UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
CURSO DE FÍSICA LICENCIATURA

JHONATAS PHILIPE GOMES DE ALMEIDA

Utilização de equações de taxa no estudo das emissões de nanopartículas de niobato de sódio codopadas com Yb^{3+}/Tm^{3+} para aplicações em nanotermometria

Maceió - AL

2025

JHONATAS PHILIPE GOMES DE ALMEIDA

Utilização de equações de taxa no estudo das emissões de nanopartículas de niobato de sódio codopadas com Yb^{3+}/Tm^{3+} para aplicações em nanotermometria

Trabalho de conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva.

Maceió - AL

2025

Catalogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Girlaine da Silva Santos – CRB-4 – 1127

A447u Almeida, Jhonatas Philipe Gomes de.

Utilização de equações de taxa no estudo das emissões de nanopartículas de niobato de sódio codopadas com Yb3+/Tm3+ para aplicações em nanotermometria / Jhonatas Philipe Gomes de Almeida. – 2025.

51 f.: il.

Orientador: Wagner Ferreira da Silva.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Física: Licenciatura) - Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Física. Maceió, 2025.

Bibliografia: f. 42-46.

Apêndice: f. 47-51.

1. Nanotermometria. 2. Terras-raras. 3. Nanopartículas. 4. Equações de taxa. I. Título.

CDU: 535.37

FOLHA DE APROVAÇÃO

Jhonatas Philipe Gomes de Almeida

Utilização de equações de taxa no estudo das emissões de nanopartículas de niobato de sódio codopadas com Yb^{3+}/Tm^{3+} para aplicações em nanotermometria

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para obtenção do grau de licenciado em Física pela Universidade Federal de Alagoas.

gov.br Documento assinado digitalmente
WAGNER FERREIRA DA SILVA
Data: 26/05/2025 18:54:55-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva - IF/UFAL (Orientador).

gov.br Documento assinado digitalmente
HARRISSON DAVID ASSIS SANTOS
Data: 27/05/2025 10:02:14-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Harrisson David Assis Santos - SEDUC - AL (Membro externo)

gov.br Documento assinado digitalmente
SAMUEL TEIXEIRA DE SOUZA
Data: 28/05/2025 12:00:48-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Samuel Teixeira de Souza - IF/UFAL - IF/UFAL (Membro interno)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela minha vida, por me sustentar e prover, por seu amor ao encarnar-se no seio da Virgem e morrer por mim — sangue de amor.

À minha família e aos amigos, em especial à minha mãe, que sempre me apoiou e amparou no curso e na vida, e à minha namorada Thalyta, que compartilhou comigo dores e alegrias ao longo da minha jornada.

Não poderia deixar de mencionar meu orientador, professor Wagner, que considero mais um amigo do que um simples orientador — no curso, no TCC e na vida. Faço também uma menção honrosa ao professor Guilherme, cuja ajuda foi fundamental durante a Licenciatura.

Agradeço à banca examinadora pela disposição e paciência em me avaliar. Aos professores Samuel Teixeira de Souza e Harrisson David Assis Santos, deixo meu sincero agradecimento.

Ao meu grupo de pesquisa, o GNFI, que me deu suporte e me introduziu ao mundo da ciência e da pesquisa, assim como às agências de fomento — UFAL, FAPEAL e CNPq — que contribuíram para tornar minha permanência no curso mais estável.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a minha formação, deixo o meu mais sincero agradecimento.

“Prepara-se o cavalo para o dia da batalha, mas é do Senhor que vem a vitória.”

Provérbios 21,3

RESUMO

A nanotermometria tem se destacado como uma ferramenta promissora no contexto da detecção, monitoramento e, em alguns casos, até no tratamento de doenças, como o câncer. Essa técnica permite o mapeamento térmico de tecidos biológicos com alta resolução espacial, inclusive em regiões profundas, superando limitações de métodos convencionais, como as câmeras térmicas. Dentre os materiais utilizados como sensores térmicos, nanopartículas dopadas com íons de terras raras se mostram especialmente adequadas devido à sua estabilidade, biocompatibilidade e sensibilidade óptica à temperatura. Para compreender e prever o comportamento desses sistemas luminescentes em aplicações de nanotermometria, o uso de modelagens teóricas baseadas em equações de taxa torna-se uma abordagem eficaz. Esse tipo de modelagem permite simular a dinâmica de populações em diferentes níveis de energia, estimar parâmetros ópticos e avaliar a resposta térmica sem a necessidade de experimentação direta, sendo assim um complemento poderoso para os experimentos laboratoriais, reduzindo custos e esforços para a análise de emissões e suas intensidades. Este trabalho teve como objetivo utilizar equações de taxa e simulações computacionais, realizadas no software GNU Octave, para estudar as emissões ópticas de nanopartículas de niobato de sódio dopadas com íons de terras raras, com foco na aplicação em nanotermometria. Foram analisadas três configurações: amostras dopadas apenas com túlio trivalente; codopadas com itérbio e túlio, e baixa concentração de túlio; e codopadas com itérbio e túlio, e alta concentração de túlio. Os resultados das simulações foram comparados com dados experimentais disponíveis na literatura e obtidos por membros do grupo de pesquisa GNFI. Em geral, observou-se boa concordância entre teoria e experimento, especialmente para valores intermediários do parâmetro de acoplamento térmico. Em um dos casos, entretanto, a discrepância entre os resultados indicou a necessidade de incorporar novos termos às equações de taxa. Os achados deste estudo reforçam a validade da modelagem computacional como ferramenta complementar à experimentação, contribuindo para o avanço do desenvolvimento de nanotermômetros luminescentes aplicáveis ao diagnóstico biomédico.

Palavras-Chave: Nanotermometria. Terras-raras. Equações de Taxa.

Application of rate equations in the study of emissions from sodium niobate nanoparticles codoped with Yb^{3+}/Tm^{3+} for nanothermometry applications

ABSTRACT

Nanothermometry has emerged as a promising tool for disease detection, monitoring, and, in some cases, even treatment—particularly in the context of cancer. This technique enables high spatial resolution thermal mapping of biological tissues, including deep regions, thereby overcoming the limitations of conventional methods such as thermal cameras. Among the materials employed as thermal sensors, nanoparticles doped with rare-earth ions are particularly suitable due to their optical temperature sensitivity, biocompatibility, and stability. To understand and predict the behavior of these luminescent systems in nanothermometry applications, theoretical modeling based on rate equations provides an effective approach. Such modeling allows for the simulation of population dynamics across different energy levels, estimation of optical parameters, and assessment of thermal responses without the need for direct experimentation, thus reducing both costs and laboratory efforts. This work aimed to employ rate equations and computational simulations, conducted using the GNU Octave software, to study the optical emissions of sodium niobate nanoparticles doped with rare-earth ions, with a focus on nanothermometry applications. Three configurations were analyzed: samples doped only with trivalent thulium; codoped with ytterbium and thulium at low thulium concentration; and codoped with ytterbium and thulium at high thulium concentration. The simulation results were compared with experimental data available in the literature and obtained by members of the GNFI research group. Overall, good agreement between theory and experiment was observed, particularly for intermediate values of the thermal coupling parameter. In one case, however, a noticeable discrepancy indicated the need to incorporate additional terms into the rate equations. The findings of this study reinforce the validity of computational modeling as a complementary tool to experimentation, contributing to the advancement of luminescent nanothermometers for biomedical diagnostics.

Keywords: Nanothermometry. Rare-earth ions. Rate equations.

Sumário

1 INTRODUÇÃO 9
2 OS LANTANÍDEOS 11
2.1 Aplicações dos Lantanídeos 12
3 MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE ÍONS TERRAS-RARAS 15
3.1 Transferência de energia ressonante. 15
3.2 Processos Stokes e Anti-Stokes 16
3.3 Processos de Relaxação Cruzada, Conversão Descendente e Ascendente 17
3.4 Estudo dos processos de transferência de energia entre íons terra-raras 19
3.5 Modelagem da transferência de energia do par doador-aceitador em meios dopados com terras raras 22
4 A NANOTERMOMETRIA 26
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 29
5.1 Sistema dopado apenas com íons de Túlio 30
5.2 Sistema dopado com Itérbio e Túlio (baixa concentração de Túlio). 34
5.3 Sistema dopado com Itérbio e Túlio (alta concentração de Túlio). 38
6 CONCLUSÕES 41
REFERÊNCIAS 42
APÊNDICE: Programa utilizado 47

1. INTRODUÇÃO

Dentre as tecnologias que fazem parte do nosso cotidiano e que apresentam potencial para aprimoramento, destacam-se aquelas desenvolvidas em escala nanométrica. Suas aplicações abrangem desde o desenvolvimento de medicamentos e processadores de computador até telas OLED e o monitoramento de sistemas biológicos, entre outras possibilidades.

No campo biológico, as nanopartículas dopadas com íons terra-raras desempenham um papel crucial como termômetros subcutâneos minimamente invasivos [1]. Essas partículas são utilizadas para monitorar a temperatura local em amostras in vivo, que podem variar desde organelas celulares, como mitocôndrias, até partes maiores de uma estrutura corporal, como uma pata de um camundongo que se encontra inflamada [36, 31]. Esses fatos motivam a pesquisa na síntese e caracterização de nanopartículas dopadas com íons terra-raras para atuar como nanotermômetros.

Uma das aplicações da nanotermometria é no mapeamento e monitoramento de tecidos vivos em tempo real de forma minimamente invasiva [3], tal feito é possível fazendo uma análise da mudança de certos parâmetros associados as propriedades luminescentes destes sistemas, como por exemplo o tempo de vida de uma determinada emissão, a variação de sua intensidade quando a temperatura do meio é modificada, deslocamento da posição espectral, dentre outros [4]. Nos últimos anos, o enfoque principal tem sido dado aos íons de terras raras, em parte devido às suas emissões na região do infravermelho. Esse tipo de radiação possui a capacidade de penetrar mais profundamente nos tecidos do que a luz visível. As faixas espectrais correspondentes a essas emissões são conhecidas como *janelas biológicas* [5].

Para modelar as emissões dos níveis de energia dos íons de terras raras, um método bastante eficaz é o uso das equações de taxa. As equações de taxa constituem uma ferramenta promissora para estudar a dinâmica das trocas energéticas, como relaxações radiativas e não radiativas, e transferências energéticas entre os íons terras raras doadores e aceitadores [6]. Por meio dessas equações, é possível prever com razoável precisão a dinâmica dos níveis energéticos, bem como suas possíveis emissões, desde que determinados parâmetros sejam conhecidos — tais como o tempo de vida de um nível energético, os processos de relaxação cruzada, entre outros.

Tendo essa perspectiva, diversos trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de obter, por meio de simulações computacionais, o comportamento deste tipo de sistemas —

sejam elas nanopartículas ou vidros dopados com determinados lantanídeos. Essas simulações permitem identificar quais trocas energéticas influenciam as emissões, bem como analisar o comportamento dessas emissões ao longo do tempo [7].

Nesse contexto, o desenvolvimento de simulações computacionais configura-se como uma abordagem promissora para prever o comportamento das intensidades e emissões de partículas dopadas com diferentes íons. Tal abordagem pode reduzir significativamente os esforços físicos e os custos financeiros associados à montagem de aparatos experimentais, permitindo, assim, a obtenção, ao menos qualitativa, das emissões de uma determinada amostra.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo utilizar equações de taxa e simulações no software Octave para estudar as emissões de sistemas dopados com íons de terras raras. Inicialmente, foi realizada uma revisão da literatura com o intuito de compreender os principais fatores envolvidos na simulação computacional do comportamento de emissões em matrizes dopadas com esses íons. Entre esses fatores, destacam-se a distância entre os íons doadores e aceitadores de energia, e a concentração dos íons responsáveis pelas transferências energéticas.

Os resultados obtidos nas simulações computacionais foram comparados com dados disponíveis na literatura. As amostras estudadas eram nanopartículas de niobato de sódio, analisadas em três condições distintas: na primeira, as nanopartículas estavam dopadas apenas com túlio trivalente; na segunda, as amostras estavam codopadas com íons de itérbio e túlio, com baixa concentração de túlio; e, no terceiro caso, tratava-se novamente de uma amostra codopada com itérbio e túlio, porém com alta concentração de túlio. Em todos os casos analisados, a excitação considerada foi realizada em 1064 nm.

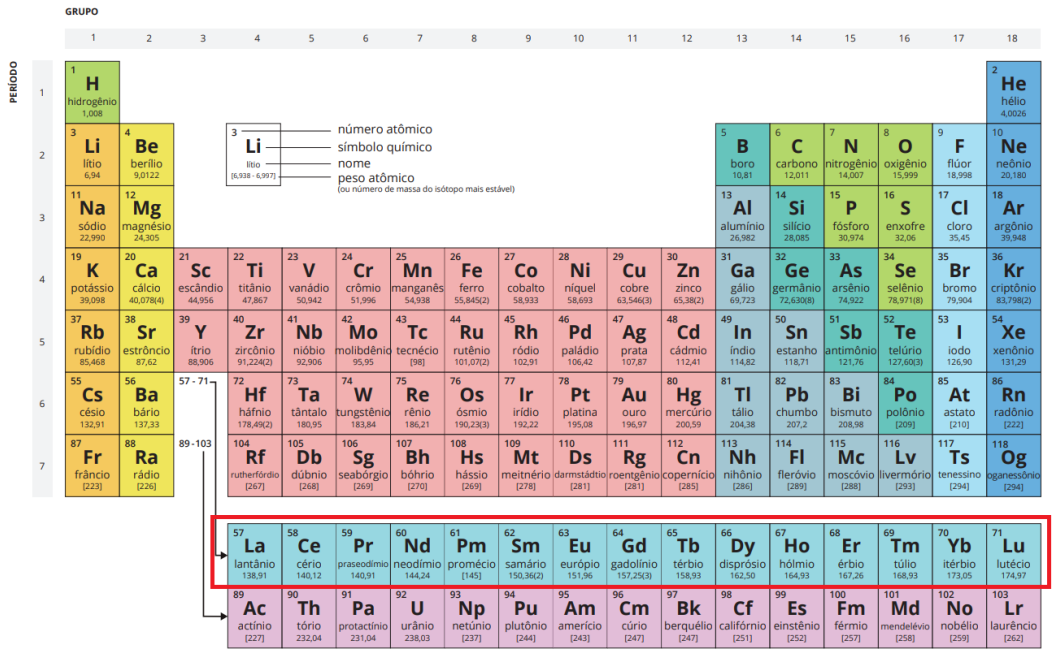
Este trabalho está organizado em capítulos, visando uma melhor compreensão de seu conteúdo. Sendo este o primeiro capítulo que introduz o tema estudado bem como os objetivos que se desejou alcançar com tal pesquisa. Já o segundo capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre estudos que utilizam simulações computacionais para investigar a emissão de sistemas dopados com íons de terras raras. O terceiro capítulo discute a importância dos lantanídeos — ou terras raras —, bem como os mecanismos de transferência energética entre esses íons, com ênfase em suas formas iônicas trivalentes. No quarto capítulo, abordamos a nanotermometria, que constitui a aplicação central deste trabalho. Por fim, no quinto capítulo, são apresentados os resultados obtidos por meio de simulações computacionais de matrizes de niobato de sódio dopadas com itérbio e túlio, em diferentes concentrações.

2. OS LANTANÍDEOS

Neste capítulo, apresentaremos um panorama sobre os lantanídeos, em particular os íons de terras raras, bem como algumas de suas aplicações. Os íons de terras raras constituem um grupo de elementos químicos de significativa importância científica e tecnológica. Segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), esse grupo abrange 17 elementos relativamente abundantes na crosta terrestre, sendo composto por 15 lantanídeos (destacados na Figura 2.1) — que compreendem os elementos de número atômico de 57 a 71, do lantânio (La) ao lutécio (Lu) — além do escândio (Sc, Z=21) e do ítrio (Y, Z=39). Estes últimos, embora não pertençam ao grupo dos lantanídeos, são tradicionalmente incluídos na família das terras raras por apresentarem propriedades físico-químicas semelhantes e por frequentemente ocorrerem nos mesmos minérios.

A denominação "terra-rara" possui dois significados, decorrentes de seus dois termos constituintes. O primeiro, o termo "terra", refere-se ao fato de que os elementos desse grupo podem ser isolados na forma de óxidos [8], por outro lado, o termo "rara" indica, de maneira imprecisa, sua raridade, considerando que, na atualidade, tais elementos são encontrados com abundância. O uso do termo remonta ao período em que isolá-los em sua forma pura era uma tarefa desafiadora [4].

Figura 2.1: Tabela Periódica com a série dos lantanídeos em destaque na caixa vermelha.



Fonte: Referência [10].

A similaridade entre esses elementos decorre principalmente de suas configurações eletrônicas, com predominância de elétrons nos orbitais 4f (no caso dos lantanídeos), que conferem características ópticas e magnéticas peculiares. Tais propriedades tornam os íons de terras raras altamente relevantes em diversas aplicações tecnológicas, incluindo dispositivos luminescentes, materiais magnéticos, catalisadores, sensores e componentes para tecnologias verdes, como ímãs permanentes utilizados em turbinas eólicas e veículos elétricos [11,12]. Além disso, os íons trivalentes dessas espécies (RE^{3+}) são amplamente utilizados como dopantes em materiais fotônicos, especialmente devido à sua capacidade de emitir radiação em diferentes regiões do espectro eletromagnético quando excitados [13–15].

2.1.Aplicações dos Lantanídeos

Inúmeras são as aplicações dos íons de terras raras, que variam desde o uso em lasers, telas e monitores até aplicações na área biológica. Nesta subseção, serão apresentadas algumas das principais utilidades desses elementos. Atualmente o laser é uma das tecnologias de ampla utilização, podendo ser empregado em tratamentos médicos, detecção e espectrometria de materiais, entre outras aplicações. Muitos desses lasers podem ser produzidos a partir de compostos à base de terras raras, como, por exemplo, o laser de neodímio, Nd (Z = 60), obtido a partir do acetato de neodímio ($Nd(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$). Também podem ser utilizados o gadolínio, Gd (Z = 64), na forma de acetato de gadolínio ($Gd(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$), e o lutécio, Lu (Z = 71), igualmente em sua forma de acetato [16]. A Figura 2.2 mostra um equipamento que use o laser de neodímio para uso em tratamentos odontológicos.

Figura 2.2: Equipamento que usa um laser a base de Neodímio para tratamentos odontológicos.



Fonte: Referência [13].

Outra aplicação importante dos íons de terras raras encontra-se em lâmpadas e materiais luminescentes. Um exemplo é o túlio, Tm (Z = 69), que pode ser utilizado na forma de três compostos: acetato de túlio ($Tm(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$), carbonato de túlio ($Tm_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$) e cloreto de túlio ($TmCl_3 \cdot xH_2O$). O itérbio, Yb (Z = 70), também é amplamente utilizado nessas mesmas formas — acetato, carbonato e cloreto — em diversas aplicações, incluindo a composição de lâmpadas [16]. A Figura 2.3 mostra uma lâmpada fluorescente que possui como elemento ativador os terra raras.

Figura 2.3: Lâmpadas fluorescentes que tem com elemento ativador os terra raras.



Fonte: Referência [10].

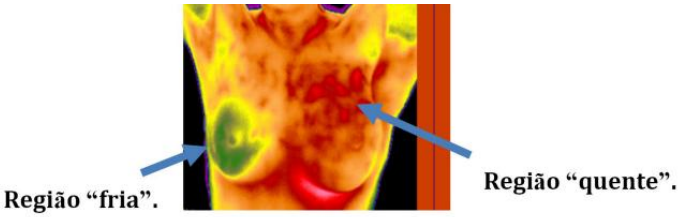
Também vale a pena mencionar que um dos eletrodomésticos mais presentes na vida da sociedade desde o século passado é o televisor. Os aparelhos com tecnologia em cores utilizam um sistema de coloração primária baseado no modelo RGB (do inglês *red*, *green* e *blue*), que permite a composição de todas as demais cores. Na década de 1970, a empresa Philips introduziu esse sistema em televisores utilizando exclusivamente compostos de terras raras para a emissão das cores [8].

Por fim, uma outra aplicação bastante importante dos íons terras raras está em nanopartículas para aplicações biológicas, voltados para a detecção, o monitoramento e, em alguns casos, o tratamento de doenças, como o câncer [7,36]. O mecanismo baseia-se no fato de que regiões cancerígenas apresentam termogênese, elevando a temperatura local em comparação com tecidos saudáveis adjacentes. Nesse contexto, a injeção subcutânea de nanopartículas dopadas com íons de terras raras permite que essas partículas sejam excitadas pelo meio, emitindo radiação cuja intensidade está diretamente relacionada à temperatura. Trata-se de um método de detecção alternativo às câmeras térmicas, com a vantagem de possibilitar a medição não invasiva da temperatura em tecidos e órgãos profundos, onde a detecção por câmeras térmicas convencionais é limitada, tendo em vista que o monitoramento

de temperatura se dá apenas na superfície da pele, não podendo ser detectado a termogênese de estruturas internas.

A Figura 2.4 mostra um mapa térmico obtido com uma câmera térmica de uma região com tumor. É possível observar, na imagem, que a área afetada pelo tumor apresenta temperatura mais elevada do que a região com tecido saudável. Como mencionado anteriormente, a câmera térmica fornece apenas uma imagem da superfície do tecido. No entanto, por meio do uso de nanopartículas luminescentes dopadas com íons de terras raras, torna-se possível obter imagens térmicas de camadas mais profundas dos tecidos e órgãos [19,20].

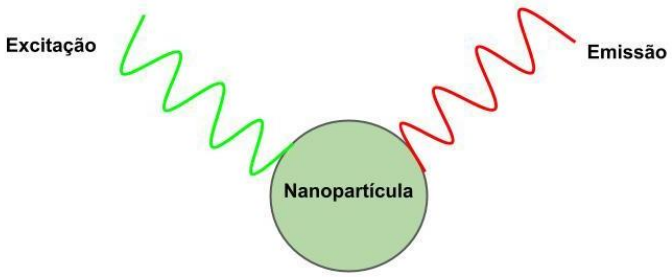
Figura 2.4: Mapa térmico mostrando que a glândula mamária com um tumor é mais quente do que uma região com tecido sadio.



Fonte: Referência [18].

Na Figura 2.5, apresenta um esquema simplificado do funcionamento de uma nanopartícula luminescente dopada com algum íon de terra rara. Após ser excitada — seja por um feixe de laser ou pela interação com o meio — a nanopartícula emite radiação em um comprimento de onda específico.

Figura 2.5: Esquema ilustrativo do funcionamento de uma nanopartícula luminescente dopada com íons terra raras.



Fonte: Autor, 2024.

3. MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE ÍONS TERRAS-RARAS

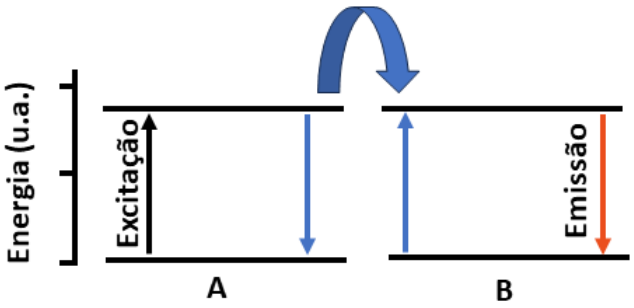
Nesta subseção será abordado alguns dos diversos meios pelos quais ocorrem as possíveis transferências de energias entre os íons terra raras (TR). O enfoque principal será nos íons trivalentes (3+) pois eles possuem estados eletrônicos mais estáveis [21]. A configuração eletrônica de tais estados é [9]:

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2...$$

3.1.Transferência de energia ressonante.

Existindo dois íons quaisquer, que denotaremos por A e B, e um deles for excitado, por exemplo o íon A, a transferência de energia ressonante ocorrerá quando a diferença energética entre o estado fundamental e excitado de ambos os íons forem iguais [21], como mostra a Figura 3.1. Tal transferência ocorre de modo não radiativo e quanto maior a distância entre os íons menor será a probabilidade da transferência de energia ocorrer.

Figura 3.1: Processo de transferência de energia ressonantes entre dois íons A e B.



Fonte: Autor, 2024.

A probabilidade de transferência de energia entre dois íons TR é dada pela seguinte expressão [23]:

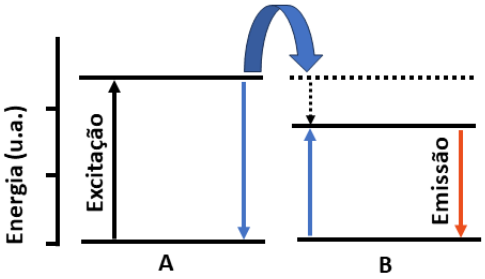
$$P(R) = \frac{4\pi^2}{h}|\langle\psi_A|H_{AB}|\psi_B^*\rangle|^2 \int g_A(E)g_B(E)dE. \qquad (3.1)$$

Onde, h é a constante de Planck, $\psi_A^* \psi_B$ são os respectivos estados excitados e fundamentais dos íons A e B, H_{AB} é a Hamiltoniana de integração e a integral de $g_A(E)$ e $g_B(E)$ são as respectivas bandas de emissão e absorção dos íons.

3.2.Processos Stokes e Anti-Stokes

No caso de uma transferência de energia entre dois íons, em que há uma diferença entre os níveis de energia sdo emissor e do receptor, esse processo pode ser classificado como transferência do tipo *Stokes* ou *Anti-Stokes*. O primeiro caso, a transferência *Stokes*, está representado na Figura 3.2. Nela, observa-se que o íon doador, ao ser excitado, transfere energia para o íon aceitador (B). Como a energia doada é superior à necessária, o excesso é dissipado na forma de decaimentos não radiativas, sendo a sua a principal forma de dissipação o decaimento por fônons [24].

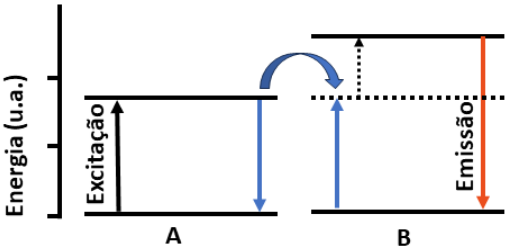
Figura 3.2: Processo de transferência de energia Stokes entre dois íons A e B.



Fonte: Autor, 2024.

O segundo caso ocorre quando a energia transferida pelo íon excitado é inferior à energia necessária para excitar o íon receptor. Nesse tipo de processo, chamado de Anti-Stokes, é necessária a participação de fônons ou outras formas de completação energética, como a absorção multi-fotônica para complementar a transferência de energia [24], sendo esse mecanismo representado na Figura 3.3.

Figura 3.3: Processo de transferência de energia Anti-Stokes entre dois íons A e B.

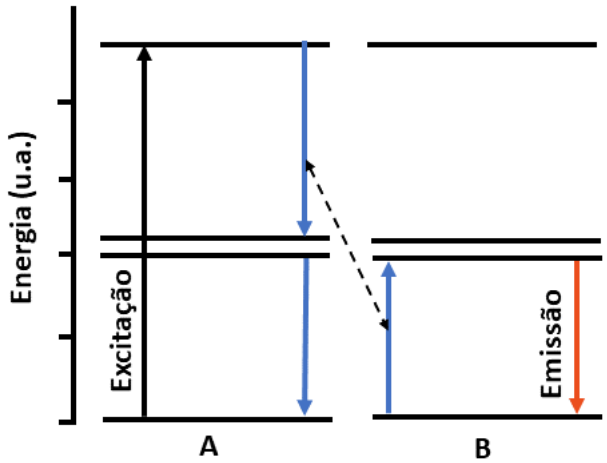


Fonte: Autor, 2024.

3.3.Processos de Relaxação Cruzada, Conversão Descendente e Ascendente

Ainda no campo das transferências de energia não radiativas, destaca-se o processo de relaxação cruzada (RC), que ocorre quando dois íons, A e B — sendo A excitado e B estando em seu estado fundamental —, trocam energia de modo não radiativo, de forma que ambos passam a ocupar estados intermediários de energia [21]. A Figura 3.4 ilustra esse processo, em que a seta preta pontilhada entre os dois íons representa a relaxação cruzada.

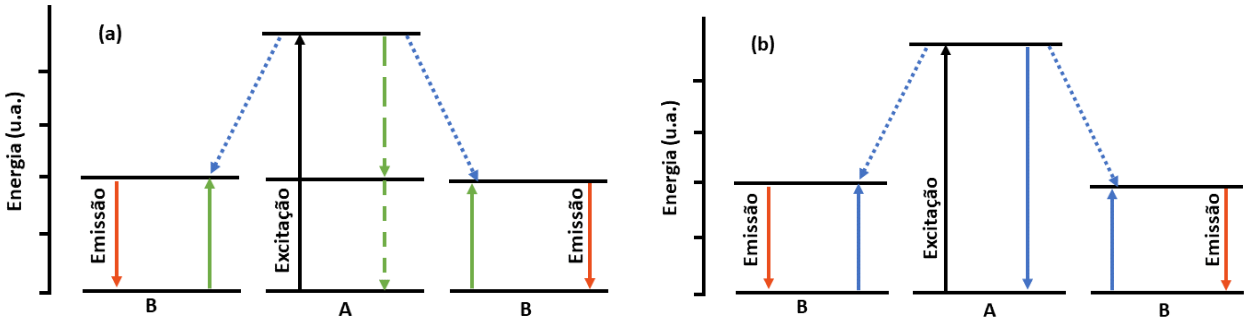
Figura 3.4: Processo de transferência de energia por relaxação cruzada entre dois íons A e B.



Fonte: Autor, 2024.

Em sistemas luminescentes, tanto o Downshifting quanto o Quantum Cutting convertem fótons de alta energia em fótons de menor energia. No Downshifting (Figura 3.5 b), um fóton de alta energia é absorvido e reemitido como um único fóton de menor energia. Isso significa que, para cada fóton absorvido, no máximo um fóton é emitido, refletindo a eficiência do processo. Já no Quantum Cutting (Figura 3.5 a), um processo mais eficiente, o fóton de alta energia absorvido por um íon doador é "dividido" e sua energia é transferida para dois ou mais íons receptores. Cada um desses íons receptores emite um fóton de menor energia, resultando na emissão de múltiplos fótons de saída para cada fóton de entrada [25].

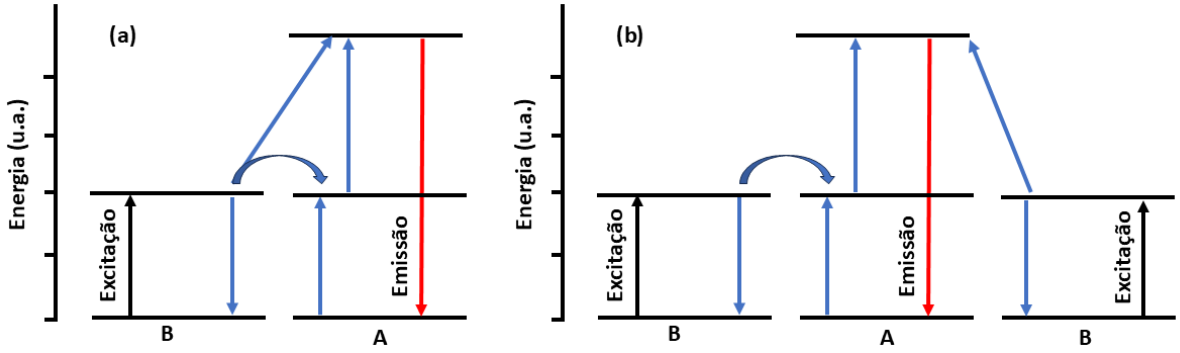
Figura 3.5: Processos de transferência descendente de energia, na letra (a) temos o *Quantum Cutting* enquanto na letra (b) tem-se o *Down Shifiting*.



Fonte: Autor, 2024.

Outro importante processo é a conversão ascendente de energia, também conhecida pelo termo em inglês *upconversion* (UC), que é um processo não linear no qual dois ou mais fótons de baixa energia (geralmente na região do infravermelho) são absorvidos em simultâneo ou sequencialmente por um material, resultando na emissão de um fóton de energia mais elevada (tipicamente na região visível ou ultravioleta) [21], como esquematizado na Figura 3.6. Esse fenômeno difere o comportamento típico da fluorescência convencional, em que a energia do fóton emitido é inferior à dos fótons absorvidos, sendo, portanto, de grande interesse em aplicações tecnológicas e biomédicas.

Figura 3.6: Processos de transferência ascendente de energia. A seta curva e a tracejada representam as transferências de energia não radiativas. As setas azuis e pretas para cima representam excitação e as setas vermelhas as emissões radiativas. A transferência de energia para o íon B pode ocorrer (a) a partir de um mesmo doador ou de (b) dois diferentes doadores.



Fonte: Autor, 2024.

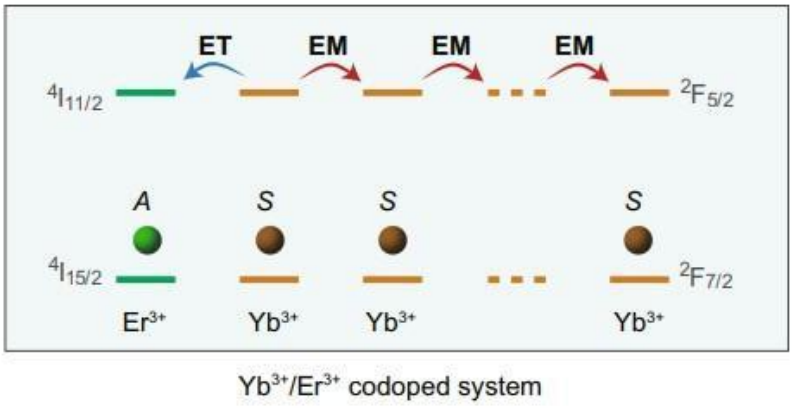
O processo de conversão ascendente de energia é comumente observado em materiais dopados com íons trivalentes terras raras (RE^{3+}), como érbio (Er^{3+}), túlio (Tm^{3+}) e hólmio (Ho^{3+}), que possuem múltiplos níveis eletrônicos reais bem definidos, decorrentes das transições eletrônicas dentro da subcamada 4f. O íon íterbio (Yb^{3+}), devido à sua elevada seção de absorção no infravermelho próximo (~980 nm) e à sua estrutura eletrônica simples (nível fundamental $^2F_{7/2}$ e nível excitado $^2F_{5/2}$), é frequentemente utilizado como sensibilizador em sistemas de upconversion [26–28].

3.4.Estudo dos processos de transferência de energia entre íons terra-raras

Em sistemas dopados com dois ou mais íons de terras raras, um deles pode atuar como doador (sensibilizador) de energia. Nessa situação, o íon doador absorve um fóton da fonte de bombeamento e transfere a energia, de forma não radiativa, para outro íon de terra rara (o aceitador, ou sensibilizador), que então emite fótons em comprimentos de onda característicos [29].

Além da simples transferência de energia entre um íon doador e um íon aceitador, a migração de energia entre os próprios íons doadores pode ter um impacto significativo na forma como a luz é emitida [30]. Diferentemente da transferência direta, que é mais localizada, a migração permite que a energia "viaje" por distâncias maiores dentro do material antes de ser emitida, Figura 3.7. Embora saibamos que essa migração influencia as emissões de luz, ainda é um desafio distinguir se uma determinada emissão é resultado da migração de energia ou de uma transferência direta. A complexidade desses processos e seus efeitos completos ainda não são totalmente compreendidos. Por isso, modelos teóricos, como as simulações de Monte Carlo, são ferramentas cruciais para nos ajudar a desvendar esses mecanismos e aprofundar nosso entendimento [30].

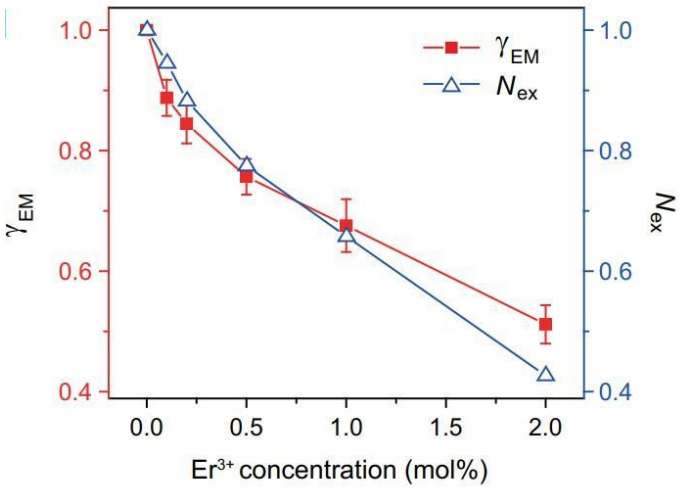
Figura 3.7: Ilustração referente aos processos de migração de energia (*energy migration* - EM) e transferências energéticas (*energy transfers* - ET) entre íons ativadores (A) e sensibilizadores (S).



Fonte: Referência [30].

Para fornecer uma descrição quantitativa da competição entre migração de energia e transferência de energia em amostras dopadas com íons de Yb^{3+} e Er^{3+}, Jinshu Huang et al. definem um parâmetro característico γ_{EM}, representando a eficiência da migração energética, correspondendo à razão entre P_x/P_0, onde P_x e P_0 representam, respectivamente, a energia de excitação que alcança o núcleo a partir da amostra dopada com x mol% de Er^{3+} e da amostra controle sem dopagem com Er^{3+} [30]. Na Figura 3.8 podemos ver a variação de γ_{EM} conforme a concentração de Er^{3+} é variada. Vemos nesta figura que, quanto maior a concentração de Érbio, menor é o valor de γ_{EM}. Isso ocorre porque os íons Er^{3+} podem bloquear e absorver a energia proveniente dos íons Yb^{3+}, reduzindo, assim, a migração de energia entre os íons Yb^{3+}. Neste caso, um valor de γ_{EM} igual a 0,50 indica que apenas metade da energia conseguiu migrar eficientemente durante o processo de transporte de energia na camada intermediária das nanopartículas de $NaYF_4$:Yb/Er , sendo o resto perdido por decaimentos não radiativos [30].

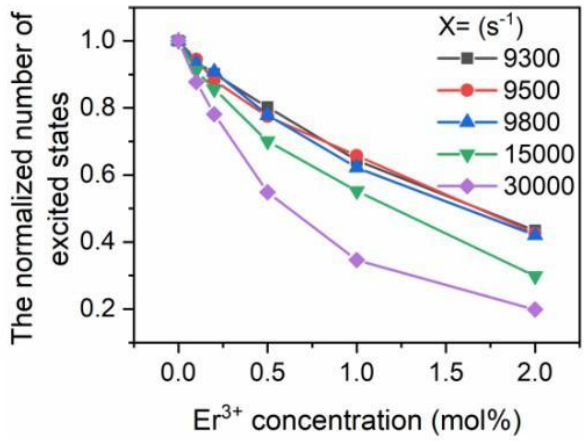
Figura 3.8: Gráfico da variação de γ_{EM} em função da concentração de Érbio (quadrados vermelhos), e variação do número de estados excitados normalizados pela concentração de Érbio (quadrados azuis).



Fonte: Referência [30].

Para o estudo de maneira teórica de como ocorre os processos de transferência de energia ou migração Jinshu Huang et al. propuseram uma simulação de Monte Carlo, seguindo uma caminhada aleatória tridimensional dos estados excitados, no qual eram selecionadas diferentes taxas de transferência energéticas entre Itérbio e Túlio a fim de obter o melhor acordo entre simulação e experimento. Os resultados obtidos na simulação se encontram na Figura 3.9 [30].

Figura 3.9: Variação do número de estados excitados normalizados em função da concentração de Érbio.



Fonte: Referência [30]

Para valores do parâmetro *X* que representa diferentes taxas de transferência energética do Itérbio para o Érbio, seja *X* entre 9300-9800 s^{-1} os autores afirmaram haver uma boa

concordância entre os resultados experimentais e a simulação, e concluíram que a transferência de energia para o ativador pode acelerar o processo de migração de energia entre uma rede de sensibilizadores [30].

Dentro do estudo das interações entre íons terra-raras que funcionam como pares doadores (D) e aceitadores (A) de energia, as equações de taxa são de fundamental importância para compreender de modo teórico e analítico os processos que ocorrem entre os íons [6]. Como exemplo disto, podemos citar o estudo desenvolvido por J. Ferreira et al em que modelaram a dinâmica de emissão num sistema dopado com os íons de Itérbio e Túlio [31].

3.5. Modelagem da transferência de energia do par doador-aceitador em meios dopados com terras raras

Nesta seção, abordaremos como é possível modelar, por meio de equações de taxa, as transferências de energia que podem ocorrer entre íons de terras raras que atuam como doadores e aceitadores. Para isto, considerando que um íon seja excitado por um laser e sua energia seja doada para os aceitadores, e seja a probabilidade $P_{Di}(t)$, sendo D_i um determinado nível energético de um íon doador a ser excitado em um tempo t, a dinâmica dos níveis energéticos pode ser dada pela seguinte equação [6]:

$$\frac{dP_{Di}(t)}{dt} = -\left[\frac{1}{\tau_{D0}} + \sum_{j=1}^{N_A} W_{DA}^{ij}\right] P_{Di}(t). \tag{3.2}$$

Onde $\frac{1}{\tau_{D0}}$ é a probabilidade do íon doador perder energia via emissão de fótons; no somatório, N_A é o número total de doadores e W_{DA}^{ij} está ligado a probabilidade de um íon receber a energia do doador, pois representa a distância entre doador e receptor. A solução para tal equação diferencial é:

$$P_{Di}(t) = exp\left[-\frac{1}{\tau_{D0}} - t\sum_{j=1}^{N_A} W_{DA}^{ij}\right]. \tag{3.3}$$

Essa equação está associada ao resultado obtido a partir da média de muitos aceitadores, visando calcular a probabilidade média de um determinado estado ser excitado.

Com base na equação (3.3) pode-se considerar o caso em que os íons aceitadores de energia estão localizados a uma distância relativamente grande dos doadores, de modo que a

transferência energética ocorre de forma desordenada, caracterizando um processo de natureza estatística. Pode-se então, com base na equação (3.3), deduzir uma expressão similar para tal processo e se obter que com base na referência [6]:

$$P_{Di}(t) = exp\left[-\frac{1}{\tau_{D0}} - \gamma_S t^{3/S}\right]. \tag{3.4}$$

Onde, γ_S corresponde a:

$$\gamma_S = \frac{N_A}{N_0}\frac{\Gamma(1-\frac{3}{S})}{\tau_{D_0}^{3/S}} = \frac{4\pi}{3}\Gamma\left(1-\frac{3}{S}\right)N_A C_{DA}^{3/S} \tag{3.5}$$

Na qual, Γ é a função Gama; S representa as interações multipolares dos aceitadores e doadores, sendo $S = 6$ para dipolo-dipolo, $S = 8$ para quadrupolo-dipolo e $S = 10$ para quadrupolo-dipolo; N_A é a concentração dos aceitadores; C_{DA} é o parâmetro de interação entre os íons que definem W_{DA}^{ij}. Para um tempo suficientemente longo, a migração de energia descrito pela Equação (3.3) pode ser incorporada na Equação (3.4), obtemos com isto que:

$$P_D(t) = exp\left[-\frac{1}{\tau_{D0}} - \gamma_S t^{\frac{3}{S}} - Wt\right]. \tag{3.6}$$

Derivando agora a Equação (3.3) com relação ao tempo, obtêm-se que:

$$\frac{dP_{Di}(t)}{dt} = -\frac{P_{Di}(t)}{\tau_{D_0}} - e^{-\frac{t}{\tau_{D0}}}\frac{d}{dt}\, exp\left[-\frac{1}{\tau_{D0}} - \sum_{j=1}^{N_A} W_{DA}^{ij}\right]. \tag{3.7}$$

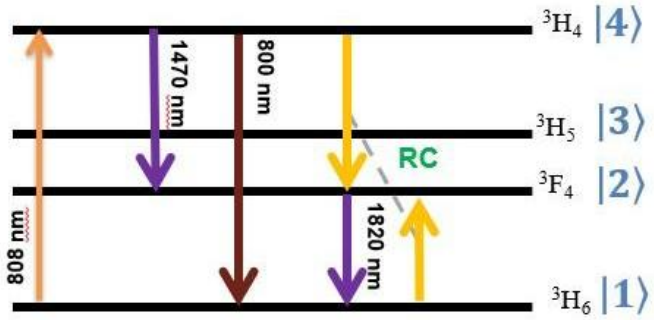
Imaginando que exista muitos íons doadores, e que estejam uniformemente distribuídos no raio de integração, podemos integrar Equação (3.7) em relação a um volume esférico grade o suficiente para conter muitos íons, e, após algumas transformações é possível mostrar que [6]:

$$\begin{aligned}\frac{dP_D(t)}{dt} &= -\frac{P_D(t)}{\tau_{D_0}} - \frac{3}{S}\gamma_S t^{-\frac{3}{S}-1} exp\left[-\frac{1}{\tau_{D0}} - \gamma_S t^{-\frac{3}{S}}\right] \\ &= -\frac{P_D(t)}{\tau_{D_0}} - \frac{3}{S}\gamma_S t^{-\frac{3}{S}-1} P_d(t).\end{aligned} \tag{3.8}$$

Tal solução pode ser usada para obter equações de taxa generalizadas para diversos íons terra-raras [6].

Consideremos agora o estudo realizado por A. S. Yasukevich et al., em que estudaram duas amostras dopadas com íons de Tm^{3+}: Tm^{3+}(3.9 mol%):$KY(WO_4)_2$, que denotaremos por Tm:KYW; e Tm^{3+}(3.0 mol%):$KLu(WO_4)_2$ que denotaremos por Tm:KLuW [6]. Ambas as amostras foram excitadas por um de laser com 802 nm de comprimento de onda. A Figura 3.10 mostra o diagrama simplificados dos íons de Tm^{3+} sob excitação em 802 nm.

Figura 3.10: Diagrama dos níveis de energia do Túlio trivalente excitado por uma fonte de 800 nm (seta laranja para cima), com suas emissões características em 800 nm, 1470 nm e 1820 nm. As setas amarelas representam o processo de relaxação cruzada entre estes íons.



Fonte: Autor, 2025.

Considerando os níveis de energia do Tm^{3+}, mostrados na Figura 3.10 , pode-se construir as seguintes equações de taxa:

$$\frac{dn_4}{dt} = -\frac{n_4}{\tau_4} - \frac{3}{S}\gamma_S t^{-\frac{3}{S}-1} n_4 - W n_1 n_4 + W_{UP} n_2^2. \tag{3.9}$$

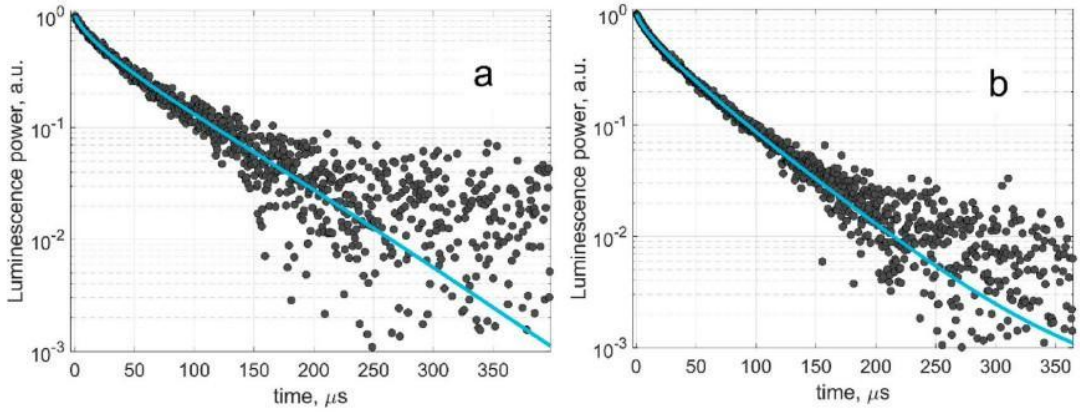
E,

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_2} - \frac{3}{S}\gamma_S t^{-\frac{3}{S}-1} n_4 + 2W n_1 n_4 + 2W_{UP} n_2^2. \tag{3.10}$$

Na qual, como já mencionado anteriormente, n_i representa determinado nível energético i, τ_i o tempo de decaimento do respectivo nível e W as trocas de energia entre os níveis. Com base nestas equações os autores usaram valores presentes na literatura para os parâmetros que aparecerem nestas equações e desenvolveram simulações computacionais para comparar os resultados teóricos com os experimentais para as amostras de (Tm:KYW) e (Tm:KLuW). Eles analisaram nas simulações como as emissões dos níveis de energia estudados

variavam com o tempo. Os resultados se encontram na Figura 3.11. Como pode ser observado na figura, há uma excelente concordância entre os resultados obtidos nas simulações e os dados experimentais.

Figura 3.11: Emissão dos níveis de energia dos íons de Tm^{3+} em função o tempo das amostras (a) Tm:KLuW e (b) Tm:KYW. Os dados experimentais estão representados pelas bolas em cinza e a curva obtidas nas simulações está representado em azul.



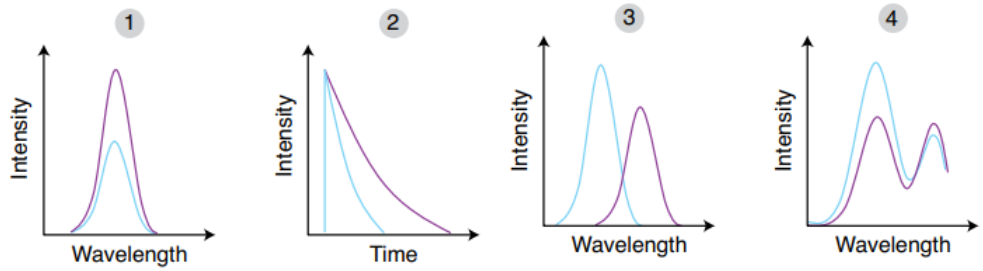
Fonte: Referência [6].

4. A NANOTERMOMETRIA

Dentre as diversas aplicações dos lantanídeos mencionadas no capítulo anterior, este trabalho concentra-se nas nanopartículas dopadas com íons trivalentes de terras raras, que atuam como nanotermômetros — com destaque para suas aplicações em contextos biológicos. A nanotermometria baseia-se na utilização de materiais sensíveis a variações de temperatura, permitindo o mapeamento térmico em regiões específicas, como em células, por exemplo. Esse mapeamento depende do tamanho do material utilizado como termômetro, que, no caso da nanotermometria, encontra-se na escala nanométrica. Consequentemente, a aplicação desses nanotermômetros estende-se a áreas como nanofluidos, reações catalíticas e biologia celular, especialmente no diagnóstico do câncer [1].

A nanotermometria é uma técnica avançada para medir a temperatura em escala submicrométrica, com alta resolução espacial e sensibilidade, ou seja, o quão o sistema é sensível a mudanças de temperatura. Dentre os dispositivos utilizados, destacam-se as nanopartículas luminescentes dopadas com íons terras raras trivalentes (RE^{3+}), como Er^{3+}, Tm^{3+} e Nd^{3+}, devido à sua alta estabilidade, baixa toxicidade e propriedades ópticas únicas [33]. A emissão luminescente desses íons pode ser sensível à temperatura, possibilitando a construção de nanotermômetros ópticos. Variações na intensidade relativa entre bandas de emissão, no tempo de vida do estado excitado ou no deslocamento espectral, alguns dos quais estão representados na Figura 4.1, permitem inferir a temperatura local, sendo essas abordagens amplamente empregadas em sistemas biológicos e dispositivos microeletrônicos [34].

Figura 4.1: Possíveis métodos para detectar a mudança de temperatura em um meio usando nanotermômetros. Em (1) temos a mudança de intensidade de uma emissão, em (2) mudanças do tempo de vida, em (3) deslocamento do pico de intensidade, e (4) mudança de intensidade em dois picos de emissão.



Fonte: Referência [1].

Uma das técnicas utilizadas para determinar a temperatura com nanotermômetros, sem a necessidade de contato direto com o material, é a Razão das Intensidades de Fluorescência (RIF). Como o próprio nome indica, trata-se da razão entre duas intensidades de emissão, geralmente representadas por I_1 e I_2, correspondentes a dois picos espectrais distintos [35], neste caso:

$$RIF = \frac{I_1}{I_2}. \tag{4.1}$$

Como implicação, tem-se que essa razão não é afetada por variações na concentração das nanopartículas nem por alterações na potência do laser utilizado para a excitação local. Essa característica confere à técnica RIF uma elevada confiabilidade, especialmente em ambientes biológicos ou experimentais nos quais o controle preciso dessas variáveis pode ser desafiador. Assim, a RIF permite a obtenção de medições térmicas consistentes e reproduzíveis, mesmo em condições não ideais, o que a torna particularmente atrativa para aplicações in vivo, como o monitoramento de processos celulares ou a detecção de inflamações e tumores.

Um caso particularmente interessante para a aplicação da RIF ocorre quando os níveis de energia envolvidos estão termicamente acoplados. Nessa situação, a razão entre as intensidades segue a distribuição de Boltzmann, nesta situação têm-se que [47]:

$$RIF = A\, e^{\frac{-\Delta E}{kT}}. \tag{4.2}$$

Na qual, ΔE representa a diferença de energia entre dois níveis, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e A uma constante de igualdade.

Outro parâmetro útil na nanotermometria é a sensibilidade térmica relativa (S_r), que é definida como a variação percentual da grandeza óptica de interesse por unidade de temperatura, expressa geralmente em $\%\cdot K^{-1}$, definida pela equação [36]:

$$S_r = \frac{1}{\Delta}\left|\frac{d\Delta}{dT}\right| \tag{4.3}$$

Em que o Δ é o parâmetro termométrico de interesse, por exemplo, no caso da RIF será a razão entre duas intensidades de emissão. Esse parâmetro é fundamental para avaliar a precisão e a eficiência de nanotermômetros ópticos, permitindo comparar diferentes sistemas luminescentes. Alguns valores típicos de sensibilidade térmica de diferentes sistemas encontrados na literatura estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Sensibilidade Térmica Relativa (S_r) de diversas nanopartículas dopadas com lantanídeos.

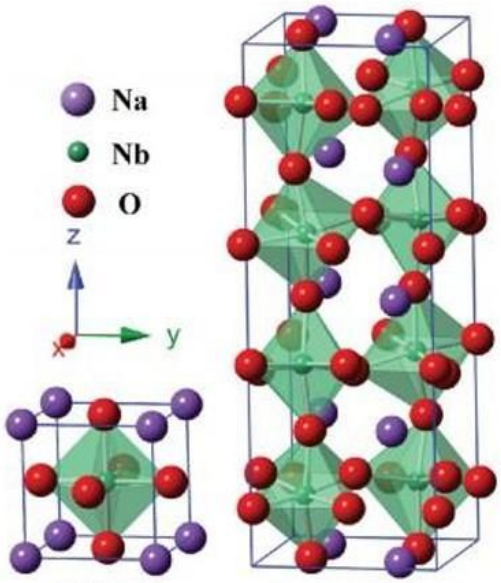
Material	Ion(s)	Emissão (nm)	Temperatura (K)	Parâmetro de Sensibilidade	S_r (% K^{-1})	Referência
β-$NaYF_4$	Pr^{3+}	525/540	100 – 500	Razão das intensidades	0,7 em 300 K	[37]
β-$NaYF_4$	Yb^{3+} Ho^{3+}	545/650	300 até 500	Razão das intensidades	0,9 Em 300 K	[38]
NN050Er0 50Tm5Yb	Er^{3+} Tm $^{3+}$ Tm $^{3+}$	540/670	300 até 420	Razão das intensidades	0,79 Em 300 K	[39]
$NaGdF_4$	Yb^{3+} Tb^{3+} Eu^{3+}	545/615	50 até 300	Razão das intensidades	1,2 Em 300 K	[40]
Sr2LuF7	Yb^{3+}, Ho^{3+} Er^{3+}	950/410	296 até 328	Razão das intensidades	4,35 Em 303 K	[41]

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo, serão discutidos os resultados obtidos por meio do uso de equações de taxa e simulações computacionais, utilizando como ferramenta o software GNU Octave. O objetivo é modelar as emissões de sistemas dopados com íons de terras raras e comparar os resultados obtidos com dados experimentais disponíveis na literatura. Para isto, escolheu-se para a primeira análise um sistema dopado apenas com íons trivalentes de Túlio (Tm^{3+}), e em seguida, um sistema dopado com íons trivalentes de Itérbio e Túlio (Yb^{3+}, Tm^{3+}). Esses íons foram escolhidos devido a sua ampla a sua ampla utilização [16].

Nos três casos analisados, a matriz hospedeira dos íons de terras raras foi o Niobato de sódio, representado na Figura 5.1. Esses nanocristais despertam interesse por serem formados a partir de um material não tóxico e estável para aplicações biológicas, além de apresentarem propriedades antiferroelétricas e potencial para aplicações em fotônica [39]. Os resultados experimentais utilizados neste capítulo, para comparação com aqueles obtidos nas simulações, foram obtidos a partir de trabalhos desenvolvidos por outros integrantes do nosso grupo de pesquisa, o Grupo de Nano-Fotônica e Imagens (GNFI).

Figura 5.1: Representação da estrutura cristalina do Niobato de Sódio.

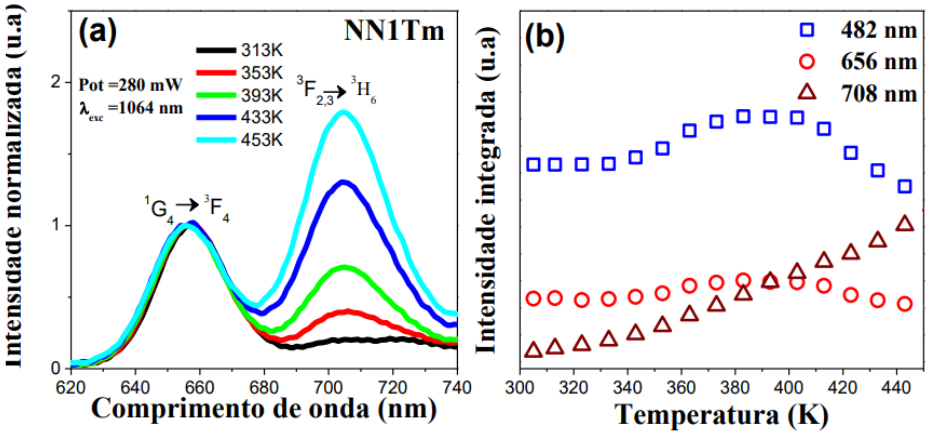


Fonte: Referência [48].

5.1. Sistema dopado apenas com íons de Túlio

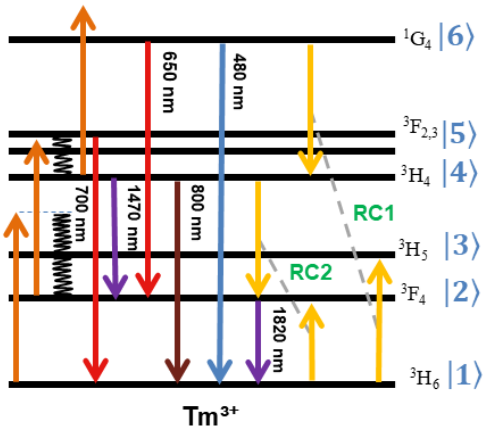
No primeiro caso, foram estudadas as emissões de nanocristais de Niobato de Sódio dopadas apenas com Tm^{3+} (NN1Tm), focando nas emissões em 482 nm (Figura 5.2 b). Isso se deve ao fato de esta emissão apresentar um comportamento mais complexo do que ocorre com a emissão em 708 nm, que é sempre crescente na região analisada, como visto na Figura 5.2, sendo assim um nível mais interessante de ser investigado nas simulações. Além disso, não foi analisada a emissão em 656 nm porque ela provém do mesmo nível energético que a emissão em $^1G_4$, e de um segundo nível de energia, o $^3F_{2,3}$ (ver Figura 5.3), onde o íon doador absorve três fótons realizando a transferência energética, o que impede que ela seja analisada em separado, no modelo aqui proposto de equações de taxa.

Figura 5.2: (a) Espectro de emissão da amostra NN1Tm sob excitação em 1064 nm e as (b) respectivas áreas integradas das emissões.



Fonte: Referência [31].

Figura 5.3: Esquema ilustrativo do diagrama dos níveis de energia do Tm^{3+} sob excitação em 1064 nm. As setas para cima representam as possíveis excitações, as setas para baixo as emissões e as setas vermelhas tracejadas representam as relaxações cruzadas (RC) possíveis neste sistema.



Fonte: Autor, 2025, baseado em [43].

Considerando a excitação dos íons de Tm^{3+}, sob excitação em 1064 nm, as equações de taxa para este sistema são as seguintes [44]:

$$\frac{dn_2}{dt} = n_3 W_{21} + 2\gamma_2 n_4 n_1 - n_2 \Phi \sigma_{25}, \tag{5.1}$$

$$\frac{dn_3}{dt} = n_1 \Phi \sigma_{13} - n_3 W_{21} + \gamma_1 n_6 n_1, \tag{5.2}$$

$$\frac{dn_4}{dt} = n_5 W_{43} - \gamma_2 n_4 n_1 + \gamma_1 n_6 n_1 - \frac{n_4}{\tau_0^{(4)}} \tag{5.3}$$

$$\frac{dn_5}{dt} = n_2 \Phi \sigma_{25} - n_5 W_{43}, \tag{5.4}$$

$$n_5 = n_4 A e^{-\Delta E_{45}/k_B T}, \tag{5.5}$$

$$\frac{dn_6}{dt} = n_4 \Phi \sigma_{46} - \gamma_1 n_6 n_1 - \frac{n_6}{\tau_0^{(6)}}. \tag{5.6}$$

Em que, $\frac{dn_i}{dt}$ representa a taxa de variação populacional de determinado nível energético, n_i é o respectivo nível de energia, Φ é o fluxo de bombeio em 1064 nm, σ_{ij} corresponde às seções de choque de absorção do Túlio, W_{ij} corresponde ao decaimento radioativo de energia, e τ_0^i e γ_i são, respectivamente, os tempos de vida sem o processo de relaxação cruzada e a taxa de relaxação cruzada do nível i. O parâmetro A presente na equação 5.5 é derivado do acoplamento térmico entre os níveis energéticos 5 e 4 e representa o quão forte é tal acoplamento. Os valores

dos parâmetros utilizados nestas equações para realizar as simulações computacionais no Octave estão descritos na Tabela 5.1.

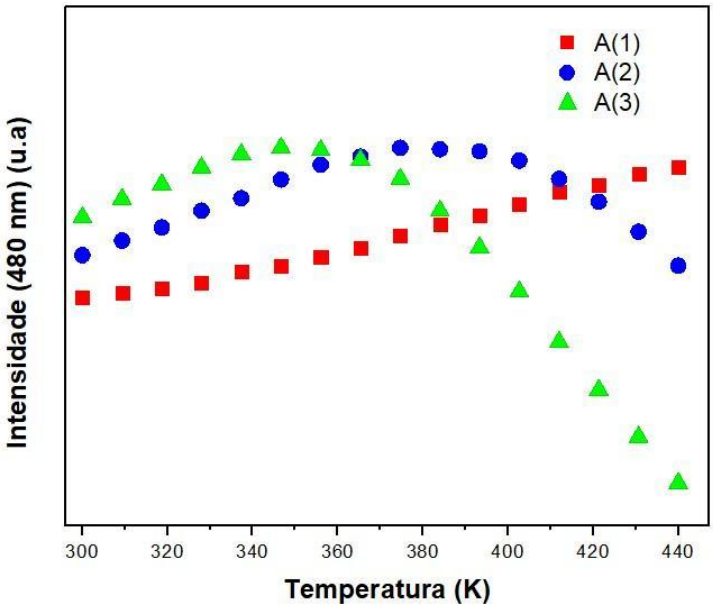
Tabela 5.1: Parâmetros utilizados para a simulação computacional no Octave, presentes na referência [44], e outros estimados com base na referência [43].

Parâmetros	Valores utilizados
$\tau_0^2\ (ms)$	9,8
$\tau_0^4\ (\mu s)$	228,00
$\tau_0^5\ (\mu s)$	210,00
$\tau_0^6\ (\mu s)$	220,00
W_{21}	$2{,}8 \times 10^{-4}\ s$
W_{43}	$2{,}8 \times 10^{-4}\ s$
σ_{Tm}	$1{,}6 \times 10^{-3}\ m^3$
σ_{25}	$49{,}0 \times\ \sigma_{Tm}$
σ_{46}	$20{,}0 \times\ \sigma_{Tm}$
γ_1	$26{,}0 \times 10^{-17}\ cm^3/s$
γ_2	$17{,}0 \times 10^{-17}\ cm^3/s$
N_T	$1.1 \times 10^{20}\ íons/\ cm^3$

A maioria dos parâmetros utilizados para realizar as simulações foi baseada naqueles apresentados na referência [44], que os descrevia para o caso de uma amostra vítrea co-dopada com íons de itérbio e túlio. A exceção foram os parâmetros σ_{25} e σ_{46}, que não estavam disponíveis nessa fonte. Para estimá-los, foi necessário recorrer à literatura [23], na qual foi identificada uma dependência linear entre as seções de choque e as diferenças energéticas dos respectivos níveis de energia.

Na Figura 5.4 é mostrado as emissões referentes ao nível $^1G_4$ (que emite em 480 nm), referente ao nível $|6\rangle$ na Figura 5.3, obtidas nas simulações computacionais usando o Octave para resolver o sistema de Equações (5.1) a (5.6). Os quadrados vermelhos (*A(1)* = 20), bolas azuis (*A(2)* = 60) e triângulos verdes (*A(3)* = 100) representam diferentes valores do parâmetro *A* que aparece na Equação (5.5), associado ao acoplamento térmico entre os níveis $^3F_{2,3}$ e $^3H_4$. Comparando esse resultado com os dados experimentais apresentados na Figura 4.2, observa-se que, quando o parâmetro *A(2)* foi utilizado — representado pelos pontos azuis, que corresponde a $A = 60$ —, houve um bom acordo entre a simulação e os resultados experimentais, validando, assim, a abordagem desenvolvida neste trabalho.

Figura 5.4: Intensidade das emissões em 480 nm em função da temperatura, sob excitação em 1064 nm, obtidas através da simulação computacional para o sistema dopado apenas com Tm^{3+}. As diferentes curvas se referem aos valores do parâmetro A que aparece na equação (4.5).



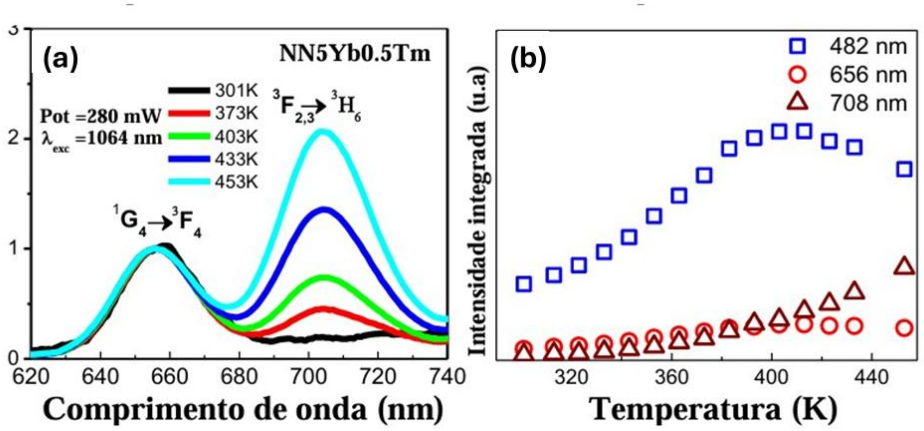
Fonte: Autor, 2023.

Analisando os resultados apresentados na Figura 5.4, observa-se que, para um valor pequeno do parâmetro A — no caso, A = 20 —, a emissão em 480 nm apresenta um comportamento sempre crescente com o aumento da temperatura, no intervalo de 300 a 400 K, o que não corresponde ao observado nos dados experimentais da Figura 4.2. Um valor pequeno do parâmetro A está associado a um fraco acoplamento térmico entre os níveis envolvidos ($^3F_{2,3}$ e $^3H_4$). Ao aumentar o valor de A para 60, observa-se o surgimento de um máximo local em torno de 380 K, o que está em concordância com os resultados experimentais. Por fim, ao considerar A = 100, ou seja, um forte acoplamento térmico entre os níveis $^3F_{2,3}$ e $^3H_4$, nota-se um deslocamento do máximo local para a esquerda, ocorrendo agora em aproximadamente 350 K. Em resumo, a melhor concordância entre os dados experimentais e teóricos foi obtida para um valor intermediário do parâmetro A, especificamente A = 60.

5.2. Sistema dopado com Itérbio e Túlio (baixa concentração de Túlio).

Seguindo o modelo descrito na seção anterior, nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no estudo de um sistema codopado com os íons Yb^{3+} e Tm^{3+}. Novamente, buscou-se reproduzir os resultados experimentais de uma amostra de niobato de sódio codopada com os íons de itérbio e túlio, contendo uma baixa concentração de túlio (amostra NN5Yb0.5Tm). As emissões obtidas nessa amostra, sob excitação em 1064 nm, são apresentadas na Figura 5.5a e as respectivas áreas integradas em função da temperatura das emissões na Figura 5.5b.

Figura 5.5: (a) Espectro de emissão da amostra NN5Yb0.5Tm sob excitação em 1064 nm e as (b) respectivas áreas integradas das emissões.

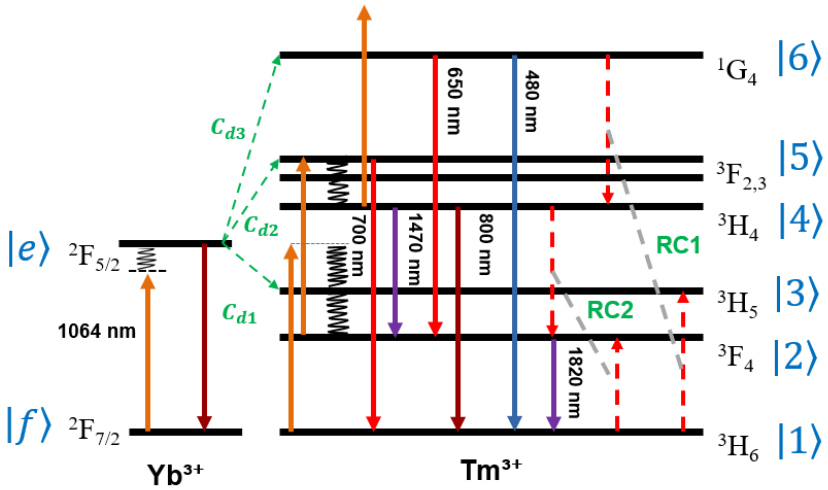


Fonte: Referência [31].

Na Figura 5.5b, observa-se um comportamento crescente da emissão em 708 nm. Para a emissão em 656 nm, verifica-se um crescimento seguido por uma leve redução. Além disso, a emissão em 482 nm apresenta um máximo local em torno de 400 K. Como esperado, os máximos locais das emissões em 482 nm e 656 nm ocorrem em temperaturas muito próximas, uma vez que, conforme discutido na seção anterior, parte da emissão em 656 nm é proveniente do nível $^1G_4$, o mesmo responsável pela emissão em 482 nm.

Para o entendimento teórico e construção das equações de taxa para a amostra dopada com os íons de Itérbio e Túlio, foi usado o digrama de níveis de energia mostrado na Figura 5.6, considerando uma excitação em 1064 nm. Baseado nas principais emissões presentes na Figura 5.5, para as equações de taxa que descreveremos a seguir, foram considerados apenas os seguintes níveis de energia: $^3H_6$, $^3F_4$, $^3H_4$ e $^1G_4$.

Figura 5.6: Esquema ilustrativo do diagrama de níveis de energia do sistema Yb^{3+}/Tm^{3+}. As setas para cima representam as possíveis excitações, já as setas para baixo os decaimentos radiativos. As linhas curvas em preto representam os decaimentos não radiativos por multifônons e as setas vermelhas tracejadas as relaxações cruzadas (RC).



Fonte: Autor, 2024.

Para o Yb^{3+}, foi utilizada a seguinte equação de taxa [44]:

$$\frac{dn_e}{dt} = n_e \Phi \sigma_d - \frac{n_e}{\tau_d}. \tag{5.7}$$

Em que, n_e representa o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+}, Φ o fluxo de bombeio em 1064 nm, σ_d e τ_d correspondem, respectivamente, à seção de choque e tempo de vida (do nível $^2F_{5/2}$) do Yb^{3+}. Para o caso do Tm^{3+} o seguinte conjunto de equações de taxa foi utilizado:

$$\frac{dn_2}{dt} = n_e C_{d1} n_1 - n_e C_{d2} n_2 - \frac{n_2}{\tau_0^2} + 2\gamma_1 n_3 n_1, \tag{5.8}$$

$$\frac{dn_3}{dt} = n_e C_{d2} n_2 - n_e C_{d3} n_3 - \frac{n_3}{\tau_0^3} - \gamma_1 n_3 n_1 + \gamma_2 n_4 n_1, \tag{5.9}$$

$$\frac{dn_4}{dt} = W_{54} n_5 - n_e C_{d3} n_4 - \frac{n_4}{\tau_0^{(4)}} - \gamma_2 n_4 n_1 + \gamma_1 n_6 n_1, \tag{5.10}$$

$$\frac{dn_5}{dt} = n_e C_{d2} n_2 - \frac{n_5}{\tau_0^{(5)}} - W_{54} n_5, \tag{5.11}$$

$$n_5 = n_4 A \; exp \; exp \left(\frac{\Delta E_{54}}{K_B T}\right), \tag{5.12}$$

$$\frac{dn_6}{dt} = n_e C_{d3} n_4 - \frac{n_6}{\tau_0^{(6)}} - \gamma_1 n_6 n_1. \tag{5.13}$$

Nas quais, n_i são os respectivos níveis de energia do Tm^{3+}, $C_{d(i)}$ corresponde a transferência de energia do íon doador (Yb^{3+}) para o aceitador (Tm^{3+}), τ_0^i e $\gamma_i n_0$ são, respectivamente, os tempos de vida dos níveis de energia (na ausência de relaxação cruzada) e a taxa de relaxação cruzada do nível i. Ainda foi considerado aqui que:

$$\begin{aligned} n_f + n_e &\approx N_{Yb}\,, \\ n_1 + n_2 + n_3 + n_4 &\approx N_{Tm}\,. \end{aligned} \tag{5.14}$$

Sendo, N_{Yb} e N_{Tm} as concentrações dos íons de Yb^{3+} e Tm^{3+}, respectivamente. O comprimento de onda de excitação considerado foi de 1064 nm. Como neste caso temos uma excitação Anti-Stokes, a seção de choque (σ_d) do Yb^{3+} é dada por:

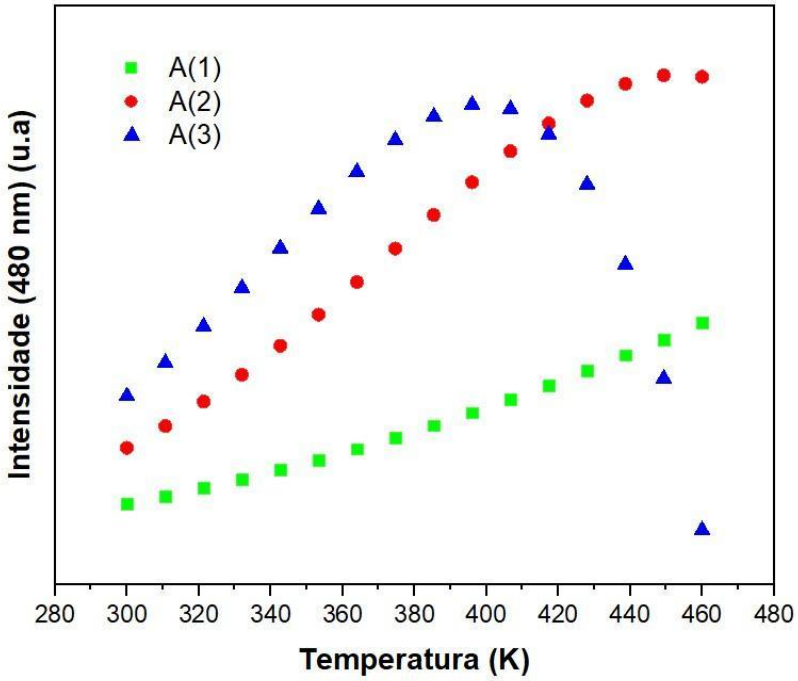
$$\sigma_d(T) = \sigma_{d0}\left[exp\ exp\ \left(\frac{E_{ph}}{k_B T}\right) - 1\right]^{-p} \tag{5.15}$$

Na qual, *T* é a temperatura absoluta em Kelvins, k_B a constante de Boltzmann, E_{ph} a energia de fônons; e o parâmetro *p* está associado ao número de fônons que participam do processo de excitação, que no nosso caso foi tomado que *p* =1. O termo σ_{d0} é a seção de choque do Itérbio na ressonância, ou seja, sob excitação em 980 nm, que aqui foi considerado como $\sigma_{d0} = 1{,}6 \times 10^{-20}\ cm^2$. Os demais parâmetros utilizados nas simulações realizadas no Octave, para a resolução do conjunto de equações desta seção, estão descritos na Tabela 5.2. Os resultados obtidos na simulação estão presentes na Figura 5.7.

Tabela 5.2: Parâmetros utilizados para a simulação computacional no Octave, presentes na referência [44] e outros estimados com base na literatura.

Parâmetros	Valores utilizados
$\tau_0^2\ (ms)$	9,8
$\tau_0^3\ (\mu s)$	270,00
$\tau_0^4\ (\mu s)$	228,00
$\tau_d\ (\mu s)$	726,0
C_{d1}	$5{,}0\times10^{-18}\ cm^3./s$
C_{d2}	$100{,}0\times,10^{-18}\ cm^3./s$
C_{d3}	$20{,}0\times10^{-18}\ cm^3./s$
γ_1	$10{,}0\times10^{-17}\ cm^3./s$
γ_2	$1{,}0\times10^{-17}\ cm^3./s$
N_{Tm}	$0{,}56\times10^{-20}\ íons/\ cm^3.$
N_{Yb}	$2{,}25\times10^{-20}\ íons/\ cm^3.$

Figura 5.7: Intensidade das emissões em 480 nm em função da temperatura, sob excitação em 1064 nm, obtidas através da simulação computacional para o sistema dopado com Yb^{3+} e Tm^{3+}. As diferentes curvas se referem aos valores do parâmetro *A* que aparece na equação (4.12), referente a amostra NN5Yb0.5Tm.



Fonte: Autor, 2022

A partir da Figura 5.7, observa-se que, ao variar o parâmetro *A* de 20 a 100, o comportamento da emissão em 480 nm depende diretamente do acoplamento térmico entre os níveis $^3F_{2,3}$ e $^3H_4$. Para um baixo acoplamento térmico, com $A = 20$ (representado por A(1) no gráfico), a emissão em 480 nm apresenta crescimento contínuo ao longo de todo o intervalo de temperatura analisado, de 300 a 460 K. Esse comportamento é semelhante ao observado para a amostra dopada apenas com Tm^{3+}, discutida na seção anterior.

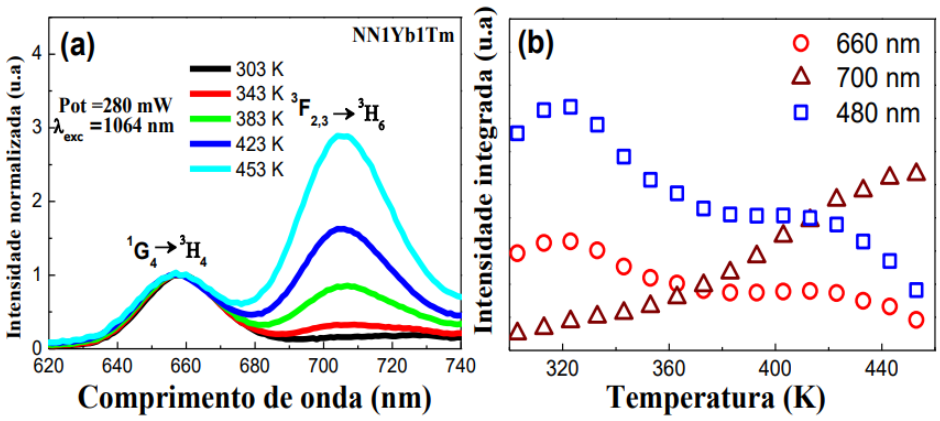
Quando se considera $A = 60$ (A(2) no gráfico), observa-se o surgimento de um máximo central em torno de 460 K. Por fim, somente com $A = 100$, que representa um forte acoplamento térmico, é que se obtém um máximo local próximo a 400 K — valor compatível com o resultado experimental apresentado na Figura 5.5. No entanto, nota-se que, na simulação, a queda da emissão após o máximo local é significativamente mais acentuada do que a observada experimentalmente, o que pode indicar que alguns dos parâmetros utilizados na simulação precisam ser melhor estimados ou que novos termos devem ser incorporados às equações de taxa para descrever adequadamente esse sistema. Apesar dessas diferenças, de modo geral,

observa-se uma boa concordância entre os resultados simulados e os experimentais, o que reforça a validade da abordagem proposta neste trabalho.

5.3. Sistema dopado com Itérbio e Túlio (alta concentração de Túlio).

Nesta seção, descreveremos os resultados obtidos para o caso das nanopartículas codopadas com itérbio e túlio, mas com uma concentração de túlio significativamente maior do que a analisada na seção anterior — especificamente, o dobro da concentração anterior. Essa amostra de niobato de sódio será designada, nesta seção, como NN1MYb1Tm. Esta amostra também possui uma concentração de íons de itérbio cinco vezes menor do que a amostra anterior. Neste caso, a concentração de íons de itérbio e túlio é equivalente. Os resultados experimentais do espectro de emissão dessa amostra, bem como as respectivas áreas integradas, estão apresentados na Figura 5.8.

Figura 5.8: (a) Espectro de emissão da amostra NN1Yb1Tm sob excitação em 1064 nm e as (b) respectivas áreas integradas das emissões.



Fonte: Referência [31].

A partir da Figura 5.8b, observa-se que o comportamento das emissões, à medida que a temperatura aumenta, é completamente distinto daquele apresentado na Figura 5.5b. Neste caso, todas as três emissões analisadas apresentam um máximo local. Além disso, a emissão em 480 nm exibe um máximo em uma temperatura mais baixa do que no caso anterior — especificamente em 320 K —, seguido de uma redução, um patamar praticamente constante em torno de 370 K e, posteriormente, uma nova queda por volta de 420 K. Diante desse comportamento, tornou-se necessário considerar a inclusão de um novo termo nas equações de taxa (marcado em azul nas equações de taxa descritas abaixo), a fim de explicar adequadamente os resultados observados, conforme será detalhado a seguir.

A equação de taxa para o Yb^{3+} foi a mesma que a usada na seção anterior, e as novas equações para o Tm^{3+} foram as seguintes:

$$\frac{dn_2}{dt} = n_3 W_{43} + 2\gamma_2 n_4 n_1 + \frac{n_4}{\tau_0^{(4)}} - n_e C_{d2} n_2 - \frac{n_2}{\tau_0^{(2)}}, \tag{5.16}$$

$$\frac{dn_3}{dt} = n_e C_{d1} n_1 + \gamma_1 n_6 n_1 - n_3 W_{43}, \tag{5.17}$$

$$\frac{dn_4}{dt} = W_{54} n_5 - n_e C_{d3} n_4 - \frac{n_4}{\tau_0^{(4)}} - \gamma_2 n_4 n_1 + \gamma_1 n_6 n_1, \tag{5.18}$$

$$\frac{dn_5}{dt} = n_e C_{d2} n_2 - \frac{n_5}{\tau_0^{(5)}} - W_{54} n_5, \tag{5.19}$$

$$n_5 = n_4 A \; exp \; exp \left(\frac{\Delta E_{54}}{K_B T}\right), \tag{5.20}$$

$$\frac{dn_6}{dt} = n_e C_{d3} n_4 - \frac{n_6}{\tau_0^{(6)}} - \gamma_1 n_6 n_1. \tag{5.21}$$

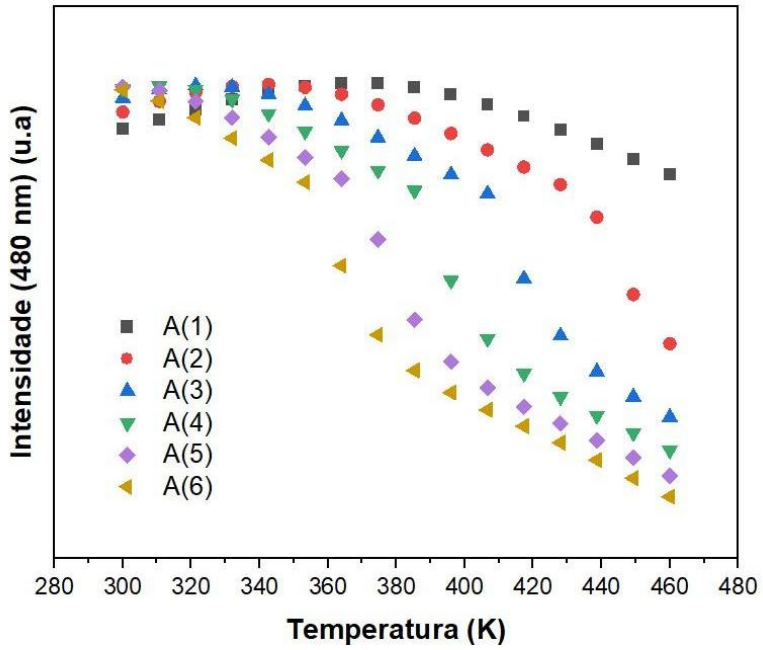
Também foi necessário ajustar os valores dos parâmetros utilizados na simulação, bem como realizar outras modificações no modelo [46]. Os valores dos novos parâmetros utilizados estão descritos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Parâmetros utilizados para a simulação computacional referente as nanopartículas de Niobato de Sódio dopadas com íons de Itérbio e Túlio (amostra NN1MYb1Tm).

Parâmetros	Valores utilizados
$\tau_0^2\ (ms)$	4,7
$\tau_0^4\ (\mu s)$	630,00
$\tau_0^5\ (\mu s)$	470,00
$\tau_0^6\ (\mu s)$	360,00
$\tau_d\ (\mu s)$	726,0
C_{d1}	$5{,}0\times10^{-18}\ cm^3./s$
C_{d2}	$100{,}0\times{,}10^{-18}\ cm^3./s$
C_{d3}	$20{,}0\times10^{-18}\ cm^3./s$
γ_1	$1{,}7\times10^{-17}\ cm^3./s$
γ_2	$2{,}6\times10^{-17}\ cm^3./s$
N_{Tm}	$1{,}1\times10^{-20}\ ions/\ cm^3.$
N_{Yb}	$1{,}1\times10^{-20}\ ions/\ cm^3.$

Desta vez, foram testados diversos valores para o parâmetro *A*, presente na Equação (4.19), e, como pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 5.10, nenhum deles reproduziu adequadamente o comportamento das emissões. Esses resultados indicam que, na amostra NN1MYb1Tm, outros efeitos físicos — ainda não considerados no conjunto de equações utilizado — podem estar atuando, sendo, portanto, necessárias novas análises. Seria igualmente interessante que o experimento envolvendo essa amostra fosse repetido, a fim de confirmar o comportamento experimental tão peculiar observado na Figura 5.8.

Figura 5.9: Intensidade das emissões em 480 nm em função da temperatura, sob excitação em 1064 nm, obtidas através da simulação computacional para o sistema dopado com Yb^{3+} e Tm^{3+}. As diferentes curvas se referem aos valores do parâmetro *A* que aparece na equação (4.20), referente a amostra NN1MYb1Tm.



Fonte: Autor, 2025.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizado um estudo teórico e computacional do comportamento de emissão óptica de nanopartículas dopadas com íons de terras raras, com foco em suas aplicações como nanotermômetros luminescentes. Utilizando equações de taxa implementadas no software GNU Octave, buscou-se modelar a dinâmica de população de níveis de energia e prever o comportamento espectral desses sistemas sob excitação em 1064 nm. O estudo teve como base três configurações distintas de dopagem em matrizes de niobato de sódio: dopagem apenas com Tm^{3+}; codopagem com Yb^{3+}/Tm^{3+} com baixa concentração de túlio; e codopagem com Yb^{3+}/Tm^{3+} com alta concentração de túlio.

Os resultados das simulações mostraram boa concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura, especialmente nos casos em que foi utilizado um valor intermediário para o parâmetro de acoplamento térmico entre os níveis $^3F_{2,3}$ e $^3H_4$. Contudo, no caso em que foi considerada uma concentração maior de íons de túlio, observou-se uma discrepância entre os resultados simulados e experimentais, sugerindo a necessidade de refinar os parâmetros utilizados ou incluir novos termos nas equações de taxa.

Como perspectivas futuras, destaca-se a ampliação do modelo teórico para incluir efeitos adicionais, como a consideração da transferência de energia reversa dos íons de túlio para os íons de itérbio, bem como a repetição de experimentos para validar o comportamento anômalo observado nas emissões investigadas.

Por fim, acreditamos que a abordagem desenvolvida neste trabalho contribui de forma significativa para o avanço do uso de simulações computacionais no desenvolvimento e na análise de nanotermômetros luminescentes, reforçando seu papel como ferramenta complementar à pesquisa experimental em sistemas ópticos avançados.

REFERÊNCIAS

1. J. Zhou, B. del Rosal, D. Jaque, S. Uchiyama, and D. Jin, "Advances and challenges for fluorescence nanothermometry," Nat Methods **17**(10), 967–980 (2020).
2. D. Jaque and F. Vetrone, "Luminescence nanothermometry," Nanoscale **4**(15), 4301–4326 (2012).
3. T. Bai and N. Gu, "Micro/nanoscale thermometry for cellular thermal sensing," Small **12**(34), 4590–4610 (2016).
4. J. Augusto and O. Galindo, *UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA Luminescence-Based Nanothermometry with Lanthanide Codoped Yttria Single Nanoparticles and Individual Nitrogen-Vacancy Defects in Nanodiamonds* (n.d.).
5. Z. Feng, T. Tang, T. Wu, X. Yu, Y. Zhang, M. Wang, J. Zheng, Y. Ying, S. Chen, J. Zhou, X. Fan, D. Zhang, S. Li, M. Zhang, and J. Qian, "Perfecting and extending the near-infrared imaging window," Light Sci Appl **10**(1), (2021).
6. A. S. Yasukevich, N. V. Gusakova, and N. V. Kuleshov, "Generalisation of the rate equations for modelling of pair donor-acceptor energy transfer in rare-earth-doped media," J Lumin **242**, (2022).
7. P. Villanueva-Delgado, K. W. Krämer, and R. Valiente, "Simulating Energy Transfer and Upconversion in β-NaYF4: Yb3+, Tm3+," Journal of Physical Chemistry C **119**(41), 23648–23657 (2015).
8. O. A. Serra, J. F. De Lima, and P. C. De Sousa Filho, "The light and the Rare Earths," Revista Virtual de Quimica **7**(1), 242–266 (2015).
9. P. C. De Sousa Filho, A. R. B. S. Galaço, and O. A. Serra, "Rare earths: Periodic table, discovery, exploration in brazil and applications," Quim Nova **42**(10), 1208–1224 (2019).
10. C. Batista, "Tabela Periódica," .
11. J. H. L. Voncken, "Physical and Chemical Properties of the Rare Earths," in (2016), pp. 53–72.
12. T. T. Y. Tan, *Rare Earth Nanotechnology* (2012).
13. L. Labrador-Páez, M. Pedroni, A. Speghini, J. García-Solé, P. Haro-González, and D. Jaque, "Reliability of rare-earth-doped infrared luminescent nanothermometers," Nanoscale **10**(47), 22319–22328 (2018).

14. S. A. A. Shah, M. H. Sayyad, J. Sun, and Z. Guo, "Recent advances and emerging trends of rare-earth-ion doped spectral conversion nanomaterials in perovskite solar cells," Journal of Rare Earths **40**(11), 1651–1667 (2022).
15. J. Yao, G. López-Peña, J. Lifante, M. C. Iglesias-de la Cruz, R. Marin, E. Martín Rodríguez, D. Jaque, and D. H. Ortgies, "(INVITED)Adjustable near-infrared fluorescence lifetime emission of biocompatible rare-earth-doped nanoparticles for in vivo multiplexing," Optical Materials: X **17**, 100225 (2023).
16. Vsouza, *SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL Terras Raras: Aplicações Atuais e Reciclagem* (n.d.).
17. S. Paulo, *EFICÁCIA DO LASER DE Nd:YAG ASSOCIADO À RASPAGEM NO TRATAMENTO DE LESÕES DE FURCA GRAU II-ESTUDO CLÍNICO E MICROBIOLÓGICO* (2009).
18. A. Gomes Da Silva, *UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS INSTITUTO DE FÍSICA-IF PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA NANOPARTÍCULAS PARA NANOTERMOMETRIA: USANDO DUPLA RAZÃO ENTRE PICOS PARA AUMENTAR A SENSIBILIDADE TÉRMICA RELATIVA* (n.d.).
19. E. A. Lalla, S. F. León-Luis, V. Monteseguro, C. Pérez-Rodríguez, J. M. Cáceres, V. Lavín, and U. R. Rodríguez-Mendoza, "Optical temperature sensor based on the Nd3+ infrared thermalized emissions in a fluorotellurite glass," J Lumin **166**, 209–214 (2015).
20. U. Rocha, C. Jacinto, K. U. Kumar, F. J. López, D. Bravo, J. G. Solé, and D. Jaque, "Real-time deep-tissue thermal sensing with sub-degree resolution by thermally improved Nd3+:LaF3 multifunctional nanoparticles," J Lumin **175**, 149–157 (2016).
21. C. Rosa Eyzaguirre Gorvenia Orientador, L. Carlos Barbosa, and P. Luiz Carlos Barbosa ProfDrWalter Maigon Pontuschka ProfDr Oswaldo Luiz Alves ProfDrAntonio Manoel Mansanares ProfDr Carlos Lenz Cesar, *Fibras Ópticas de Vidros Teluritos Dopados Com Érbio e Túlio Para Amplificadores Ópticos de Grande Largura de Banda M e m Br Os Da Ba n ca e x a m in a Dor a* (2004).
22. W. Miniscalco, "Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses," in (2001).
23. F. Auzel, *Multiphonon-Assisted Anti-Stokes «nd Stokes Fluorescence of Triply Ionized Rare-Earth Ious* (n.d.), **13**(7).
24. "stokes-anti-stoke," (n.d.).
25. *UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO DEPARTAMENTO DE FÍSICA-CCEN PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA BISMARCK COSTA LIMA Estudo Da*

Conversão Descendente de Frequência Com Íons de Tb^3 + /Yb^3 + , Eu^3 + e Er^3 + Para Aplicações Fotovoltaicas (2015).

26. S. O. Baki, L. S. Tan, C. S. Kan, H. M. Kamari, A. S. M. Noor, and M. A. Mahdi, "Structural and optical properties of Er3+-Yb3+ codoped multicomposition," J Non Cryst Solids **362**, 156–161 (2013).
27. P. Villanueva-Delgado, K. W. Krämer, and R. Valiente, "Simulating Energy Transfer and Upconversion in β-NaYF4: Yb3+, Tm3+," Journal of Physical Chemistry C **119**(41), 23648–23657 (2015).
28. L. Guo, Y. Wang, J. Zhang, Y. Wang, and P. Dong, "Near-infrared quantum cutting in Ho3+, Yb3+-codoped BaGdF5 nanoparticles via first- and second-order energy transfers," Nanoscale Res Lett **7**(1), 636 (2012).
29. C. Rosa Eyzaguirre Gorvenia Orientador, L. Carlos Barbosa, and P. Luiz Carlos Barbosa ProfDrWalter Maigon Pontuschka ProfDr Oswaldo Luiz Alves ProfDrAntonio Manoel Mansanares ProfDr Carlos Lenz Cesar, *Fibras Ópticas de Vidros Teluritos Dopados Com Érbio e Túlio Para Amplificadores Ópticos de Grande Largura de Banda M e m Br Os Da Ba n ca e x a m in a Dor a* (2004).
30. J. Huang, L. Tu, H. Huang, H. Wei, Q. Zhang, and B. Zhou, "Manipulating energy migration in nanoparticles toward tunable photochromic upconversion," Nature Communications **15**(1), (2024).
31. J. Ferreira and D. A. Silva, *UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS INSTITUTO DE FÍSICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA Fotoluminescência de Nanomateriais versus Temperatura: Sintonização de Cor e Nanotermometria Óptica* (2019).
32. Y. Liu, S. Wen, F. Wang, C. Zuo, C. Chen, J. Zhou, and D. Jin, "Population Control of Upconversion Energy Transfer for Stimulation Emission Depletion Nanoscopy," Advanced Science **10**(20), (2023).
33. B. del Rosal, E. Ximendes, U. Rocha, and D. Jaque, "In Vivo Luminescence Nanothermometry: from Materials to Applications," Adv Opt Mater **5**(1), (2017).
34. D. Jaque and F. Vetrone, "Luminescence nanothermometry," Nanoscale **4**(15), 4301–4326 (2012).
35. F. Qin, H. Zhao, M. Lv, W. Cai, Z. Zhang, and W. Cao, "Fluorescence intensity ratio thermometer methodology of eliminating the “decoupling” effect of a pair of thermally coupled energy levels of rare-earth ions," Opt Lett **42**(7), 1401 (2017).

36. Y. Shen, J. Lifante, N. Fernández, D. Jaque, and E. Ximendes, "In Vivo Spectral Distortions of Infrared Luminescent Nanothermometers Compromise Their Reliability," ACS Nano **14**(4), 4122–4133 (2020).
37. S. Zhou, G. Jiang, X. Wei, C. Duan, Y. Chen, and M. Yin, "Pr3+-Doped β-NaYF4 for temperature sensing with fluorescence intensity ratio technique," J Nanosci Nanotechnol **14**(5), 3739–3742 (2014).
38. H. Li, Y. Zhang, L. Shao, Z. Htwe, and P. Yuan, "Luminescence probe for temperature sensor based on fluorescence intensity ratio," Opt Mater Express **7**(3), 1077 (2017).
39. J. F. DA SILVA, "Fotoluminescência de nanomateriais versus temperatura : sintonização de cor e nanotermometria óptica," (2019).
40. S. Zheng, W. Chen, D. Tan, J. Zhou, Q. Guo, W. Jiang, C. Xu, X. Liu, and J. Qiu, "Lanthanide-doped NaGdF4 core-shell nanoparticles for non-contact self-referencing temperature sensors," Nanoscale **6**(11), 5675–5679 (2014).
41. M. Runowski, S. Goderski, D. Przybylska, T. Grzyb, S. Lis, and I. R. Martín, "Sr2LuF7:Yb3+-Ho3+-Er3+Upconverting Nanoparticles as Luminescent Thermometers in the First, Second, and Third Biological Windows," ACS Appl Nano Mater **3**(7), 6406–6415 (2020).
42. Y. Pan, X. Wei, W. Wang, H. Chen, and Y. Li, "Monodispersed Sr2GdF7:Yb3+, Er3+ nanocrystals: Hydrothermal synthesis and optical temperature sensing behavior," Opt Mater (Amst) **107**(August), 110156 (2020).
43. P. Nunes and P. Loja, *UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO DEPARTAMENTO DE FÍSICA-CCEN PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Medida de Seção de Choque Em Fibra Dopada Com Tm 3+ Por* (n.d.).
44. U. F. D. E. Alagoas, "Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos por Wagner Ferreira da Silva Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos," Tese de Doutorado **Unico**, (2011).
45. U. F. D. E. Alagoas, "Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos por Wagner Ferreira da Silva Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos," Tese de Doutorado **Unico**, (2011).
46. S. L. Maurizio, G. Tessitore, K. W. Krämer, and J. A. Capobianco, "BaYF5:Yb3+,Tm3+Upconverting Nanoparticles with Improved Population of the Visible and Near-Infrared Emitting States: Implications for Bioimaging," ACS Appl Nano Mater **4**(5), 5301–5308 (2021).

47. Kesarwani, V., & Rai, V. K. (2022). Fluorescence intensity ratio technique and its reliability. *Methods and Applications in Fluorescence*, *10*(3). https://doi.org/10.1088/2050-6120/ac70ab
48. Huang, C., Li, Z., & Zou, Z. (2016). A perspective on perovskite oxide semiconductor catalysts for gas phase photoreduction of carbon dioxide. In *MRS Communications* (Vol. 6, Issue 3, pp. 216–225). Cambridge University Press. https://doi.org/10.1557/mrc.2016.32

APÊNDICE: Programa utilizado

No presente apêndice encontra-se um dos programas feitos em GNU Octave utilizados para simular os dados experimentais. No contexto da pesquisa foram utilizados outros, todavia semelhantes a esse, de forma que o mesmo serve de base para o leitor que deseja conhecer mais profundamente os programas utilizados. O programa também inclui o cálculo da sensibilidade térmica relativa, cujos resultados não estão incluídos neste trabalho.

```
clc
clear all

T = linspace(300,440,16); % Temperatura.

%=================================================================
%PARAMETRO E VARIAVEIS

% Constantes
kB = 1.38;  % Constante de Boltzman.
h = 6.6207; % Constante de Planck.
c = 3; % Velocidade da luz.
NT = 1.1; % (10^20 íons/cm3) Concentração do Tm3+
t3 = 98; % (10^-4 s) Nível 3F4. Valor estimado.
t4 = 2.28; % (10^-4 s) Nível 3H4 - Emissão em 800 nm.
t5 = 2.1; % (10^-4 s) Nível 3F2,3 - Emissão em 650 nm. Valor estimado.
t6 = 2.2; % (10^-4 s) Nível 1G4 - Emissão em 480 nm. Valor estimado.
td = 7.26; % (10^-4 s) Nível 2F5/2 do Yb3+ - Emissão em 976 nm.
W43 = 2.8; % (10^4) /s.
W21 = 2.8; % Estimado com base na diferença energética parecida com o W43
dE54 = 2884; % (em cm^-1) Diferença de energia. Calculado: (1/650 - 1/800) *10^7.

% Variando B

B0 = linspace(20,100,3);
%-----------------------------------------------------------------------------------------------------
% Parâmetros da transferência de energia.
g1 = 2.6; % (10^-18 cm3/s).
g2 = 1.7; % (10^-18 cm3/s).

%======================== Seções de Choque ======================

sd0 = 1.6/1000 ; % Sessão de choque do  Tm nível 1.

sd25 = 49*sd0;   % Sessão de choque do Tm 4,

sd46 = 20*sd0;   % Sessão de choque do Tm 3
```

```
%============================================================
p = 1; % Número médio de fônons que participa da transição. Estimado
Eph = 400; % energia de fônon da rede. Estimada.

% Outros Parâmetros que nos momentos não estamos usando no programa.

A31 = 746; % Razão de ramificação para a transição do nível 3 (3H4) para o nível fundamental
A51 = 693; % Razão de ramificação para a transição do nível 5 (1G4) para o nível fundamental

%============================================================

Np = length(T); % Número de pontos.

% Secao de choque variando com a Temperatura
%sigmaTm = sd0.*((exp(Eph./(kB.*T))-1).^(-p));
%sigma14 = sd14.*((exp(Eph./(kB.*T))-1).^(-p));
%sigma35 = sd35.*((exp(Eph./(kB.*T))-1).^(-p));
% Fluxo de bombeio.
phi = 0.1*(10^(-5)); % Fluxo de bombeio fixo.


for m = 1:length(B0);

B = B0(m);

for k = 1:Np

%-------------------------------------------------------------------------------------------------

%_____________________________Eqs_de_taxa_Tm3+_____________________________

% O nivel 1 é o estado fundamental

system = @(x)  [x(3)*W21 + 2*g2*x(4)*x(1) - x(2)*phi*sd25;  % nivel 2
          x(1)*phi*sd0 - x(3)*W21 + g1*x(6)*x(1);  %nivel 3
          x(5)*W43 - g2*x(4)*x(1) + g1*x(6)*x(1) - x(4)/t4;  %nivel 4
          x(2)*phi*sd25 - x(5)*W43; % nivel 5
          x(5) - (x(4)*B)*exp(-dE54./(kB*T(k))); % acoplamento térmico entre os níveis 4
e 5
          x(4)*phi*sd46 - x(6)/t6 - g1*x(6)*x(1);   % nivel 6
          x(1)+ x(2) + x(3) + x(4) + x(5) + x(6)- NT];
%_____________________________________________________________________

solution = fsolve(system, [0;0;0;0;0;0]);

n1(k) = solution(1);% Estado fundamental.
n2(k) = solution(2); % Nivel 3F4 emite no infravermelho, nao iremos analisá-lo.
n3(k) = solution(3); % Nivel 3H5.
n4(k) = solution(4); % Nivel 3H4 que emite em 800 nm.
```

```
n5(k) = solution(5); % Nivel 3F3,2, que emite em 695 nm.
n6(k) = solution(6); % Nivel 1G4, que emite em 480 nm.
end
I4(:,m) = n4;
I5(:,m) = n5;
I6(:,m) = n6;
R(:,m) = n4./n6;
End

%================================================================
for m = 1:length(B0)
% SENSIBILIDADE TERMICA RELATIVA

METODO = 1; % 1 = Ajuste polinomial / 2 = Ajuste exponencial

if METODO == 1
%================================================================

% AJUSTANDO OS RESULTADOS COM UM POLINOMIO PARA CALCULAR A
DERIVADA
%COMENTARIO: Diferenciação é muito mais sensivel a alterações, ainda que pequenas,
% na função. A diferenciação numérica é evitada, sempre que possível, devido
% a essas dificuldades inerentes. Se os dados são obtidos
% experimentalmente, em geral, e melhor realizar um ajuste de curva
% polinomial, usando quadrados mínimos, e então derivar o polinômio resultante.

n = 3; % Ordem do ajuste
p = polyfit(T,R(:,m)',n); %encontrando os coeficientes do polinomio
NP = 100; %número de pontos para o polinomio
xi = linspace(T(1),T(length(T)),NP);
yi = polyval(p,xi); % calculando o polinomio

% Calculando a derivada dR/dT
dp = polyder(p); % calculando os coeficientes do polinomio da derivada.
dy = polyval(dp,xi); % calculando o polinomio da derivada.
%================================================================

elseif METODO == 2
% AJUSTE EXPONENCIAL
pkg load optim % para carregar o pacote que contem a funçao 'lsqcurvefit'
xdados = T;
ydados = R(:,m)';

fun = @(x,xdados)x(1)*exp(x(2)*xdados); % y_estimado = a*exp(b*xdados)
x0 = [1*10^-1,0.01]; %estimativa inicial dos parâmetros.

%fun = @(x,xdados)x(1)*exp(x(2)*xdados)+x(3); % y_estimado = a*exp(b*xdados)+c
%x0 = [1*10^-1,0.01,0.01]; %estimativa inicial dos parâmetros.

x = lsqcurvefit(fun,x0,xdados,ydados);
```

```
xi = linspace(xdados(1),xdados(end),100);

% Calculando a derivada dR/dT
dfun = @(x,xdados)x(1)*x(2)*exp(x(2)*xdados); % y_estimado = a*exp(b*xdados)

yi = fun(x,xi);
dy = dfun(x,xi);
end
%=====================================================
% SENSIBILIDADE TERMICA

S = (abs(dy)./yi)*100; % S = (1/R)|dR/dT| Sensibilidade térmica relativa
Sr(:,m) = S;
end
%=====================================================
% SALVANDO OS DADOS
% Armazenando para salvar
RESULTADO(:,1) = xi; % Temperatura
RESULTADO(:,2) = yi; % Ajuste, razao entre os picos
RESULTADO(:,3) = dy; % Derivada
RESULTADO(:,4) = S;  % Sensibilidade

% Salvando os dados
save RESULTADO.dat RESULTADO -ascii
%---------------------------------
% Salvando as intensidades
I800nm(:,1) = T; % Temperatura
I480nm(:,1) = T; % Temperatura
for p = 1:length(B0)
I800nm(:,p+1) = I4(:,p); % Intensidade em 800 nm
I480nm(:,p+1) = I6(:,p); % Intensidade em 480 nm
end

% Salvando os dados
save I800nm.dat I800nm -ascii
save I480nm.dat I480nm -ascii

%=================================================================

% GRAFICOS
tamf1 = 14;       % Tamanho da fonte.
tamf2 = 18;       % Tamanho da fonte.
%-------------------------------------------------------------------------
%subplot(2,2,3)
%plot(T,I3(:,1),'bo')
%plot(T,I4(:,1),'ro',T,I4(:,2),'go',T,I4(:,3),'bo')
%legend('B01','B02','B03')
%xlabel('Temperatura','FontWeight','bold','FontSize',tamf1)
%ylabel('I(800 nm) (u. a.)','FontWeight','bold','FontSize',tamf1)
```

```
subplot(2,2,1)
%plot(T,I5(:,1),'bo')
plot(T,I6(:,1),'ro',T,I6(:,2),'bo',T,I6(:,3),'go')
legend('B01','B02','B03')
xlabel('Temperatura','FontWeight','bold','FontSize',tamf1)
ylabel('I(480 nm) (u. a.)','FontWeight','bold','FontSize',tamf1)

subplot(2,2,2)
%plot(T,I5(:,1),'bo')
plot(T,I5(:,1),'ro',T,I5(:,2),'go',T,I5(:,3),'bo')
legend('B01','B02','B03')
xlabel('Temperatura','FontWeight','bold','FontSize',tamf1)
ylabel('I(700 nm) (u. a.)','FontWeight','bold','FontSize',tamf1)

subplot(2,2,3)
plot(T,R(:,1),'ro',T,R(:,2),'go',T,R(:,3),'bo',xi,yi)
legend('B01','B02','B03','Ajuste')
title('Razao entre as emissoes','FontWeight','bold','FontSize',tamf1)
xlabel('Temperatura (K)','FontWeight','bold','FontSize',tamf2)
ylabel('R = I(800nm)/I(480nm)','FontWeight','bold','FontSize',tamf2)

subplot(2,2,4)
plot(xi,Sr(:,1),'ro',xi,Sr(:,2),'go',xi,Sr(:,3),'bo')
legend('B01','B02','B03')
title('Sensibilidade Termica Relativa','FontWeight','bold','FontSize',tamf1)
xlabel('Temperatura (K)','FontWeight','bold','FontSize',tamf2)
ylabel('S = (1/R)|dR/dT|  (%)','FontWeight','bold','FontSize',tamf2)
```