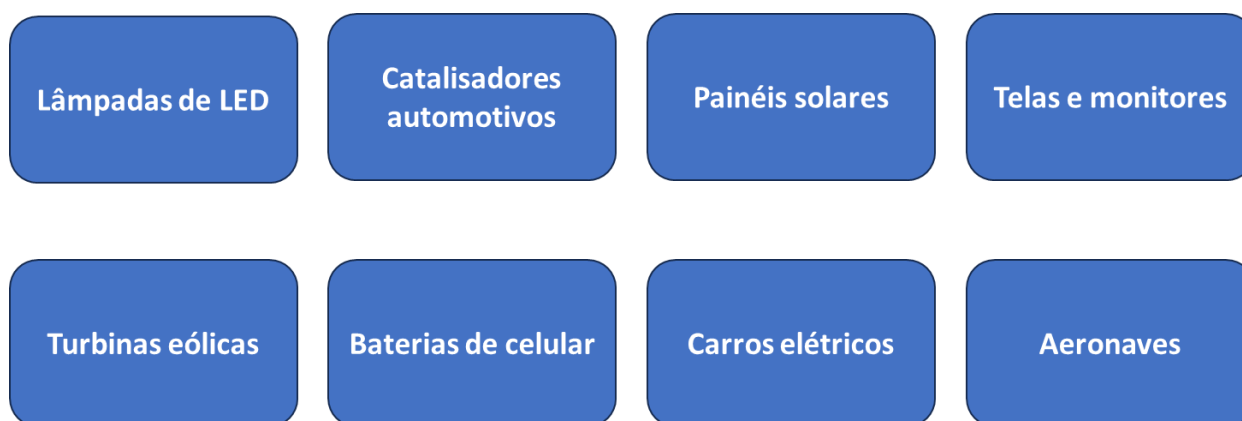
Os lantanídeos (Ln) são elementos químicos que pertencem ao bloco f da tabela periódica e apresentam propriedades luminescentes que conferem diversas aplicações, tais como o desenvolvimento de sensores luminescentes. Devido às inúmeras aplicações, é crescente o interesse da comunidade científica em estudar os lantanídeos. A **figura 1** apresenta o número de artigos publicados por ano obtido a partir da palavra-chave *lanthanides* na web of Science, entre os anos de 1997 a 2023.

Figura 1 - Número de publicações sobre os lantanídeos



Fonte: (WEB OF SCIENCE, 2023).

A história dos Ln's no Brasil tem início no final do século 19 quando ocorreu a descoberta de minerais que continham estes elementos, contudo, apenas no início do século 20, o Brasil se tornou o maior fornecedor para o mundo (BERNARDES, 2022). Imaginava-se que estes elementos estavam presentes na natureza em pequenas quantidades, porém, percebeu-se a sua abundância e a possibilidade de utilização destes, conforme mostra a **figura 2**.

Figura 2 – Aplicações dos Lantanídeos

Fonte: (BERNARDES, 2022).

Recentemente, em um trabalho realizado em nosso grupo de pesquisa por Azevedo (2019), foi realizada a síntese de materiais híbridos, obtidos suportando complexos de íon európio trivalente (Eu^{3+}) em nanoesferas de sílica do tipo MCM48. Vários ligantes foram utilizados, entre eles, o ácido trimésico (BTC) e o ácido quelidâmico (DAMIC). O objetivo foi sintetizar compostos que pudessem atuar como dispositivos de segurança e que atendesse a uma série de critérios para que fossem funcionais, tais como ser de fácil obtenção e aplicação, não apresentar toxicidade e serem de detecção fácil e rápida. Tais materiais foram testados para confecções de tintas e dispositivos de segurança impressos pelo método DoD (Drop-on-Demand) com atuador piezoelétrico para aplicações forenses e os resultados são bastante promissores, pois apresentam características tais como respostas reversíveis a múltiplos estímulos externos que o tornam de difícil falsificação. No entanto, a compreensão do mecanismo de luminescência desses sistemas ainda não está completamente elucidada.

A Química Computacional tem sido uma ferramenta de grande valor, em particular, por ser complementar aos dados experimentais, e tem sido utilizada para obter a previsão das propriedades e comportamentos de espécies contendo lantanídeos em meios reacionais. Além da luminescência, estas ferramentas vêm sendo utilizadas para se compreender a reatividade química, as estruturas eletrônicas, dentre outras propriedades. Destaca-se, dentro os métodos mais utilizados de Química Computacional, os métodos semiempíricos e a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, DFT).

Motivados pelo trabalho de Azevedo (2019) e pelos trabalhos em desenvolvimento em nosso grupo, os objetivos desse trabalho são o de, a partir da

proposição de um modelo molecular, compreender o mecanismo de transferência de energia intramolecular em materiais híbridos deste tipo e verificar os fatores que influenciam nas suas propriedades luminescentes, o que deverá auxiliar no desenvolvimento de dispositivos mais eficientes.

Na próxima seção, estão descritos os objetivos gerais e específicos. No capítulo 3 estão descritas as características gerais dos lantanídeos e de seus compostos de coordenação, a espectroscopia deste grupo de elementos químicos, uma breve explanação da sensibilização da luminescência, processos de transferência de energia, e propriedades de luminescência, tais como o tempo de vida e o rendimento quântico, assim como os métodos de química computacional utilizados. No capítulo 4 tem-se a descrição dos procedimentos computacionais utilizados para a realização da pesquisa, enquanto no capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos a partir da modelagem computacional dos complexos investigados. No último capítulo, estão apresentadas as principais conclusões deste trabalho e as perspectivas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Compreender o mecanismo de transferência de energia intramolecular em materiais híbridos obtidos de complexos de íon európio trivalente (Eu^{3+}) suportados em nanoesferas de sílica do tipo MCM48 e sua influência nas propriedades luminescentes visando o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes.

2.2 Objetivos Específicos

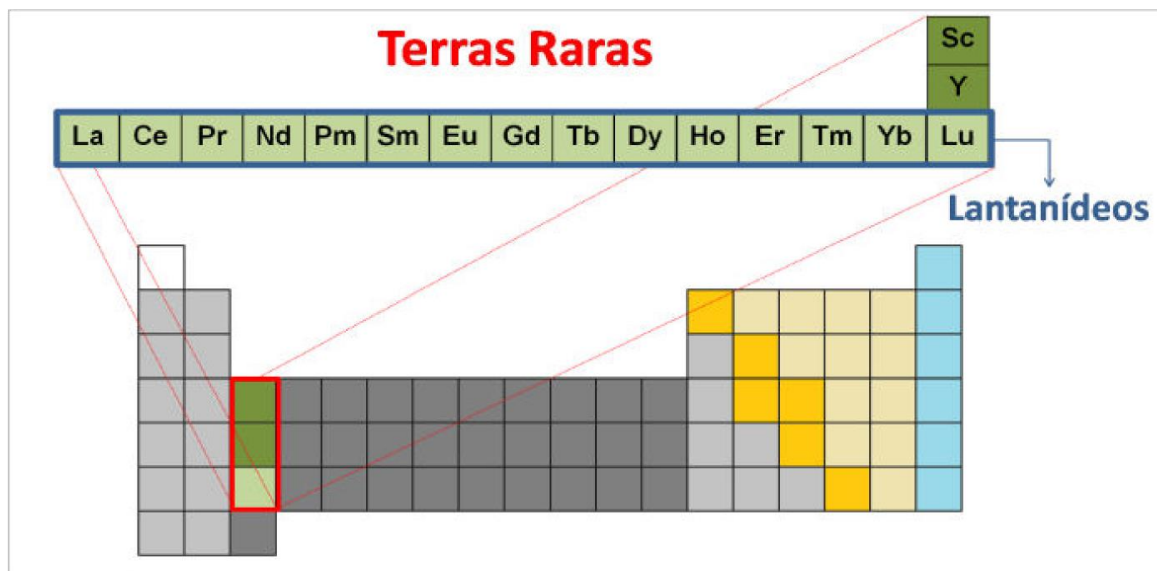
- Propor um modelo molecular para a realização da modelagem molecular de materiais híbridos obtidos de complexos de íon európio trivalente (Eu^{3+}) ancorados em nanoesferas de sílica do tipo MCM48;
- Calcular as estruturas eletrônicas e moleculares com o método semiempírico AM1/Sparkle e com o funcional PBE1PBE da Teoria do Funcional de Densidade – DFT;
- Determinar os estados eletrônicos singleto e tripleto excitados com o método TDDFT;
- Modelar os processos de transferência de energia para a obtenção do tempo de vida e rendimento quântico.
- Propor um mecanismo de transferência de energia intramolecular que explique a luminescência a partir dos compostos investigados neste trabalho.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Lantanídeos e Terras raras

Os elementos “terras raras”, são compostos por escândio (Sc) e ítrio (Y) pertencentes ao quarto e quinto período, respectivamente, além dos lantanídeos que pertencem ao grupo 3/IIIB e estão localizados no 6º período da tabela periódica que inicia com o lantânio (La) e termina com o lutécio (Lu), conforme mostra a **figura 3** (FILHO; SERRA, 2014; FILHO; GALAÇO; SERRA, 2020; SERRA; LIMA; FILHO, 2015).

Figura 3 – Terras raras na Tabela Periódica



Fonte: (SERRA; LIMA; FILHO, 2015).

O nome “Terras Raras” deve-se ao fato de que esses elementos são encontrados na natureza como óxidos (minérios de difícil extração) e que eram pouco abundantes, além de serem difíceis de separar do mineral (BERNARDES, 2022), entretanto, sabe-se que estes elementos são abundantes na litosfera (ABRÃO, 1994). Este grupo é constituído por 17 (dezessete) elementos químicos, sendo que 15 (quinze) estão localizados no bloco f e são denominados de elementos de transição interna e 2 (dois) elementos estão no bloco d, sendo classificados como elementos de transição externa, na qual possuem as características apresentadas na tabela 1 (ABRÃO, 1994; FILHO; SERRA, 2014; FILHO; GALAÇO; SERRA, 2020; SERRA; LIMA; FILHO, 2015).

Tabela 1 - Características dos lantanídeos e seus íons

Elementos	Símbolo	Número atômico	Configuração eletrônica	Cor do íon 3+
Lantânio	La	57	[Xe] 4f ¹ 6s ²	Incolor

Cério	Ce	58	[Xe] 4f ⁰ 6s ²	Incolor
Praseodímio	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	Verde
Neodímio	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	Lilás
Promécio	Pm	61	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	Róseo, Amarelo
Samário	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	Amarelo
Európio	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	Róseo claro
Gadolínio	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	Incolor
Térbio	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	Cinza esverdeado
Disprósio	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	Amarelo
Hólmio	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	Róseo, Amarelo
Érbio	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	Rosa
Túlio	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	Verde
Itérbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	Incolor
Lutécio	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	Incolor

Fonte: (ABRÃO, 1994; ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018).

Vale destacar que, embora os lantanídeos apresentem algumas propriedades químicas em comum devido a sua configuração eletrônica, possuem propriedades magnéticas e ópticas diferentes. Em relação às propriedades magnéticas, evidencia-se um forte paramagnetismo nos lantanídeos, visto que os orbitais 4f possuem elétrons desemparelhados. Sendo assim, os únicos íons lantanídeos que não apresentam paramagnetismo são o La³⁺ e o Lu³⁺, visto que o lantânio não possui elétrons no subnível f, enquanto que o lutécio possui todos os orbitais preenchidos (SERRA; LIMA; GALAÇO, 2018). Além disso, os íons trivalentes apresentam reatividades diferentes (FILHO; SERRA, 2014; FILHO; GALAÇO; SERRA, 2020). Nos TR's ocorre a "contração lantanídica", isto é, a diminuição do raio iônico à medida que aumenta o número atômico devido à blindagem imperfeita promovida pelos elétrons do subnível f. Além disso, as transições eletrônicas (f-f) que ocorrem nestes subníveis são responsáveis pela coloração apresentada por cada íon, também mostrado na **tabela 1** (ABRÃO, 1994).

Sendo assim, devido as suas propriedades de luminescência, os TR apresentam diversas aplicações, como em LED's, painéis solares, automóveis e são utilizados nas áreas de metalurgia, agricultura, medicina dentre outras (BALARAN, 2019; BERNARDES, 2022).

Atualmente o Brasil figura no 2º lugar dentre os países que apresentam as maiores reservas de lantanídeos, porém, o país importa da China (país que apresenta a maior reserva do mundo) devido aos altos custos dos processos de extração e

separação das TR (BERNARDES, 2022). A **figura 4** mostra os principais locais nos quais ocorrem as atividades de extração no Brasil.

Figura 4 - Extração de TR's no Brasil



Fonte: (BERNARDES, 2022).

Dentre os lantanídeos, o cério (Ce) apresenta a maior abundância e o túlio (Tm) a menor abundância, além disso o promécio (Pm) é um elemento artificial (ABRÃO, 1994; SERRA; LIMA; FILHO, 2015).

3.2 Espectroscopia de complexos com Eu^{3+}

As configurações eletrônicas dos lantanídeos são descritas por $4f^n$, na qual tem sua degenerescência expressa pelo coeficiente binomial apresentado pela equação 3.2 (1), a seguir:

$$\binom{14}{n} = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (3.2 (1))$$

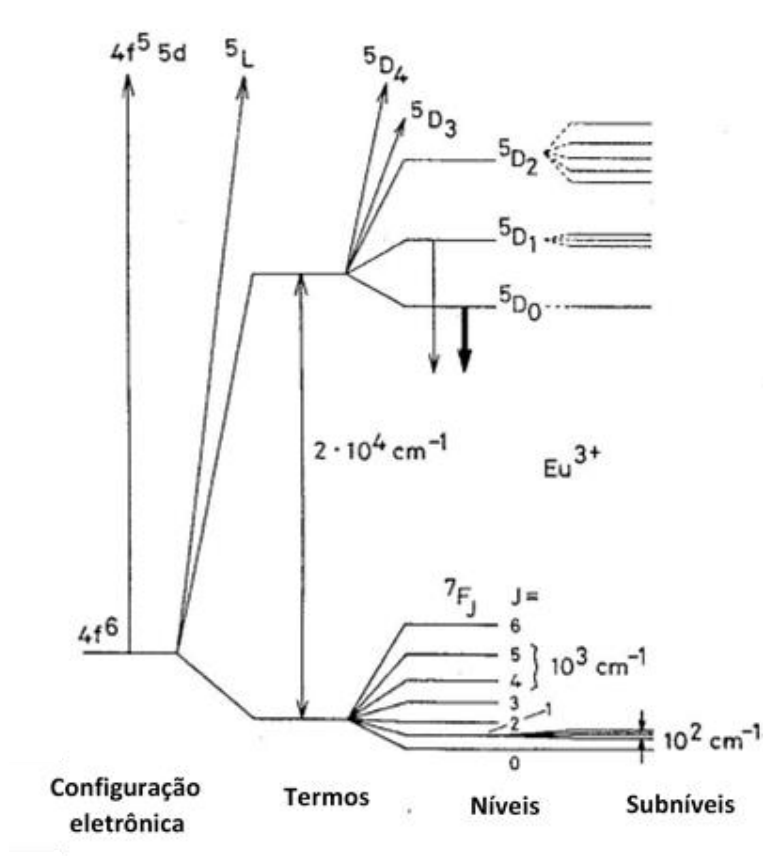
em que n é a quantidade de elétrons $[\text{Xe}] 4f^n$ e 14 é o número máximo de elétrons que o subnível f comporta. Vale ressaltar que a degenerescência dos termos é representada por $(2S+1)(2L+1)$, sendo S e L os números quânticos do momento angular de spin total e do orbital total, respectivamente. O número quântico L pode assumir os seguintes valores: S ($L = 0$), P ($L = 1$), D ($L = 2$), F ($L = 3$), G ($L = 4$), H ($L = 5$), I ($L = 6$), K ($L = 7$), L ($L = 8$), M ($L = 9$), ... (BINNEMANS, 2015).

Dentre os lantanídeos, o Európio (Eu), um elemento com configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$, destaca-se por suas propriedades luminescentes para a produção de

nanosensores e LED's, por exemplo. O íon Eu^{3+} possui configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^6$ e apresenta uma degenerescência (número de microestados possíveis) igual a 3003 de acordo com a equação 3.2 (1) (BINNEMANS, 2015).

As várias perturbações que podem afetar os elétrons nos íons Eu^{3+} são responsáveis pela quebra da degenerescência, são elas: perturbação do campo cristalino, acoplamento spin-órbita, repulsão intereletrônica e o efeito Zeeman, esquematizados na **figura 5**. A perturbação do campo cristalino ocorre devido à interação dos elétrons 4f com os elétrons dos ligantes, na qual é uma interação muito pequena devido ao fato dos elétrons 4f serem mais internos. Já o acoplamento spin-órbita, acontece mediante a interação do campo magnético gerado pelo movimento dos elétrons em torno do núcleo e o momento magnético de spin do elétron. A repulsão entre os elétrons 4f ocorre devido à interação eletrostática, enquanto o efeito Zeeman refere-se à divisão dos níveis energéticos por um campo magnético externo (BINNEMANS, 2015).

Figura 5 - Diagrama de energia do Eu^{3+} (Parcial)



Fonte: Adaptado de Binnemans (2015).

Observa-se no diagrama da **figura 5**, que a magnitude da repulsão intereletrônica refere-se aos termos. Os níveis, referem-se ao acoplamento spin-órbita e os subníveis, do efeito do campo cristalino (BINNEMANS, 2015).

Os espectros de luminescência de compostos contendo Eu^{3+} apresentam as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J = 0 - 6$), conforme mostra a **tabela 2**.

Tabela 2 - Regiões que ocorrem as transições eletrônicas em compostos de Eu^{3+} .

Transição	Região (nm)	Intensidade	Características
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	577-581	Muito fraca	
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	585-600	Média a forte	
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	610-625	Fraca a muito Forte	Hipersensível
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	640-655	Muito fraca	
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	680-710	Média a forte	
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	740-770	Muito fraca	Detecção difícil
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	810-840	Fraca	Detecção muito difícil

Fonte: (BINNEMANS, 2015).

A primeira transição eletrônica, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é proibida pela regra de Judd-Ofelt, visto que a transição eletrônica 0-0 não é permitida. A explicação de sua ocorrência é devido à junção dos estados de transferência de carga ou à combinação de estados com diferentes números quânticos J. Esta transição também é bastante fraca (BINNEMANS, 2015).

A segunda transição, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é do tipo dipolo magnético, em que a intensidade total pode sofrer influência da “mistura de J”. Além disso, a intensidade dessa transição é normalmente constante (BINNEMANS, 2015).

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ sofre pouca influência de outras transições eletrônicas, entretanto é influenciada pela natureza dos ligantes e pela simetria do íon Eu^{3+} . A hipersensibilidade dessa transição tem como regra $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ e $|\Delta J| \leq 2$ e pode ser usada para quantificar a assimetria do sítio do íon Európio (BINNEMANS, 2015).

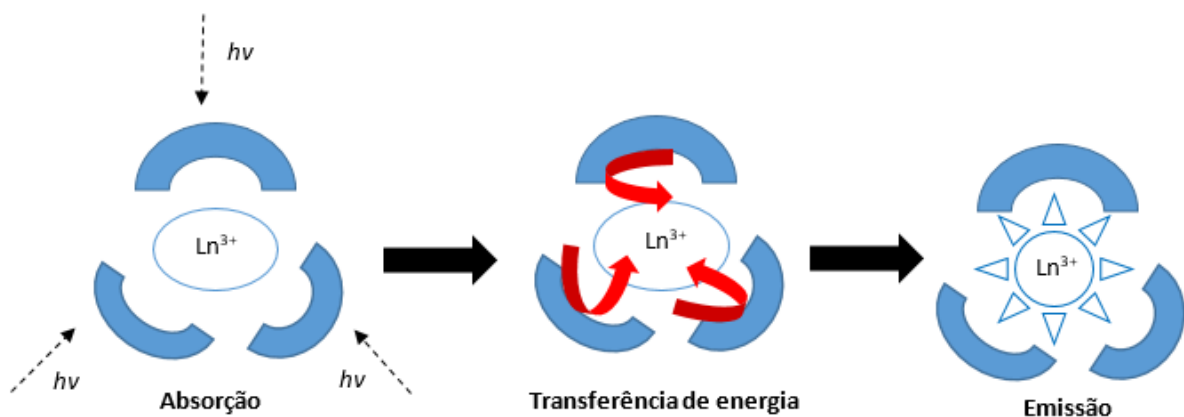
A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ somente apresenta intensidade diferente de zero através da combinação de estados com diferentes J's, além disso é proibida pelas regras de Judd-Ofelt e é muito fraca, enquanto a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ apresenta grande sensibilidade, podendo ter intensidade muito alta ou muito baixa em comparação com as demais (BINNEMANS, 2015).

As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ apresentam intensidades muito baixas e, portanto, difíceis de serem quantificadas, além disso, esta última normalmente não pode ser detectada em espectrofluorímetros usuais por apresentar comprimento de onda típico (> 800 nm). É mais comum visualizar as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0 - 2$), responsável pela emissão na região do vermelho característico deste íon, e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0 - 4$) (BINNEMANS, 2015).

3.3 Sensibilização da Luminescência (Efeito antena)

Sobre o processo de luminescência do Eu^{3+} , a baixa absortividade molar sob excitação direta leva a uma baixa luminescência do composto, o que exigiria poderosas fontes de excitação para que o estado emissor tenha população significativa para causar uma luminescência relevante. Entretanto, em 1942 Weissmann realizou alguns experimentos com complexos de Európio (III) e descobriu que estes apresentavam forte luminescência centralizada no metal, devido à maior capacidade dos ligantes em absorver radiação em relação aos íons Eu^{3+} . De maneira simplificada, neste processo, após absorção de energia, ocorre transferência de energia intramolecular, em que energia é transferida do ligante para o íon Eu^{3+} e, por fim, tem-se a emissão pelo íon central originária das transições $4f^n - 4f^n$, conforme mostra a **figura 6** (BINNEMANS, 2015; SOUZA; SIGOLI, 2012).

Figura 6 - Representação do efeito antena em íons Ln^{3+}



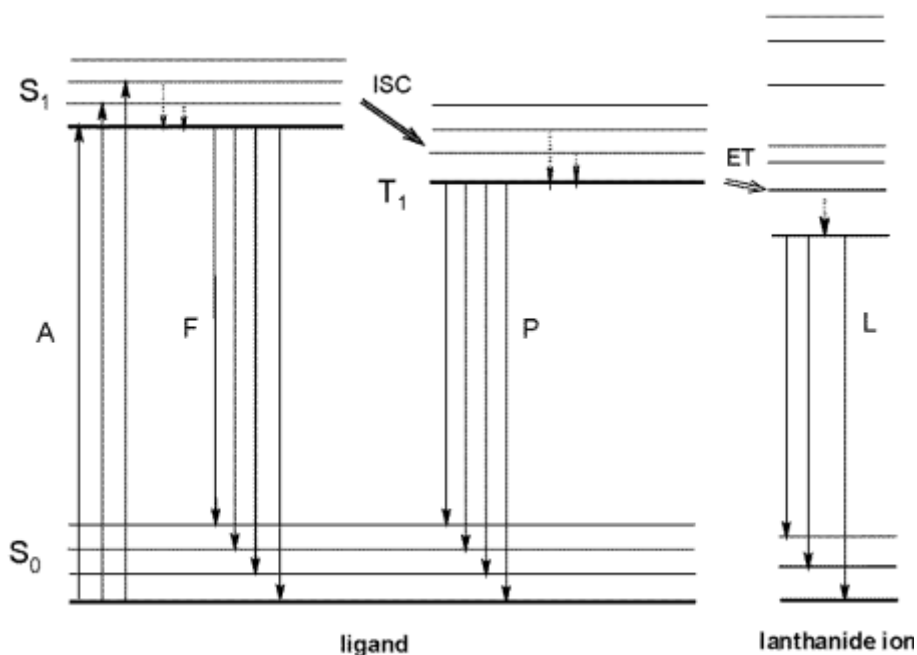
Fonte: (BRITO *et al*, 2010).

A intensidade da emissão a partir do íon Eu^{3+} ocorre devido a 2 (dois) fatores: 1) quando os níveis emissores 5D_J são mais populados pela transferência de energia do que pela excitação direta; 2) ao relaxamento das regras de seleção para transições eletrônicas (SOUZA; SIGOLI, 2012).

A **figura 7** apresenta um mecanismo proposto por Binnemans (2009) para explicar a transferência de energia que ocorre do ligante orgânico para o íon. É importante frisar que a sensibilização pelo efeito antena não acontece somente com os cromóforos orgânicos, mas também com cromóforos inorgânicos (BINNEMANS, 2015).

Após a absorção de radiação pelos ligantes (A), tem-se a excitação destes para o primeiro estado singleto excitado ($S_0 \rightarrow S_1$), além disso pode ocorrer o decaimento radioativo para o estado fundamental $S_1 \rightarrow S_0$ (F) ou ocorrer o cruzamento intersistema do estado singleto S_1 para o tripleto T_1 ($S_1 \rightarrow T_1$) de forma não-radiativa. O decaimento radioativo pode ocorrer também do estado tripleto T_1 para o estado singleto S_0 (estado fundamental) caracterizando-se como um processo de fosforescência (transição proibida) por spin ($T_1 \rightarrow S_0$) (BINNEMANS, 2015).

Figura 7 – Mecanismo de transferência de energia (Efeito antena), em que A refere-se à absorção, P à fosforescência, ET à energia transferida, F representa a fluorescência, S_0 é o estado singleto no estado fundamental, S_1 o estado singleto no estado excitado, T o estado tripleto, ISC o cruzamento intersistema (do estado S_1 para T_1) e L a luminescência direcionada para os lantanídeos



Fonte: (BINNEMANS; 2009, 2015).

A transferência de energia intramolecular (ET) do estado tripleto do ligante para o íon lantanídeo, em que o nível doador é o nível tripleto e o nível aceitador é um dos níveis 4f do íon lantanídeo que popula os estados 5D_J . Após esse fenômeno, o ligante retorna ao estado fundamental (BINNEMANS, 2015). Nos casos em que a diferença de energia entre o nível tripleto (T_1) e o estado emissor do íon lantanídeo é pequena,

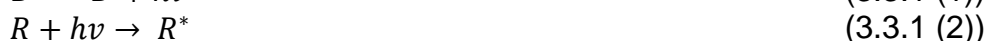
ocorre a retrotransferência, reduzindo a eficiência do processo. Entretanto, nenhuma transferência de energia ocorrerá se a energia do nível tripleto for menor que a energia do estado emissor do íon lantanídeo (BINNEMANS, 2015).

3.3.1 Processos de transferência de energia

Denomina-se de transferência de energia o processo (radioativo ou não-radioativo) de excitação eletrônica que ocorre a partir de uma espécie química para outra. Sendo assim, a transferência de energia pode ser intramolecular, quando ocorre entre espécies químicas da mesma molécula; ou intermolecular, ocorrendo entre espécies de moléculas diferentes. Como exemplo, tem-se o fenômeno da luminescência que é característico dos íons lantanídeos (SOUZA; SIGOLI, 2012) coordenados a ligantes orgânicos ou híbridos, no qual pode-se ter a transferência de energia intramolecular que ocorre dos ligantes para o íon.

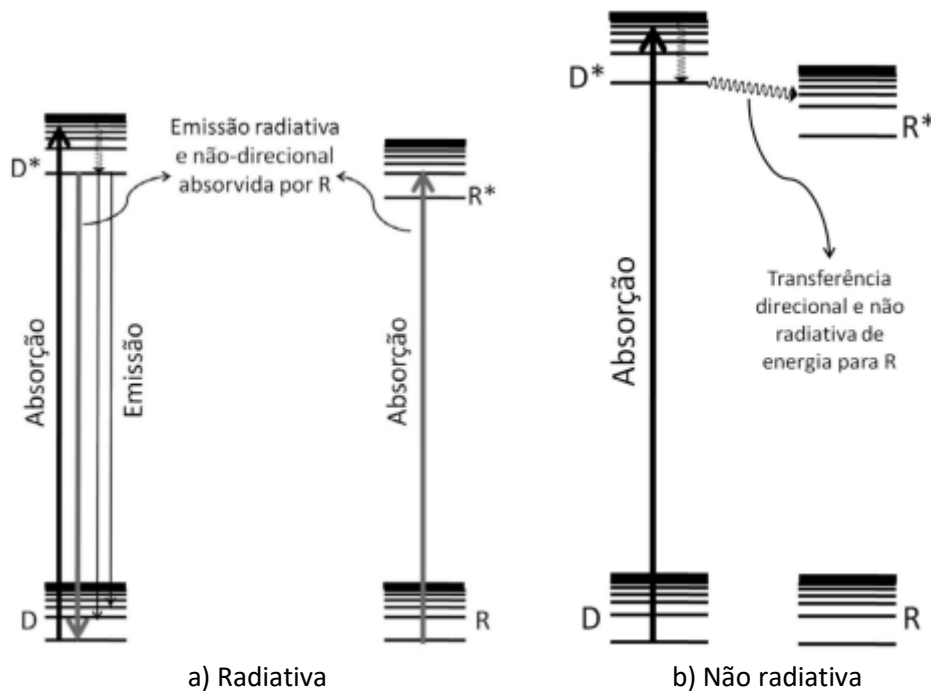
Em se tratando da transferência de energia intramolecular, a luminescência dos complexos de lantanídeos que possuem íons trivalentes é explicada pela sensibilização da luminescência, ou mais comumente chamado de efeito antena, um fenômeno em que ocorre a absorção pelo ligante e transferência de energia deste para o íon central. Assim, esse processo pode ser explicado em 3 (três) processos, conforme já destacado na seção anterior, sendo a primeira denominada de conversão interna, na segunda tem-se a transferência de energia ligante-íon e, por fim, a retrotransferência íon-ligante. Destaca-se que existem 2 (dois) processos que ocorrem na transferência intramolecular, são eles: radioativo e não-radioativo (SOUZA; SIGOLI, 2012).

O processo radioativo apresentado na **figura 8 (a)** acontece em 2 (duas) etapas, em que, na primeira, o doador emite a radiação e, na segunda, o receptor absorve a radiação de forma sucessiva, de acordo com as **equações 3.3.1 (1) e 3.3.1 (2)**, respectivamente (SOUZA; SIGOLI, 2012).



em que D é a espécie doadora no estado fundamental, D* a espécie doadora no estado excitado, R a espécie receptora no estado fundamental, R* a espécie receptora no estado excitado e $h\nu$ a energia de um fóton (SOUZA; SIGOLI, 2012).

Figura 8 - Transferência de energia a) radioativa e b) não radioativa



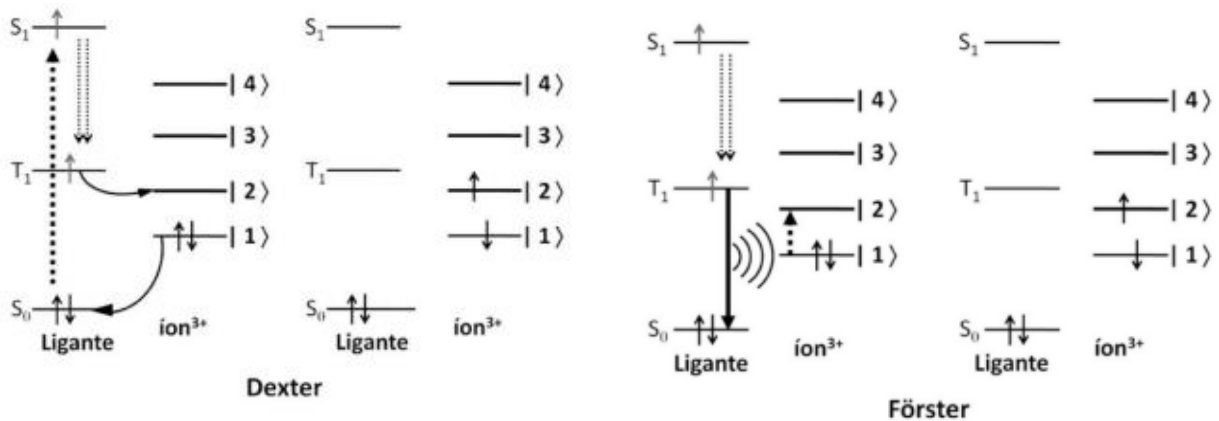
Fonte: (SOUZA; SIGOLI, 2012).

Com relação à transferência de energia não-radioativa (**Figura 8 (b)**), esta ocorre em apenas 1 (uma) etapa, conforme mostra a equação 3.3.1 (3):



Este processo se caracteriza como sendo direcional, visto que a emissão do doador é impactada pelo receptor influenciando o tempo de decaimento e o rendimento da emissão do doador D e do receptor R. Sendo assim, a compreensão do tempo de vida do doador e da volta do receptor ao seu estado fundamental permite identificar se o doador apresentará fosforescência ou fluorescência (SOUZA; SIGOLI, 2012).

É válido destacar duas teorias que são utilizadas para descrever processos de transferência de energia não radiativos, são elas: a teoria de Förster e a teoria de Dexter, esquematizados na **figura 9**. A teoria de Förster trata da transferência de energia com interações do tipo dipolo-dipolo de um doador excitado D^* para um receptor R, na qual necessita de uma ressonância em meio às oscilações dos campos elétricos (\vec{E}) do doador excitado e do receptor no estado fundamental. Na teoria de Dexter tem-se a adição de parâmetros de multipolos e as interações de troca acontecem se pelo menos um dos dipolos de transição forem proibidos (SOUZA; SIGOLI, 2012).

Figura 9 - Transferência de energia de Dexter e Förster

Fonte: (SOUZA; SIGOLI, 2012).

A compreensão das teorias de transferência de energia de Dexter e de Förster são importantes, por exemplo, no estudo da fotoquímica e no desenvolvimento de materiais fotovoltaicos. Além disso, a teoria de Förster possui diversas aplicações na bioquímica e na medicina (SOUZA; SIGOLI, 2012).

A seguir serão discutidos dois parâmetros que caracterizam as emissões radiativas dos estados dos íons Ln^{3+} : o tempo de vida do estado emissor (τ_{obs}) e o rendimento quântico de luminescência (Q).

3.4 Tempo de vida

O termo tempo de vida refere-se ao tempo necessário para que a população de um estado excitado sofra decaimento para $1/e$ do seu valor inicial, ou seja, 36,8% do estado inicial, sendo ($e = 2,7182818\dots$). Experimentalmente, a medição do tempo de vida pode ser feita através de dois métodos, o de domínio da frequência e o de domínio do tempo (BINNEMANS, 2015).

No método de domínio de tempo, utiliza-se um pulso de luz com tempo de vida menor que o do estado excitado e bem pequeno para realizar a excitação da amostra (BINNEMANS, 2015). O tempo de vida de substâncias contendo o íon Eu^{3+} pode ser descrito pela **equação 3.4 (1)**:

$$I(t) = I(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (3.4 (1))$$

em que, $I(t)$ e $I(0)$ são as intensidades no tempo t e no tempo igual a zero (tempo inicial), respectivamente. O tempo é representado por t e τ refere-se ao tempo de vida. Sendo assim, a intensidade é medida através da TCSPC - *Time Correlated Single Photon Counting*, isto é, a contagem de fótons únicos correlacionados com o tempo.

Vale destacar que, caso a curva de decaimento não se ajuste por uma única exponencial, pode-se realizar um ajuste para uma função com múltiplas exponenciais, $I(t) = I(0) \sum_i \alpha_i e^{-t/\tau_i}$, em que α_i é a fração de sítios i com tempos de vida τ_i . Entretanto, quando o melhor ajuste ocorre para mais do que três exponenciais, recomenda-se utilizar o tempo médio é o recomendado (BINNEMANS, 2015).

Outra forma de calcular o tempo de vida, é o método de domínio de frequência (fase ou modulação), normalmente utilizado em fluorescência de moléculas orgânicas. A amostra é então excitada com luz de intensidade modulada em alta frequência, em que a vida útil do luminóforo atrasa a emissão acerca da relaxação. O tempo de decaimento é calculado pelo atraso da intensidade que é interpretado como uma variação de fase (BINNEMANS, 2015).

Pode-se relacionar o tempo de vida de luminescência com as taxas de relaxação de um estado excitado J governado pelas probabilidades de transição de todos os processos, radiativos e não radiativos, denominado de tempo de vida observado (τ_{obs}):

$$\frac{1}{\tau_{obs}} = \sum_{J'} A(\psi J, \psi J') + \sum_{J'} W(\psi J, \psi J') \quad (3.4 (2))$$

em que J' são os estados finais, A e W são as probabilidades de ocorrência dos processos radiativos e não radiativos, respectivamente. Cabe destacar que são incluídas transições eletrônicas com a probabilidade radiativa A , enquanto a probabilidade não-radiativa W abrange as taxas de transferência de energias efetivas e emissões multifônicas (BINNEMANS, 2015).

Pode-se obter também o tempo de vida radiativo τ_{rad} (**equação 3.4 (3)**), na qual refere-se ao tempo de vida da luminescência quando ocorrem apenas processos radiativos (BINNEMANS, 2015).

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \sum_{\psi J} A(\psi J, \psi J'). \quad (3.4 (3))$$

Ressalta-se que τ_{rad} pode ser denominado de tempo de vida natural, porém o termo é pouco utilizado (BINNEMANS, 2015).

3.5 Rendimento quântico

O rendimento quântico é a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos:

$$Q = \frac{\text{número de fótons emitidos}}{\text{número de fótons absorvidos}} \quad (3.5 (1))$$

Vale ressaltar que se utilizam duas formas para medir o rendimento quântico: o método absoluto e o método relativo. No método relativo, é realizada uma comparação das intensidades de duas amostras, em que uma delas é um padrão, isto é, uma amostra com rendimento quântico conhecido. Por outro lado, no método absoluto, é possível obter o rendimento quântico sem a presença desse padrão, inserindo uma amostra (sólida – monocristal ou pó; ou líquida) em uma esfera de integração coberta por um material com alta reflectância. A amostra é, então, excitada em um determinado comprimento de onda e a emissão é quantificada pela esfera, que mede toda a radiação emitida. Em ambos os casos, relativo e absoluto, a medida é feita por meio da contagem do número de fótons, em que a intensidade é dada em termos de número de fótons por unidade de tempo.

Vale ressaltar que, quando a excitação ocorrer diretamente nos estados $4f$, tem-se o rendimento quântico intrínseco Q_{Ln}^{Ln} , apresentado pela **equação (3.5 (2))** (BÜNZLI, 2015).

$$Q_{Ln}^{Ln} = \frac{k_{rad}}{k_{obs}} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}}, \quad (3.5 (2))$$

em que k_{rad} é a taxa radiativa e k_{obs} é a taxa de despopulação de um nível excitado (BÜNZLI, 2015).

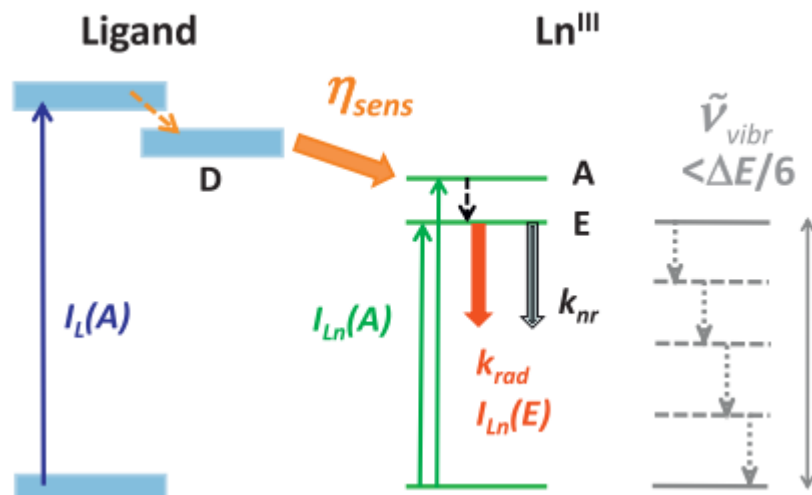
A **figura 10** apresenta um esquema em que são mostradas as principais transferências de energia que ocorrem em compostos contendo íons lantanídeos, em que A refere-se à absorção, E a emissão, D ao estado doador, n_{sens} é a eficiência da sensibilização e Ln^{III} refere-se a um lantanídeo com carga +3. Sendo assim, observa-se a absorção de energia pelo ligante levando-o a um estado excitado (singleto); em seguida, a energia é direcionada para um estado doador (triplete). Por fim, tem-se a emissão da luminescência pelo metal. Em resumo, a absorção é focada no ligante, enquanto a emissão é centrada no lantanídeo. Para esse processo, surge, então, a necessidade de definição de um rendimento quântico global - Q_{Ln}^L (BÜNZLI, 2015),

$$Q_{Ln}^L = \frac{I_{Ln}(E)}{I_L(A)}, \quad (3.5 (3))$$

em que $I_{Ln}(E)$ representa o número de fótons emitidos pelo íon metálico e $I_L(A)$ o número de fótons absorvidos pelo ligante. Vale destacar que este rendimento quântico

pode, no máximo, ser igual ao rendimento quântico intrínseco Q_{Ln}^{Ln} descrito na **equação 3.5 (2)**.

Figura 10 – Eficiência de sensibilização em processos de ET



Fonte: (BÜNZLI, 2015).

A sensibilização pode, então, ser definida como a razão dos rendimentos quânticos global e intrínseco, conforme mostra a **equação 3.5 (3)** (BÜNZLI, 2015):

$$\eta_{sens} = \frac{Q_{Ln}^L}{Q_{Ln}^{Ln}} \quad (3.5 (3))$$

3.6 Modelagem Computacional de sistemas com lantanídeos

A emissão intensa na região do vermelho apresentada pelos compostos lantanídeos que possuem o íon Eu^{3+} foram muito estudados devido as suas aplicações (BÜNZLI, 2015). Além disso, foram utilizados como dispositivos de conversão molecular de luz (LCMD's). Mais à frente, o termo “efeito antena” foi usado para explicar a absorção e a transferência de energia entre ligantes e o íon lantanídeo (SÁ *et al*, 2000).

Estudos teóricos e computacionais foram realizados com o intuito de compreender e prever propriedades de luminescência, incluindo os parâmetros de intensidade 4f-4f, rendimentos quânticos de luminescência, a natureza e a posição dos estados dos ligantes, a geometria de coordenação de um complexo e as taxas de transferência do íon para o ligante (BRITO *et al*, 2010; SÁ *et al*, 2000). Vale ressaltar que a determinação da estrutura molecular é um passo importante para a compreensão das propriedades luminescentes. Para isso, métodos semiempíricos têm sido utilizados, tais como SMLC/AM1 e INDO/S – CL, para a obtenção da estrutura

molecular e dos espectros eletrônicos, respectivamente, com o intuito de identificar os efeitos causados pelos ligantes em suas propriedades luminescentes (BRITO *et al*, 2010; SÁ *et al*, 2000).

Vários métodos de estrutura eletrônica podem ser utilizados para o cálculo da estrutura. Eles são classificados em métodos baseados em função de onda, tais como os *ab initio* e os semiempíricos, ou baseados na densidade eletrônica, tal como a teoria do funcional da densidade, DFT. A escolha do método e, mais especificamente, do nível de cálculo, irá depender do tamanho do sistema, do grau de precisão que se deseja obter, do tipo de propriedade a ser estudada, da demanda computacional e do tempo disponível etc. Métodos que incluem efeitos de correlação eletrônica, tais como MP2, DFT/B2PLYP, apresentam elevada demanda computacional e normalmente são utilizados para sistemas com algumas dezenas de átomos. No entanto, os métodos semiempíricos e alguns funcionais DFT, utilizados neste trabalho, permitem a obtenção de propriedades de sistemas maiores com maior facilidade.

O método DFT vem sendo amplamente utilizado na comunidade científica por físicos, químicos, cientistas de materiais etc. O formalismo por trás dessa teoria está baseado nos teoremas de Hohenberg-Kohn (1964), em que um dos teoremas demonstra que a energia eletrônica é um funcional único da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, que atua como a grandeza básica para determinar as propriedades eletrônicas de átomos e moléculas ao invés da função de onda. Entretanto, o teorema mostra apenas que o funcional existe, não sua forma (ATKINS; FRIEDMAN, 2011). Os teoremas e as formulações posteriores não fornecem a forma da dependência do funcional da energia com a densidade do sistema. Uma das estratégias que foi adotada é a partição da energia eletrônica em termos de contribuições de um sistema não-interagente com a mesma densidade que o sistema real, acrescidos de termos de troca-correlação (Kohn e Sham, 1965). Kohn e Sham propuseram que a energia eletrônica E de um estado fundamental com n elétrons é expressa pela **equação 3.6 (1)** (ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_1^2(r_1) dr_1 - j_0 + \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} j_0 \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (3.6 (1))$$

em que, o termo 1 (azul escuro) trata-se da energia cinética dos elétrons, já o segundo (verde escuro) refere-se à atração elétron-núcleo. O termo 3 (verde claro) trata-se da interação de coloumb mediante a distribuição de carga total em r_1 e r_2 . Por fim, o último

termo (azul claro) da equação refere-se à energia de troca-correlação do sistema que leva em conta as interações não clássicas elétron-elétron. Cabe destacar que dentre os termos da equação 3.6 (1) acima, o único que se tem dificuldade em obtê-lo é E_{xc} , visto que este termo se trata de funcionais de densidade eletrônica com a utilização de expressões aproximadas (ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

Os orbitais de Kohn-Sham ψ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) apresentam as soluções da **equação 3.6 (2)**:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.6 (2))$$

Ressalta-se que os orbitais de Kohn-Sham são, agora, conhecidos, a partir de cálculos e a soma apresentada na **equação 3.6 (2)** representa a densidade eletrônica total do sistema (ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

Os termos de troca-correlação também não possuem formas conhecidas, mas algumas propriedades têm direcionado o desenvolvimento dos chamados funcionais de troca-correlação, que dão origem aos diferentes métodos DFT, tais como B3LYP, PBE0, M06, BLYP entre outros.

Ao longo dos anos, a teoria DFT sofreu modificações fazendo com que se tornasse uma teoria bastante utilizada em diversas áreas, tais como na química, na física e na ciência dos materiais. Uma extensão desta teoria permitiu o desenvolvimento do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT- *Time Dependent Density Functional Theory*), que leva em consideração a natureza dependente do tempo (TD) de ondas eletromagnéticas para tratar os estados eletrônicos excitados resultantes das interações da radiação com a matéria, útil para prever as propriedades associadas à espectroscopia, tais como os espectros de absorção e emissão (ADAMO; JACQUEMIN, 2013, p. 1).

Além da escolha do método adequado para o cálculo da propriedade que se deseja, é necessário também escolher como tratar os elétrons nos orbitais. Conjuntos de funções de base são conjuntos de funções matemáticas a partir das quais a função de onda é construída. Os orbitais moleculares tanto na teoria HF quanto nos cálculos DFT são expressos como uma combinação linear de funções de base, os coeficientes sendo determinados de modo iterativo na solução das equações pelo método de campo auto consistente (*Self consistente Field*, SCF). A função de onda completa é,

então, expressa como um determinante de Slater, formado a partir dos orbitais moleculares ocupados.

Questões relacionadas à descrição adequada e eficiência da implementação computacional tornaram os conjuntos de funções de base do tipo *split valence* (valência dividida) amplamente utilizados. O conjunto de bases duplo zeta, tais como 6-31G, formam todos os orbitais moleculares de combinações lineares de duas funções de bases de tamanhos diferentes para cada orbital atômico. Similarmente, o conjunto de bases zeta, como 6-311G, usa três tamanhos de funções contraídas para cada tipo de orbital. O número 6 representa o fato de que seis funções gaussianas são utilizadas para tratar os orbitais internos e os números após o traço (-) referem-se a uma camada dupla (31) ou tripla (311) de funções gaussianas utilizadas para tratar os orbitais de valência, enquanto o G indica que são funções gaussianas.

Também é possível alterar a forma e o tamanho dos orbitais por essa descrição, utilizando-se conjuntos de funções de base de polarização e difusa, respectivamente. No primeiro caso, são adicionados orbitais com momento angular maior do que é necessário para o estado fundamental na descrição de cada átomo. Por exemplo, conjuntos de funções de base polarizadas adicionam funções d aos átomos de O, N e C. Os átomos de H podem também ser adicionados de funções p. Uma forma comum de expressar tais conjuntos de funções de base é adicionando-se "*" (ou "***", no caso de átomos de H) aos conjuntos de funções de base dos exemplos acima (6-31G*, por exemplo) ou colocando entre parênteses o tipo de funções adicionadas (6-31G(d)). Por fim, no segundo caso, são adicionadas funções de tamanho grande de funções tipo s e p, o que permite ocuparem uma região maior do espaço. A adição de conjuntos de bases com funções difusas, são importantes para descrever sistemas em que os elétrons estão relativamente longe do núcleo, tais como ânions e moléculas com pares isolados de elétrons. Para representar esses conjuntos de funções de base, utiliza-se o sinal de "+" em conjuntos de funções do tipo split valence como o 6-31+G(d), que é o conjunto de bases 6-31G(d) com funções difusas adicionadas aos átomos exceto hidrogênio. Já a utilização de dois "++" indica a adição também de funções difusas aos átomos de hidrogênio do sistema.

Uma estratégia frequentemente adotada para tratar sistemas que contém átomos pesados, ou seja, que possuem um grande número de elétrons e, portanto, exigem um grande número de funções de base para descrevê-los (JENSEN, 2007), é a de tratar explicitamente apenas os elétrons nas camadas de valência relativos a esses

átomos, uma vez que os elétrons próximos ao núcleo, apesar de deterem grande parte da energia do sistema, praticamente não afetam suas propriedades químicas. Assim, os elétrons internos e o núcleo podem ser substituídos por um potencial efetivo, chamado de potencial efetivo de caroço (*effective core potencial* – ECP), que são modelados por uma função adequada, e apenas os elétrons de valência são tratados explicitamente por um conjunto de funções de bases. Esse tratamento fornece resultados muito bons a uma fração do custo computacional de um cálculo que envolva todos os elétrons (JENSEN, 2007).

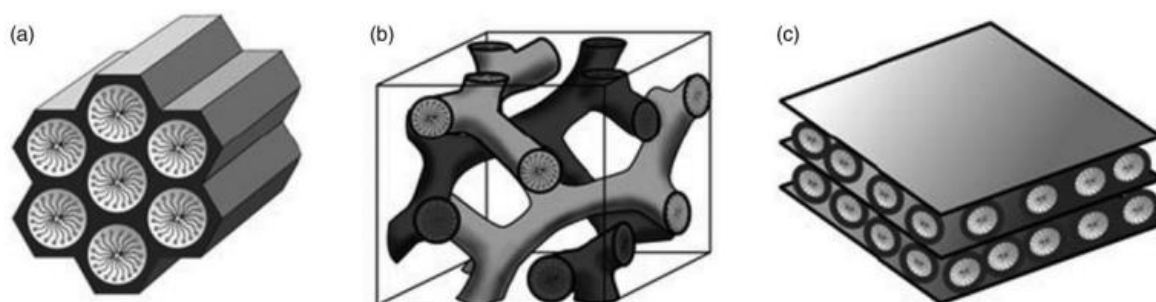
As duas primeiras etapas da modelagem computacional de propriedades luminescentes de compostos lantanídeos podem ser realizadas a partir dos métodos aqui descritos: a obtenção da estrutura e o cálculo das energias dos estados excitados singleto e tripleto. No entanto, a modelagem completa ainda compreende as etapas que envolvem o cálculo das taxas de transferência de energia e de outras taxas de transição para a construção de um modelo cinético teórico e obtenção do rendimento quântico e tempo de vida, que serão discutidos no capítulo 4.

3.7 Resultados experimentais de interesse

Dentre os materiais nanométricos, a sílica (SiO_2) mesoporosa vem ganhando destaque devido às possibilidades de aplicações em diversas áreas do conhecimento de acordo com o tamanho da nanopartícula. Por exemplo, nanopartículas com tamanhos entre 100-140 nm podem ser utilizadas para a obtenção de nanocarreadores para aplicações na teranóstica do câncer (CHEN *et al.*, 2017), além de aplicações em outras áreas, como engenharia, química e física mediante algumas características a seguir: elevada área de superfície, elevado volume e distribuição dos tamanhos de poros, biocompatibilidade, utilização como *drug delivery* (SHAH; RAJPUT, 2017). Com relação aos materiais porosos, os materiais são classificados em microporosos, quando possuem poros menores que 2 nm, mesoporosos com poros entre 2 nm e 50 nm e macroporosos com poros maiores que 50 nm (PASTORE *et al.*, 2022).

A sílica mesoporosa é classificada em MCM41, MCM48 e MCM50, conforme mostra a **figura 11**.

Figura 11 - Tipos de sílica mesoporosa (a) MCM41, (b) MCM48 e (c) MCM50



Fonte: (SALIMIAN; ZADHOUSH; MOHAMMADI, 2018).

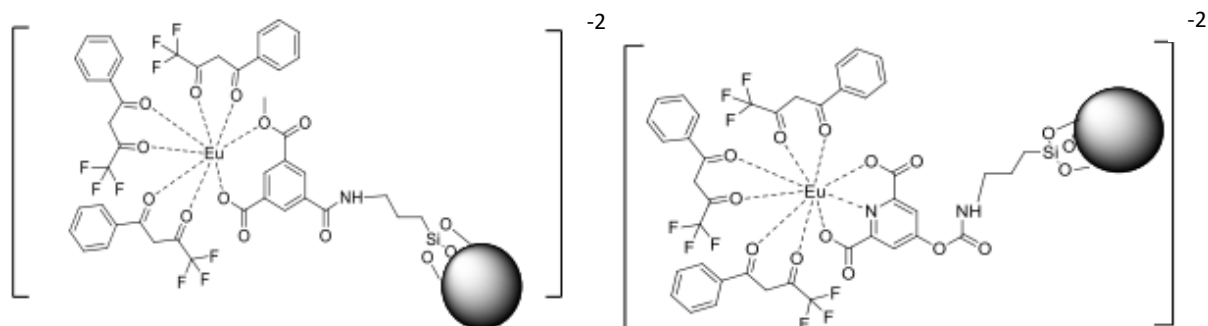
Ambas as sílicas são mesoporosas, entretanto a MCM41 possui uma estrutura hexagonal e poros cilíndricos. Já a MCM48 é um material que possui uma estrutura cúbica e poros esféricos com diâmetros maiores que a MCM41 e a MCM50. A MCM50 é um material que possui estrutura lamelar de porosidade, na qual seus poros são camadas de sílicas empilhadas (COSTA *et al*, 2019).

Recentemente, Azevedo (2019) fez a síntese de materiais híbridos, obtidos suportando complexos de íon európio trivalente (Eu^{3+}) em nanoesferas de sílica do tipo MCM48. Vários ligantes foram utilizados, entre eles, o ácido trimésico (BTC) e o ácido quelidâmico (DAMIC) acoplados a agentes silanos. O objetivo foi sintetizar compostos que pudessem atuar em dispositivos de segurança. Os materiais sintetizados são de fácil obtenção e aplicação, não apresentam toxicidades e são de detecção fácil e rápida. Tais materiais foram testados para confecções de tintas e dispositivos de segurança impressos pelo método DoD (Drop-on-Demand) com atuador piezoelétrico para aplicações forenses.

Destaca-se que foram realizadas diversas caracterizações utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), análises termogravimétricas (TGA), espectroscopia de fotoluminescência, dentre outras.

Mediante os espectros de emissão e excitação obtidos, evidenciou-se a presença da sensibilização da luminescência pelos ligantes coordenados ao íon. A presença de moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} enfraquece ou suprime a luminescência, ao contrário do obtido a partir da adição do 4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadionato (btfa), que remove as moléculas de água de coordenação e obtém-se uma luminescência expressiva do material. A **figura 12** mostra a representação esquemática das ligações nos materiais híbridos após o acréscimo do btfa, sugeridas pelos dados experimentais (AZEVEDO, 2019).

Figura 12 - Híbridos (a) MCM48-Eu(btfa)₃BTC e (b) MCM48-Eu(btfa)₃DAMIC.



Fonte: (AZEVEDO, 2019).

É importante frisar que se utilizou a sílica com complexos de lantanídeos com o intuito de conter a formação de agregados, além disso, foi possível alterar as propriedades luminescentes alterando-se os ligantes coordenados ao íon Eu^{3+} (AZEVEDO, 2019).

4 PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS

Nesta seção estão descritos os modelos e procedimentos utilizados na modelagem computacional das propriedades luminescentes para auxiliar na compreensão do processo que leva à luminescência. Para isso, estão descritos os processos para a obtenção das estruturas moleculares, os parâmetros de intensidade, além dos cálculos da energia dos estados excitados singleto e tripleto e a resolução das equações de taxa de transferência para a obtenção do tempo de vida e rendimento quântico.

4.1 Descrição do modelo estrutural, obtenção das estruturas moleculares e cálculo das energias dos estados excitados singleto e tripleto

O programa GaussView 5.0 foi empregado para realizar a construção das estruturas iniciais propostas e visualização de alguns resultados, enquanto os programas Gaussian 09 e o MOPAC (MOPAC, 2016) foram utilizados para realizar o cálculo das estruturas eletrônicas e moleculares utilizando os métodos DFT e TD-DFT, e AM1/Sparkle, respectivamente.

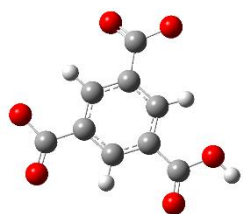
Devido ao grande número de átomos que compõem os materiais híbridos formados por unidades de íons Eu^{3+} e também pelo fato de a região denominada de poliedro de coordenação ser de grande relevância para a descrição das propriedades luminescentes, e, portanto, deve ser a região que melhor deve ser descrita, foram propostos dois tipos de modelos moleculares baseados nos ligantes derivados desprotonados do BTC e do DAMIC funcionalizados com o agente de acoplamento à nanoesfera, o 3-amino-propila. De fato, experimentalmente, foi utilizado o agente silano 3-(aminopropil) trimetoxisilane. Vale ressaltar que ao longo deste trabalho as nomenclaturas BTC e DAMIC se referem aos ligantes funcionalizados. Os modelos propostos, portanto, foram: um no qual estes ligantes foram “cortados” e outro no qual foram utilizados com todos os átomos, conforme mostra a figura 13. Note que ambos os modelos não consideram a ancoragem na sílica. Vale ressaltar que tal ancoragem minimiza a flexibilidade dos ligantes BTC e DAMIC apresentadas quando não estão ancorados ou ligados, no entanto, a modelagem das propriedades luminescentes realizada neste trabalho considera apenas estruturas rígidas (estáticas).

A partir destes modelos de ligantes, foi construída a estrutura baseada em estruturas obtidas por cristalografia de raios-X para o complexo com o ligante BTFA, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})(\text{MeOH})]$ em que btfa e t-bpete são 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-

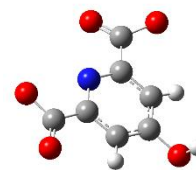
butanedionato e trans-1,2-bis(4-piridil)etileno, obtida por Lima e colaboradores (2013), em que o ligante t-bpete foi removido para que o ligante BTC ou DAMIC fosse adicionado. Os resultados obtidos para os complexos com os modelos 1 (ligantes cortados) não foram satisfatórios, conforme discutido na seção de resultados e discussão. As estruturas moleculares calculadas dos 5 (cinco) complexos a partir do modelo 2 (ligantes com todos os átomos) estão apresentadas na **figura 13**. Ressalta-se que se utilizou o método semiempírico AM1/Sparkle e o funcional PBE1PBE para representar os complexos. Além disso, com o funcional DFT, para todos os complexos foi utilizado o pseudopotencial de caroço - ECP (*Effective Core Potential*) do tipo ECP MWB52 para tratar os íons Eu^{3+} . Neste ECP, 52 refere-se ao número de elétrons presentes no subnível 4f e nos subníveis mais internos (os elétrons de “caroço” do átomo). Os conjuntos de funções de base 6-31G foram utilizados para tratar os elementos H, C, N e F e o conjunto 6-31+G para o oxigênio (O). Todos os pontos críticos da superfície de energia potencial foram caracterizados pela matriz Hessiana (constantes de força).

Para os cálculos dos estados excitados singleto e tripleto, a partir da TDDFT, foram utilizados o funcional LC- ω PBE e o conjunto de funções de base do tipo 6-31G(d) para todos os elementos, com exceção do Eu^{3+} , no qual foi também utilizado o conjunto de base ECP MWB52. A escolha deste funcional se baseou na tese de Doutorado de José Diogo Dutra (2017), que avaliou diferentes combinações de funcionais de longo alcance e conjuntos de funções de base nos cálculos TDDFT (LC- ω PBE e ω B97X-D) e os conjuntos de funções de base 6-31G, 6-311G, 6-31G(d), 6-31+G(d) e 6-311++G(d,p), para obtenção das energias dos estados excitados tripleto de complexos de lantanídeos. A combinação LC- ω PBE/6-31G(d) forneceu erro de 500 cm^{-1} menor do que o calculado para a combinação B3LYP/6-31G(d), amplamente utilizada em cálculos deste tipo. Mesmo com a inclusão de mais funções gaussianas primitivas ao conjunto de funções de base, o resultado obtido para as energias dos estados tripletos não melhorou em relação aos dados experimentais. Além disso, ele obteve que tal combinação é 8,6% mais exata quando se compara os resultados obtidos com os dados experimentais para o conjunto de espécies avaliadas e apresentou melhor relação custo-benefício, uma vez que o tempo computacional foi menor.

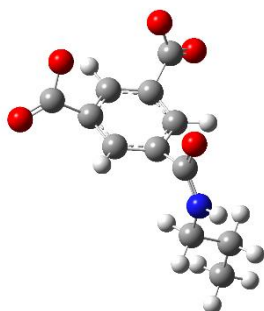
Figura 13 – Modelos adotados para os ligantes auxiliares desprotonados: BTC - ácido 1,3,5-Benzeno-tri-carboxílico e DAMIC – ácido quelidâmico



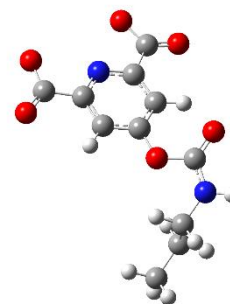
Modelo 1 – BTC



Modelo 1 – DAMIC



Modelo 2 – BTC



Modelo 2 – DAMIC

Fonte: O autor (2024)

A taxa de transferência de energia entre o ligante e o íon Eu^{3+} é fortemente dependente da distância entre os estados doador e aceitador (distância do núcleo do lantanídeo ao baricentro do estado eletrônico do ligante), representada pelo R_L , e estimada a partir dos orbitais atômicos que contribuem para os estados excitados tripleto e singleto obtidos nos cálculos TDDFT, como segue:

$$R_L = \frac{\sum_{\zeta}^{\text{conf}} |d_{\zeta}|^2 R_{\zeta}}{\sum_{\kappa}^{\text{conf}} |d_{\kappa}|^2}, \quad R_{\zeta} = \sum_A^{\text{atm}} R_A^{(\zeta)}, \quad R_A^{(\zeta)} = R_A \frac{\sum_{i \in A}^{\text{MO coefs}} |c_i^{(\zeta)}|^2}{\sum_{j \in A}^{\text{MO coefs}} |c_i^{(\zeta)}|^2}, \quad (4.1 (1))$$

em que os somatórios na primeira razão são sobre as configurações $\eta \rightarrow \zeta$ e $\eta \rightarrow \kappa$ que contribuem para o estado doador e têm contribuições de d_{ζ} e d_{κ} para a transição que leva ao estado doador do ligante, o segundo somatório é sobre todos os átomos do ligante, as somas na última razão são realizadas sobre os coeficientes dos orbitais moleculares, R_A é a distância do átomo A do ligante ao íon lantanídeo e $c_i(\zeta)$ é o i -ésimo coeficiente do orbital atômico do átomo contribuindo ao ζ -ésimo orbital molecular.

4.2 Obtenção dos parâmetros de intensidade Ω_λ de Judd-Ofelt e taxas de transferência de energia intramolecular

Utilizou-se a plataforma web JOYSpectra para o cálculo dos parâmetros de intensidade e das taxas de transferência de energia intramolecular. Esta plataforma vem sendo desenvolvida pelo grupo dos profs. Renaldo Moura e Oscar Malta (2021) e utiliza o conceito de polarizabilidade de sobreposição de ligação química.

Os parâmetros de intensidade teóricos dependem do ambiente químico e do íon de terras raras de acordo com as seguintes **expressões**:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{2t+1}, \quad (4.2 (1))$$

em que,

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E} (r^{t+1}) \theta(t, \lambda) \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle 3 \parallel C^{(\lambda)} \parallel 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t,\lambda+1}, \quad (4.2 (2))$$

em que ΔE é dado pela diferença de energia entre as energias do baricentro das configurações do estado fundamental e do estado excitado; r_λ são integrais predefinidas, que apresentam valores típicos para Eu^{3+} . Outro termo com valor predefinido é o operador tensor de Racah, $\langle 3 \parallel C^{(\lambda)} \parallel 3 \rangle$. $\delta_{t,\lambda+1}$ corresponde à fração de participação entre as excitações do núcleo $4f \rightarrow nd$ e $\theta(t, \lambda)$ contém participações de orbitais de paridade oposta. t e p são os ranks que definem os harmônicos esféricos. Dependência dos parâmetros de intensidade com o ambiente químico está incluída na soma sobre os ligantes γ_p^t e Γ_p^t e podem ser acessados na referência (MALTA *et al.*, 1997).

Na equação 4.2(2), o primeiro termo se refere à contribuição do dipolo elétrico forçado (FED) e o segundo termo à contribuição do acoplamento dinâmico (DC). Em que é obtido do hamiltoniano descrito pela **equação 4.2 (3)** a seguir:

$$H_{dc} = e \sum_{ij} \vec{\mu}_j \cdot \frac{(\vec{r}_i - \vec{R}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3}, \quad (4.2 (3))$$

em que dc refere-se ao mecanismo de acoplamento dinâmico, \vec{R}_j refere-se ao vetor posição dos átomos que compõem o poliedro de coordenação, \vec{r}_i é o vetor posição dos elétrons de valência do íon e $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo induzido (MOURA *et al.*, 2015).

No modelo proposto por Moura *et al.* (2015), sugere-se uma alteração no mecanismo de acoplamento dinâmico, em que considera a região de sobreposição das ligações químicas como a superfície de contato entre o ligante e o íon, na qual o efeito do ligante produz um dipolo induzido $\vec{\mu} = (\alpha_{OP} + \alpha') \vec{E}_i$, em que α' trata-se da polarizabilidade efetiva do núcleo de um átomo ligado ao íon central, α_{OP} a polarizabilidade de sobreposição e \vec{E}_i , o campo elétrico que está incidindo (MOURA *et al.*, 2015). Dessa maneira, a contribuição para o acoplamento dinâmico (**equação 4.2 (4)**) foi reescrita a partir das contribuições da polarizabilidade da ligação química (OP) e do caroço (core) do átomo diretamente coordenado ao íon central:

$$H_{DC} = H_{DC}^{OP} + H_{DC}^{core} = e \sum_{ij} \vec{\mu}_j \cdot \frac{(\vec{r}_i - \frac{\vec{R}_j}{2\beta_j})}{|\vec{r}_i - \frac{\vec{R}_j}{2\beta_j}|^3} + e \sum_{ij} \vec{\mu}_j \cdot \frac{(\vec{r}_i - \vec{R}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3} \quad (4.2 (4))$$

em que $\beta_j = (1 \pm \rho_j)^{-1}$, com ρ_j sendo a integral de sobreposição entre os orbitais 4f e os orbitais de valência do ligante – aplicando-se o sinal positivo quando o raio do íon lantanídeo é maior que o do átomo ligante, e o sinal negativo caso contrário. Com isso, a contribuição para o $B_{\lambda,t,p}^{dc}$ se torna:

$$B_{\lambda,t,p}^{dc} = \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{1/2} \langle r^\lambda \rangle \langle f || C^\lambda || f \rangle \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} x \sum_{ij} \frac{[(2\beta_j)^{t+1} \alpha_{OPj} + \omega_j]}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_j) \delta_{t, \lambda+1}, \quad (4.2 (5))$$

em que, $\lambda = 2, 4, 6$, $C^{(\lambda)}$ os operadores tensoriais de Racah de rank λ , R_j a distância do átomo j no poliedro de coordenação ao íon lantanídeo, α_{OPj} a polarizabilidade do recobrimento da ligação entre o átomo j e o íon lantanídeo, α'_j a polarizabilidade do caroço do átomo j e $Y_p^{t*}(\Omega_j)$ são os conjugados complexos dos harmônicos esféricos de rank t .

Utiliza-se, nesta abordagem, o conceito de valência iônica específica (g_j) no lugar do fator de carga comum (g) entre o átomo de metal e o sítio de ligação para a contribuição do mecanismo de dipolo elétrico forçado – FED, conforme mostra a **equação 4.2 (6)** (MOURA, 2016).

$$B_{\lambda,t,p}(FED) = \frac{2}{DE} \langle 4f | r^{t+1} | 4f \rangle (t, \lambda) \sum \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right) g_j \frac{Y_{k,q}^*(\Omega_j)}{R^{k+1}} \quad (4.2 (6))$$

Ressalta-se que os fatores de carga g_j dos átomos da ligação realizada com o Eu^{3+} são expressos pela **equação 4.2 (7)** a seguir:

$$g_j = R_j \sqrt{\frac{k_j}{2 \Delta \varepsilon_j}}, \quad (4.2 (7))$$

sendo, $\Delta \varepsilon_j$ a primeira energia de excitação de íons como o Eu^{3+} e k_j a constante de força associada à ligação entre o íon e a espécie j .

Essas propriedades são calculadas a partir da geometria otimizada, conforme descrito na seção anterior.

Além disso, essa plataforma possibilita a obtenção das taxas de transferência de energia intramolecular, estimadas utilizando o método proposto por Malta (2008).

4.3 Resolução das equações de taxa

Um passo importante na modelação das propriedades luminescentes envolve a resolução das equações de taxa. Elas descrevem a dependência temporal das populações dos estados envolvidos na luminescência, que pode ser expresso por meio da equação a seguir (CARNEIRO NETO *et al.*, 2019; MALTA *et al.*, 1999), conforme a **equação 4.3 (1)** abaixo.

$$\frac{dy_i}{dt} = - \sum_{i=1}^n k_{ij} y_i + \sum_{j=1}^n k_{ji} y_j, \quad k_{ii} = 0 \quad (4.3 (1))$$

em que y_i é a população do estado i , k_{ij} é a taxa de transição do estado i para o estado j ($i \rightarrow j$) e n trata-se do número de estados envolvidos no processo de luminescência. A primeira soma representa os processos que removem a população do estado i , enquanto a segunda soma representa aqueles que povoam o estado i . A resolução desta equação pode ser obtida a partir de métodos numéricos, cuja solução fornece a dependência do tempo e possibilita o cálculo de duas propriedades que auxiliam na caracterização da luminescência: o rendimento quântico e o tempo de vida da emissão. A simulação do processo de luminescência assume que, no início, o sistema está no estado fundamental, ou seja, as populações iniciais são $y_1(t=0) = 1$ e $y_{j \neq 1}(t=0) = 0$. Nesta etapa, dizemos que a fonte de excitação está ligada. Assim, nesta primeira simulação, o tempo evolui até que a solução é àquela obtida quando as populações são constantes, ou seja, atingem o regime de estado estacionário (EE). As populações em estado estacionário, $y_j(EE)$, são então usadas para calcular o rendimento quântico pela **equação 4.3 (2)** abaixo:

$$Q_{Ln}^L = \frac{A_{em}y_{em}}{k_{abs}y_0}, \quad (4.3 (2))$$

em que A_{em} são os coeficientes de emissão espontânea do estado emissor, k_{abs} é a taxa de absorção do estado fundamental, y_{em} e y_0 são as populações em estado estacionário dos estados emissor e fundamental, respectivamente.

Em uma segunda simulação, com a fonte desligada, a partir das populações em estado estacionário obtidas na primeira simulação, $y_j(EE)$, é possível determinar o tempo de vida do estado emissor usando essas populações como condição inicial, ou seja, $y_j(t = 0) = y_j(EE)$ e, cancelando a taxa absorção, $k_{abs} = 0$, que representa o desligamento da fonte de excitação. Seguindo a dependência temporal da população do estado emissor, ou de qualquer outro estado, o tempo de vida pode ser obtido determinando o momento em que a população do estado de interesse decai na quantidade $1/e$ (MALTA *et al.*, 1999)

Neste trabalho, as equações de taxas foram resolvidas numericamente usando o método Runge-Kutta de quarta ordem com passo de tempo adaptativo (PRESS *et al.*, 1992) implementado no programa Rates desenvolvido pelo grupo de pesquisa de Longo, R. L.

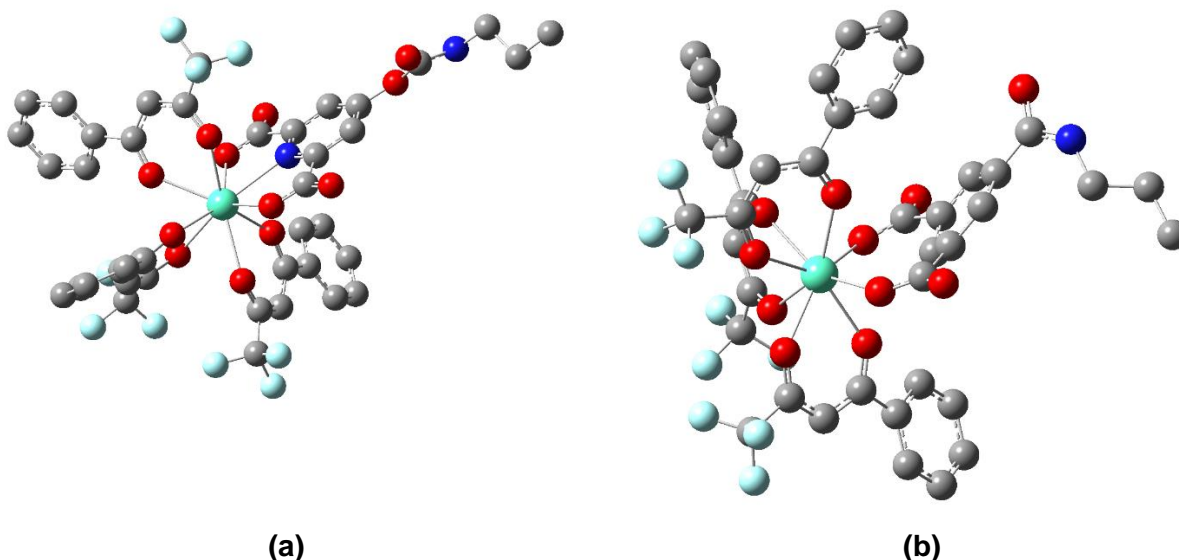
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estruturas moleculares

As estruturas moleculares dos 5 (cinco) complexos, a saber, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$, foram obtidas através da Teoria do funcional de densidade – DFT utilizando o funcional PBE1PBE e o método semiempírico AM1/Sparkle (**figuras 14** e **figura 15**). Vale ressaltar que as estruturas iniciais foram baseadas nas estruturas propostas no trabalho de Azevedo, através dos resultados experimentais obtidos e em dados da literatura (2019).

A estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ é nona coordenado, na qual o poliedro de coordenação contém 9 (nove) átomos de oxigênio, em que 6 (seis) átomos de oxigênio estão ligados a 3 (três) ânions de btfa, 2 (dois) átomos de oxigênio do ligante BTC e o Európio está ligado a 1 (um) átomo de nitrogênio do ligante DAMIC conforme mostra a **figura 14 (a)**. Os comprimentos de ligação obtidos entre o íon Eu^{3+} e os átomos de oxigênio e nitrogênio estão apresentados na **tabela 3**.

Figura 14 – Estrutura dos complexos: a) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ e b) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$ obtidas no nível PBE1PBE/MWB52/6-31+G(O),6-31G (N, C, H). O európio possui coloração verde claro, os carbonos são cinza, os átomos vermelhos são os oxigênios, os azuis escuros o nitrogênio, os azuis claro são os átomos de flúor. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.



Fonte: O autor (2024)

Tabela 3 - Comprimentos das ligações (em $\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$) entre o íon Európio (Eu^{3+}) e os átomos de oxigênio nos complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ obtidos nos níveis PBE1PBE/MWB52/6-31+G(O),6-31G (N, C, H) (DFT-PBE1PBE) e AM1/Sparkle (SE).

Complexos	Comprimentos das ligações $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$ (em $\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
-----------	---

$[Eu(btfa)_3BTC]^{2-}$	<i>Eu – O (btfa)</i>						<i>Eu – O (BTC)</i>		
	E1 - O2	E1 - O3	E1 - O4	E1 - O5	E1 - O6	E1 - O7	E1 - O79	E1 - O80	
DFT-PBE1PBE	2,44	2,42	2,45	2,42	2,47	2,44	2,44	2,47	
SE	2,38	2,39	2,38	2,39	2,39	2,39	2,33	4,29	
$[Eu(btfa)_3DAMIC]^{2-}$	<i>Eu – N(DAMIC)</i>	<i>Eu – O (btfa)</i>						<i>Eu – O (DAMIC)</i>	
	E1 – N15	E1 - O2	E1 - O3	E1 - O4	E1 - O5	E1 - O6	E1 - O7	E1 - O75	E1 - O76
DFT-PBE1PBE	2,57	2,44	2,54	2,54	2,48	2,43	2,48	2,43	2,45
SE	2,53	2,40	2,41	2,39	2,40	2,40	2,41	2,40	3,71

Fonte: O autor (2024).

Na tabela 3, observa-se que as distâncias variaram de $2,43$ a $2,54 \times 10^{-10}$ m (DFT-PBE1PBE) e $2,39$ a $2,41 \times 10^{-10}$ m (SE), referentes ao íon Európio e aos átomos de oxigênio do btfa com um comprimento médio de $2,48 \times 10^{-10}$ m a $2,40 \times 10^{-10}$ m, respectivamente, enquanto os comprimentos das ligações entre o Európio e os átomos de oxigênio do DAMIC variaram de $2,43$ a $2,45 \times 10^{-10}$ m (DFT-PBE1PBE) e $2,40$ a $3,71 \times 10^{-10}$ m (SE) e possuem um comprimento médio de $2,44 \times 10^{-10}$ m, no caso da estrutura obtida com o método da DFT. A estrutura obtida com o método semiempírico apresenta coordenada apenas por um dos “dentes” do ligante DAMIC.

A estrutura do complexo $[Eu(btfa)_3BTC]^{2-}$ apresenta um poliedro de coordenação com 8 (oito) átomos de oxigênios, sendo que 6 (seis) átomos de oxigênio estão ligados as 3 (três) moléculas de btfa, enquanto que 2 (dois) átomos de oxigênio estão ligados ao BTC. Trata-se então de um complexo octa coordenado, conforme mostra a **figura 14 (b)**.

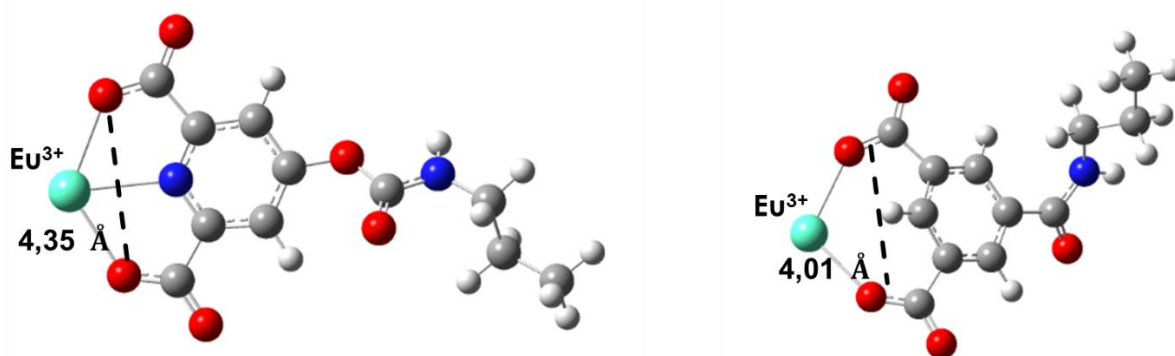
A **tabela 3** também apresenta os comprimentos de ligação entre o íon Európio e os átomos de oxigênio para o complexo com o BTC, em que o comprimento da ligação entre o íon Európio e os oxigênios do BTC variou de $2,44$ a $2,47 \times 10^{-10}$ m e a distância média da ligação foi de $2,46 \times 10^{-10}$ m, no caso da estrutura obtida com o método da DFT. Também neste caso, a estrutura obtida com o método semiempírico se apresenta coordenada por apenas um dos “dentes” do ligante BTC. Com relação às ligações entre Eu^{3+} e os oxigênios do btfa, observou-se uma variação de $2,42$ a $2,47 \times 10^{-10}$ m (DFT-PBE1PBE) e $2,38$ a $2,39 \times 10^{-10}$ m (SE), e uma distância média de $2,44 \times 10^{-10}$ m e $2,38 \times 10^{-10}$ m, respectivamente.

Comparando os resultados obtidos com o funcional DFT PBE1PBE e àqueles obtidos através do método semiempírico AM1/Sparkle observa-se que, embora este último seja amplamente utilizado para previsão de compostos de coordenação contendo íons lantanídeos, por apresentar custo computacional menor em relação aos

métodos DFT e *ab initio*, e por ser simples e exato, pode apresentar algumas dificuldades, por exemplo, associadas à determinação estrutural de espécies contendo ligantes pequenos e ligantes atípicos, como os ligantes BTC e DAMIC.

Neste ponto, cabe um comentário sobre as diferenças obtidas para os complexos com o BTC e com o DAMIC obtidas com o funcional DFT PBE1PBE. A distância entre os “dentes” ou os átomos que se coordenam diretamente ao íon no BTC é de $4,01 \times 10^{-10}$ m (DFT-PBE1PBE) enquanto no DAMIC é de $4,35 \times 10^{-10}$ m, isso impacta inversamente nas distâncias obtidas entre o íon e os átomos ligantes, ou seja, menores distâncias de ligação para o DAMIC em relação à obtida para o BTC. Isso pode ser compreendido uma vez que uma maior “mordida”, leva à uma menor tensão de anel obtida para os átomos envolvidos: no DAMIC O – C – C – N – C – C – O – Eu e no BTC O – C – C – (CH) – C – C – O – Eu, conforme mostra a **figura 15** abaixo.

Figura 15 – “Mordida” dos complexos: a) $[\text{Eu}(\text{bfta})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ e b) $[\text{Eu}(\text{bfta})_3\text{BTC}]^{2-}$

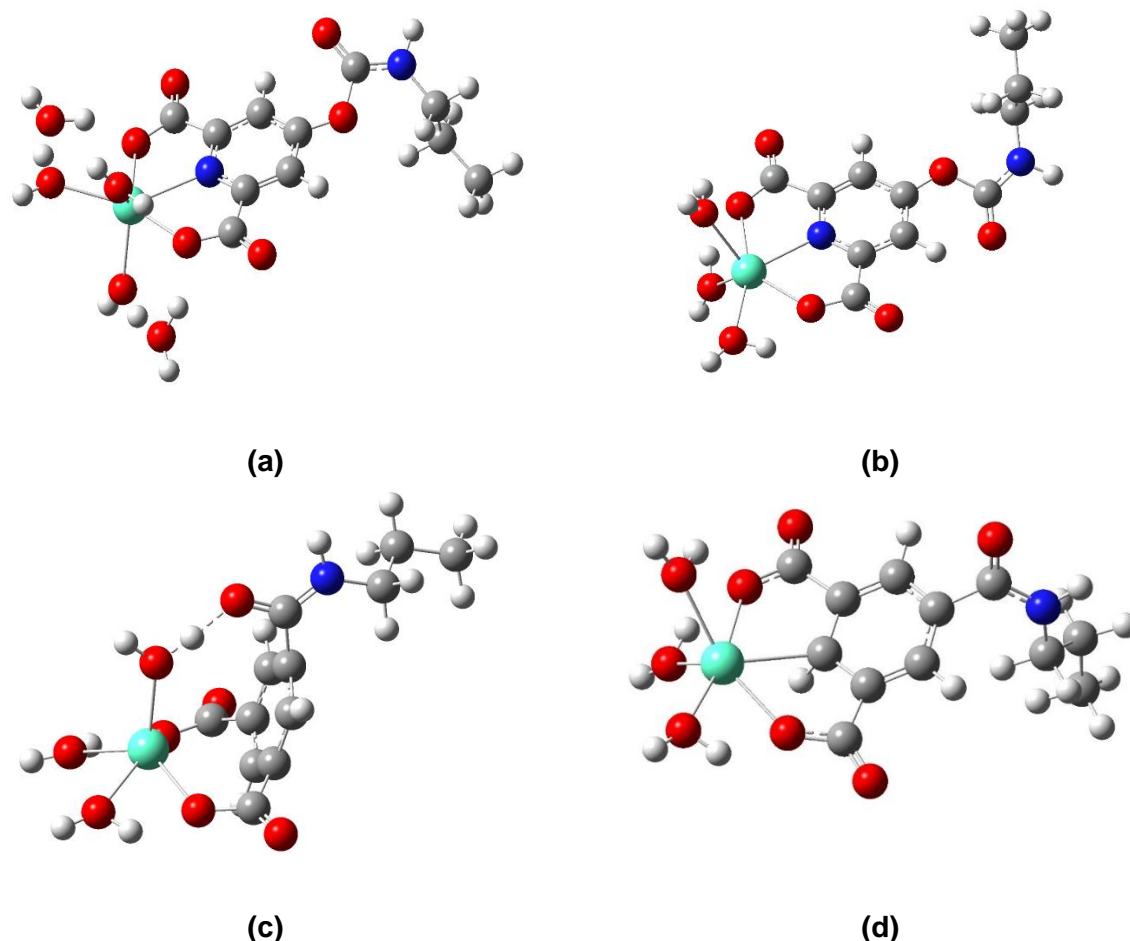


Fonte: O autor (2024).

Além disso, o átomo de Hidrogênio aumenta a repulsão na região do grupo –CH do ligante BTC e o íon e a quantidade de ligações químicas.

Em se tratando dos complexos com moléculas de água como ligantes, tem-se que o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresenta um poliedro de coordenação com 5 (cinco) átomos de oxigênio e 1 (um) átomo de nitrogênio, isto é, um complexo hexacoordenado, no qual 3 (três) átomos de oxigênio estão ligados às moléculas de água (H_2O) coordenadas, enquanto que 2 (duas) moléculas de água não realizam ligação química, mas interagem por ligação de hidrogênio com uma molécula de água coordenada e com o ligante DAMIC. Vale ressaltar que a estrutura de partida apresentava as 5 moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} . Além disso, 2 (dois) átomos de oxigênio e 1 (um) átomo de nitrogênio do DAMIC completam a esfera de coordenação (**figura 16 (a)**).

Figura 16 – Estrutura dos complexos a) $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, b) $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+$ e c) $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$ obtidas no nível PBE1PBE/MWB52/6-31+G(O),6-31G (N, C, H) e d) $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$ obtida no nível AM1/Sparkle. Os átomos com a cor cinza são carbonos, os brancos são hidrogênios, os vermelhos os oxigênios, os azuis escuros são nitrogênios e o Európio com a cor verde clara.



Fonte: O autor (2024).

A **tabela 4** apresenta os comprimentos de ligação entre o íon Eu^{3+} e os átomos de oxigênio das moléculas de água, obtendo-se variações de $2,33$ a $2,45 \times 10^{-10}$ m (DFT-PBE1PBE) e um comprimento médio de $2,39 \times 10^{-10}$ m para as moléculas de água coordenadas. Já o comprimento das ligações entre o íon Eu^{3+} e oxigênio do ácido quelidâmico desprotonado variou de $2,27 \times 10^{-10}$ m a $2,35 \times 10^{-10}$ m com um comprimento médio de $2,31 \times 10^{-10}$ m. Já em relação à ligação entre o íon európio e o átomo de nitrogênio tem-se um comprimento de ligação de $2,45 \times 10^{-10}$ m.

Tabela 4 - Comprimento das ligações (em $\text{Å} = 10^{-10}$ m) entre o íon Európio (Eu^{3+}) e os átomos de oxigênio (O) e nitrogênio (N) nos complexos: $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$ obtidos nos níveis PBE1PBE/MWB52/6-31+G(O),6-31G (N, C, H) (DFT-PBE1PBE) e AM1/Sparkle (SE).

Complexos	Comprimento das ligações entre o íon Európio, Oxigênio e Nitrogênio		
	$\text{Eu}-\text{N}(\text{DAMIC})$	$\text{Eu}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Eu}-\text{O}(\text{DAMIC})$

$[Eu(H_2O)_3DAMIC]^+.2H_2O$	E1 – N15	E1 – O27	E1 – O29	E1 – O30	E1 – O31	E1 – O28	E1 – O12	E1 – O13
DFT-PBE1PBE	2,45	3,75	2,38	2,33	2,40	3,68	2,27	2,35
SE	2,51	2,38	2,38	2,38	2,38	4,04	2,36	2,36
$[Eu(H_2O)_3DAMIC]^+$	$Eu - N(DAMIC)$	$Eu - O (H_2O)$					$Eu - O (DAMIC)$	
	E1 – N15	E1 - O23	E1 - O24	E1 - O25			E1 - O12	E1 - O13
DFT-PBE1PBE	2,45	2,38	2,33	2,40			2,27	2,34
SE	2,50	2,38	2,38	2,38			2,35	2,35
$[Eu(H_2O)_3BTC]^+$		$Eu - O (H_2O)$				$Eu - O (BTC)$		
		E1 – O25	E1 – O26	E1 – O27			E1 - O16	E1 – O17
DFT-PBE1PBE		2,38	2,38	2,38			2,34	2,34
SE		2,38	2,38	2,38			2,34	2,34

Fonte: O autor (2024).

A estrutura inicial proposta para o complexo com os ligantes água e DAMIC era composta por 5 (cinco) moléculas de água, $[Eu(H_2O)_3DAMIC]^+.2H_2O$. No entanto, após o procedimento de otimização com o funcional DFT PBE1PBE, a estrutura apresentou um poliedro de coordenação que contém 3 (três) moléculas de água, em que 2 (duas) moléculas de água saem da esfera de coordenação e interagem por ligação de hidrogênio com 1 (uma) molécula de água coordenada ao íon, conforme mostra a **figura 16 (a)**. Nesta estrutura, este complexo seria hexacoordenado.

Assim, foi realizada a modelagem para o complexo com 3 moléculas de água coordenadas. Diante dos dados da tabela acima, para o complexo $[Eu(H_2O)_3DAMIC]^+$, observou-se que as distâncias das ligações entre o íon európio e os átomos de oxigênio ligados a molécula de água variaram de 2,33 a 2,40 $\times 10^{-10}$ m (DFT-PBE1PBE) com um comprimento médio de 2,37 $\times 10^{-10}$ m, enquanto o comprimento das ligações entre o Eu^{3+} e os oxigênios do ácido quelidâmico (DAMIC) variou de 2,27 a 2,34 $\times 10^{-10}$ m com um comprimento médio de 2,31 $\times 10^{-10}$ m. No que se refere às ligações entre o Eu^{3+} e o nitrogênio o comprimento foi de 2,45 $\times 10^{-10}$ m. Com o método semiempírico, foram obtidos os valores da distância de ligação entre o íon európio e as moléculas de água correspondendo a 2,38 $\times 10^{-10}$ m com um comprimento médio de 2,38 $\times 10^{-10}$ m. Já em relação a ligação do íon európio com os oxigênios do DAMIC, as distâncias das ligações foram de 2,35 $\times 10^{-10}$ m com um comprimento médio com valor igual. No que se refere as ligações entre o íon európio e o nitrogênio, o valor da distância de ligação foi de 2,50 $\times 10^{-10}$ m.

Por fim, o complexo $[Eu(H_2O)_3BTC]^+$ é penta coordenado, visto que seu poliedro de coordenação apresenta 5 (cinco) átomos de oxigênio, na qual 3 (três) átomos de oxigênios estão ligados às moléculas de água, enquanto que os outros 2 (dois) átomos de oxigênio estão ligados ao BTC, conforme mostra a **figura 16 (c)** acima.

Observou-se que não houve variação no comprimento das ligações entre os átomos de oxigênios da água e do BTC em relação ao íon Európio nos dois métodos

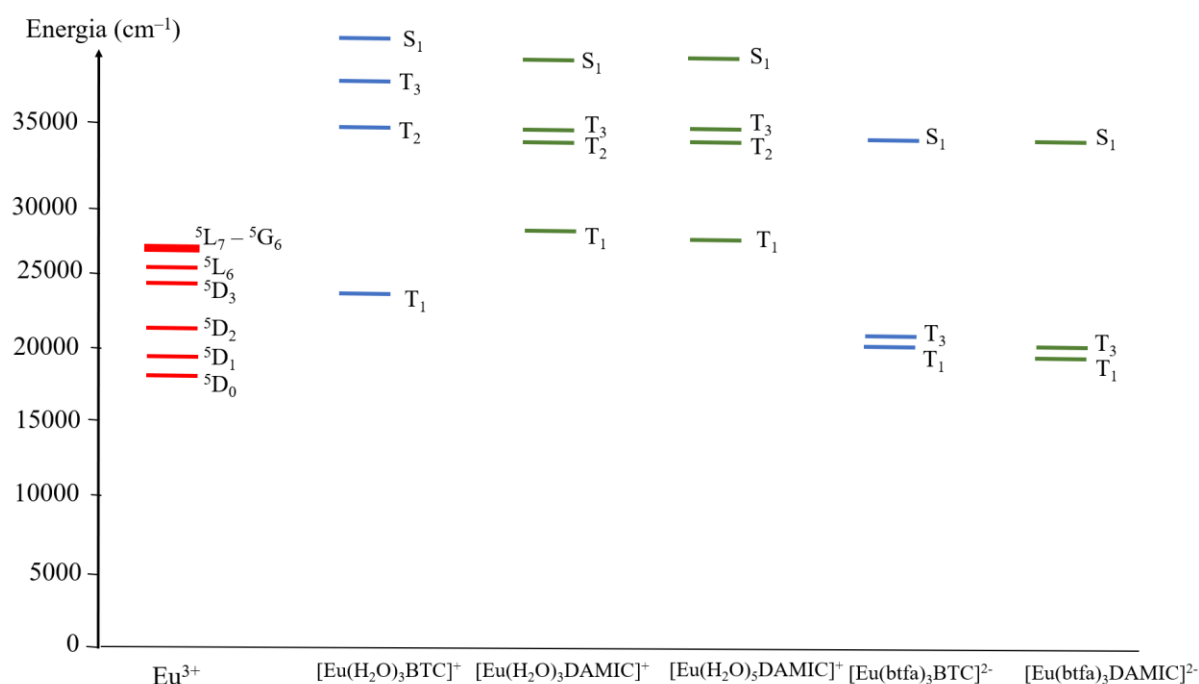
utilizados, conforme apresentado pela **tabela 4** acima. Sendo assim, obteve-se um comprimento de $2,34 \times 10^{-10}$ m entre o íon Európio e os oxigênios da água e de $2,38 \times 10^{-10}$ m entre os oxigênios do BTC e o Eu^{3+} , tanto no método DFT quanto no SE. Sendo assim, o comprimento médio das ligações apresenta os mesmos valores. No entanto, a estrutura obtida com o funcional DFT PBE1PBE apresentou uma conformação diferente do ligante BTC daquela obtida com o método SE, na qual se observa uma distorção promovida por uma interação por ligação de hidrogênio de uma das moléculas de água coordenada com o oxigênio do grupo carbonila oposta aos dentes coordenados ao íon Eu^{3+} , grupo que está ligado ao agente de acoplamento (veja a figura 16 (c), em que está destacada essa interação por uma linha tracejada).

Além disso, para os complexos com ligantes: água, não há descoordenação de um dos “dentes” dos ligantes DAMIC e BTC nos respectivos complexos, o que pode ser atribuído ao menor impedimento estérico proporcionado pelos ligantes: água, em relação aos ligantes btfa.

5.2 Energia dos estados excitados

Foram obtidos os valores das energias dos estados singleto e tripleto excitados com o método TD-DFT no nível LC-wPBE/MWB52/6-31G(d), conforme mostra o diagrama de energia dos estados excitados obtidos e os estados mais relevantes do íon Eu^{3+} (BINNEMANS, 2015) na **figura 17**. Se considerar apenas fatores energéticos, os estados tripletos dos complexos de BTC e DAMIC com ligantes btfa apresentam diferenças de energia do primeiro estado tripleto (T_1) para o estado 5D_1 do íon, em que é uma das condições para se ter sensibilização luminescente adequada (BÜNZLI, 2015), o que explica a luminescência observada a partir destes complexos (AZEVEDO, 2019). Além disso, alguns estados excitados dos ligantes estão em condições de quase-ressonância com níveis Eu^{3+} -4f, que são usados para calcular as taxas de transferência de energia.

Figura 17 - Diagrama de energia dos estados excitados mais relevantes dos ligantes nos complexos $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ calculados no nível LC-wPBE/MWB52/6-31G(d) e do íon Eu^{3+} .



Fonte: O autor (2024).

Tabela 5 – Valores das energias (cm^{-1}) dos estados excitados mais relevantes (triplete e singleto) dos ligantes nos complexos $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ calculados no nível LC-wPBE/MWB52/6-31G(d).

	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+$	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$	$[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$
T ₁	22.117	26.033	25.675	18.898	18.321
T ₂	32.580	31.193	31.730	18.940	18.719
T ₃	35.444	31.770	32.473	19.402	18.907
T ₄	36.679	32.141	32.719	20.815	23.360
S ₁	38.833	36.269	36.954	32.007	31.522

Fonte: O autor (2024).

A **tabela 5** apresenta os valores de energia dos estados excitados tripleto (os estados excitados mais baixos em energia). Os estados mais relevantes do íon Eu^{3+} estão representados em vermelho, dos ligantes nos complexos que possuem o ligante BTC em azul, e dos complexos que possuem o ligante DAMIC, em verde. O primeiro estado triplete (T₁) dos complexos com ligantes DAMIC e água correspondem a 26.033

cm^{-1} e 25.675 cm^{-1} , respectivamente para os complexos com 3 e 4 (estrutura inicial com 5) moléculas de água coordenadas, enquanto o complexo com ligantes DAMIC e btfa apresenta um valor de 18.321 cm^{-1} . Cabe destacar que se observou também que o complexo com ligantes BTC e btfa apresenta uma energia próxima ao do complexo com DAMIC e bem menor que os demais complexos com água devido à presença do ligante btfa.

Ressalta-se que o ligante btfa apresenta o grupo $-\text{CF}_3$, isto é, um grupo retirador de elétrons (devido à presença do Flúor, um elemento muito eletronegativo) que é responsável pela redução da energia dos estados tripletos devido a estabilização dos orbitais moleculares.

Também se observa que para os complexos com BTC que há um salto na diferença de valores do 2º estado T até o 4º estado T no complexo com ligantes: água em relação ao complexo com ligantes btfa. Isso pode ser atribuído a uma maior contribuição dos ligantes: água nos estados mais elevados em energia, pois os orbitais moleculares ocupados da água são muito estáveis, mas os desocupados têm energias muito elevadas. Também em relação ao 1º estado S, notou-se também que os complexos que possuem os ligantes btfa apresentam um valor de energia menor em relação àqueles que possuem ligantes água.

Os valores obtidos experimentalmente (cm^{-1}) (AZEVEDO *et al.*, 2019) para os complexos de Eu^{3+} com água e os ligantes auxiliares BTC e DAMIC foram de 33784 e 32468, respectivamente. Já os complexos de Eu^{3+} com btfa e ligantes auxiliares BTC e DAMIC, foram obtidos os valores de 32468, 28571, respectivamente. Nota-se que as diferenças em relação aos valores obtidos teoricamente, em particular para os complexos com btfa, são de cerca de 5% ou pouco mais, o que correspondem a desvios comumente aceitos pela comunidade para esses tipos de cálculos (DUTRA, 2017). Vale ressaltar que não há um consenso na literatura quanto a abordagem que deve ser aplicada para a determinação de valores de energia relativos à estados singleto e tripleto (DUTRA, 2017), e, portanto, o uso de tais dados para avaliar a exatidão de métodos computacionais deve ser feito com cautela.

As diferenças observadas explicam a supressão de luminescência observada por Azevedo (2019) quando ligantes água estão coordenados aos complexos de Eu^{3+} com DAMIC ou BTC, em relação aos complexos com ligantes btfa.

Uma quantidade necessária para o cálculo das taxas de transferência de energia entre o ligante e o íon Eu^{3+} é a distância entre os estados doador e aceitador (distância

do núcleo do lantanídeo ao baricentro do estado eletrônico do ligante), representada pelo R_L . Ela é estimada a partir dos orbitais atômicos que contribuem principalmente para os estados excitados tripleto e singleto obtidos nos cálculos TDDFT. Os valores obtidos de acordo com a equação 4.1(1) são mostrados na tabela 6. Vale ressaltar que valores similares de R_L (T e S) se dá nos casos em que a maior contribuição nas transições dos estados tripleto e singleto é pelo mesmo orbital, daí no cálculo de R_L os dados desse orbital em específico são usados.

Tabela 6 - Valores dos R_L calculados no nível LC-wPBE/MWB52/6-31G(d) para os complexos $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$.

	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+$	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$	$[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$
RL(T1)	2.81928	3.47701	3.62936	4.46851	4.46851
RL(S1)	2.81928	3.47701	3.62936	4.46851	4.69934

Fonte: O autor (2024).

5.3 Parâmetros de intensidades

Os parâmetros teóricos de intensidade foram obtidos através de procedimentos realizados na plataforma web JOYSpectra (MOURA Jr, 2021), a partir do ajuste dos fatores de carga (g) e da polarizabilidade efetiva do ligante (α'). A **tabela 7** mostra que existe uma excelente concordância entre os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt experimentais e calculados para os complexos com ligantes btfa. Além disso, as diferenças nos valores de Ω_2 são consequências das diferenças de polarizabilidades nos ambientes químicos nos quais o íon Eu^{3+} está inserido.

Tabela 7 - Parâmetros experimentais (AZEVEDO, 2019) e teóricos de intensidade ($\times 10^{-22}$) dos complexos avaliados neste trabalho.

	BTC(H_2O) ₃		DAMIC(H_2O) ₃		DAMIC(H_2O) ₅		BTC(btfa) ₃		DAMIC(btfa) ₃	
	Exp	Téo	Exp	Téo	Exp	Téo	Exp	Téo	Exp	Téo
Ω_2	15,48	16,88	8,076	9,98	8,076	12,55	31,77	31,77	11,54	11,54
Ω_4	5,64	1,93	7,66	3,43	7,66	2,99	7,87	7,87	6,88	6,88
Ω_6	-	2,59	-	2,76	-	2,01	-	1,38	-	0,69

Fonte: O autor (2024).

Para os complexos que contém ligantes água, diferenças foram observadas em qualquer sistema entre os valores teóricos e experimentais. Vale ressaltar que vários

testes falharam, indicando que a estrutura proposta com a água não está de acordo com a estrutura real.

Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 para os complexos com ligantes btfa e ligante auxiliar BTC são maiores que o obtido para o complexo com ligante DAMIC e, maiores quando comparados aos complexos de Eu^{3+} com ligantes btfa e outros ligantes auxiliares do tipo bipyridina e outros nitrogenados, mas comparável ao do complexo com o ligante auxiliar NA2AP ((N-(pyridine-2-yl)acetamide) (LIMA *et al.*, 2019), indicando que o íon Eu^{3+} neste complexo está em um ambiente químico mais polarizável do que nos complexos com as outras β -dicetonas, sugerindo uma maior polarizabilidade efetiva do ligante BTC.

Cabe destacar que esses parâmetros de intensidade foram utilizados para o cálculo das taxas de transferência de energia intramolecular.

5.4 Resolução das equações de taxas

Nesta seção estão discutidos os resultados para os complexos com ligantes btfa, apenas. Para os complexos em que a água é o ligante, não foram obtidos os valores dos rendimentos quânticos e do tempo de vida teóricos e experimentais, além disso, ainda há necessidade da proposição de uma geometria que explique os dados experimentais. O procedimento para obtenção das taxas de transferência de energia ligante-íon não foi realizado, e, portanto, os valores teóricos de tempo de vida e rendimento quânticos não foram obtidos.

5.4.1 Cálculo das taxas de transferências de energia ligante-íon

As **tabelas 8 e 9** apresentam as taxas mais significativas de transferência ligante-íon calculadas para os complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$, respectivamente. Como os estados doadores T_1 e S_1 têm energia acima dos níveis de íons aceitadores Eu^{3+} , as transferências de energia através desses estados são favoráveis. Para a resolução das equações de taxa, utilizou-se os valores obtidos através da plataforma web JOYSpectra para o termo k_{ij} , conforme mostra a **tabela 8**.

Para o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$, pode-se observar que o processo de transferência mais favorável é via estado tripleto do ligante para o nível 5D_1 do íon, seguido pela transferência via estado singleto para o nível 5G_2 . A taxa de retrotransferência mais relevante é a transição $^5D_1 \rightarrow T_1$. Porém, a soma de todas as

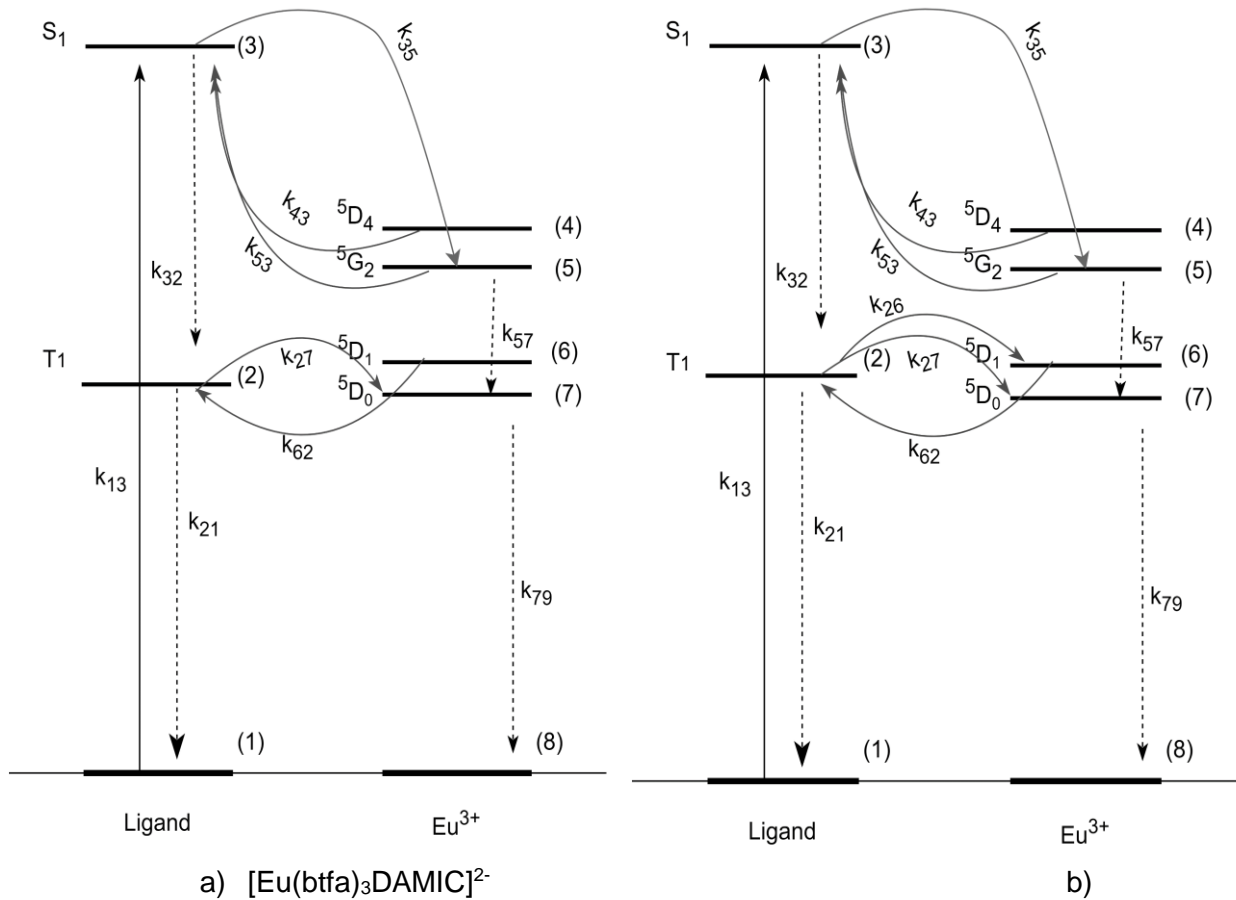
taxas de retrotransferência (íon \rightarrow ligante) é muito menor que as taxas de transferência direta (ligante \rightarrow íon).

Para o complexo $[\text{Eu}(\text{bfta})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ nota-se que o processo de transferência mais favorável é via estado tripleto do ligante para o nível $^5\text{D}_0$ do íon, seguido pela transferência via estado singleto para o nível $^5\text{G}_2$. A taxa de retrotransferência mais relevante é a transição $^5\text{D}_1 \rightarrow \text{T}_1$. Também neste caso, a soma de todas as taxas de retrotransferência (íon \rightarrow ligante) é muito menor que as taxas de transferência direta (ligante \rightarrow íon), o que favorece o processo de sensibilização da luminescência do complexo de európio.

No caso do complexo com o ligante DAMIC, como o estado tripleto tem energia menor que o estado $^5\text{D}_1$ para o sistema em questão, essa transferência de energia deve ser termicamente ativada, cuja diferença de energia será compensada por (multi)fônons. Devido às regras de seleção de transferência de energia ligante- Ln^{3+} : $|\Delta J| = 2, 4, 6$ para os mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-multipolo, e $\Delta J = 0, \pm 1$ para o mecanismo de troca – em ambos os casos são excluídos os estados com $J' = J = 0$; a transferência de energia para o estado aceitador $^5\text{D}_0$ tem que envolver os estados $^7\text{F}_1$ (mecanismo de troca, $|\Delta J|=1$) e $^7\text{F}_2$ (mecanismo dipolo-dipolo, $|\Delta J|=2$) do Eu^{3+} que são populados termicamente (SÁ, *et al.*, 2000). Além disso, pode-se ter uma transferência de energia do estado doador tripleto para o estado $^5\text{D}_1$. Entretanto, como o estado tripleto tem energia menor que o estado $^5\text{D}_1$, essa transferência de energia terá que ser ativada termicamente. Várias taxas podem ser dependentes da temperatura.

Um diagrama com 8 (oito) níveis de energia (S_0 , T_1 , S_1 , $^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_2$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_0$, $^7\text{F}_0$) foi proposto para os complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$, conforme mostra a **figura 18**.

Figura 18 – Diagrama tipo Jablonski dos estados mais prováveis envolvidos no processo de transferência de energia nos complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ (a) e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$ (b). As setas sólidas e tracejadas descrevem processos radiativos e não radiativos, respectivamente.



Fonte: O autor (2024).

Tabela 8 - Valores das taxas de transferência e retrotransferência dos complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$

Complexos	$[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$	$[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$
Taxas de transferência (ET) (s^{-1})	$K_{27} = 4,97 \times 10^7$	$K_{26} = 1,77 \times 10^8$
	$K_{35} = 8,32 \times 10^6$	$K_{27} = 7,94 \times 10^7$
		$K_{35} = 6,53 \times 10^6$
Taxas de retrotransferência (RET) (s^{-1})	$K_{43} = 7,73 \times 10^{-5}$	$k_{43} = 6,53 \times 10^{-6}$
	$K_{53} = 8,9 \times 10^{-5}$	$k_{53} = 6,66 \times 10^{-6}$
	$K_{62} = 7,43 \times 10^7$	$k_{62} = 1,32 \times 10^8$

Fonte: O autor (2024).

5.4.2 Cálculo do rendimento quântico e do tempo de vida

Para o cálculo das propriedades de luminescência, rendimento quântico e tempo de vida, é necessário obter a solução numérica das equações de taxa para os estados relevantes no processo de luminescência. As taxas ligante-íon foram obtidas de acordo

com as referências (MOURA *et al.*, 2021; MALTA, 2008), discutidas na seção anterior. As taxas intra-ligante e intra-íon foram estimadas para reproduzir os dados experimentais de acordo com valores e comportamento típicos dos compostos de luminescência contendo íons Eu^{3+} , como um cruzamento intersistema eficiente de estados excitados centrados no ligante singleto para o tripleto. O valor de 10^6 s^{-1} é assumido para toda a taxa de decaimento não radiativo entre as transições 4f-4f. (LONGO *et al.*, 2000).

Para os complexos com o ligante DAMIC e BTC, os valores típicos utilizados foram (s^{-1}): $k_{57} = 10^6$, $k_{67} = 10^6$, $k_{81} = 10^{10}$, e, por fim, a taxa k_{78} é a taxa de emissão total, ou seja, o somatório das taxas radiativas (A_r) e não radiativas (A_{nr}) e equivale a $k_{78} = 1111$ e 1492 , respectivamente, que corresponde ao inverso dos tempos de vida obtidos experimentalmente.

O tempo de vida é calculado a partir do estado emissor $^5\text{D}_0$ através da curva de decaimento da luminescência, conforme mostra a **figura 19**, em que ocorre um decaimento da população no estado emissor. Vale ressaltar que a primeira etapa da simulação ocorreu com a fonte ligada até atingir o estado estacionário (equilíbrio das populações), na qual calculou-se o rendimento quântico. A segunda etapa ocorreu com a fonte desligada, obtendo-se o tempo de vida.

Foram utilizados 3 (três) cenários de rendimento quântico, sendo estes: 1%, 20% e 50%, visto que não se tem os valores experimentais dos rendimentos quânticos. O valor de 1% corresponde a uma luminescência muito baixa (híbridos que apresentam processos nos quais a supressão da luminescência é muito importante) devido, principalmente, à presença da banda de transferência de carga (LMCT). O valor de 20% indica a possível presença da banda de transferência de carga ou outros processos que possam apresentar supressão de luminescência, enquanto um percentual de rendimento quântico de 50% indica que não existe a presença da banda de transferência de carga próxima dos estados relevantes no mecanismo que leva à luminescência. As taxas que foram ajustadas para a obtenção dos rendimentos quânticos considerando os diferentes cenários, estão mostradas na **tabela 9**. Elas refletem diferenças no processo de luminescência relativas às características intrínsecas dos ligantes.

Tabela 9 – Valores do rendimento quântico após os reajustes das taxas

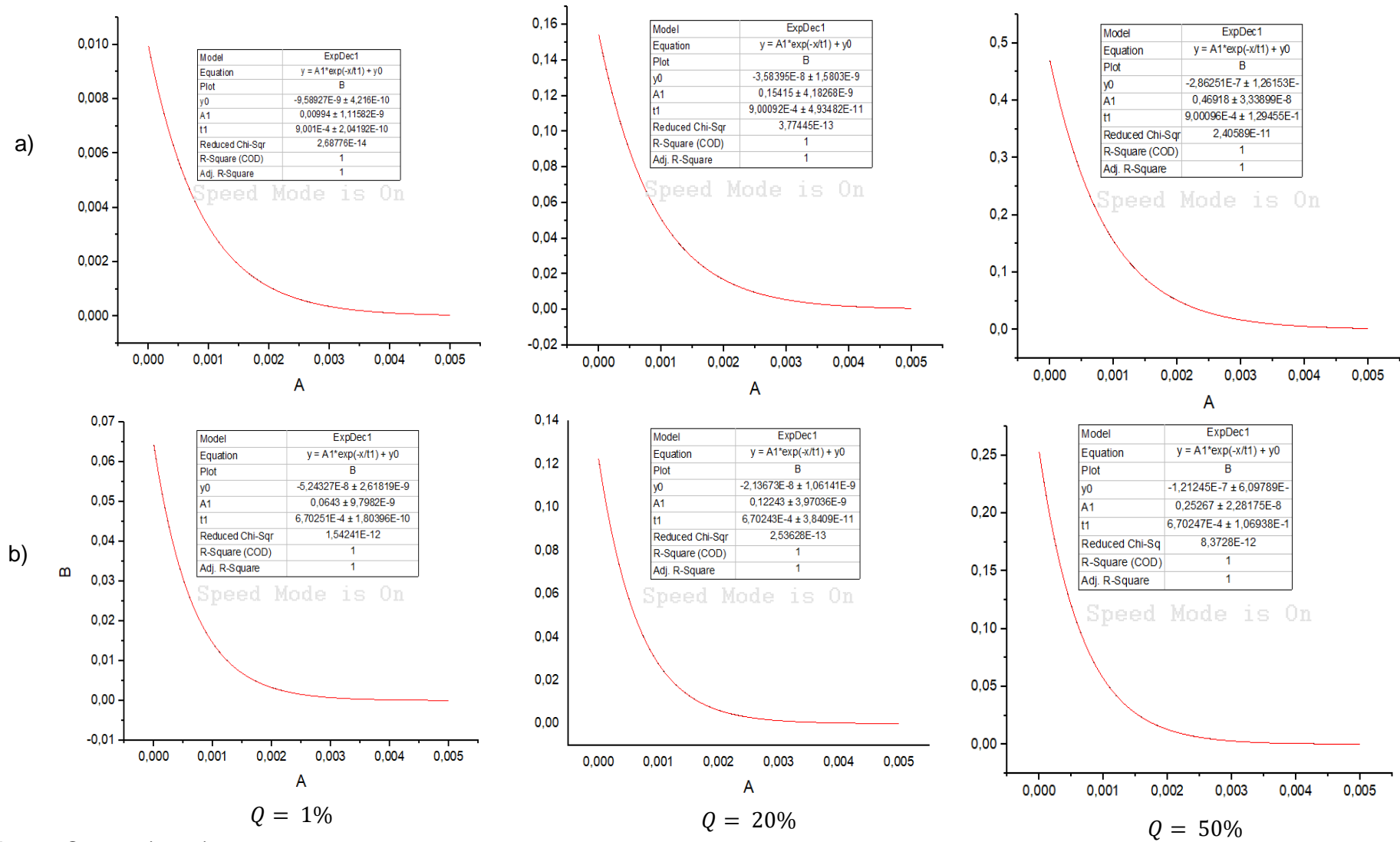
$[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$	k_{13}	k_{21}	k_{31}	k_{32}	$Q(\%)$
---	----------	----------	----------	----------	---------

	10^4	10^8	5×10^8	10^5	1
	10^3	$2,6 \times 10^8$	10^7	10^8	20
	10^3	10^8	$1,7 \times 10^6$	10^7	50
	k_{13}	k_{21}	k_{31}	k_{32}	$Q(\%)$
[Eu(btfa)₃DAMIC]²⁻	10^3	10^6	5×10^8	10^5	1
	10^3	$1,45 \times 10^8$	10^7	10^8	20
	2×10^3	10^8	10^6	10^7	50

Fonte: O autor (2024).

A partir do ajuste realizado pela equação exponencial $y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + y0$, o tempo de vida é obtido. O valor do tempo de vida teórico para o complexo com o [Eu(btfa)₃DAMIC]²⁻ foi de 0,90 ms, enquanto que para o complexo contendo o [Eu(btfa)₃BTC]²⁻ foi de 0,67 ms, sendo compatível com os valores experimentais nos materiais híbridos (AZEVEDO, 2019).

Figura 19 – Decaimento da população do estado emissor em relação ao tempo para os complexos: a) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$ e b) $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$. O eixo y dos gráficos mostram a população do estado emissor e o x o tempo em segundos.



Fonte: O autor (2024).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi proposto um modelo molecular baseado nos ligantes derivados desprotonados do BTC e do DAMIC. Neste modelo, não foi considerada a ancoragem na nanoesfera de sílica de forma explícita. No entanto, a modelagem das propriedades luminescentes realizada neste trabalho considera apenas estruturas rígidas (estáticas), mimetizando o efeito de ancoragem que minimiza a flexibilidade dos ligantes BTC e DAMIC apresentadas quando não estão ancorados ou ligados. Assim, baseado no trabalho de Azevedo (2019) foram propostos cinco complexos: $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DAMIC}]^{2-}$, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{BTC}]^{2-}$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{DAMIC}]^+$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}]^+$.

Foram utilizados os métodos AM1/Sparkle e os métodos de funcional da densidade DFT híbrido GGA (PBE1PBE) com o conjunto de funções de base e potencial efetivo de caroço (ECP) MWB52 (DOLG *et al.*, 1993) para tratar o íon európio trivalente e o restante dos átomos descritos com os conjuntos de funções de base 6-31G(d), para a obtenção das estruturas moleculares. Os níveis de energia dos estados excitados singletos e tripletos foram obtidos a partir dos cálculos TD-DFT no nível LC-wPBE/MWB52/6-31G(d), que mostram que as estruturas propostas são compatíveis com os dados experimentais, uma vez que os complexos estudados tendem a apresentar luminescência. Os valores obtidos da energia dos estados excitados singleto, em particular para os complexos com ligantes btfa, estão de acordo com os valores obtidos experimentalmente, dentro do erro esperado na utilização de métodos experimentais e teóricos.

O cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt foi realizado utilizando o modelo de polarizabilidade do recobrimento da ligação química implementado na plataforma web JOYSpectra. Para os complexos que contém ligantes água, foram obtidas diferenças entre os valores teóricos e experimentais, o que inviabilizou a continuidade do estudo destes complexos, uma vez que a estrutura proposta com a água não deve estar de acordo com a estrutura real e/ou procedimento que realizamos para a obtenção dos parâmetros de intensidade ainda precisa de ajustes. Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 para os complexos com ligantes btfa e ligante auxiliar BTC são maiores que o obtido para o complexo com ligante DAMIC e, maiores quando comparados aos complexos de Eu^{3+} com outros ligantes β -dicetonatos, indicando que o íon Eu^{3+} neste complexo está em um ambiente químico mais polarizável, sugerindo uma maior polarizabilidade efetiva do ligante BTC.

O cálculo das taxas de transferência de energia intramolecular foi realizado a partir do método proposto por Malta (2008); e o cálculo do tempo de vida de luminescência e de rendimento quântico de luminescência, a partir da resolução das equações de taxa numericamente utilizando o método de Runge-Kutta de quarta ordem com passo temporal adaptativo no programa Rates. Os resultados fornecem mecanismos de transferência de energia mais favorável via estado tripleto do ligante para o nível 5D_J ($J = 0$, DAMIC e $J = 1$, BTC) do íon, seguida pela transferência via estado singleto para o nível 5G_2 .

Os valores obtidos de tempo de vida estão de acordo com os valores experimentais, no entanto, pelo fato de não haver medidas de rendimento quântico (Q%) para estes sistemas, foi preciso realizar a proposição de três cenários (Q% = 1, 20 e 50) que mostram diferenças no processo de luminescência relativas às características intrínsecas dos ligantes.

Assim, o modelo proposto e procedimentos utilizados neste trabalho foram adequados e poderão auxiliar na investigação de novos sistemas que possibilitem o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes.

6.1 Perspectivas Futuras

As principais perspectivas deste trabalho consistem em:

- Obter o rendimento quântico experimental dos sistemas híbridos, bem como dos complexos não ancorados na nanoesfera de sílica para validação dos modelos propostos;
- Estabelecimento do mecanismo de transferência de energia que explique o processo de luminescência nestes sistemas;
- Propor modelos estruturais que expliquem os dados experimentais dos complexos com ligantes: Água;
- Estudar de maneira mais detalhada sobre a dependência térmica do estado tripleto e de outras taxas de transferência de energia;
- Avaliar outros sistemas híbridos;

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM, 1994, p. 212.
- ADAMO, C; JAQUEMIN, D. The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. **Chemistry Society Review**, v. 42, p. 845-856, 2013.
- ATKINS, P. W; FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mechanics**. Oxford University Press v. 134, p. 588, 2011.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. Princípios de Química: **Questionando a vida moderna e o meio ambiente**; 7ª Ed, Bookman Companhia Ed., 2018.
- AZEVEDO, A. L. **Design de novas tintas e dispositivos híbridos com aplicações forenses**: Biocompatíveis, Multi estímulos, Luminescentes, Reversíveis e Instantâneos. 2019. Tese (Doutorado) – Ciências dos Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.
- BALARAN, S. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, p. 1285-1303, 2019.
- BERNARDES, B. Valiosas e versáteis: pesquisas com terras raras mostram caminho para criar cadeia produtiva no Brasil. **Jornal da USP**, 14 jan. 2022. Disponível em: <https://jornal.usp.br/ciencias/valiosas-e-versateis-pesquisas-com-terras-raras-mostram-caminho-para-criar-cadeia-produtiva-no-brasil/>. Acesso em: 4 nov. 2022.
- BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. **Chemistry Reviews**, v. 109, p. 4283-4374, 2009.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- BRITO, H. F.; MALTA, O. M. L.; FELINTO, M. C. F. C.; TEOTONIO, E. E. S. Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates. **Chemistry of Functional Groups**, 131-184, 2010.
- BÜNZLI, J-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, 2015.
- CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF. **ANL**, 1978.
- CHEN, H., ZHANG, W., ZHU, G; XIE, J.; CHEN, X. Rethinking cancer nanotheranostics. **Nature Reviews Materials** v. 2, 17024, 2017.
- COSTA, J. A. S; JESUS, R. A; SANTOS, D. O; MANO, J. F; ROMÃO, L. P. C; PARANHOS, C. M. Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas

compounds by MCM-41-based mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, 2019.

DOLG, M; STOLL, M; PREUSS, H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds. **Theor Chim Acta**. v. 85, p. 441-450, 1993.

DUTRA, J. L. S. **Desenvolvimento e Aplicação do Pacote Computacional LUMPAC**. 2017. 314f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

ELISEEVA, S. V.; PLESHKOV, D. N.; LYSSSENKO, K. A.; LEPNEV, L. S.; BUNZLI, J.C.G.; KUZMINA, N. P. Deciphering three beneficial effects of 2,2'-bipyridine-N, N'-dioxide on the luminescence sensitization of lanthanide (III) hexafluoroacetylacetonate ternary complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 11, p. 5137–5144, 2011.

FILHO, P. C. S; GALAÇO, A. R. B. S; SERRA, O. A. Terras raras: Tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1208-1224, 2020.

FILHO, P. C. S.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014.

JOYSpectra a web platform for luminescence of lanthanides. **JOYmaker – JOYSpectra input maker**, 2022. Disponível em: <http://app.uabj.ufrpe.br/joyspectra/>. Acesso em 04 jun. 2023.

LANSON-WÖOD, K; UPSTONE, S; EVANS, K. Determination of Relative Fluorescence Quantum Yields using the FL6500 Fluorescence Spectrometer. **Perkin Elmer**. 2018. Disponível em: https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/app_determination_of_relative_fluorescencequantum_yields_using_fl6500_fluorescence_spect.pdf. Acesso em: 16 jan. 2023.

LEVINE, I.; **Quantum Chemistry**, 6. ed., Prentice Hall. Upper Saddle River, 2009.

LIMA, P. P.; NOLASCO, M. M.; PAZ, F. A. A.; FERREIRA, R. A. S.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Photo-Click Chemistry to Design Highly Efficient Lanthanide β -Diketonate Complexes Stable under UV Irradiation. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 4, p. 586–598, 2013.

LIMA, G. B. V; BUENO, J. C; SILVA, A. F; NETO, A. N. C; MOURA JR, R. T; TEOTONIO, E. E. S; MALTA, O. L; FAUSTINO, W. M. Novel trivalent europium β -diketonate complexes with N-(pyridine-2-yl)amides and N-(pyrimidine-2-yl)amides as ancillary ligands: Photophysical properties and theoretical structural modeling. **Journal of Luminescence**, v. 219, 116884, 2020.

LONGO, R. L; GONÇALVES E SILVA, F. R; MALTA, O. L. A theoretical study of the energy-transfer process in $[\text{Eu}(\text{cbpy})_3]^{3+}$ cryptates: a ligand-to-metal charge-transfer state? **Chemical Physics Letters**, v. 328, p. 67-74, 2000.

MALTA, O. L. Ligand—rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. **Journal of Luminescence**, v. 71, n. 3, p. 229–236, 1997.

MALTA, O. L. Mechanisms of Non-Radiative Energy Transfer Involving Lanthanide Ions Revisited. **J Non Cryst Solids**, v. 354, n. 42–44, p. 4770–4776, 2008.

MALTA, O. L.; SILVA, F. R. G.; LONGO, R. L. On the dependence of the luminescence intensity of rare-earth compounds with pressure: a theoretical study of $\text{Eu}(\text{TTF})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in polymeric solution and crystalline phases. **Chemical Physics Letters**, v. 307, p. 518–526, 1999.

MOPAC2016, Version: 19.266L, James J. P. Stewart, **Stewart Computational Chemistry**, web-site: [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net).

MOURA Jr, R. T; NETO, A. N. C; AGUIAR, E. C; SANTOS, C. V; LIMA, E. M; FAUSTINO, W. M; TEOTONIO, E. E. S; BRITO, H. F; FELINTO, M. C. F. C; FERREIRA, R.A.S; CARLOS, L.D; LONGO, R. L; MALTA, O. L. JOYSpectra: A web platform for luminescence of lanthanides, *Optical Materials: X*, p. 100080, 2021.

MOURA, R. T; NETO, A. N. C; LONGO, R. L; MALTA, O. L. On the Calculation and Interpretation of Covalency in the Intensity Parameters of 4f–4f Transitions in Eu^{3+} Complexes Based on the Chemical Bond Overlap Polarizability. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 420-430, 2015.

NETO, N. C, E. E. S. TEOTONIO, G. F. DE SÁ, H. F. BRITO, J. LEGENDZIEWICZ, L. D. CARLOS, M. C. F.C. FELINTO, P. GAWRYSZEWSKA, R. T. MOURA JR., R. L. LONGO, W. M. FAUSTINO, O. L. Malta, Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances, **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, Vol. 56. Chapter 310, p. 55-162, 2019.

PASTORE, H; DIETZEL, P; KLEITZ, F; LIMA, E; MINTOVA, S; SUIB, L. S; WEI, Y; WU, P. **Microporous And Mesoporous Materials**. 2022. Disponível em: https://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/600760?generatepdf=true. Acesso em: 13 de maio de 2023.

PENSADOR. Disponível em: **Johnny Deep**.

<https://www.pensador.com/frase/MTAwMDE3NQ/>. Acesso em: 10 de junho de 2023.

PRESS, W. H; VETTERLING, W. T; TEWKOLSKY, S. A; FLANNERY, B. P. Numerical Recipes in FORTRAN: The art of scientific computing, 2nd ed., cap. 16: **Integration of Ordinary Differential Equations**, 1992.

SÁ, G. F; MALTA, O. L; DONEGÁ, C. M; SIMAS, A. M; LONGO, R. L; SANTA-CRUZ, P. A; SILVA-Jr, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n.1, p.165–195, 2000.

SALIMIAN, S; ZADHOUSH, A; MOHAMMADI, A. A review on new mesostructured composite materials: Part I. synthesis of polymer-mesoporous silica nanocomposite. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 37, n. 7, p. 441–459, 2018.

SHAH, P. V.; RAJPUT, S. J. A comparative in vitro release study of raloxifene encapsulated ordered MCM-41 and MCM-48 nanoparticles: A dissolution kinetics study in simulated and biorelevant media. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 41, p. 31–44, 2017.

SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; FILHO, P. C. S. A Luz e as Terras Raras. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 242-266, 2015.

SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; GALAÇO, A. R. B. S. Os Lantanídeos nas Redes Metalorgânicas: Uma Nova Classe de Materiais Porosos. **Química Nova**, v. 41, n. 6, p. 678-690, 2018.

SILVA, F. R. G; MALTA, O. L. Calculation of the ligand–lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: contributions of exchange interactions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 250 n. 1-2, p. 427–430, 1997.

SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Princípios Fundamentais e Modelos de Transferência de Energia Inter e Intramolecular. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1841–1847, 2012.