



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

JANDERSON LIMA COSTA

**ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL DA CONVERSÃO ASCENDENTE DE
ENERGIA EM $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ COM ÊNFASE EM TERMOMETRIA**

Recife
2024

JANDERSON LIMA COSTA

**ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL DA CONVERSÃO ASCENDENTE DE
ENERGIA EM $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ COM ÊNFASE EM TERMOMETRIA**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciências
de Materiais da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de mestre em Ciências
de Materiais. Área de concentração:
Materiais Luminescentes

Orientador: Ricardo Luiz Longo

Orientadora externa: Juliana Angeiras Batista da Silva

Coorientador: Oscar Manoel Loureiro Malta

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Costa, Janderson Lima.

Estudo teórico-computacional da conversão ascendente de energia em LiYF4:Yb³⁺, Er³⁺ com ênfase em Termometria / Janderson Lima Costa. - Recife, 2025.

120f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, 2025.

Orientação: Ricardo Luiz Longo.

Coorientação: Oscar Manoel Loureiro Malta.

Coorientação: Juliana Angeiras Batista da Silva.

Inclui referências, anexos e apêndices.

1. Conversão Ascendente de Energia; 2. Transferência de Energia; 3. Runge-Kutta; 4. Íons Lantanídeos; 5. Luminescência em sólidos; 6. LiYF4. I. Longo, Ricardo Luiz. II. Malta, Oscar Manoel Loureiro. III. Silva, Juliana Angeiras Batista da. IV. Título.

UFPE-Biblioteca Central

JANDERSON LIMA COSTA

**ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL DA CONVERSÃO ASCENDENTE
DE ENERGIA EM LiYF4:Yb3+, Er3+ COM ÊNFASE EM TERMOMETRIA**

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

Aprovada em: 17/01/2025

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Ricardo Luiz Longo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Profº. Dr. Albano Neto Carneiro Neto (Examinador Externo)
Universidade de Aveiro (Portugal)

Profº. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra (Examinador Externo)
Universidade Federal de Sergipe (UFS)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao orientador deste trabalho, prof. Dr. Ricardo Luiz Longo, pela extrema, sincera, genuína e leve paciência. Considero-o alguém com considerável empatia, clareza, inteligência, bondade, competência, responsabilidade e didática. Agradeço-o pelo rico conhecimento transmitido em disciplinas, reuniões e sugestões de estudos e artigos.

Sou demasiadamente grato ao Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta, por acreditar em seus alunos, pela ousadia e curiosidade em trilhar um caminho nobre, desafiador, mas que é uma base para muitos estudantes e pesquisadores. Oscar me incentivou a duvidar e questionar. Possuir conforto com as incertezas sobre a realidade e a existência definitiva "das coisas" não é apenas uma prática conhecida por alguns como espiritual, voltada aos significados, mas também por nós, como científica.

Sou de enorme gratidão a prof. Dr. Juliana Angeiras Batista da Silva, por sua empatia, objetividade, carinhosa atenção, e disponibilidade para sanar possíveis dúvidas. Além disso, Juliana transmitia um sorriso alegre e a sensação transparente de que a pesquisa e projetos podem ser genuínos e alegres.

Sou grato ao Prof. Dr. Albano Carneiro Neto, pela objetividade, engajamento, sinceridade, compartilhamento e atenção. Albano foi um dos grandes resultados do trabalho de muitos pesquisadores do grupo, entre eles, meus orientadores, e para mim, isso demonstra que o impacto científico vai além de produção de *Papers*: construção de novas mentes que podem fazer o que anteriormente não foi feito.

Sou imensamente grato ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, pela coordenação dos cursos e disciplinas oferecidas, pelos recursos ofertados, pelo apoio aos seus estudantes, e pelas possibilidades oferecidas para prorrogação de curso.

Também sou fielmente grato aos professores, à coordenação e demais funcionários do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, pelas aulas e comunicações estabelecidas.

Sou grato aos meus colegas e ex-colegas de grupo: Ewerton Matias, Jorge Adriano, Mauro Ernesto, Luanda e Sarah.

Agradeço aos colegas que conheci na Universidade Federal de Pernambuco, com especial ênfase aos que mais contribuíram, apoiaram e me compreenderam ao

longo deste caminho. Agradeço à toda Universidade Federal de Pernambuco, incluindo professores, pesquisadores, técnicos, estudantes, funcionários, reitores, pró-reitores, empresas, grupos e serviços em geral.

Sou grato aos demais professores e pesquisadores que contribuíram, direta ou indiretamente, para construção, formação e conhecimentos que posso. Também sou grato pela contribuição ofertadas aos demais alunos e alunas que obtiveram benefício por meio destes professores e pesquisadores.

Me sinto significativamente grato aos meus pais, José Ednilson Costa e Lindaselva Maria de Lima Costa. Para mim, eles foram muito importantes para construção do que me tornei. Sou grato ao meu irmão, Jefferson, pelas possíveis partilhas acadêmicas recíprocas, incluindo dúvidas e esclarecimentos sanados. Tenho gratidão à minha irmã, Jéssica, pelas contribuições e presença na vida de nossa família.

Tenho gratidão pela bolsa concedida pela CAPES, que possibilitou a realização deste estudo de maneira praticamente definitiva. Também posso gratidão pela extensão da Bolsa, que permitiu a continuadade de atividades presenciais e possíveis investimentos realizados.

Possuo gratidão pelas dores, desafios e aprendizados ao longo do período de desenvolvimento deste trabalho. Sou grato à existência e ao mundo, em si.

Por fim, sou grato ao leitor.

RESUMO

Foi investigada a maneira com que parâmetros tais como, concentração de íon sensibilizador, densidade de potência da fonte de excitação, taxas de decaimento não-radiativo, taxas de emissão e a temperatura influenciam a dinâmica da conversão ascendente de energia (CAE) em sistemas LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$. O estudo envolveu a matriz hospedeira LiYF_4 por possuir comportamento semelhante à muitos tipos de nanopartículas. O íon Yb^{3+} é um dos sensibilizadores mais utilizados, pois apresenta elevada absorção em 980 nm em relação a outros íons Ln^{3+} , podendo ser excitado por lasers de diodo. O íon ativador Er^{3+} é muito utilizado em CAE, com emissões no vermelho, verde e azul, além de possuir dois níveis excitados acoplados termicamente $^4\text{S}_{3/2}$ e $^2\text{H}_{11/2}$, que são empregados em termometria. Foi desenvolvido um sistema de equações de taxa para modelar a dinâmica da CAE. As taxas de decaimento não-radiativo foram calculadas com base no modelo de relaxação por multifonons. Os valores de constantes de taxa de transferência de energia foram obtidos a partir de valores na literatura. O sistema de equações de taxa foi resolvido numericamente com o algoritmo Runge-Kutta de ordem 4 e passo temporal adaptativo. Foram testados valores das taxas dos níveis emissores, em intervalos encontrados na literatura, típicos para sistemas que apresentam luminescência. As curvas para a lei de potência da CAE em diferentes condições desse sistema indicam uma dependência muito próxima de 2 fótons para CAE. Foi observado que houve um distanciamento dessa dependência ao se utilizar elevados valores da densidade de potência de excitação, consistente com a saturação. Foi obtido e avaliado o parâmetro termométrico baseado nos níveis acoplados termicamente do íon Er^{3+} visando à influência da dinâmica CAE nas populações térmicas em equilíbrio desses níveis. Os resultados sugerem que a aproximação de equilíbrio térmico dos níveis acoplados termicamente é válida para os intervalos de taxas utilizados e fornecem condições nas quais o comportamento do sistema corresponde de maneira satisfatória ao funcionamento de termômetros baseados na distribuição de Boltzmann.

Palavras-chave: Conversão Ascendente de Energia; Transferência de Energia; Runge-Kutta; Íons Lantanídeos; Luminescência em sólidos; LiYF_4 .

ABSTRACT

The influence of the parameters such as the concentration of the sensitizer ion, excitation power density, non-radiative decay rates, emission rates, and the temperature on the dynamics of energy transfer upconversion (ETU) in LiYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} systems were investigated with theoretical and computational approaches. The LiYF_4 host was selected because its dynamics can be considered like the ones of most nanoparticles. Additionally, its properties are available and well-investigated. The Yb^{3+} ion is one of the most relevant sensitizers, as it exhibits high absorption at 980 nm and can be excited by diode lasers. Er^{3+} ions are commonly employed as activators in ETU, producing emissions at the red, green, and blue wavelengths, and have two thermally coupled excited states, which are used in thermometry. A system of rate equations was developed to model the dynamics of this ETU process. The non-radiative decay rates were calculated based on the multiphonon model. The energy transfer rates were obtained from the literature. The system of rate equations was solved numerically using the fourth-order Runge-Kutta algorithm with an adaptive timestep. Emission rates were varied within the typical intervals of values for these luminescent systems. Power-law curves of ETU under different conditions indicated a dependence very close to two photons for ETU. A deviation from this dependence was observed at high excitation power densities, which is consistent with saturation effects. A thermometric parameter based on the thermally coupled levels of the Er^{3+} ion was obtained and evaluated to investigate the influence of ETU dynamics on the thermal populations of these levels at equilibrium. The results corroborate that the thermal equilibrium approximation of the coupled levels is valid for the rate intervals used and provide conditions under which the behavior of the system is consistent with a thermometer based on a Boltzmann-type distribution.

Keywords: Energy Transfer Upconversion; Thermometry; 4th order Runge-Kutta; Lanthanide Ions; Luminescence in Solids; LiYF_4 .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Dependência do fator F com a largura de banda e com os baricentros. O comportamento do fator F com a largura de banda e com os baricentros é representado pelo Eq. (1.2). a) Diagrama de níveis para o sistema Tb^{3+} , Eu^{3+} representando a rota para $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. b) Espectro de emissão para o sistema, representando largura de banda (Δ).	25
Figura 2. Diagrama de níveis de energia para os íons Lantanídeos, academicamente conhecido como diagrama de Dieke. Os principais níveis de energia de todos os íons estão destacados, com os principais níveis e caminhos de transferência de energia envolvendo até três fótons (MA, C.-G. <i>et al.</i> , 2016).	31
Figura 3. Diagrama de níveis de energia dos íons (a) Yb^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} , com os principais níveis e caminhos de transferência de energia (b) e (c) envolvendo até três fótons.	31
Figura 4. Diagrama dos principais níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} envolvidos na conversão ascendente por transferência de energia (CAE) para emissão vermelha e verde do íon Er^{3+} (DIESTLER <i>et al.</i> , 1976).	33
Figura 5. Diagrama dos níveis de energia e os processos no modelo para o sistema YVO_4 : Er^{3+} , Yb^{3+} utilizado por Longo <i>et al</i> (SHYICHUK <i>et al.</i> , 2016), rad, nrad, e ET. correspondem, respectivamente, taxa de transição radiativa, taxa de transição não-radiativa, e ao processo de transferência de energia. As flechas apontam para os níveis finais do aceitador, enquanto as linhas verticais apontam para os níveis envolvidos na transição para correspondente etapa de TE. Adaptada de (SHYICHUK <i>et al.</i> , 2016)	35
Figura 6. Diagrama de níveis de energia considerado na implementação do algoritmo computacional para resolução de equações de taxa. σ Corresponde à seção de choque do Yb^{3+}	40
Figura 7. Dependência temporal da população dos níveis eletrônicos para o sistema $LiYF_4$: Yb^{3+} , Er^{3+} em diferentes densidades de potência de excitação (valores de k_{12} entre 1,0 e 10 s^{-1}) (a) Nível 1 ($^2F_{7/2}$ Yb^{3+}), (b) Nível 2 ($^2F_{5/2}$ Yb^{3+}), (c) Nível 3 ($^4I_{15/2}$ Er^{3+}) (d) Nível 4 ($^4I_{11/2}$ Er^{3+}).	50
Figura 8. Dependência temporal da população dos níveis eletrônicos para o sistema $LiYF_4$: Yb^{3+} , Er^{3+} em diferentes densidades de potência de excitação (valores de k_{12} entre 1,0 e 10 s^{-1}). (a) Nível 5 ($^4I_{9/2}$ Er^{3+}), (b) Nível 6 ($^4F_{9/2}$ Er^{3+}), (c) Nível 7 ($^2S_{3/2}$ Er^{3+}), (d) Nível 8 ($^2H_{11/2}$ Er^{3+}).	51

Figura 9. Dependência da população no estado-estacionário de cada nível, n_i , com a taxa de excitação k_{12} (em s^{-1}) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. Cada população foi normalizada pelo seu valor em $k_{12} = 1,0 \text{ s}^{-1}$	52
Figura 10. Dependência temporal da população dos níveis eletrônicos para o sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ em diferentes densidades de potência de excitação (valores de k_{12} entre 10,0 e 100,0 s^{-1}). (a) Nível 1 ($^2\text{F}_{7/2}$ Yb^{3+}), (b) Nível 2 ($^2\text{F}_{5/2}$ Yb^{3+}), (c) Nível 3 ($^4\text{I}_{15/2}$ Er^{3+}), (d) Nível 4 ($^4\text{I}_{11/2}$ Er^{3+}).....	53
Figura 11. Dependência temporal da população dos níveis eletrônicos para o sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ em diferentes densidades de potência de excitação (valores de k_{12} entre 10,0 e 100,0 s^{-1}). (a) Nível 5 ($^4\text{I}_{9/2}$ Er^{3+}), (b) Nível 6 ($^4\text{F}_{9/2}$ Er^{3+}), (c) Nível 7 ($^2\text{S}_{3/2}$ Er^{3+}), (d) Nível 8 ($^2\text{H}_{11/2}$ Er^{3+}).....	53
Figura 12. Dependência da população no estado-estacionário de cada nível, n_i , com a taxa de excitação k_{12} (em s^{-1}) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. Cada população foi normalizada pelo seu valor em $k_{12} = 10,0 \text{ s}^{-1}$	54
Figura 13. Dependência temporal da população dos níveis eletrônicos para o sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ em diferentes concentrações de íons Yb^{3+} (concentrações entre 2,0 e 20,0) para o sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ com $k_{12} = 10 \text{ s}^{-1}$. (a) Nível 1 ($^2\text{F}_{7/2}$ Yb^{3+}), (b) Nível 2 ($^2\text{F}_{5/2}$ Yb^{3+}), (c) Nível 3 ($^4\text{I}_{15/2}$ Er^{3+}), (d) Nível 4 ($^4\text{I}_{11/2}$ Er^{3+}).....	56
Figura 14. Dependência temporal da população dos níveis eletrônicos para o sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ em diferentes concentrações de íons Yb^{3+} (concentrações entre 2,0 e 20,0) para o sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ com $k_{12} = 10 \text{ s}^{-1}$. (a) Nível 5 ($^4\text{I}_{9/2}$ Er^{3+}), (b) Nível 6 ($^4\text{F}_{9/2}$ Er^{3+}), (c) Nível 7 ($^2\text{S}_{3/2}$ Er^{3+}), (d) Nível 8 ($^2\text{H}_{11/2}$ Er^{3+}).....	57
Figura 15. Dependência da população no estado-estacionário de cada nível, pop_n , com a concentração do sensibilizador (população inicial, $n_1(0)$) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ com $k_{12} = 10 \text{ s}^{-1}$. Cada população foi normalizada pelo seu valor em $n_1(0) = 20$. A concentração do ativador, i.e., a população inicial do nível 3 foi mantida fixa em $n_3(0) = 2$	58
Figura 16. Gráfico de $Ii3$ ($i = 5, 6$ e 7) considerando $Ai3 = 500 \text{ s}^{-1}$, em função da concentração do sensibilizador (população inicial do nível 1, n_1) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ com $k_{12} = 1,0 \text{ s}^{-1}$	60
Figura 17. Gráfico de $Ii3$ ($i = 5, 6$ e 7) considerando $Ai3 = 500 \text{ s}^{-1}$, em função da concentração do sensibilizador (população inicial do nível 1, n_1) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ com $k_{12} = 5,0 \text{ s}^{-1}$	60
Figura 18. Gráfico de $Ii3$ ($i = 5, 6$ e 7) considerando $Ai3 = 500 \text{ s}^{-1}$, em função da concentração do sensibilizador (população inicial do nível 1, n_1) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ com $k_{12} = 30,0 \text{ s}^{-1}$	61

Figura 19. Gráfico de $Ii3$ ($i = 5, 6$ e 7) considerando $AI3 = 500 \text{ s}^{-1}$, em função da concentração do sensibilizador (população inicial do nível 1, $n1$) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ com $k_{12} = 50,0 \text{ s}^{-1}$	62
Figura 20. Dependência do logaritmo da população do nível emissor 5, ${}^4\text{F}_{9/2}$ Er^{3+} , $\log n5$, e o logaritmo da taxa de excitação, $\log k_{12}$, para a CAE no sistema $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. A população foi obtida após 0,005 s em condição de estado-estacionário. A linha vermelha representa o ajuste linear com inclinação igual a 1,85969 e $R^2 = 0,99962$	64
Figura 21. Mesmo que a Figura 20 para o nível emissor 6, ${}^4\text{S}_{3/2}$ Er^{3+} , com inclinação igual a 1,85969 e $R^2 = 0,99962$	65
Figura 22. Mesmo que a Figura 20 para o nível emissor 7, ${}^2\text{H}_{11/2}$ Er^{3+} , com inclinação igual a 1,85969 e $R^2 = 0,99962$	65
Figura 23. Relação entre o inverso da temperatura, $1T$, e o logaritmo da razão entre os parâmetros termométricos, $\ln(\Delta\Delta 0)$, com taxa de excitação k_{12} igual a $0,1 \text{ s}^{-1}$ para o sistema de CAE LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	68
Figura 24. Dependência da razão $n6n7$ das populações dos níveis 6 e 7 com a taxa k_{65} (em s^{-1})	71
Figura 25. Dependência da razão $n6n7$ das populações dos níveis 6 e 7 com a taxa k_{65} (em s^{-1})	71
Figura 26. Desvios percentuais de temperatura predita nas simulações com $k_{12} = 1,0 \text{ s}^{-1}$	74
Figura 27. Desvios percentuais de temperatura predita nas simulações com $k_{12} = 0,4 \text{ s}^{-1}$	74
Figura 28. Desvios percentuais de temperatura predita nas simulações com $k_{12} = 0,1 \text{ s}^{-1}$	75
Figura 29. Dependência da taxa de decaimento não-radiativo de k_{76} com a temperatura, no intervalo de 290 a 360 K, para o sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	77
Figura 30. Efeito das taxas de transição k_{67} , k_{65} e k_{63} nas populações dos níveis termicamente acoplados	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferentes tipos de processos de conversão ascendente de energia. (a) Absorção do estado excitado (AEE). Conversão ascendente de energia (b) por transferência de energia (CAE), (c) por luminescência cooperativa (LC) e (d) por migração de energia (CAME). (e) Avalanche de fótons (AF). Os esquemas (a), (b), (c) e (d) foram produzidos com base em (WANG, Y. et al., 2018), enquanto (e) foi produzido baseado em (CHIVIAN; CASE; EDEN, 1979)	29
Tabela 2. Valores das taxas de transição (em s^{-1}) utilizadas no programa “ucnum8.f” para resolução numérica com o método de RK4.....	42
Tabela 3. Parâmetros fenomenológicos para uso no modelo de relaxação por multifonons no LiYF_4 , no qual ε consiste na constante de acoplamento para os processos de TE correspondentes aos valores de $\hbar\omega_{\text{ef}}$ e de α extraídos da referência (REISFELD, R, 1980).	46
Tabela 4. Taxas de decaimentos não-radiativo, k_{ij} (em s^{-1}), entre os níveis i e j calculadas na temperatura T (em K), com base nos níveis de energia obtidos em (GAMA, DA et al., 1981) e com os parâmetros encontrados em (JENSSEN; LINZ, 1971).	46
Tabela 5. Valores das taxas k_{67} (s^{-1}) calculados para várias temperaturas com a condição de balanço detalhado e equilíbrio térmico (distribuição de Boltzmann) para os níveis acoplados termicamente.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TE	Transferência de Energia
CAE	Conversão Ascendente de Energia
ME	Migração de Energia
RC	Relaxação cruzada
LC	Luminescência cooperativa
A	Ativador
S	Sensibilizador
FED	<i>Forced Electric Dipole</i>
DC	<i>Dynamic Coupling</i>
EDO	Equação Diferencial Ordinária
EDP	Equação Diferencial Parcial
RK	Runge-Kutta
LIR	<i>Luminescence Intensity Ratio</i>
TRs	Terras Raras
Ln	Lantanídeo
LED	<i>Light Diode Emitter</i>
3D	3-Dimensional
Ln ³⁺	Íons Lantanídeos trivalentes
AEE	Absorção do Estado Excitado
PVI	Problema do Valor Inicial
Nível 1	$^2F_{7/2}$ Yb ³⁺
Nível 2	$^2F_{5/2}$ Yb ³⁺
Nível 3	$^4I_{15/2}$ Er ³⁺
Nível 4	$^4I_{11/2}$ Er ³⁺
Nível 5	$^4F_{9/2}$ Er ³⁺
Nível 6	$^4S_{3/2}$ Er ³⁺
Nível 7	$^2H_{11/2}$ Er ³⁺
Nível 8	$^4F_{7/2}$ Er ³⁺
n6	População do nível 6
n7	População do nível 7

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 MODELOS DE TE ANTECEDENTES AO DESENVOLVIMENTO DA TEORIA DE JUDD-OFELT	21
3.2 MODELOS DE TE QUE SUCEDEM O DESENVOLVIMENTO DA TEORIA DE JUDD-OFELT	22
3.2.1 Taxas de transições não-radiativas.....	25
4 CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA	27
4.1 EQUAÇÕES DE TAXA TRATAR SISTEMAS DE CAE	33
4.2 TERMOMETRIA BASEADA EM SISTEMAS COM NÍVEIS TERMICAMENTE ACOPLADOS	37
5 MÉTODOS	39
5.1 EQUAÇÕES DE TAXA DA CAE LiYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} E RESOLUÇÃO NUMÉRICA.	39
5.2 CONSTRUÇÃO DE RESULTADOS E TRATAMENTO DE DADOS.....	44
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
6.1 TAXAS DE DECAIMENTOS NÃO-RADIATIVO COM O MODELO DE MULTIFONONS	46
6.2 DEPENDÊNCIA TEMPORAL DAS POPULAÇÕES DOS NÍVEIS ENVOLVIDOS NA CAE LiYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+}	48
6.2.1 Efeitos da taxa de excitação entre 1,0 e 10,0 s^{-1}	48
6.2.2 feitos da taxa de excitação entre 10,0 e 100,0 s^{-1}	52
6.3 DEPENDÊNCIA DAS POPULAÇÕES DOS NÍVEIS COM A CONCENTRAÇÃO DO SENSIBILIZADOR Yb^{3+}	57
6.4 DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DE EMISSÃO COM A DENSIDADE DE POTÊNCIA DE EXCITAÇÃO DE CAE LiYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+}	63
6.5 ANÁLISE DO PARÂMETRO TERMOMÉTRICO NO SISTEMA DE CAE LiYF_4 Yb^{3+} , Er^{3+}	67

6.6 ANÁLISE DAS PERTURBAÇÕES NAS POPULAÇÕES DOS NÍVEIS TERMICAMENTE ACOPLADOS	70
6.7 DESVIOS DA TEMPERATURA PREDITA E MEDIDA.....	72
6.8 EFEITO DAS CONSTANTES DE TAXA K67, K65 E K63 NA POPULAÇÃO DOS NÍVEIS TERMICAMENTE ACOPLADOS	79
7 CONCLUSÕES E PESPECTIVAS	81
7.1 CONCLUSÕES.....	81
7.2 PROPOSTAS FUTURAS E PESPECTIVAS.....	82
REFERÊNCIAS	84
APÊNDICE A.....	97
APÊNDICE B.....	101
ANEXOS.....	104

1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras (TRs), que incluem os Lantanídeos, são relativamente abundantes na crosta terrestre. Essa abundância varia, em ppm (partes por milhão), desde 66 para o cério (Ce), 40 para o neodímio (Nd), 35 para o lantânio (La), até 0,5 para o túlio (Tm) (GREENWOOD; EARNSHAW, 2012). O promécio (Pm) não é detectável (HOSHINO; SANEMATSU; WATANABE, 2016), pois todos seus isótopos são radioativos. Apesar de livros textos mais antigos destacarem debates quanto à inclusão do La ao grupo dos lantanídeos (GREENWOOD; EARNSHAW, 2012), de acordo com a IUPAC, os elementos classificados como lantanídeos são La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu (DAMHUS; HARTSHORN; HUTTON, 2005).

Elementos TRs, constituídos dos lantanídeos mais o escândio (Sc) e ítrio (Y), são muito importantes para o mercado global (CHARALAMPIDES *et al.*, 2015), de maneira que a World Trader Organization avalia uma considerável possibilidade de ocorrência de conflitos comerciais devido à escassez desses elementos em determinadas nações (WORLD TRADE ORGANIZATION., 2010).

Os lantanídeos (Ln) são conhecidos por emitirem luz (luminescência) com bandas significativamente estreitas. A luminescência ocorre quando a diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição corresponde a cinco ou mais fôtons, com a garantia que o estado excitado seja suficientemente populado e que não ocorra desativação não-radiativa (TANNER, 2011). Visto que a maior parte dos íons lantanídeos apresentam pequenas seções de choque de absorção de fôtons, devido as pequenas magnitudes das forças de oscilador comparado a grande parte dos demais elementos químicos (HATANAKA; YABUSHITA, 2009; IRFANULLAH; IFTIKHAR, 2011), a transferência de energia (TE) não-radiativa foi consolidada como uma abordagem bem-sucedida para obtenção de luminescência do íon lantanídeo, por meio da absorção por ligantes ou íons, que sejam melhores absorvedores, que atuam como sensibilizadores do íon lantanídeo (NETO *et al.*, 2022).

Processos de TE ocorrem quando a absorção e a emissão de energia não ocorrem no mesmo centro (AUZEL, F. E., 1973; AUZEL, François, 2004). Os processos de conversão ascendente de energia (CAE) compreendem mecanismos nos quais os fôtons emitidos possuem maior valor de energia em comparação aos fôtons absorvidos (WANG, Fei *et al.*, 2018). A CAE por TE consiste em um processo

não-linear, primeiramente identificado por Auzel (AUZEL, 1966), no qual a emissão de um fóton com maior energia do que o fóton de excitação ocorre mediante sucessivas etapas de transferência de energia entre as espécies. Em sistemas íon-íon, esse processo envolve um íon sensibilizador (S) e um íon ativador (A). O íon S possui a função de absorver radiação proveniente da fonte de excitação, enquanto o íon A tem a função de receber a energia oriunda da excitação do íon S, e de maneira geral provocar luminescência. A matriz hospedeira também pode atuar como um sensibilizador (GUPTA, I. *et al.*, 2021; GUPTA, S. K.; KADAM; PUJARI, 2020).

Denota-se por luminóforos (ou fósforos) o conjunto: matriz hospedeira, sensibilizador e ativador. Luminóforos são materiais luminescentes capazes de converter energia absorvida em radiação na região visível do espectro, ou ainda ultravioleta e infravermelho próximo, sem sofrer incandescência ou aquecimento elevado. Partículas de luminóforos normalmente apresentam tamanhos entre 1 μm e 1 nm (GUPTA, I. *et al.*, 2021). As aplicações tecnológicas dos luminóforos e dos íons Ln são diversas, incluindo diodos emissores de luz branca, lâmpadas LED em três cores, cintiladores, *displays* (HÖPPE, 2009), módulos fotovoltaicos (GHAZY *et al.*, 2021; HÖPPE, 2009; LEI; LI, Yongfang; JIN, Z., 2022), bioimagem (XIANG, G. *et al.*, 2021), células de bateria (YANG, S.-O. *et al.*, 2022), terapia fotodinâmica (GONG *et al.*, 2023), impressão 3D (GAO, H. *et al.*, 2023), sistemas de anti-falsificação, criptografia (LUO *et al.*, 2023; SILVA, J. Y. R. *et al.*, 2019; WANG, C. *et al.*, 2019; WANG, W. *et al.*, 2023a, 2023b; XIANG, G. *et al.*, 2020), e nanotermometria (CARLOS, Luís Dias; PALACIO, 2015). Este último tipo de tecnologia tem sido utilizada no desenvolvimento de termômetros tecnologicamente mais avançados, aplicáveis a micromateriais ou até mesmo nanomateriais, onde o contato é remoto (JIN, X. Y. *et al.*, 2022).

O mercado mundial entende que o uso de íons lantanídeos em tecnologia é abrangente. Materiais de conversão ascendente são extensivamente produzidos e/ou discutidos na literatura científica (AUZEL, François, 2004, 2020; CHENG *et al.*, 2022; CHIVIAN; CASE; EDEN, 1979; DONG *et al.*, 2016; DONG; SUN, L.-D.; YAN, 2013; HAASE; SCHÄFER, 2011; HEHLEN; FREI; GÜDEL, Hans U, 1994; JOSHI; KUMAR; RAI, 2009a; MA, C. *et al.*, 2017; NEXHA *et al.*, 2022; RIVERA-LÓPEZ; TORRES; COS, DE, 2021; SKRZYPczak *et al.*, 2014; SUO *et al.*, 2018; XIANG, G. *et al.*, 2020; ZHOU, Jing *et al.*, 2015; ZHOU, X. *et al.*, 2014).

Alguns íons Ln possuem níveis termicamente acoplados que podem ser utilizados em termometria óptica, uma vez que esses níveis emitem de acordo com a

temperatura (SUTA; MEIJERINK, 2020; WANG, C. *et al.*, 2022; XIANG, G. *et al.*, 2020). Níveis termicamente acoplados denotam níveis eletrônicos que se encontram em equilíbrio térmico e, portanto, as populações desses níveis satisfazem a distribuição de Boltzmann (SUTA; MEIJERINK, 2020). Por exemplo, o íon Er^{3+} apresenta níveis excitados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ que são acoplados termicamente, com diferença de energia de aproximadamente 700 cm^{-1} (MARTINS *et al.*, 2021) e a razão entre as intensidades das emissões $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ tem sido muito usado em termometria luminescente (XIANG, G. *et al.*, 2020).

O íon Yb^{3+} apresenta nível excitado $^2\text{F}_{5/2}$ com energia, relativa ao estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$, $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$, que demonstra elevada ressonância (CHENG *et al.*, 2022) com o nível $^4\text{I}_{11/2}$ do íon Er^{3+} . Ainda, como a seção de choque de absorção da transição $\text{Yb}^{3+} \ ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ é elevada, e o estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ apresenta tempo de vida longo comparado aos valores típicos das transições $\text{Ln}^{3+} \ 4\text{f}-4\text{f}$ (LUPEI, A. *et al.*, 1998; TAMRAKAR; BISEN; BRAHME, 2015), o íon Yb^{3+} tornou-se um sensibilizador do íon Er^{3+} extensivamente usado (LIU, Z.; QIN; LIU, Xiaogang, 2022), sendo o par de íons $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ um dos mais utilizados em processos de conversão ascendente de energia (CAE) (RIVERA-LÓPEZ; TORRES; COS, DE, 2021; WANG, W. *et al.*, 2023a; XIANG, G. *et al.*, 2020, 2021). Os estudos mostram que os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ do Er^{3+} satisfazem distribuição de Boltzmann. Isso é relevante, pois essa distribuição pode ser usada para avaliar como a emissão desses níveis é afetada pela temperatura (WANG, C. *et al.*, 2022), também sendo possível o processo inverso, que consiste na determinação da temperatura por meio da luminescência, possibilitando a construção de um termômetro primário. Para isso, se utiliza parâmetros termométricos como por exemplo o LIR (do Inglês, *Luminescence Intensity Ratio*), isto é, a razão entre as intensidades de luminescência (SUTA; MEIJERINK, 2020). Os termômetros primários são classificados em dois grupos. Os termômetros primários-T (do Inglês: *Primary-T*), pois são calibrados em uma dada temperatura conhecida (ou de referência). Nessa temperatura, obtém-se a razão entre as áreas das bandas de emissão envolvendo níveis eletrônicos que estejam em equilíbrio térmico entre si. Uma equação linear é usada para predizer valores de temperatura dada uma determinada emissão do Ln^{3+} . Os termômetros primários-S (do inglês: *Primary-S*) envolve a obtenção de um fator pré-exponencial na equação termométrica a partir de medidas espectrais (SOUZA, K. M. N. DE *et al.*, 2022).

Quando os estados envolvidos no FIR estão acoplados termicamente e seguem a distribuição de Boltzmann, é possível obter uma expressão analítica para a equação termométrica, da qual pode-se obter a sensibilidade térmica relativa. Isso permite determinar os intervalos de temperatura adequados para esse tipo de parâmetro termométrico, dessa maneira determinando a eficácia do termômetro primário (SUTA; MEIJERINK, 2020). Termômetros primários são determinados por uma equação termométrica explícita entre a grandeza medida (parâmetro termométrico) e a temperatura, de forma que as constantes matemáticas presentes na equação não sejam significativamente dependentes da temperatura. Nesse sentido, termômetros primários não necessitam de calibração recorrente (DRAMIĆANIN, 2018).

A análise da relação entre fluorescência e a temperatura pode ser realizada utilizando a razão entre as intensidades de luminescência dos níveis emissores que estão acoplados termicamente (SUTA; MEIJERINK, 2020). As intensidades de luminescência são diretamente proporcionais às populações de seus níveis emissores (DIESTLER *et al.*, 1976). Para determinar as populações desses níveis pode-se utilizar algoritmos computacionais construídos para solução das equações de taxa que representam a dinâmica do sistema, consistindo em Equações Diferenciais Ordinárias (EDO) acopladas. O uso de equações de taxa tem fornecido avanços significativos na compreensão da cinética das populações nos estados excitados e suas consequências nas propriedades luminescentes. Por exemplo, Kienle e colaboradores (KIENLE; LEE, M. P.; KOHSE-HÖINGHAUS, 1996), desenvolveram um sistema de equações de taxa para simular o efeito das taxas de transferência de energia na fluorescência induzida por laser em grupos OH, com compatibilidade entre os resultados obtidos e as observações experimentais. Outros exemplos do uso de sistemas de equações de taxa incluem: lasers baseados em pontos-quânticos (GRILLOT *et al.*, 2009; HUANG, H.; DEPPE, 2001), aplicação na população e depopulação de armadilhas de isótopos de hidrogênio em materiais de tungstênio (HODILLE *et al.*, 2015), CAE envolvendo $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ hospedados em vidro de borosilicato (SHANFENG *et al.*, 2010), e recentemente na dinâmica de CAE em $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ (SHYICHUK *et al.*, 2016). Nesse último caso, após obter valores para as taxas de transição e de transferência de energia, se utilizou o método numérico de Runge-Kutta de quarta ordem para obtenção da dependência temporal das populações dos níveis eletrônicos desses íons, quando submetidos a uma fonte de excitação, até atingirem o estado

estacionário. O método de Runge-Kutta é uma derivação do método de Euler para resolução numérica de sistemas de EDO (BUTCHER, 2015; PRESS, 2007).

Esse trabalho foi construído a partir de um algoritmo computacional para resolução numérica de sistemas de equações diferenciais parciais não-lineares por meio do método numérico Runge-Kutta de quarta ordem implementado em linguagem de programação Fortran, desenvolvido para sistemas baseados em LiYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ com inclusão de 8 (oito) níveis eletrônicos ao todo, sendo 2 (dois) níveis pertencentes ao Yb³⁺ e 6 (seis) níveis pertencentes ao Er³⁺. Para introdução dos processos de TE entre íons Ln³⁺, foram discutidos os desenvolvimentos e conceitos das teorias de TE com foco em sistemas íon-íon. Os principais processos de conversão ascendente de energia (CAE) serão apresentados com ênfase naqueles envolvendo TE, que são dominantes nos sistemas Yb³⁺, Er³⁺. Em seguida, serão detalhados os aspectos relevantes relacionados aos estados eletrônicos em equilíbrio térmico e seus usos para construção de termômetros primários. As análises realizadas a partir de diferentes simulações serão apresentadas, e por fim, conclusões acerca do estudo realizado serão discorridas, juntamente com sugestões e propostas de estudos futuros.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho objetiva analisar a dependência temporal dos processos de CAE em sistemas LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ com ênfase nos efeitos das taxas não-radiativas nas populações dos estados acoplados termicamente.

Para atingir esse objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram adotados:

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir sistema de equações diferenciais parciais não-lineares (equações de taxa) para os níveis eletrônicos considerados em LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$.
- Determinar as taxas de decaimento não-radiativo de acordo com modelo de relaxação por multifonons.
- Determinar a taxa do nível menos energético termicamente acoplado com base no balanceamento das equações de taxa para esses níveis em estado estacionário, e com a estatística de Boltzmann.
- Estudar a evolução temporal das populações dos níveis considerados que descrevem a luminescência do sistema quando submetido à diferentes densidades de potência de excitação e composições percentuais do sensibilizador Yb^{3+} .
- Estudar a evolução temporal das populações dos níveis considerados que descrevem a luminescência do sistema para diferentes composições percentuais do sensibilizador Yb^{3+} .
- Avaliar a lei de potência e diferentes condições nas quais surgem anomalias.
- Determinar a equação do parâmetro termométrico para o sistema utilizando regressão linear.
- Investigar os efeitos das taxas de transição nas populações dos níveis termicamente acoplados.
- Avaliar o comportamento das intensidades de emissão para crescentes concentrações do íon sensibilizador (Yb^{3+}).

- Determinar os desvios da temperatura medida a partir do uso da distribuição de Boltzmann em comparação às temperaturas usadas para os cálculos das taxas de decaimento não-radiativo.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os processos de transferência de energia (TE) compreendem mecanismos em que a absorção e a emissão de energia não ocorrem no mesmo centro (ZHOU, Jing *et al.*, 2015). Em um sistema íon-íon, a TE radiativa se caracteriza pela emissão de fótons pelo sensibilizador (S), que são absorvidos pelo ativador (A). Já que a emissão de fótons ocorre de acordo com o tempo de vida radiativo do estado metaestável de S, a emissão de fótons não depende da concentração de A. Esse tipo de transferência ocorre a partir da interação entre os fótons e o material e, portanto, pode ser significativamente dependente da estrutura cristalina do material, da sobreposição entre o espectro de emissão do íon sensibilizador e o espectro de absorção do íon ativador, da estrutura do espectro de emissão do íon sensibilizador e da correspondente modificação pela concentração do íon ativador (AUZEL, François, 2004).

Porém, esse tipo de transferência de energia não é significativamente operativo entre íons lantanídeos, comumente tratados na forma trivalente Ln^{3+} , devido às suas pequenas forças do oscilador ($\sim 10^{-6}$) associadas às transições 4f-4f (HATANAKA; YABUSHITA, 2009; IRFANULLAH; IFTIKHAR, 2011). Forças do oscilador determinam as intensidades das bandas de absorção e de emissão (HELLER, 2018; JØRGENSEN, Christian Klixbüll, 2015). Dessa maneira, exceto no caso dos íons Nd^{3+} (ZOU *et al.*, 2009) e Yb^{3+} (AUZEL, F; JEAN-LOUIS; TOUDIC, 1989), os demais íons Ln^{3+} não são bons absorvedores de fótons. As forças de oscilador e as intensidades espectrais para diferentes transições eletrônicas 4f-4f dos íons Ln^{3+} são temas bastante explorados, tanto em abordagens teóricas, como também em abordagens experimentais (AUZEL, F; JEAN-LOUIS; TOUDIC, 1989; BORD; COWLEY; NORQUIST, 1997; CARNALL, W T; FIELDS; RAJNAK, K, 1968; DODSON; ZIA, 2012; PALMERI *et al.*, 2000; SHYICHUK *et al.*, 2016; WILLIAMS, G. M. *et al.*, 1989).

3.1. MODELOS DE TE ANTECEDENTES AO DESENVOLVIMENTO DA TEORIA DE JUDD-OFELT

As pequenas forças do oscilador associadas à maioria das transições 4f-4f dos íons lantanídeos tornam o processo de TE não-radiativo operativo na maior parte das circunstâncias (NETO *et al.*, 2022). Förster (FORSTER, 1946; FÖRSTER, 1960)

desenvolveu trabalhos sobre processos de TE em compostos orgânicos. A teoria desenvolvida por Förster envolve transições permitidas por dipolo elétrico entre moléculas orgânicas. Para TE entre íons lantanídeos, a teoria foi generalizada e particularizada, partindo-se da regra de ouro de Fermi e utilizando métodos específicos aos níveis 4f para tratar a contribuição eletrônica para a taxa de TE. Assim, as taxas de transição são dadas por (ZHANG, J.-M.; LIU, Y., 2016):

$$w = \frac{dP}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |g(E_b)|^2 \rho(E_b) \quad (\text{Eq. 1.1})$$

em que, P é a probabilidade de transição, $\rho(E_b)$ a densidade de estados, que indica a quantidade de níveis eletrônicos que possuem energia dentro de certos limiares, e $|g(E_b)|^2$ o quadrado do elemento de matriz para a transição, onde E_b corresponde ao valor esperado para energia de transição.

Dexter (DEXTER, 1953) estendeu a teoria de Förster, e abrangeu sólidos inorgânicos, na época caracterizados por transições proibidas por dipolo elétrico. Dexter desenvolveu expressões para taxas de TE associadas às interações entre as densidades eletrônicas de S e de A, considerando os mecanismos de interação do dipolo elétrico de S com o quadrupolo elétrico de A. Além disso, Dexter também considerou a perturbação associada aos efeitos de troca resultante da propriedade de indistinguibilidade das partículas quânticas (para esse caso, indistinguibilidade dos elétrons).

3.2 MODELOS DE TE QUE SUCEDEM O DESENVOLVIMENTO DA TEORIA DE JUDD-OFELT

Em 1962, Judd (JUDD, Brian R, 1962) e Ofelt (OFELET, 1962) desenvolveram, independentemente, uma teoria para explicar a origem das intensidades das transições 4f-4f em lantanídeos. Eles demonstraram que as transições por dipolo elétrico forçado são dominantes para os lantanídeos e envolvem a mistura, embora pequena, de configurações com paridades opostas, por exemplo $4f^{N-1}5d$, com a configuração do nível fundamental $4f^N$ (PAL, I. *et al.*, 2011). Este mecanismo de transição 4f-4f é denominado de Dipolo Elétrico Forçado, DEF (do inglês, *Forced Electric Dipole*), e a mistura dos estados com paridades opostas é mediada pelos termos com paridades ímpares do campo ligante (KUSHIDA, 1973; OFELT, 1962).

Pouco tempo depois, Jørgensen e Judd (JØRGENSEN, Chr Klixbüll; JUDD, B R, 1964) identificaram uma participação significativa de um outro mecanismo, bastante conhecido pela denominação Acoplamento Dinâmico, AD (do inglês, *Dynamic Coupling*), em que os campos elétricos oscilantes da radiação eletromagnética e da densidade eletrônica dos ligantes interagem entre si, gerando um campo resultante oscilante que contribui para a mediação das transições 4f-4f nos íons lantanídeos. Estas formulações que descrevem quantitativamente as intensidades das transições 4f-4f em lantanídeos são denominadas de teoria de Judd-Ofelt, e um aspecto relevante precisa ser enfatizado: todas as intensidades das transições 4f-4f para o lantanídeo num dado composto dependem de três grandezas Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , denominadas de parâmetros de intensidade ou, ainda, parâmetros de Judd-Ofelt. Logo, os modelos teóricos-computacionais que descrevem as intensidades 4f-4f buscam determinar os parâmetros de intensidade, enquanto as análises experimentais tentam obter os três parâmetros que melhor ajustam os espectros. Os Ω_k , com $k = \{2, 3, 6\}$ possuem duas principais contribuições: FED e AD. Experimentalmente, não é possível separar as quantidades relativas a cada contribuição através do ajuste aos espectros. O cálculo das taxas de transição 4f-4f, por meio das expressões desenvolvidas nesta teoria deve considerar apenas $\Omega_K^{A,D}$ teóricos calculados considerando unicamente a contribuição do DEF, caso contrário as quantidades iriam ser duplamente contabilizadas. Portanto, o uso de valores fenomenológicos (experimentais), obtidos por meio de dados espectrais, para cálculo dos $\Omega_K^{A,D}$, seria errôneo ao se aplicar no cálculo de taxas de transição dentro do escopo da teoria de Judd-Ofelt, visto que ambas as contribuições, FED e AD, são contabilizadas quando se obtém Ω_k 's por meio de dados espectrais (NETO; MOURA JR; MALTA, Oscar L, 2019).

Vários anos após o desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt, começou-se a desenvolver modelos para a descrição da transferência de energia não-radiativa nos escopos das interações Ligante-Ln e Ln-Ln. Estes modelos foram trabalhados a partir da expressão da regra-de-ouro de Fermi, Eq. 1.1, para determinar a probabilidade de transição utilizando perturbações eletrostáticas ou de Coulomb (repulsão eletrônica) e efeitos de troca. Para o caso íon-íon, o modelo desenvolvido por Kushida (KUSHIDA, 1973) se destaca pela inclusão das contribuições relevantes das interações multipolares (e.g., dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo). Em 2008, Malta

(MALTA, O L, 2008) generalizou os modelos com a inclusão dos efeitos de blindagem nos cálculos das taxas de transferência de energia Ln-Ln. Esses efeitos foram importantes para obtenção de valores mais apropriados para essas taxas, por exemplo, inclusive taxas correspondentes ao mecanismo de troca desenvolvidos por Malta (MALTA, O L, 2008). Além disso, análises baseadas no cálculo dos elementos de matriz considerando os Hamiltonianos para o caso íon-íon, contrapuseram às formulações de Dexter sobre o comportamento exponencial simples associado à contribuição do mecanismo de troca nas taxas de TE (DEXTER, 1953). Outro aspecto que deve ser mencionado é que somente o mecanismo DEF é considerado na contribuição para o cálculo das taxas de transferência de energia não radiativa em escopos de Ligante-Ln e Ln-Ln.

A taxa TE Ln-Ln pode ser fatorada em dois termos: eletrônico e vibracional. O termo eletrônico envolve as funções de onda do S e de A, no estado inicial e no estado final, enquanto o vibracional, fator F , expressa as condições de diferença de energia considerando o somatório sobre os fatores de Franck-Condon. O princípio de Franck-Condon consiste em computar a intensidade das transições vibrônicas, que envolve diferentes estados vibracionais, considerando o recobrimento entre as funções de onda vibracionais nesses estados (NETO *et al.*, 2022). A visão quântica sobre o princípio de Franck-Condon associa mudanças nos estados nucleares a partir de transições eletrônicas entre níveis eletrônicos distintos (COOLIDGE; JAMES; PRESENT, 1936). Foi mostrado que para TE não-radiativa envolvendo níveis eletrônicos com níveis de energia bastante separados, o fator F é dominado por termos relacionados à distorção, enquanto em transições ópticas é dominado por termos correspondentes a deslocamentos de bandas (SIEBRAND, 1967). O fator F possui forte dependência com as diferenças de energia entre os níveis envolvidos na transição, ou nas transições, e com a temperatura. Além disso, também foi mostrada dependência do fator F com as larguras de banda, seja do S ou do A (NETO *et al.*, 2022).

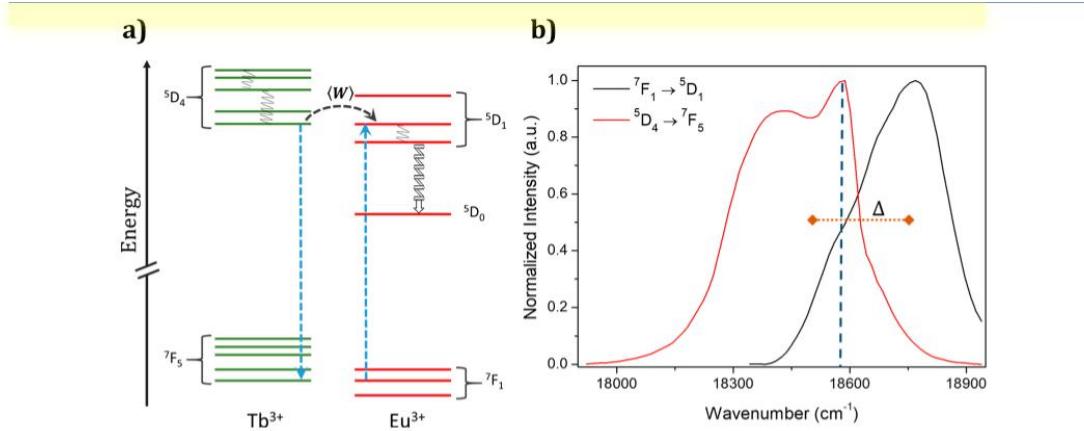


Figura 1. Dependência do fator F com a largura de banda e com os baricentros. O comportamento do fator F com a largura de banda e com os baricentros é representado pelo Eq. (1.2). a) Diagrama de níveis para o sistema Tb³⁺, Eu³⁺ representando a rota para 7F₁ → 5D₁, 5D₄ → 7F₅. b) Espectro de emissão para o sistema, representando largura de banda (Δ).

O fator F pode ser definido conforme Eq. (1.2). Os $\hbar\gamma_D$ e $\hbar\gamma_A$ consistem nos valores para largura meia-altura do doador e do ativador, respectivamente, enquanto Δ consiste na largura de banda. Ressalta-se que maiores valores para o fator F estão relacionados à maiores intensidades de transições vibrônicas.

$$F = \frac{\ln(2)}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\hbar^2 \gamma_D \gamma_A} \left\{ \left[\left(\frac{1}{\hbar\gamma_D} \right)^2 + \left(\frac{1}{\hbar\gamma_A} \right)^2 \right] \ln(2) \right\}^{-1/2} \times \exp \left[\frac{1}{4} \frac{\left(\frac{2\Delta}{(\hbar\gamma_D)^2} \ln 2 \right)^2}{\left[\left(\frac{1}{\hbar\gamma_A} \right)^2 + \left(\frac{1}{\hbar\gamma_D} \right)^2 \right] \ln 2} - \left(\frac{\Delta}{\hbar\gamma_D} \right)^2 \ln(2) \right] \quad (\text{Eq. 1.2})$$

3.2.1 Taxas de transições não-radiativas

Além das taxas radiativas, a luminescência, em geral, e conversão ascendente por transferência de energia, em particular, dependem fortemente das taxas não-radiativas de inúmeras transições que ocorrem nos íons lantanídeos. Por exemplo, a eficiência quântica de emissão é dada pela razão da taxa radiativa de emissão (espontânea) e a soma das taxas de decaimento radiativo e não-radiativo. Logo, a eficiência quântica de emissão está fortemente relacionada à taxa não-radiativa.

Portanto, modelos que permitem calcular as taxas não-radiativas de íons lantanídeos em uma certa matriz numa dada temperatura são muito relevantes (FONG; NABERHUIS; MILLER, 1972). Nesse contexto a Lei do *gap* de energia tem se destacado por sua simplicidade e acurácia (WEBER, M. J., 1968). Com isso, o modelo pode estimar as taxas de decaimento não-radiativo de um nível eletrônico a partir do número de fônon envolvidos na transição, da temperatura, da energia média envolvida na transição – que pode ser obtida pela Lei do *gap* –, e por fim, da taxa de decaimento espontâneo em 0 K (RISEBERG; WEBER, M. J., 1977).

As aplicações das suposições e aproximações fornecem a seguinte equação para a taxa não-radiativa entre dois níveis:

$$w_{\text{nr}} = C e^{-\Delta E / \hbar \omega_{\text{ef}}} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

em que ΔE é a diferença de energia entre os dois níveis, $\hbar \omega_{\text{ef}}$ é a energia associada à vibração efetiva da matriz (energia de fônon efetivo), e C é uma constante positiva dependente do material.

A expressão pode ser reescrita de maneira mais simples:

$$w_{\text{nr}} = C e^{-\alpha \Delta E} \quad (\text{Eq. 1.4})$$

Esta equação foi utilizada para computar taxas de transições não-radiativas provenientes de fônon associados à matriz hospedeira considerada neste estudo. Vale ressaltar que modelos de regressão linear foram utilizados há bastante tempo para obtenção de taxas de decaimento, de maneira pouco eficiente, dado os recursos tecnológicos da época, e pouco precisa, devido aos recursos computacionais (FONG; NABERHUIS; MILLER, 1972).

4 CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA

Os processos de conversão ascendente de energia (CAE) compreendem fenômenos em que fótons emitidos na luminescência possuem energia superior à energia dos fótons provenientes da fonte de excitação (WANG, Fei *et al.*, 2018). Até 1966, todos os tipos identificados de processos de TE entre íons lantanídeos envolviam o recebimento de energia pelo estado fundamental do íon A. Além disso, até esse período, apenas processos pouco eficientes de CAE eram conhecidos (AUZEL, François, 2004).

Em 1966, processos de conversão ascendente por transferência de energia foram identificados por François Auzel em sistemas $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (AUZEL, 1966). Após algumas semanas, também observou o mesmo tipo de transferência, mas com emissão no azul em sistemas $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (AUZEL, François, 2020). Os trabalhos iniciais evidenciaram que os processos de CAE são mais eficientes do que os processos de absorção do estado excitado (AEE) (AUZEL, F; DEUTSCHBEIN, 1969; AUZEL, F. E., 1973). Em um típico experimento de AEE, o íon A é promovido para um segundo estado excitado devido a absorção sequencial de fótons provenientes da fonte de excitação - **Tabela 1 (a)** (DONG; SUN, L.-D.; YAN, 2013; WANG, Y. *et al.*, 2018). Esse mecanismo possui bastante restrição, pois como as forças do oscilador de íons Ln^{3+} são muito pequenas, a absorção da radiação não é eficiente (HATANAKA; YABUSHITA, 2009; IRFANULLAH; IFTIKHAR, 2011). Além de que o primeiro estado excitado tem de apresentar tempo de vida longo e a fonte de excitação tem que ser altamente potente. Para que a AEE tenha possibilidade de ser observada, deve-se utilizar concentrações reduzidas de íons dopantes, caso contrário ocorre maior probabilidade de redução das intensidades de emissão devido aos processos de relaxação cruzada (RC) (DONG; SUN, L.-D.; YAN, 2015). Em um cenário de RC envolvendo íons S e A, tal que S e A são íons de mesma espécie, o íon S se encontraria no segundo nível excitado, enquanto o íon A se encontraria no nível fundamental de energia. Nesse caso, o íon S transfere energia não radiativamente para o íon A, que, no cenário considerado, os níveis eletrônicos de ambos os íons, ao fim dessa etapa são equivalentes (AUZEL, François, 2004).

Por outro lado, processos CAE entre íons populam estados excitados do íon A por meio de TE não-radiativa pelo estado excitado do íon S - **Tabela 1 (b)**. A TE não-radiativa ocorre entre dois íons quando seus níveis de energia possuem ressonância suficiente de maneira que a excitação de um deles seja transferida para o outro antes

de ocorrer a de-excitção do íon que transfere essa energia. As probabilidades de transferência de energia não-radiativa possuem dependência com o grau de interação entre os íons. Naturalmente, os processos de TE devem envolver níveis com pequenas diferenças de energia. A TE assistida por fônons é comum quando não há ressonância completa entre os níveis de S e de A, de forma que os fônons no meio material são usados para fornecer/ganhar energia para que a transição eletrônica ocorra de acordo com a conservação de energia (AUZEL, F. E., 1973).

A luminescência cooperativa (LC) também constitui um tipo de processo CAE, **Tabela 1 (c)**, em que dois íons sensibilizadores estão envolvidos na transferência de energia para o ativador. Tipicamente, processos cooperativos possuem eficiência de quatro ou cinco ordens de magnitude inferior aos processos de CAE. O análogo da LC consiste na absorção cooperativa (AC). Ambos os processos são associados aos elementos de matriz com dois centros (AUZEL, François, 2004):

$$E_{associada} = \langle \psi_{1,2}^{\text{fund}} | D_1^{(1)} + D_2^{(1)} | \psi_{1,2}^{\text{exc}} \rangle \quad (\text{Eq. 1.5})$$

em que $D_1^{(1)}$ e $D_2^{(1)}$ correspondem aos operadores de dipolo elétrico para o íon 1 e para o íon 2, respectivamente, $\psi_{1,2}^{\text{fund}}$ e $\psi_{1,2}^{\text{exc}}$ representam os estados fundamental e excitado do par de íons 1 e 2. Em geral, processos cooperativos não contribuem de forma relevante para fluorescência, exceto em condições em que há formação de clusters de sensibilizadores, por exemplo, na situação de agregados de Yb^{3+} ao redor do íon ativador (AUZEL, François, 2004).

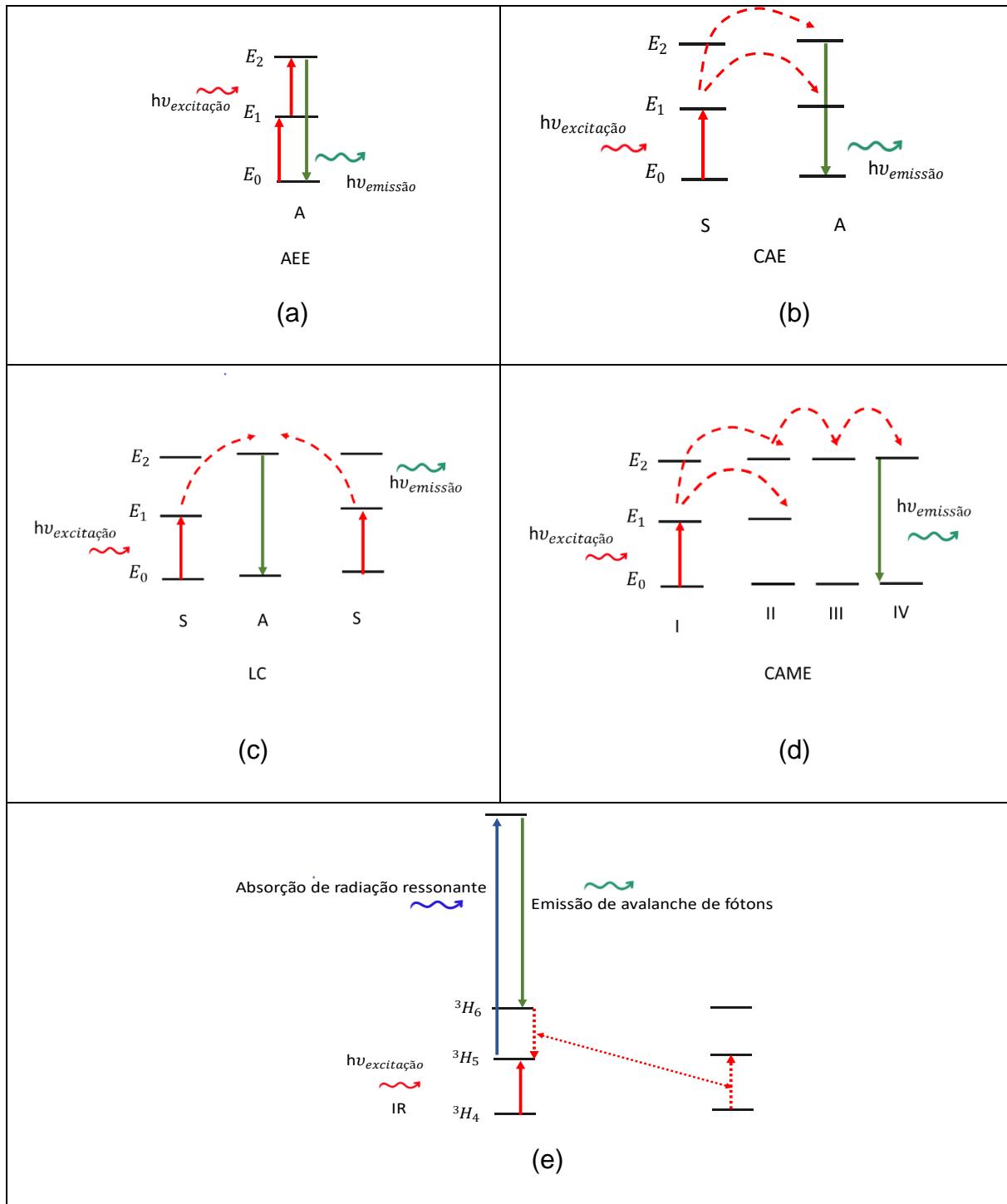
Os processos de conversão ascendente por migração de energia (CAME) – **Tabela 1 (d)** – são relevantes para o desempenho do material, e até mesmo décadas atrás, se foi observada como dominante em baixas concentrações do íon dopante, por exemplo, em $\text{Cs}_3\text{Lu}_3\text{Br}_9:1\%\text{Er}^{3+}$ (HEHLEN; FREI; GÜDEL, Hans U, 1994). Esses processos caracterizam-se pela migração da excitação ao longo da rede iônica do material (WANG, Y. *et al.*, 2018), tendo início com o íon S promovido para seu estado excitado. Em seguida, S transfere essa energia para um íon acumulador. Esse processo se repete de modo que um nível altamente excitado do íon acumulador seja populado. O íon acumulador transfere essa energia para o íon migrador. Finalmente, a energia é absorvida pelo íon A, que emite radiação na forma de luminescência (HOLBAN; GRUMEZESCU, 2016). A taxa de migração de energia pode ser superior à taxa de decaimento espontâneo do íon S ou à taxa de TE entre os íons S e A, ambos casos em situações de elevadas concentrações do íon S. Isso torna a avaliação do

regime de migração rápida relevante para o desempenho do material luminescente (LIU, H. *et al.*, 2018).

O mecanismo de avalanche de fótons (AF) consiste em um tipo de processo de conversão ascendente, que foi observado primeiramente em cristais de LaCl_3 e LaBr_3 dopados com Pr^{3+} . Para esse sistema, tipicamente o nível metaestável ${}^3\text{H}_4$ do Pr^{3+} é excitado por radiação próxima de $4,5 \mu\text{m}$. Em seguida, a aplicação de uma fonte laser específica promove o íon Pr^{3+} para o nível ${}^3\text{P}_1$, sendo observado um aumento de luminescência por várias ordens de magnitude quando a exposição ao laser ocorre em uma intensidade um pouco acima de um valor crítico. Acima desse valor, se observa redução significativa da transmissão de radiação pela amostra (CHIVIAN; CASE; EDEN, 1979). A fluorescência a partir do nível metaestável ${}^3\text{P}_1$ resulta no nível metaestável ${}^3\text{H}_6$. Subsequentemente, ocorre uma relaxação cruzada (RC) (${}^3\text{H}_6 + {}^3\text{H}_4 \rightarrow ({}^3\text{H}_5 + {}^3\text{H}_5)$). Os níveis ${}^3\text{H}_5$ resultantes da RC podem absorver a radiação ressonante, estabelecendo um ciclo no qual o estado emissor ${}^3\text{P}_1$ é facilmente populado, provocando fortes emissões – **Tabela 1 (e)** (AUZEL, François, 2004)

Tabela 1. Diferentes tipos de processos de conversão ascendente de energia.
 (a) Absorção do estado excitado (AEE). Conversão ascendente de energia (b) por transferência de energia (CAE), (c) por luminescência cooperativa (LC) e (d) por migração de energia (CAME). (e) Avalanche de fótons (AF). Os esquemas (a), (b), (c)

e (d) foram produzidos com base em (WANG, Y. et al., 2018), enquanto (e) foi produzido baseado em (CHIVIAN; CASE; EDEN, 1979)

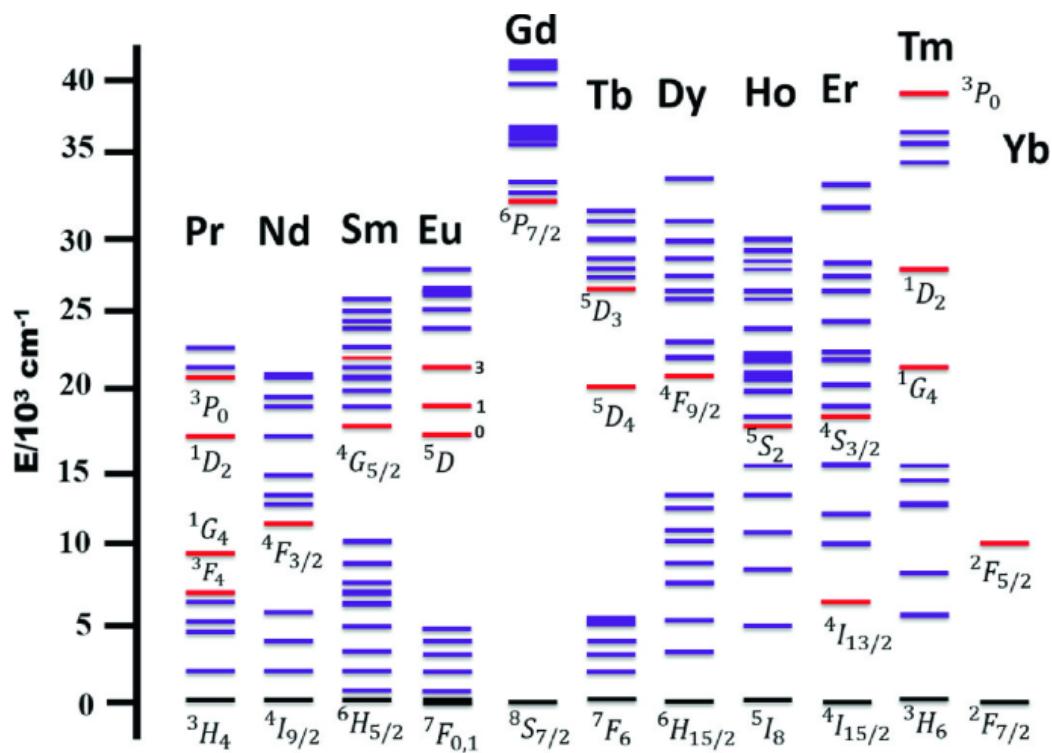


A participação do mecanismo de CAE na dinâmica de sistemas luminescentes tem sido bastante comum. Tipicamente, o mecanismo de CAE é consideravelmente predominante comparado ao mecanismo AEE, por exemplo em: $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (AUZEL, François, 2020), Nd^{3+} (íon 1), Nd^3 (íon 2) (ZHOU, X. et al., 2014) em

matrizes hospedeiras com baixas energias de fônlons, além de sistemas triplamente dopados, por exemplo com os íons Tm^{3+} , Yb^{3+} , Tb^{3+} (MORAIS, DE *et al.*, 2023).

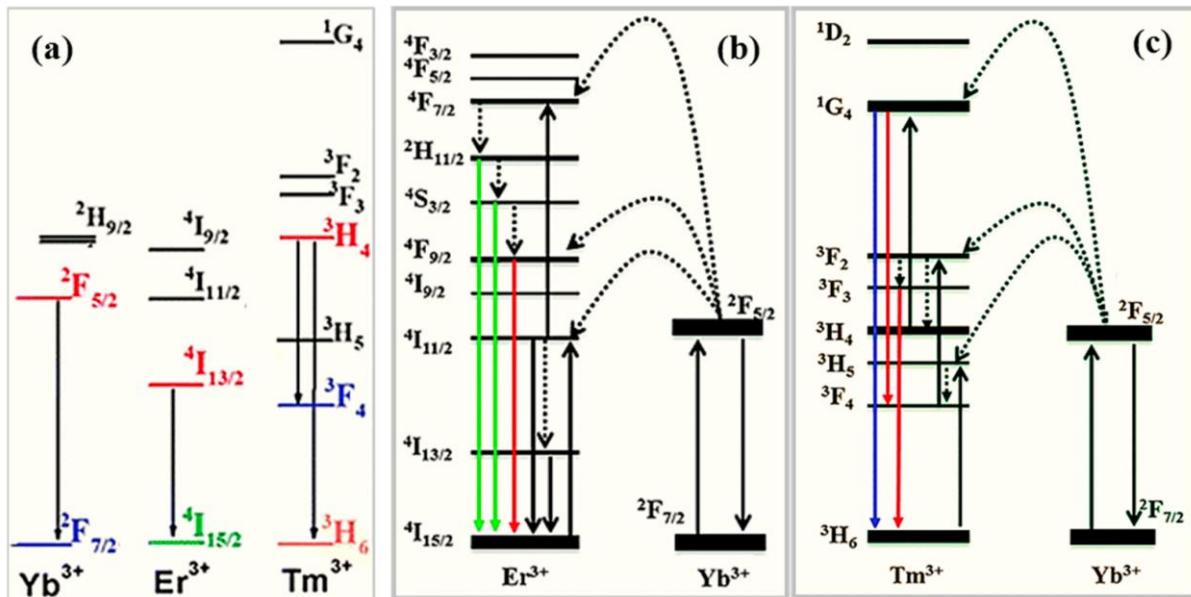
A explicação para as observações e escolhas desses pares de íons lantanídeos está nos diagramas dos seus níveis de energia apresentados na **Figura 2**. A figura é denominada de diagrama de Dieke (DIEKE, 1968), que foi estendido com base em cálculos e novas medições experimentais (CARNALL, W T[†] *et al.*, 1989). Recentemente, se utilizou radiação ultravioleta em vácuo para análise das transições intraconfiguracionais envolvendo elevados níveis de energia dos íons Ln^{3+} (WEGH *et al.*, 2000).

Figura 2. Diagrama de níveis de energia para os íons Lantanídeos, academicamente conhecido como diagrama de Dieke. Os principais níveis de energia de todos os íons estão destacados, com os principais níveis e caminhos de transferência de energia envolvendo até três fóttons (MA, C.-G. *et al.*, 2016).



Fonte: (MA, C.-G. *et al.*, 2016)

Figura 3. Diagrama de níveis de energia dos íons (a) Yb^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} , com os principais níveis e caminhos de transferência de energia (b) e (c) envolvendo até três fóttons.



Fonte: (CESARIA; BARTOLO, DI, 2019)

É possível notar a quase-resonância entre os níveis do Yb³⁺ e os do Er³⁺ e Tm³⁺ como apresentados na **Figura 3**. A denominação “níveis de energia resonantes”, tradicionalmente significa que, para que a taxa de TE seja satisfatória para grande parte das aplicações, é necessário que as energias dos estados envolvidos na TE possuam magnitudes muito próximas. Originalmente, os processos de TE, identificados por Förster, receberam denominação de Transferência de Energia Ressonante de Förster, FRET (Do inglês: Förster Resonante Energy Transfer), atualmente reduzido para Transferência de Energia Ressonante, RET (Do inglês: Resonante Energy Transfer). Os processos em que envolvem níveis com alta ressonância tendem a possuir alta eficiência, visto que a conservação da energia para esse caso pode ser satisfeita por meio de fônonos acústicos ou ópticos (ANDREWS; CURUTCHET; SCHOLES, 2011).

Para o estudo da dinâmica desses e de outros sistemas luminescentes, pesquisadores têm usado equações diferenciais de taxa. Em particular, Shyichuk e colaboradores (SHYICHUK *et al.*, 2016) usaram um programa computacional para estudos da dinâmica em sistemas YVO₄ Yb³⁺, Er³⁺. Eles utilizaram o método numérico de Runge-Kutta de quarta-ordem com um passo temporal adaptativo (MALTA, Oscar L; E SILVA; LONGO, R., 1999; PRESS, 2007), implementado em um programa computacional desenvolvido por Longo e colaboradores (FERREIRA *et al.*, 2012; LONGO, R.; E SILVA; MALTA, Oscar L, 2000; MALTA, Oscar L; E SILVA; LONGO, R., 1999). A seguir,

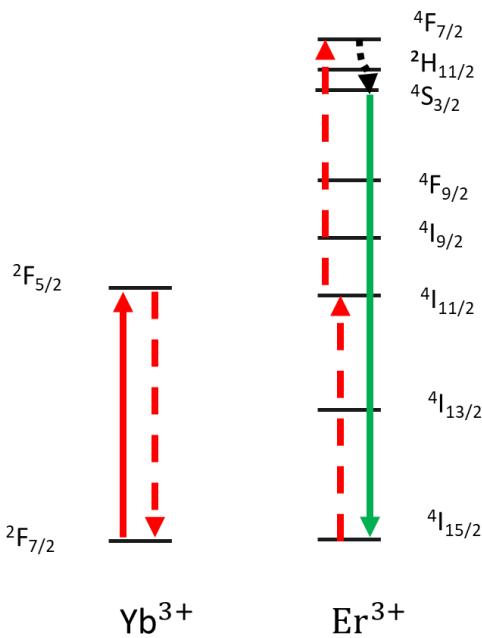
alguns aspectos desse tipo de análise serão detalhados, assim como os princípios fundamentais que norteiam o uso de equações de taxa em luminescência.

4.1 EQUAÇÕES DE TAXA TRATAR SISTEMAS DE CAE

Equações diferenciais são bastante usadas para processos não-lineares luminescentes como por exemplo a CAE (LIU, H. *et al.*, 2018). A primeira dedução detalhada e documentada de equações de taxa em luminescência com base em primeiros princípios para descrever a CAE foi realizada por Grant (GRANT, 1971). Foram estabelecidas considerações no uso dessas equações: (1) taxas de transição em que não haja conservação de energia são nulas; (2) a TE pode envolver S-A, S-S, A-A, não apenas S-A; (3) é fundamental considerar TE cooperativa para sistemas que possuam níveis pouco ressonantes; (4) é considerada uma probabilidade conjunta de um íon i em \vec{r}_i estar num estado α_i , em contrapartida à probabilidade simples de a partícula fixa em \vec{r}_i se encontrar no estado α_i ; (5) as taxas de migração de energia são consideradas rápidas devido às concentrações significantes de íons S e A, de maneira que todos os sítios sejam adotados como equivalentes e que as taxas de TE sejam no sentido do S para o A.

Com base em algumas considerações, Wright (DIESTLER *et al.*, 1976) desenvolveu equações de taxa para sistemas contendo $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, cujo diagrama de níveis associado é mostrado na **Figura 4**.

Figura 4. Diagrama dos principais níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} envolvidos na conversão ascendente por transferência de energia (CAE) para emissão vermelha e verde do íon Er^{3+} (DIESTLER *et al.*, 1976).

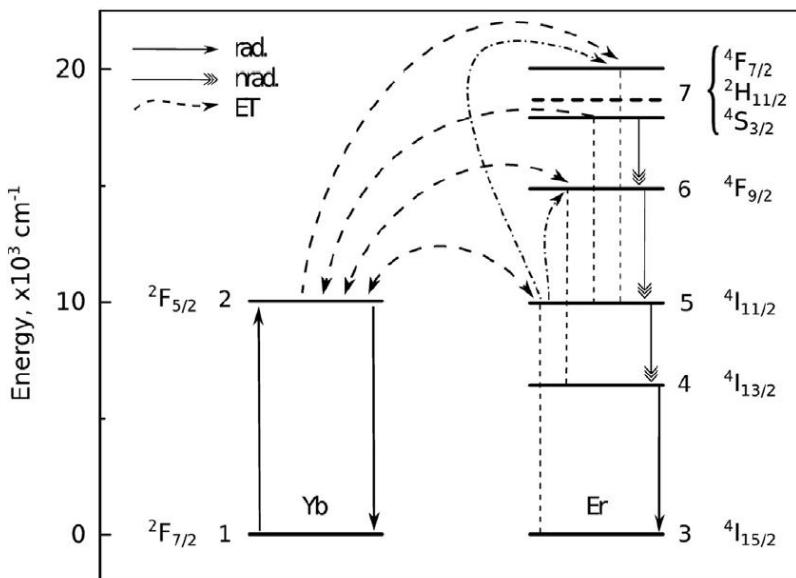


O tratamento realizado por Grant não considera o tempo finito na migração de energia (GRANT, 1971), associada à TE ao longo dos íons no cristal, sendo adequado para altas concentrações de S (DIESTLER *et al.*, 1976). Zubenko complementou esse modelo, com inclusão de um tempo finito para ME por meio da substituição de um coeficiente de taxa de TE independente do tempo por uma taxa não-linear de supressão (*quenching*) (ZUBENKO *et al.*, 1997). Em luminescência, a supressão (*quenching*) consiste em processos nos quais níveis excitados decaem não apenas de forma radiativa, mas também de maneira não-radiativa, promovendo redução nas emissões observadas (DRAMIĆANIN, 2018).

Apesar de algumas limitações, equações de taxa baseadas no modelo de Grant (GRANT, 1971) são amplamente utilizadas (DIESTLER *et al.*, 1976; LIU, H. *et al.*, 2018), principalmente para o caso de conversão ascendente de dois fótons. De fato, resultados experimentais indicam que a difusão de íons Yb^{3+} em um sistema com pares Yb^{3+} , Ho^{3+} torna a transferência direta dominante para concentrações de até mesmo 3% em mols de Yb^{3+} (WATTS; RICHTER, 1972). Dessa forma, assim como demonstrado na literatura, se espera que as equações de taxa descrevam adequadamente sistemas de CAE em íons $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ com concentração de Yb^{3+} aproximadamente igual ou superior à 3% em mols, devido a satisfação da aproximação que desconsidera o tempo finito associado à difusão da energia (DIESTLER *et al.*, 1976).

Um exemplo de sistemas de equações de taxa pode ser encontrado em Longo et al (SHYICHUK *et al.*, 2016):

Figura 5. Diagrama dos níveis de energia e os processos no modelo para o sistema YVO₄: Er³⁺, Yb³⁺ utilizado por Longo *et al* (SHYICHUK *et al.*, 2016), *rad*, *nrad*, e *ET*. correspondem, respectivamente, taxa de transição radiativa, taxa de transição não-radiativa, e ao processo de transferência de energia. As flechas apontam para os níveis finais do aceitador, enquanto as linhas verticais apontam para os níveis envolvidos na transição para correspondente etapa de TE. Adaptada de (SHYICHUK *et al.*, 2016)



Correspondente ao seguinte sistema de equações de taxa:

$$\frac{d\eta_1}{dt} = -\Phi\eta_1 + \frac{1}{\tau_2}\eta_2 + W_{52}\eta_2\eta_3 + W_{62}\eta_2\eta_4 + W_{72}\eta_2\eta_5 - W_{25}\eta_1\eta_5 - W_{26}\eta_1\eta_6 - W_{27}\eta_1\eta_7 \quad (\text{Eq. 1.6})$$

$$\frac{d\eta_2}{dt} = -\frac{d\eta_1}{dt} \quad (\text{Eq. 1.7})$$

$$\frac{d\eta_3}{dt} = \frac{1}{\tau_4}\eta_4 - W_{52}\eta_2\eta_3 + W_{25}\eta_1\eta_5 + (W_{65}\eta_4\eta_5 + W_{75}\eta_5\eta_5) \quad (\text{Eq. 1.8})$$

$$\frac{d\eta_4}{dt} = -\frac{1}{\tau_4}\eta_4 + W_5\eta_5 - W_{62}\eta_2\eta_4 + W_{26}\eta_1\eta_6 - (W_{65}\eta_4\eta_5) \quad (\text{Eq. 1.9})$$

$$\frac{d\eta_5}{dt} = -W_5\eta_5 + W_6\eta_6 + W_{52}\eta_2\eta_3 - W_{72}\eta_2\eta_5 - W_{25}\eta_1\eta_5 + W_{27}\eta_1\eta_7 - (W_{65}\eta_4\eta_5 + 2W_{75}\eta_5\eta_5) \quad (\text{Eq. 2.0})$$

$$\frac{d\eta_6}{dt} = -W_6\eta_6 + W_7\eta_7 + W_{62}\eta_2\eta_4 - W_{26}\eta_1\eta_6 + (W_{65}\eta_4\eta_5) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

$$\frac{d\eta_7}{dt} = -W_7\eta_7 + W_{72}\eta_2\eta_5 - W_{27}\eta_1\eta_7 + (W_{75}\eta_5\eta_5) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Foi usado como sistema de equações de taxa para predição das populações dos níveis eletrônicos considerados, para o sistema YVO_4 : Er^{3+} , Yb^{3+} (SHYICHUK *et al.*, 2016). Os resultados obtidos por meio das simulações de pulso contínuo e de pulso excitatório geraram resultados condizentes com dados experimentais associados à dependência da intensidade da CAE em função da densidade de potência da fonte de excitação. Para maioria das aplicações, a resolução numérica ideal dessas equações de taxa é obtida após estabelecida condição de estado-estacionário, nesse caso, $\frac{dn_1}{dt} = 0$.

Alguns métodos numéricos são possíveis na resolução dessas equações de taxa, como o método de Runge-Kutta (RK) utilizado em (SHYICHUK *et al.*, 2016). Os métodos numéricos de RK podem resolver problemas de valor inicial (PVI) de maneira eficiente. Em um PVI, definimos os valores iniciais – condição inicial do sistema – e acompanhamos como o sistema evolui de acordo com as condições fornecidas. Alguns outros métodos numéricos usados em aplicações de PVI incluem a extração Richardson e o método preditor-corretor. Porém, os métodos de RK em geral se sobressaem por serem bastante rápidos e eficientes em relação aos demais. Em essência, os métodos de RK são fundamentados no método de Euler (PRESS, 2007).

O método de Euler se baseia na obtenção de valores para $f(x + h)$ a partir dos valores de $f(x)$ e de $df(x)/dx$, possibilitando propagar ao longo da curva real de acordo com o passo h adotado no cálculo. Para uma aproximação efetiva, é importante que o passo seja suficientemente pequeno (BISWAS *et al.*, 2013). Uma abordagem mais adequada consiste no método de Euler aperfeiçoado, que corresponde a um método de RK de 2^a ordem (RK2). Esse método pode fazer uso ou da equação do ponto médio, ou da equação de quadratura do trapézio, permitindo que o erro seja reduzido significativamente. Porém, em geral os métodos de RK de 3^a ordem (RK3), assim como o correspondente de 4^a ordem (RK4), produzem resultados

mais satisfatórios (BUTCHER, 2015). Esses métodos numéricos tratam da resolução de equações com passos baseados no método de Euler, de maneira que apresentem máxima correspondência associada a uma expansão em séries de Taylor até uma maior ordem (PRESS, 2007).

Os métodos de RK podem ser implementados com passos adaptativos. Esses passos são importantes, visto que podem ocorrer erros no processo numérico, algo considerado esperado em praticamente todas as aplicações. Esses passos são atualizados automaticamente conforme o decorrer do processamento computacional. Usualmente, o objetivo desse controle é adquirir uma acurácia satisfatória pré-determinada, com o mínimo de custo computacional. Isso geralmente é obtido a partir do erro associado ao truncamento (PRESS, 2007).

Os métodos de RK têm sido amplamente aplicados em teoria do caos (MEHDI; KAREEM, 2017; PARK, 2006a, 2006b; YASSEN, 2003), resolução de equações de Navier-Stokes (CARPENTER *et al.*, 2005), problemas de otimização (ZHANG, Meilin *et al.*, 2023), entre outros (MEI; WU, X., 2017; MUNIZ *et al.*, 2023). Ademais, RK4 também foi utilizado para tratar sistemas de equações de taxas não-lineares de forma eficaz (FERREIRA *et al.*, 2012; LONGO, R.; E SILVA; MALTA, Oscar L, 2000; MALTA, Oscar L; E SILVA; LONGO, R., 1999).

4.2 TERMOMETRIA BASEADA EM SISTEMAS COM NÍVEIS TERMICAMENTE ACOPLADOS.

A razão entre as intensidades - LIR de dois níveis emissores acoplados termicamente pode ser considerada como parâmetro termométrico ($\Delta = LIR$). Na notação de (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, Lu\'is D, 2019):

$$\Delta = \frac{I_2}{I_1} = \frac{A_{02}N_2}{A_{01}N_1} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

em que A_{0i} e N_i correspondem, respectivamente, à taxa de emissão espontânea $|i\rangle \rightarrow |0\rangle$ e população do nível $|i\rangle$.

Considerando níveis em equilíbrio térmico, isto é, acoplados termicamente na temperatura T , da distribuição de Boltzmann, se tem:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\Delta E / (kT)} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

em que g_1 e g_2 correspondem a degenerescência dos níveis 1 e 2, respectivamente, ΔE é a diferença de energia ('gap') entre os baricentros das bandas associadas às transições $|2\rangle \rightarrow |0\rangle$ e $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ e k é a constante de Boltzmann.

Assim, pode-se reescrever o parâmetro termométrico Δ como

$$\Delta = \frac{A_{02}}{A_{01}} \frac{g_2}{g_1} e^{-\Delta E/(kT)} = B e^{-\Delta E/(kT)} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Pode-se associar um parâmetro termométrico Δ_0 a uma temperatura T_0 :

$$\Delta_0 = B e^{-\Delta E/(kT_0)} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

semelhante ao discutido em (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, Lu\'is D, 2019). Então, fazendo o logaritmo da razão Δ/Δ_0 e reorganizando a equação para isolar a temperatura:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{k}{\Delta E} \ln \frac{\Delta}{\Delta_0} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Assim, a inclinação da curva de $1/T$ versus $\ln(\Delta/\Delta_0)$ fornece a diferença de energia ΔE entre os níveis termicamente acoplados.

Como os íons lantanídeos podem ser colocados em nanopartículas ou em moléculas (complexos), pode-se utilizar a Eq. 2.8 na determinação da temperatura em escala nanométrica, isto é, da nanotermometria remota, uma vez que a interação com o sistema é via somente radiação eletromagnética. Logo, esse procedimento possibilita, em geral, que nanotermômetros ópticos não perturbem a medida da temperatura de forma significante (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, Lu\'is D, 2019), o que os tornam muito importantes para tecnologia moderna.

A equação termométrica Eq. 2.7 pode ser utilizada após obtenção do parâmetro termométrico numa temperatura em que o aquecimento do material provocado pela fonte de excitação seja mínimo. Apesar disso, é importante destacar que, ao se trabalhar numericamente com coeficientes de sistemas de equações excessivamente pequenos, ocorre instabilidade numérica, comprometendo resultados obtidos por simulações computacionais (PRESS, 2007; SUTA; MEIJERINK, 2020). Por outro lado, em nível experimental, esse procedimento é muito relevante para obtenção de parâmetros termométricos adequados (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, Lu\'is D, 2019; WANG, C. *et al.*, 2022).

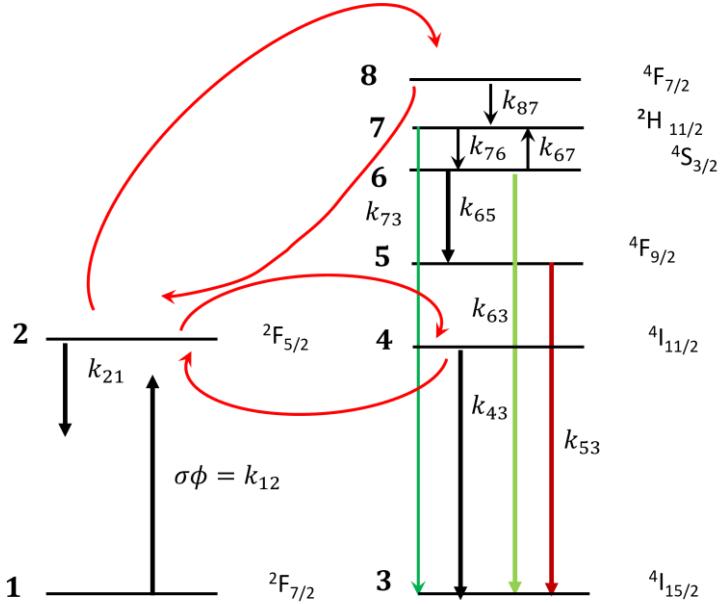
5 MÉTODOS

5.1 EQUAÇÕES DE TAXA DA CAE LiYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} E RESOLUÇÃO NUMÉRICA.

Um algoritmo previamente implementado em linguagem de programação Fortran por Longo e colaboradores (FERREIRA *et al.*, 2012; LONGO, R.; E SILVA; MALTA, Oscar L, 2000; MALTA, Oscar L; E SILVA; LONGO, R., 1999) foi adaptado para esse estudo. O algoritmo resolve numericamente o sistema de equações de taxa a partir do método de RK4 com passo adaptativo (PRESS, 2007). Os arquivos de código Fortran utilizados foram nomeados como *ucnum8.f*, que remete a conversão ascendente de energia para um sistema de (oito) 8 níveis de energia. A extensão (.f) é utilizada para arquivos de código Fortran com formato fixo. Nesse estudo, para obtenção das populações temporais, um executável deve ser gerado por meio de um compilador Fortran, a partir de dois arquivos: *ucnum8.f* e *ET.INP*. A execução do executável gera (oito) 8 arquivos do tipo CSV, cada qual com duas colunas. A primeira consiste nos valores do tempo e a segunda consiste em valores para as populações eletrônicas absolutas. O tratamento dos dados e execução automatizada dos executáveis foi realizado utilizando Linguagem de Programação Python. Os códigos foram armazenados em um repositório no GitHub.

Para considerar os níveis do Er^{3+} acoplados termicamente no processo de conversão ascendente por transferência de energia, os níveis considerados estão ilustrados no diagrama da **Figura 6**.

Figura 6. Diagrama de níveis de energia considerado na implementação do algoritmo computacional para resolução de equações de taxa. σ Corresponde à seção de choque do Yb^{3+} .



Com esse esquema de oito níveis, construiu-se o seguinte sistema de equações de taxa para descrever a luminescência:

$$\frac{dn_1}{dt} = -(k_{12}n_1 + k_{42}n_1n_4 + k_{82}n_1n_8) + (k_{21}n_2 + k_{24}n_2n_3 + k_{28}n_2n_4) \quad (\text{Eq. 2.8})$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -(k_{21}n_2 + k_{24}n_2n_3 + k_{28}n_2n_4) + (k_{12}n_1 + k_{42}n_1n_4 + k_{82}n_1n_8) \quad (\text{Eq. 2.9})$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -(k_{24}n_2n_3) + (k_{43}n_4 + k_{53}n_5 + k_{63}n_6 + k_{73}n_7 + k_{42}n_1n_4) \quad (\text{Eq. 3.0})$$

$$\frac{dn_4}{dt} = -(k_{43}n_4 + k_{42}n_1n_4 + k_{28}n_2n_4) + (k_{24}n_2n_3 + k_{82}n_1n_8 + k_{54}n_5) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

$$\frac{dn_5}{dt} = -(k_{53}n_5 + k_{54}n_5) + (k_{65}n_6) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

$$\frac{dn_6}{dt} = -(k_{63}n_6 + k_{65}n_6 + k_{67}n_6) + (k_{76}n_7) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$$\frac{dn_7}{dt} = -(k_{73}n_7 + k_{76}n_7) + (k_{67}n_6 + k_{87}n_8) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

$$\frac{dn_8}{dt} = -(k_{87}n_8 + k_{82}n_8n_1) + (k_{28}n_2n_4) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

em que $n_i \equiv n_i(t)$ é a população do nível i , $\dot{n}_i \equiv dn_i/dt$ é a sua taxa (derivada temporal), k_{ij} denota a taxa de transição do nível i para j ($i \rightarrow j$), podendo ser taxa de decaimento radiativo, decaimento não radiativo, ou taxa de transferência de energia não radiativa, sendo $k_{ii} = 0$. Os valores para as taxas são fixos. A obtenção das expressões para as equações de taxa \dot{n}_i para um dado nível i envolve somar todos os caminhos que populam o nível i e subtrair aqueles que o despopulam. Para transições que envolve níveis no mesmo íon, os termos envolvem simplesmente o produto da taxa de transição e a população, e.g., $-k_{ij}n_i$ e $+k_{ji}n_j$. Entretanto, para aquelas transições entre níveis de íons distintos (TE), certos cuidados são necessários para incluir suas contribuições. Por exemplo, considere a contribuição da TE $2 \rightarrow 4$, k_{24} , para a taxa da população do nível 2, \dot{n}_2 . Como essa transição TE depopula o nível 2, então terá sinal negativo. Para determinar as populações envolvidas, o processo TE é tratado como a de-excitação do estado doador, nesse caso, $2 \rightarrow 1$ e a contribuição dependerá de n_2 , e a excitação do estado aceitador: $3 \rightarrow 4$, que dependerá de n_3 , fornecendo o termo $-k_{24}n_2n_3$. Ainda, o nível 2 é depopulado pela TE $2 \rightarrow 8$, k_{28} , que envolve a de-excitação $2 \rightarrow 1$, proporcional a n_2 , e a excitação $4 \rightarrow 8$, proporcional a n_4 , originando o termo $-k_{28}n_2n_4$. Com esse procedimento é importante também verificar o balanço completo de todos os caminhos contribuindo para cada nível. A simulações considera condições iniciais nas quais as populações dos níveis fundamentais são equivalentes as concentrações dos íons Ln.

Os níveis de energia para o Er^{3+} em matriz de LiYF_4 foram obtidos na referência (GAMA, DA *et al.*, 1981) e estão reproduzidos em **Anexos**.

As taxas de decaimento não-radiativo foram calculadas com uso do modelo multifonons. Uma revisão sobre esse modelo pode ser encontrada nas referências (REISFELD, Renata; JORGENSEN, 2012; RISEBERG; WEBER, M. J., 1977). Em resumo, os cálculos envolvendo fônonos são demasiados complexos, visto envolver estados intermediários e diferentes modos vibracionais, porém, é possível realizar uma média estatística dos elementos de matriz considerando a magnitude de acoplamento para o material da matriz hospedeira utilizado. Em geral, se considera a constante de acoplamento em 0 K, na qual é realizado o ajuste entre as energias envolvidas nas transições e as taxas de decaimento não-radiativo obtidas. Considera-se que os processos multifonon dominantes envolvem o mínimo número de fônonos produzidos. Finalmente, são considerados parâmetros que envolvem a contribuição

da temperatura, resultando em emissão estimulada de fônons térmicos, provocando aumento das taxas de relaxamento não-radiativas. Nesse desenvolvimento, pode-se obter uma equação definida a partir de parâmetros fenomenológicos:

$$W_{\text{nr}}(T) = C \frac{e^{-\alpha \Delta E}}{[1 - e^{-\tilde{\nu}_{\text{ef}}/(k_B T)}]^{\Delta E/\tilde{\nu}_{\text{ef}}}} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

em que C e α são parâmetros característicos da matriz hospedeira, e $\hbar\tilde{\nu}_{\text{ef}}$ consiste no número médio de fônons efetivos para a dinâmica do sistema (REISFELD, Renata; JORGENSEN, 2012).

Os valores usados para os parâmetros fenomenológicos da matriz considerada – LiYF_4 – foram encontrados nas referências (JENSSSEN; LINZ, 1971; RISEBERG; WEBER, M. J., 1977) e serão apresentados posteriormente. As taxas k_{87} , k_{76} e k_{65} tiveram seus valores calculados dessa maneira. O valor para a taxa k_{67} foi obtido considerando o princípio de balanço detalhado entre os níveis 6 e 7, que será discutido posteriormente.

Os valores das taxas de TE (k_{24} , k_{42} e k_{82}) foram obtidos da referência (QIN *et al.*, 2021). As concentrações usadas nas simulações foram equivalentes às concentrações utilizadas na referência (QIN *et al.*, 2021), exceto no caso das análises associadas ao efeito da concentração nas curvas de população temporais. O valor da taxa de decaimento radiativo ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} foi obtido em (SHYICHUK *et al.*, 2016).

Tabela 2. Valores das taxas de transição (em s^{-1}) utilizadas no programa “ucnum8.f” para resolução numérica com o método de RK4.

$$k_{12} \propto \phi \text{ (a)} \quad k_{21} = 3,57 \times 10^3 \quad k_{24} = 1,25 \times 10^6 \quad k_{28} = 1,10 \times 10^6$$

$$k_{42} = 7,94 \times 10^4 \quad k_{43} = 6,00 \times 10^3 \quad k_{53} = 1,00 \times 10^3 \quad k_{54} = 5,00 \times 10^2$$

$$k_{63} = 1,00 \times 10^3 \quad k_{65} = 9,57 \times 10^2 \text{ (b)} \quad k_{67} = 1,03 \times 10^5 \text{ (b)} \quad k_{73} = 1,00 \times 10^3$$

$$k_{76} = 3,23 \times 10^6 \text{ (b)} \quad k_{82} = 2,43 \times 10^5 \quad k_{87} = 3,56 \times 10^5 \text{ (b)}$$

(a) – Variou-se conforme densidade de potência usada, ϕ .

(b) – Variou-se conforme temperatura utilizada.

De maneira que:

$$\begin{aligned}
 k_{12} &= \phi\sigma, & k_{21} &= \frac{1}{\tau_2}, & k_{24} &= W_{24}, & k_{28} &= W_{28} \\
 k_{42} &= W_{42}, & k_{43} &= \frac{1}{\tau_4}, & k_{53} &= \frac{1}{\tau_5}, & k_{54} &= \xi_{54}, & k_{63} &= \frac{1}{\tau_6} \\
 k_{65} &= \xi_{65}, & k_{67} &= \epsilon_{67}, & k_{73} &= \frac{1}{\tau_7}, & k_{76} &= \xi_{76}, & k_{82} &= W_{82}, & k_{87} &= \frac{1}{\tau_8}
 \end{aligned}$$

em que ϕ é a densidade de potência da fonte de excitação, σ é a seção de choque do íon Yb^{3+} na matriz, W_{ij} é a taxa de transferência de energia do nível i para j entre diferentes íons, τ_i é o tempo de vida de decaimento do nível i , ξ_{ij} taxa de decaimento não-radiativo do nível i para j , e finalmente, ϵ_{67} consiste na taxa de repopulação devido ao equilíbrio térmico entre os níveis termicamente acoplados, 6 e 7.

A análise realizada considerou a seção de choque σ constante, portanto, a taxa k_{12} é proporcional à densidade de potência da fonte de excitação. A taxa da transição k_{34} , relacionada à absorção direta pelo ativador (Er^{3+}) foi considerada nula, visto que a seção de choque do Er^{3+} pode ser desprezada quando comparada com a do Yb^{3+} devido à alta discrepância nos valores (MIR, 2022). As taxas das transições k_{ii} também são consideradas nulas porque não possuem significado físico.

Esses valores foram inseridos no arquivo de entrada “ET.INP” do programa “ucnum8.f”, que após ser modificado com a inclusão das Eqs. 2.9 a 3.6, foi compilado com o pacote “gfortran v. 14.1.0”, em ambiente condado no ambiente de desenvolvimento integrado (IDE) Visual Studio Code, para o sistema operacional Windows 11 versão 24H2, gerando o arquivo executável “ucnum8.exe”. A execução do “ucnum8.exe” na pasta contendo o arquivo “ET.INP” gera o arquivo “ET.OUT” que contém dados da estatística e eficiência da execução, bem como as populações finais (e sua soma) e os arquivos “pop1”, ..., “pop7” e “pop8” que contém as populações dos níveis 1, ..., 7 e 8 em cada passo temporal.

5.2 CONSTRUÇÃO DE RESULTADOS E TRATAMENTO DE DADOS

Todos os arquivos com denominação pop, seguido de um número entre 1 e 8, possuem em sua segunda coluna, os valores das respectivas populações, e em sua primeira coluna, o tempo decorrido correspondente.

A leitura dos dados de populações temporais foi realizada usando a biblioteca Pandas. A plotagem das populações temporais foi realizada com auxílio da biblioteca Matplotlib, sendo possível avaliar como as populações se comportam ao alterar valores no arquivo “ET.INP”, por exemplo:

- A taxa k_{12} correspondente à densidade de potência,
- Os valores das taxas de decaimento não-radiativo de acordo com a temperatura,
- Concentrações do íon sensibilizador, e
- O tempo no processo associado à excitação pela fonte.

Após realizar as simulações utilizando 0,1, 0,01 e 0,005 s como parâmetros de tempo, se identificou que o tempo de propagação de 0,005 s foi suficiente para a obtenção do estado-estacionário.

Também se determinou o efeito das densidades de potência sobre o comportamento da lei de potência:

- Quando o sistema é submetido a baixas densidades de potência, e
- CAE quando o sistema é submetido a moderadas densidades de potência.

Além disso, investigou-se os seguintes comportamentos:

- CAE operando em diferentes temperaturas,
- Lei de potência para diferentes densidades de potência da fonte de excitação,
- Dependência da CAE com a concentração do sensibilizador Yb^{3+} ,
- Obtenção da diferença de energia (‘gap’) a partir de parâmetro termométrico,
- Efeitos das taxas k_{87} e k_{65} nas populações dos níveis acoplados termicamente,
- Relação entre os valores das taxas de emissão k_{67} , k_{63} e k_{65} com as populações dos níveis acoplados termicamente,
- Desvios da temperatura medida com base nos valores das taxas k_{76} , k_{67} , k_{63} e k_{65} usados nas simulações daquela prevista pela distribuição de Boltzmann com os valores das razões das populações n_6/n_7 .

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente serão apresentados os valores calculados das taxas dos decaimentos não-radiativo necessárias para descrever o processo CAE no sistema LiYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} . Com esses valores e das demais taxas de transição, foram realizadas simulações da luminescência desse sistema com a solução numérica das equações

de taxa. Foram investigados os efeitos da taxa de excitação, da temperatura, da concentração e de taxas de decaimento não-radiativo. Essas variáveis são importantes para o melhor entendimento da dinâmica desse sistema em diferentes condições, de maneira que seja possível comparar com resultados experimentais, e possivelmente predizer comportamentos de sistemas similares.

6.1 TAXAS DE DECAIMENTOS NÃO-RADIATIVO COM O MODELO DE MULTIFONONS

As taxas de decaimentos não-radiativo foram calculadas utilizando o modelo de relaxação por múltiplos fônonos, Eq. 3.6, para os níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} na matriz LiYF_4 . Os valores dos parâmetros fenomenológicos foram obtidos a partir de (JENSSSEN; LINZ, 1971) e estão apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Parâmetros fenomenológicos para uso no modelo de relaxação por multifonons no LiYF_4 , no qual ε consiste na constante de acoplamento para os processos de TE correspondentes aos valores de $\hbar\omega_{\text{ef}}$ e de α extraídos da referência (REISFELD, R, 1980).

$\hbar\omega_{\text{ef}}$ (cm $^{-1}$)	C (s $^{-1}$)	α (cm)	ε
400	$3,5 \times 10^7$	$3,8 \times 10^{-3}$	0,22

Os níveis de energia foram obtidos a partir de (GAMA, DA *et al.*, 1981). Os valores calculados dessas constantes de taxa nas temperaturas entre 290 e 360 K estão apresentados na **Tabela 4**. A diferença na magnitude de energia entre os níveis 6 e 7 foi obtida em resultados significativamente mais recentes (MARTINS *et al.*, 2021).

Tabela 4. Taxas de decaimentos não-radiativo, k_{ij} (em s $^{-1}$), entre os níveis i e j calculadas na temperatura T (em K), com base nos níveis de energia obtidos em (GAMA, DA *et al.*, 1981) e com os parâmetros encontrados em (JENSSSEN; LINZ, 1971).

T (K)	$k_{43} \times 10^{-8}$	k_{54}	$k_{65} \times 10^3$	$k_{76} \times 10^6$	$k_{87} \times 10^5$	$k_{21} \times 10^{-8}$
---------	-------------------------	----------	----------------------	----------------------	----------------------	-------------------------

290	2,94	0,809	0,957	3,23	3,56	2,36
300	3,88	0,931	1,04	3,29	3,69	3,12
310	5,13	1,07	1,13	3,35	3,83	4,14
320	6,79	1,24	1,23	3,42	3,98	5,49
330	9,01	1,43	1,34	3,48	4,13	7,30
340	12,0	1,65	1,46	3,55	4,29	9,71
350	15,9	1,90	1,60	3,62	4,45	12,9
360	21,1	2,20	1,74	2,73	4,62	17,2

Com o valor da taxa k_{76} , foi calculado o valor da taxa k_{67} considerando o princípio de balanço detalhado entre os níveis acoplados termicamente, ou seja,

$$k_{67}n_6 = k_{76}n_7 \rightarrow \frac{k_{76}}{k_{67}} = \frac{n_6}{n_7} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Considerando que as populações dos níveis 6 (${}^4\text{S}_{3/2}$) e 7 (${}^2\text{H}_{11/2}$) estejam em equilíbrio térmico e que obedecem a distribuição de Boltzmann, tem-se que

$$\frac{n_6}{n_7} = e^{\Delta E_{76}/(kT)} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

e, portanto,

$$k_{67} = k_{76}e^{-\Delta E_{76}/(kT)} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Os valores obtidos das taxas k_{67} estão exibidos na **Tabela 5**.

Tabela 5. Valores das taxas k_{67} (s^{-1}) calculados para várias temperaturas com a condição de balanço detalhado e equilíbrio térmico (distribuição de Boltzmann) para os níveis acoplados termicamente.

T (K)	$k_{67} \times 10^5$ (s^{-1})
290	1,03
300	1,17
310	1,33

320	1,50
330	1,68
340	1,88
350	2,08
360	2,30

6.2 DEPENDÊNCIA TEMPORAL DAS POPULAÇÕES DOS NÍVEIS ENVOLVIDOS NA CAE LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$.

Antes de apresentar e discutir os resultados das simulações das equações de taxa que fornecem a dependência temporal das populações dos níveis, é instrutivo relatar o desenvolvimento do trabalho. Inicialmente, as simulações indicavam que algumas populações não atingiam o estado-estacionário, mesmo após longas propagações, e a soma das populações não era constante. Devido a esses resultados incorretos, fez-se uma investigação detalhada com inúmeras simulações variando-se as taxas de transição e foram identificados erros nas equações de taxa. Corrigidas as equações de taxa e as modificações correspondentes no código “ucnum8.f”, as simulações foram referênciateas e todas a populações atingiram o estado-estacionário em menos de 0,005 s e a soma das populações durante toda propagação ficou constante. Isso ilustra uma outra relevância da solução numérica das equações de taxa, a saber, se estão corretas do ponto de vista algébrico e de balanço.

Outro aspecto relevante para as simulações das equações de taxa é a escolha das populações iniciais. Considerando que os íons envolvidos não têm níveis de energia que podem ser significativamente populados termicamente, as populações iniciais dos estados excitados (níveis 2, 4 a 8) foram nulas (**ver Figura 6**) e somente os estados fundamentais dos íons Yb^{3+} (nível 1) e Er^{3+} (nível 3) tinham populações iniciais não nulas. Considerando a proporção em mol dos íons $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ nos experimentos típicos de CAE, populações iniciais dos níveis $^2\text{F}_{7/2}$ e 3 foram, respectivamente, 20,0 e 2,0. Os efeitos da concentração do íon Yb^{3+} no processo CAE foram modelados variando-se a população inicial do nível $^2\text{F}_{7/2}$ entre 2,0 e 20,0, em acordo com as proporções típicas em estudos e experimentos descritos na literatura.

Cabe ainda mencionar que as equações de taxa foram expressas em termos das populações de cada nível utilizado para descrever processo CAE. A população

do nível i , associada ao íon S ou A, $n_{i,S}$ ou $n_{i,A}$, foi definida como a razão entre o número de íons S ou A no nível i , $N_{i,S}$ ou $N_{i,A}$, e o número total de íons S ou A, N_S ou N_A , a saber,

$$n_{i,S} = N_{i,S}/N_S, \quad n_{i,A} = N_{i,A}/N_A \quad (\text{Eq. 4.0})$$

Esta escolha da representação das equações de taxa deve-se ao fato das populações n_i serem adimensionais e, portanto, todas as taxas de transição, k_{ij} , terão a mesma unidade de s^{-1} . Além disso, esta escolha torna consistente com a definição da população de Boltzmann para estados acoplados termicamente. Na literatura, entretanto, encontram-se as equações de taxa expressas em termos de densidade numérica, isto é, número de íons S ou A no nível i , $N_{i,S}$ ou $N_{i,A}$, por unidade de volume, ou densidade de população dada pela população de íons S ou A no nível i , $n_{i,S}$ ou $n_{i,A}$, por unidade de volume. Com isso, as taxas de transição, k_{ij} , terão unidade de volume ou volume ao quadrado por unidade de tempo, visto que estas necessariamente multiplicam, respectivamente, população por unidade de volume (por exemplo, $k_{12}n_1$), ou população por unidade de volume ao quadrado (por exemplo, $k_{42}n_1n_4$). Logo, as comparações com resultados da literatura devem ser realizadas com cuidado quando as equações de taxa forem representadas em termos de densidade.

Para realizar as resoluções numéricas das equações de taxa foram utilizados os valores das taxas das transições apresentados na **Tabela 2** para o esquema de níveis da **Figura 6**.

6.2.1 Efeitos da taxa de excitação entre 1,0 e 10,0 s^{-1} .

Foram realizadas simulações aos valores de k_{12} iguais a 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0 s^{-1} , para parâmetro de temperatura correspondente à 290 K. Como a seção de choque de absorção σ do íon Yb^{3+} foi considerada constante, o aumento do valor de k_{12} corresponde diretamente ao aumento da densidade de potência de excitação ϕ , pois $k_{12} = \sigma\phi$. As taxas de decaimentos não-radiativo e a taxa k_{67} foram calculadas a temperatura correspondente, 290 K. As **Figuras 7 e 8** apresentam a dependência temporal das populações de cada um dos oito níveis (ver Figura 6) envolvidos na CAE do sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ para cada valor de k_{12} .

Figura 7. Dependência temporal da população dos níveis eletrônicos para o sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ em diferentes densidades de potência de excitação (valores de k_{12} entre $1,0$ e 10 s^{-1}) (a) Nível 1 ($^2\text{F}_{7/2} \text{Yb}^{3+}$), (b) Nível 2 ($^2\text{F}_{5/2} \text{Yb}^{3+}$), (c) Nível 3 ($^4\text{I}_{15/2} \text{Er}^{3+}$) (d) Nível 4 ($^4\text{I}_{11/2} \text{Er}^{3+}$).

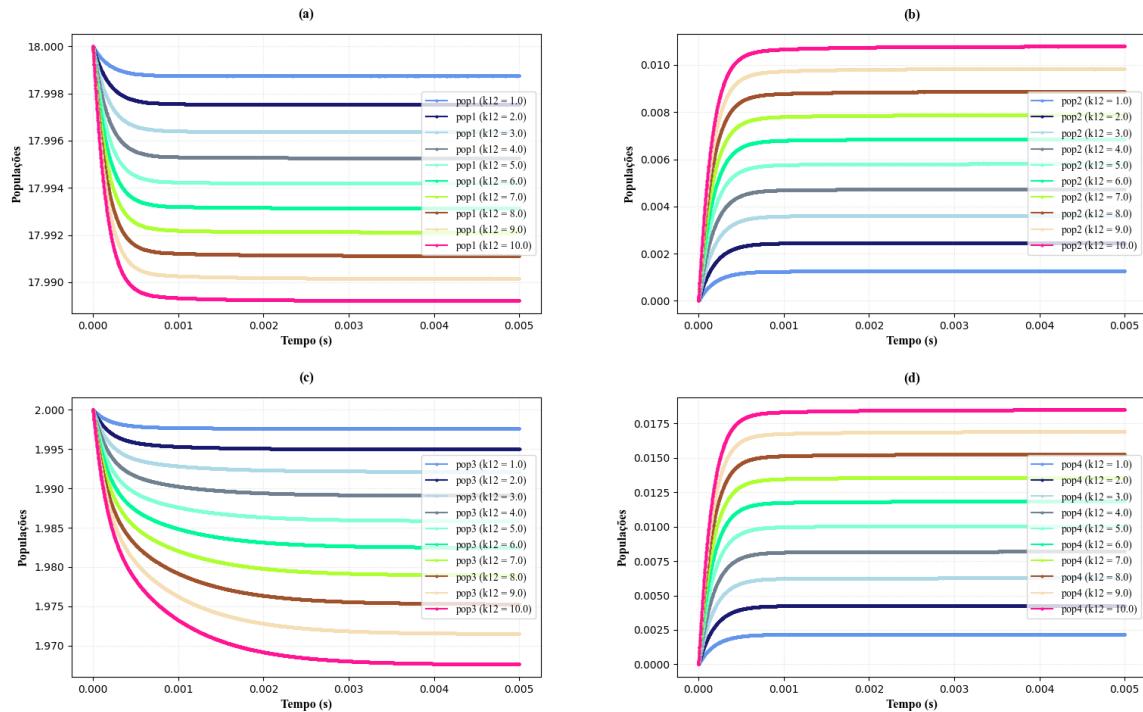
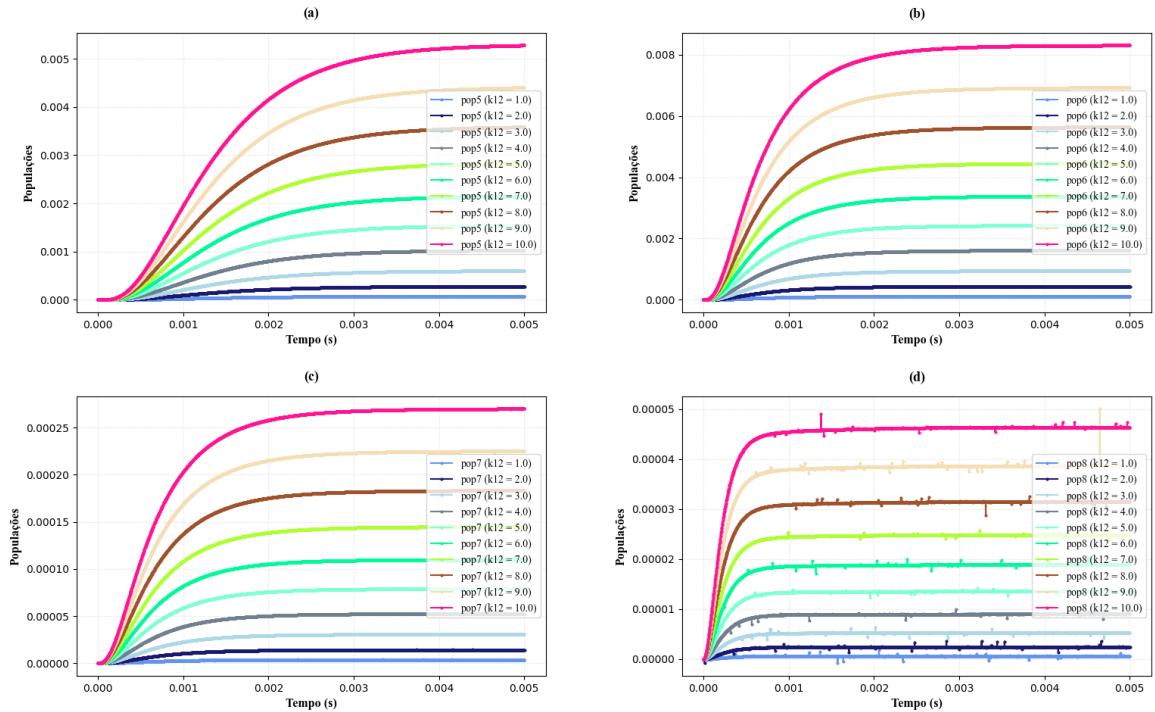
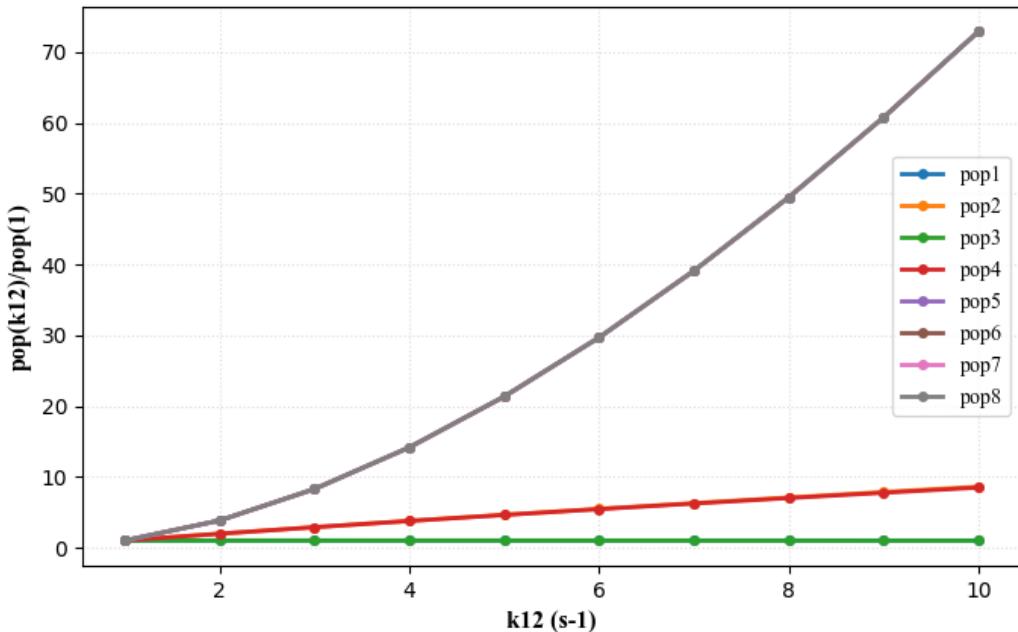


Figura 8. Dependência temporal da população dos níveis eletrônicos para o sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ em diferentes densidades de potência de excitação (valores de k_{12} entre 1,0 e 10 s^{-1}). (a) Nível 5 (${}^4\text{I}_{9/2} \text{Er}^{3+}$), (b) Nível 6 (${}^4\text{F}_{9/2} \text{Er}^{3+}$), (c) Nível 7 (${}^2\text{S}_{3/2} \text{Er}^{3+}$), (d) Nível 8 (${}^2\text{H}_{11/2} \text{Er}^{3+}$).



Como esperado, é observada a diminuição das populações dos estados fundamentais: níveis 1, ${}^2\text{F}_{7/2} \text{Yb}^{3+}$ e 3, ${}^4\text{F}_{15/2} \text{Er}^{3+}$, com o tempo até atingir o estado-estacionário e com o aumento da densidade de potência. No estado-estacionário, a população do nível 1 varia de aproximadamente 17,989 até 17,999 e a do nível 2 de 0,001 até 0,011 quando da taxa de excitação k_{12} aumenta de 1,0 até 10,0 s^{-1} . Nota-se que as diminuições das populações dos níveis 1 e 3 são praticamente lineares com k_{12} . Em contraste, as populações dos níveis excitados aumentam com o tempo (até atingirem estado-estacionário) e com o aumento da taxa de excitação k_{12} . No estado-estacionário, a população do nível 6 varia aproximadamente de 1×10^{-4} até 8×10^{-3} com o aumento de k_{12} , enquanto a do nível 7 de valores da ordem de 10^{-6} até $2,25 \times 10^{-4}$. Entretanto, o aumento observado nas populações não é linear com k_{12} . Estas relações entre as populações no estado-estacionário com a taxa de excitação estão apresentadas na **Figura 9**.

Figura 9. Dependência da população no estado-estacionário de cada nível, n_i , com a taxa de excitação k_{12} (em s^{-1}) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. Cada população foi normalizada pelo seu valor em $k_{12} = 1,0 \text{ s}^{-1}$.



Foi observado que a taxa de excitação possui pequeno efeito absoluto nas populações do nível 1 e do nível 3. Isso é consistente com o comportamento do número de partículas para um sistema considerado isolado. Nesse caso, o somatório das populações no estado estacionário necessita ser suficientemente próximo do somatório das populações iniciais. Além disso, pode-se inferir que o comportamento de dependência das populações com as taxas k_{12} não é linear. Apesar do gráfico não ser possível destacar essa dependência para os níveis fundamentais, deve-se ressaltar que conclusões visuais, para o caso específico, são errôneas. O motivo é que as populações dos níveis fundamentais não variam significativamente.

6.2.2 Efeitos da taxa de excitação entre 10,0 e 100,0 s^{-1} .

Adicionalmente, foram realizadas simulações para taxas de excitação k_{12} com valores iguais a 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0; 70,0; 80,0; 90,0 e 100,0 s^{-1} . Os resultados são mostrados a seguir.

Figura 10. Dependência temporal da população dos níveis eletrônicos para o sistema LiYF₄: Yb³⁺,Er³⁺ em diferentes densidades de potência de excitação (valores de k_{12} entre 10,0 e 100,0 s⁻¹). (a) Nível 1 ($^2F_{7/2}$ Yb³⁺), (b) Nível 2 ($^2F_{5/2}$ Yb³⁺), (c) Nível 3 ($^4I_{15/2}$ Er³⁺), (d) Nível 4 ($^4I_{11/2}$ Er³⁺).

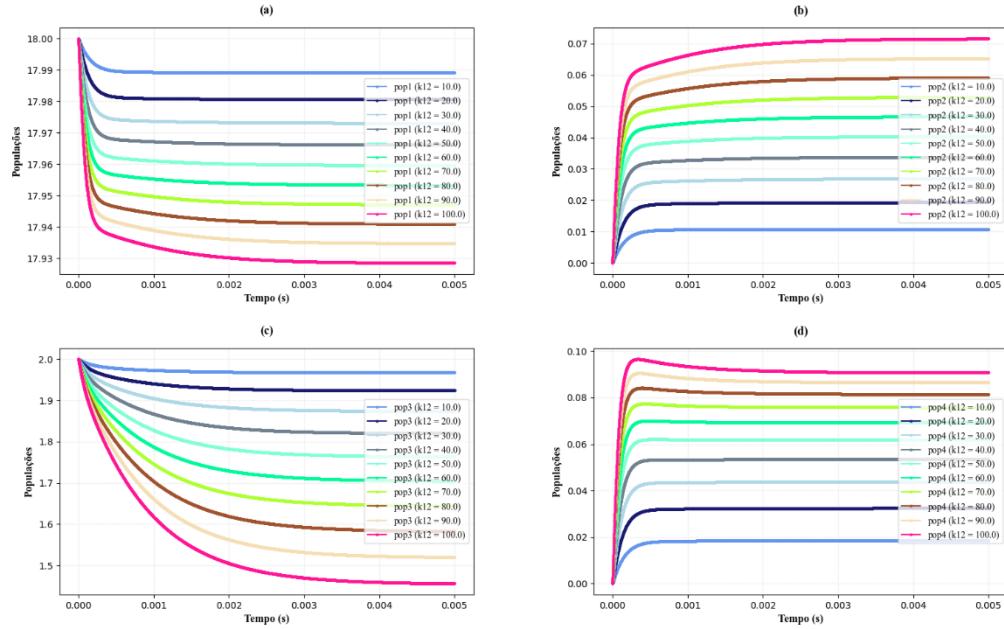
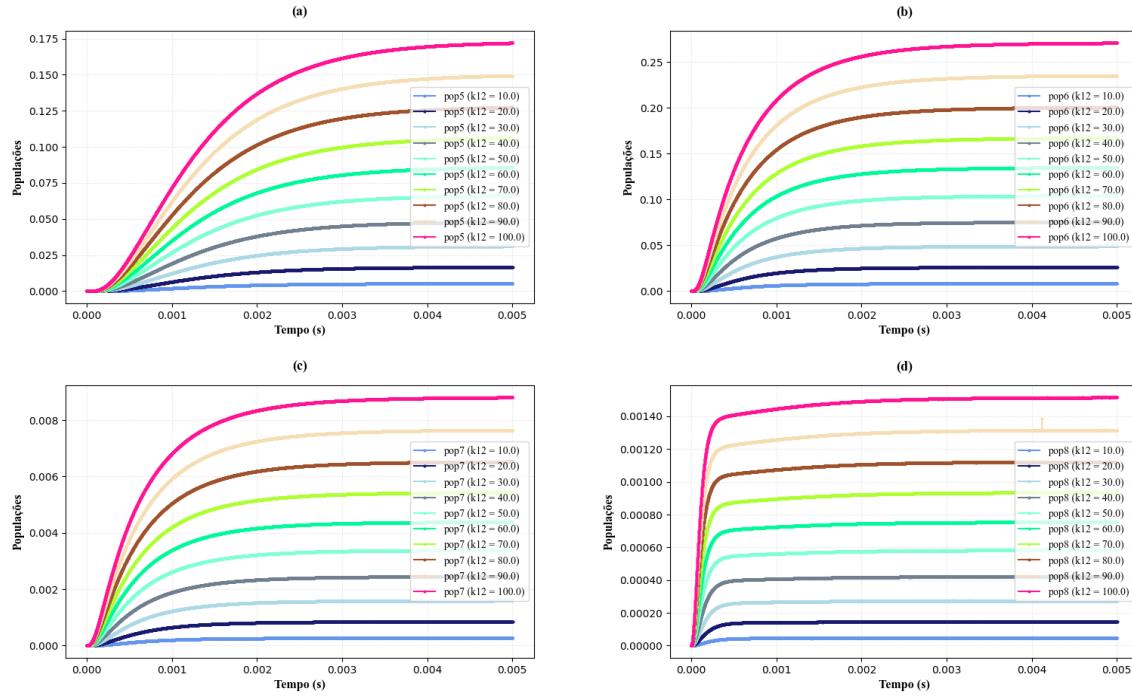


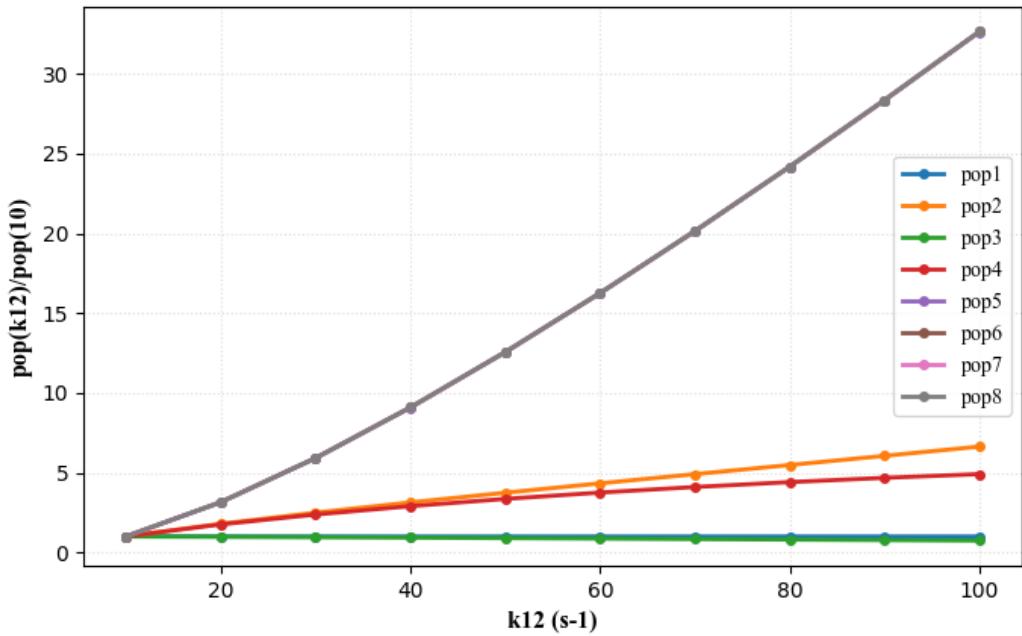
Figura 11. Dependência temporal da população dos níveis eletrônicos para o sistema LiYF₄: Yb³⁺,Er³⁺ em diferentes densidades de potência de excitação (valores de k_{12} entre 10,0 e 100,0 s⁻¹). (a) Nível 5 ($^4I_{9/2}$ Er³⁺), (b) Nível 6 ($^4F_{9/2}$ Er³⁺), (c) Nível 7 ($^2S_{3/2}$ Er³⁺), (d) Nível 8 ($^2H_{11/2}$ Er³⁺).



O comportamento apresentado para as populações dos níveis é muito similar àquele com menores taxas de excitação. Entretanto, para o nível 4 com elevadas taxas de excitação, observa-se um acúmulo de população para depois diminuir e atingir o estado-estacionário. Isso sugere que o nível 4 é bastante populado, não apenas pela taxa k_{24} , mas também pelos decaimentos não-radiativo a partir dos níveis mais elevados no Er^{3+} . O nível 4 pode receber mais energia por TE, populando o nível 8, que poderá sofrer repopulação a partir de sucessivos decaimentos não-radiativo.

A relação entre a população no estado-estacionário de cada nível com a taxa de excitação pode ser visualizada na **Figura 12**.

Figura 12. Dependência da população no estado-estacionário de cada nível, n_i , com a taxa de excitação k_{12} (em s^{-1}) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. Cada população foi normalizada pelo seu valor em $k_{12} = 10,0 \text{ s}^{-1}$.



Primeiramente, se observou que as populações do nível 3 diminuem significativamente com a taxa k_{12} , quando os valores de k_{12} estão entre 10 e 100, em comparação aos valores de k_{12} entre 1 e 10. Ademais, as populações dos demais níveis no estado-estacionário não apresentaram comportamento linear com as taxas k_{12} , como observado visualmente pelas curvas. Além disso, o comportamento não linear ficou mais perceptível para o caso de maiores valores da taxa de excitação.

6.3 DEPENDÊNCIA DAS POPULAÇÕES DOS NÍVEIS COM A CONCENTRAÇÃO DO SENSIBILIZADOR Yb^{3+} .

Está bem estabelecida na literatura a dependência da conversão ascendente por transferência de energia CAE com as concentrações do sensibilizador e ativador. No sistema $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$, o sensibilizador Yb^{3+} desempenha papel relevante na eficiência do processo CAE, pois em elevadas concentrações pode ocorrer significativas taxas de RC e ME, que pode resultar em supressão (ou *quenching*) do processo CAE, dependendo da proporção entre as concentrações do sensibilizador e do ativador. Por outro lado, baixas concentrações de sensibilizador pode geralmente resultar em pequenas taxas de TE, de forma que o estado estacionário seja atingido com mais rapidez. As concentrações interferem diretamente na distância inter-iônica

entre os íons substituintes, sejam ou não íons eventualmente do mesmo tipo, de forma que as interações entre os íons no sistema se tornam bastante influenciadas pelas dopagens realizadas (MELKUMOV *et al.*, 2010).

Logo, foram realizadas simulações variando-se a concentração de Yb^{3+} atribuindo os seguintes valores para a população inicial do nível 1, ${}^2\text{F}_{7/2}$ Yb^{3+} : 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0; 16,0; 18,0 e 20,0, sendo a população inicial do nível 3, ${}^4\text{I}_{15/2}$ Er^{3+} , mantida igual a 2,0. As taxas de transição também foram as mesmas utilizadas em simulações anteriores, com $k_{12} = 10,0 \text{ s}^{-1}$ e a temperatura de 290 K. Cabe notar, entretanto, que as taxas de TE utilizadas foram determinadas para a proporção 9:1 de Yb^{3+} : Er^{3+} (QIN *et al.*, 2021), baseando-se num modelo de distribuição aleatória dos íons no cristal LiYF_4 . Como a distribuição das distâncias sensibilizador-ativador é dependente da proporção dos íons, as taxas TE irão variar com as concentrações. Os mecanismos de TE atuantes possuem dependência com as distâncias. Tipicamente, mecanismos de TE podem contribuir mais significativamente para menores distâncias, como é o caso do mecanismo de troca. Apesar disso, os mecanismos de TE competem entre si, isto é, a ocorrência muito frequente de um mecanismo pode atenuar a contribuição de outros tipos para as taxas de TE (NETO *et al.*, 2022; NETO; MOURA JR; MALTA, Oscar L, 2019; SHYICHUK *et al.*, 2016).

Entretanto, para não introduzir duas variações simultâneas de grandezas relevantes nas simulações e, assim mascarar seus efeitos, as taxas de transição foram mantidas as mesmas, e somente a proporção Yb^{3+} : Er^{3+} foi variada para investigar como afetam as populações dos níveis envolvidos na CAE. A dependência de cada população com a proporção Yb^{3+} : Er^{3+} está apresentada nas **Figuras 13 e 14**.

Figura 13. Dependência temporal da população dos níveis eletrônicos para o sistema LiYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} em diferentes concentrações de íons Yb^{3+} (concentrações entre 2,0 e 20,0) para o sistema LiYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} com $k_{12} = 10 \text{ s}^{-1}$. (a) Nível 1 (${}^2\text{F}_{7/2}$ Yb^{3+}), (b) Nível 2 (${}^2\text{F}_{5/2}$ Yb^{3+}), (c) Nível 3 (${}^4\text{I}_{15/2}$ Er^{3+}), (d) Nível 4 (${}^4\text{I}_{11/2}$ Er^{3+}).

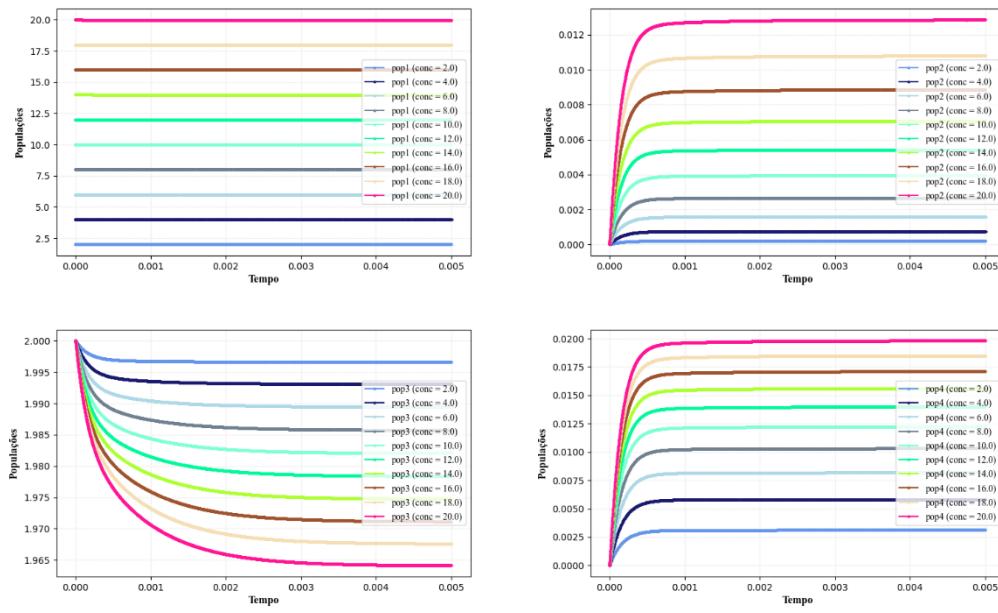
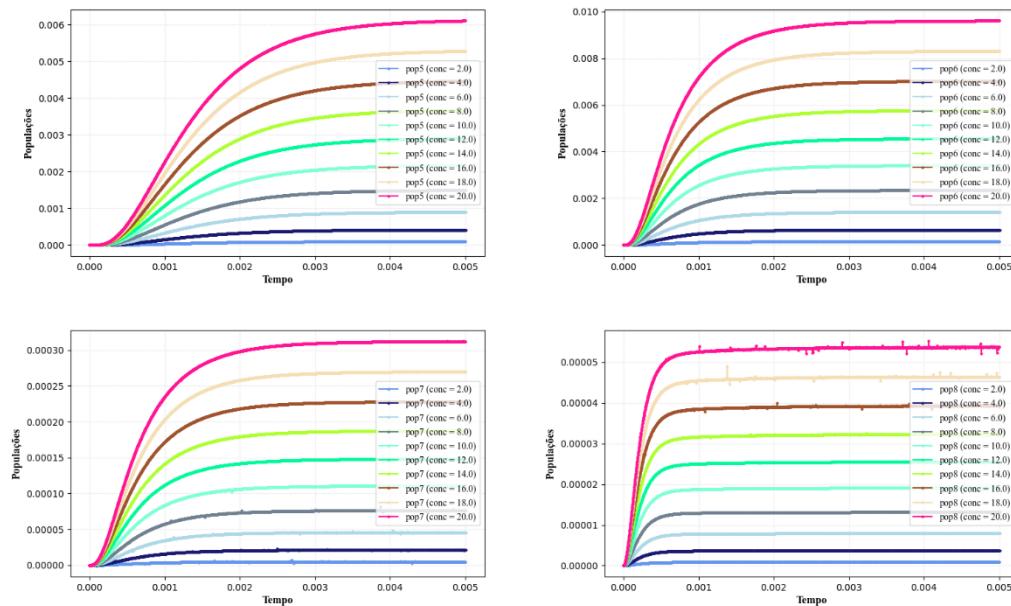


Figura 14. Dependência temporal da população dos níveis eletrônicos para o sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ em diferentes concentrações de íons Yb^{3+} (concentrações entre 2,0 e 20,0) para o sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ com $k_{12} = 10 \text{ s}^{-1}$. (a) Nível 5 (${}^4\text{I}_{9/2} \text{Er}^{3+}$), (b) Nível 6 (${}^4\text{F}_{9/2} \text{Er}^{3+}$), (c) Nível 7 (${}^2\text{S}_{3/2} \text{Er}^{3+}$), (d) Nível 8 (${}^2\text{H}_{11/2} \text{Er}^{3+}$).

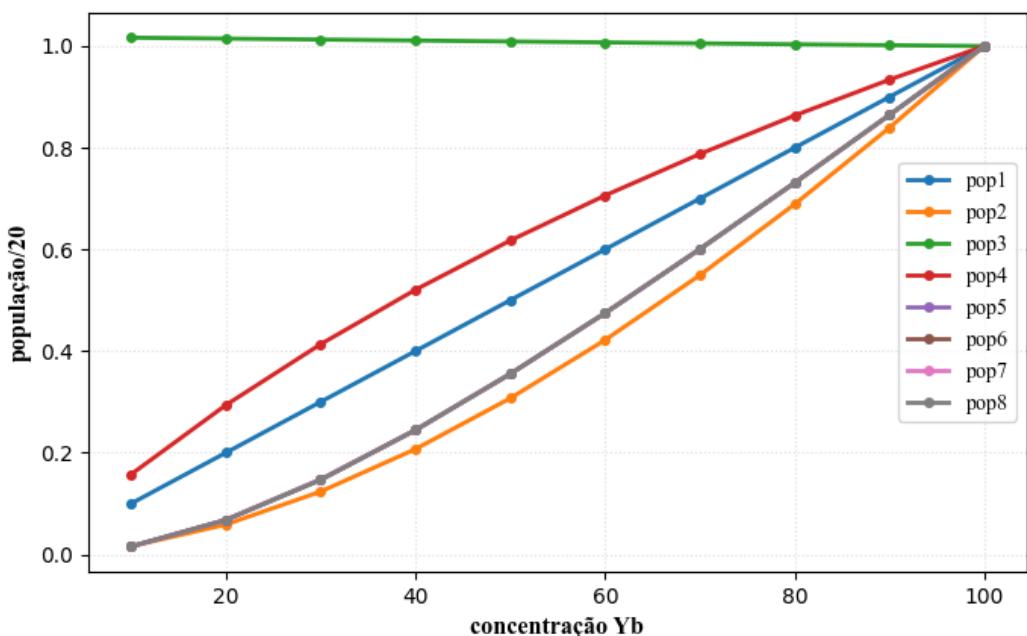


Nota-se que na escala de 2 a 20 nas populações iniciais do nível 1, **Figura 13 (a)**, a variação dessa população é tão pequena nessa escala que parecem ser

constantes. Esta pequena variação pode ser verificada na **Figura 13 (b)**, visto que a equação de taxa correspondente ao nível 1, **Figura 13 (a)**, possui sinal oposto ao da equação correspondente ao nível 2, **Figura 13 (b)**.

As **Figuras 13 (b) - (d), 14 (a) - (d)**, mostram o aumento das populações dos níveis excitados com o aumento da concentração inicial do íon sensibilizador. As **Figuras 13 (a) e 13 (c)** ilustram o efeito oposto. Isso é coerente com a observação bem estabelecida de que as concentrações de sensibilizador interferem diretamente nas populações de estados excitados do íon ativador. Inicialmente, as curvas apresentam inclinações mais elevadas quando são consideradas maiores concentrações de íons lantanídeos. Estas relações entre as populações no estado-estacionário e a concentração do sensibilizador Yb^{3+} pode ser visualizada na **Figura 15**.

Figura 15. Dependência da população no estado-estacionário de cada nível, pop_n , com a concentração do sensibilizador (população inicial, $n_1(0)$) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ com $k_{12} = 10 \text{ s}^{-1}$. Cada população foi normalizada pelo seu valor em $n_1(0) = 20$. A concentração do ativador, i.e., a população inicial do nível 3 foi mantida fixa em $n_3(0) = 2$.



As populações obtidas para o estado-estacionário do nível 1 demonstraram linearidade com a população inicial desse nível (concentração inicial de sensibilizador). Foi observada concavidades nas curvas correspondentes as populações dos níveis 4, 5, 6, 7 e 8. A concavidade sugere comportamento pelo menos próximo a funções polinomiais de grau 2. Além disso, conforme expectativa, a população no estado-estacionário para o nível 3 decresce com aumento da concentração do sensibilizador, mas assim como para o nível 1, também se comporta linearmente.

A intensidade emissão, I_i , do nível i tem a seguinte forma (DIESTLER *et al.*, 1976):

$$I_i = h\nu_{if}A_{if}n_i \quad (\text{Eq. 4.1})$$

em $h\nu_{if}$ é a energia do fóton emitido, A_{if} é a taxa radiativa da transição e n_i é a população do estado emissor.

Isso indica que a intensidade de emissão deve aumentar com o aumento da concentração do sensibilizador, como observado em (MA, C. *et al.*, 2017), pois a população do estado emissor aumenta. Porém, deve-se ressaltar que para concentrações muito elevadas do sensibilizador podem ocorrer processos como a relaxação cruzada, que podem causar a supressão (*quenching*) da luminescência, como foi observado ainda em (MA, C. *et al.*, 2017). A dependência das intensidades de emissão dos níveis 5, 6 e 7 com a concentração do sensibilizador está apresentada na **Figura 16 a 19**, considerando que as taxas radiativas de emissão desses níveis não dependem da concentração do sensibilizador. Para fins de comparação, as taxas radiativas de emissão A_{i3} ($i = 5, 6$ e 7) foram consideradas iguais a 500 s^{-1} .

Figura 16. Gráfico de I_{i3} ($i = 5, 6$ e 7) considerando $A_{i3} = 500 \text{ s}^{-1}$, em função da concentração do sensibilizador (população inicial do nível 1, ${}^2\text{F}_{7/2}$ Yb^{3+}) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ com $k_{12} = 1,0 \text{ s}^{-1}$.

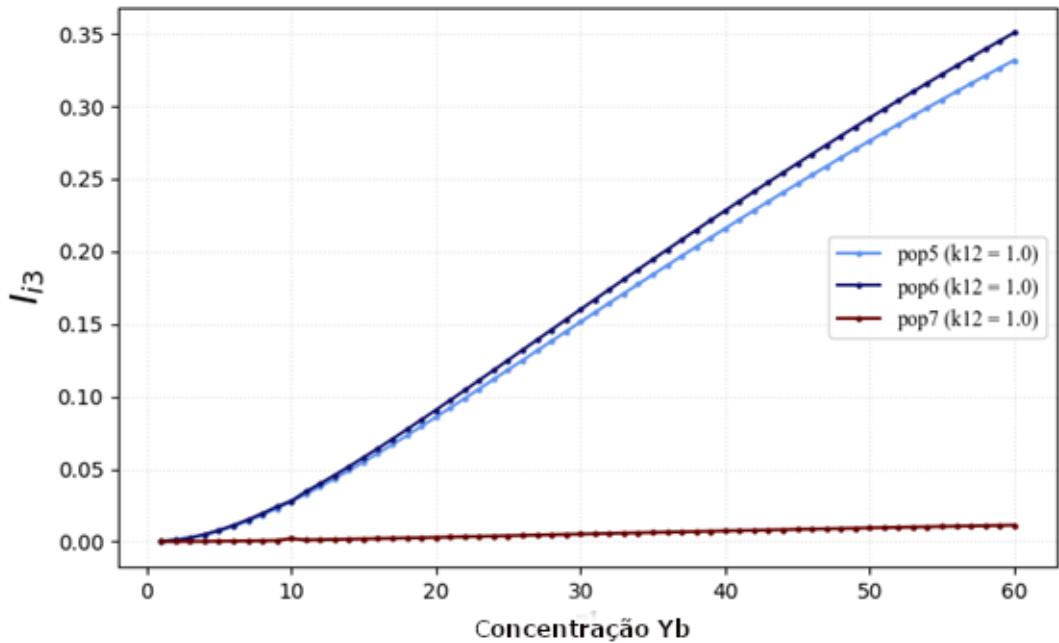


Figura 17. Gráfico de I_{i3} ($i = 5, 6$ e 7) considerando $A_{i3} = 500 \text{ s}^{-1}$, em função da concentração do sensibilizador (população inicial do nível 1, ${}^2\text{F}_{7/2}$ Yb^{3+}) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ com $k_{12} = 5,0 \text{ s}^{-1}$.

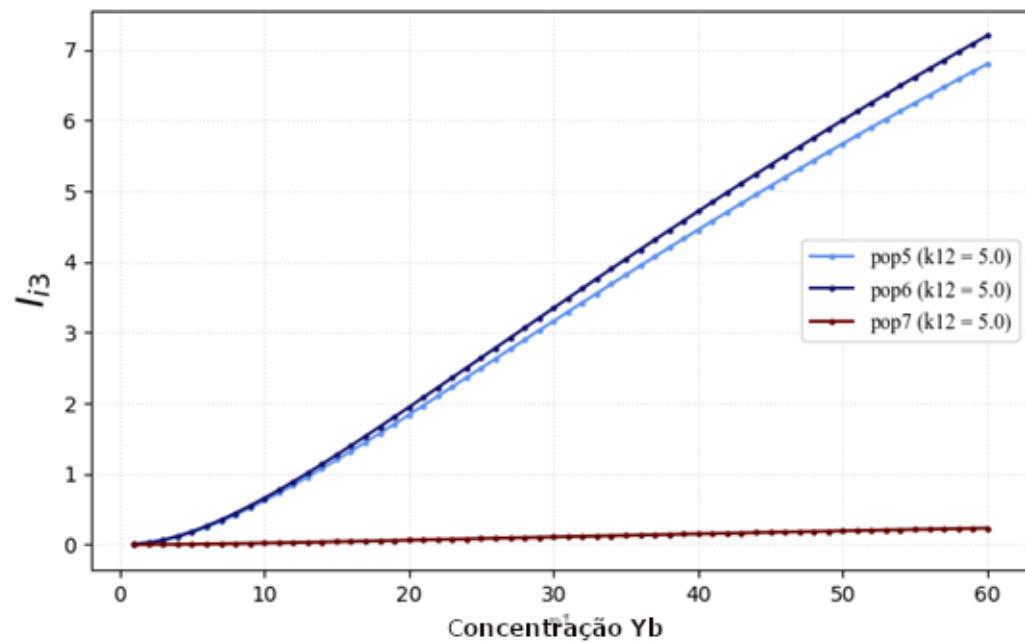


Figura 18. Gráfico de I_{i3} ($i = 5, 6$ e 7) considerando $A_{i3} = 500 \text{ s}^{-1}$, em função da concentração do sensibilizador (população inicial do nível 1, $^2\text{F}_{7/2}$ Yb^{3+}) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ com $k_{12} = 30,0 \text{ s}^{-1}$.

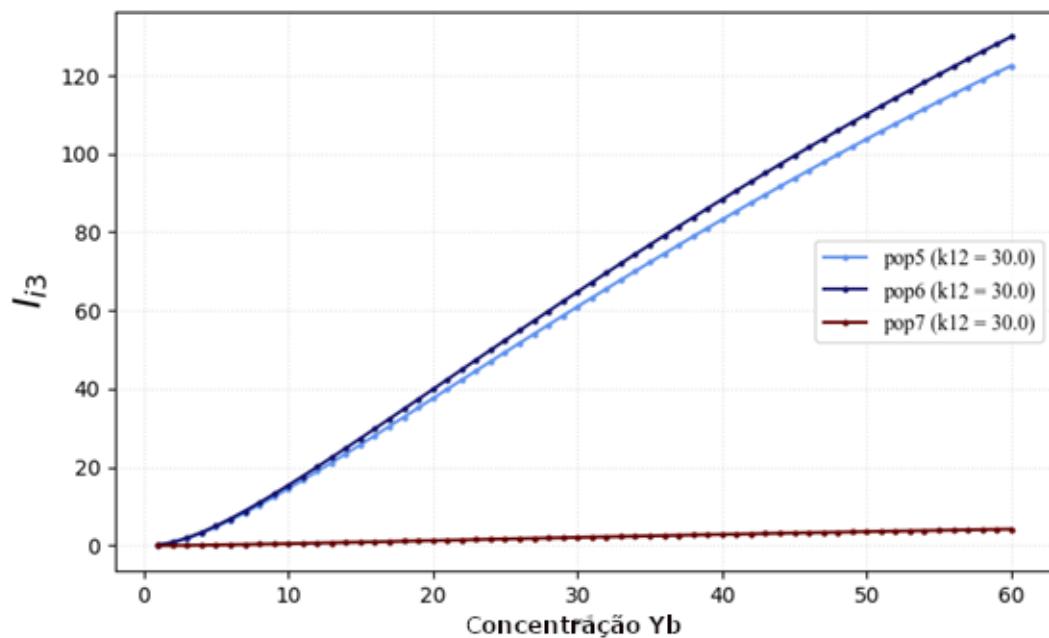
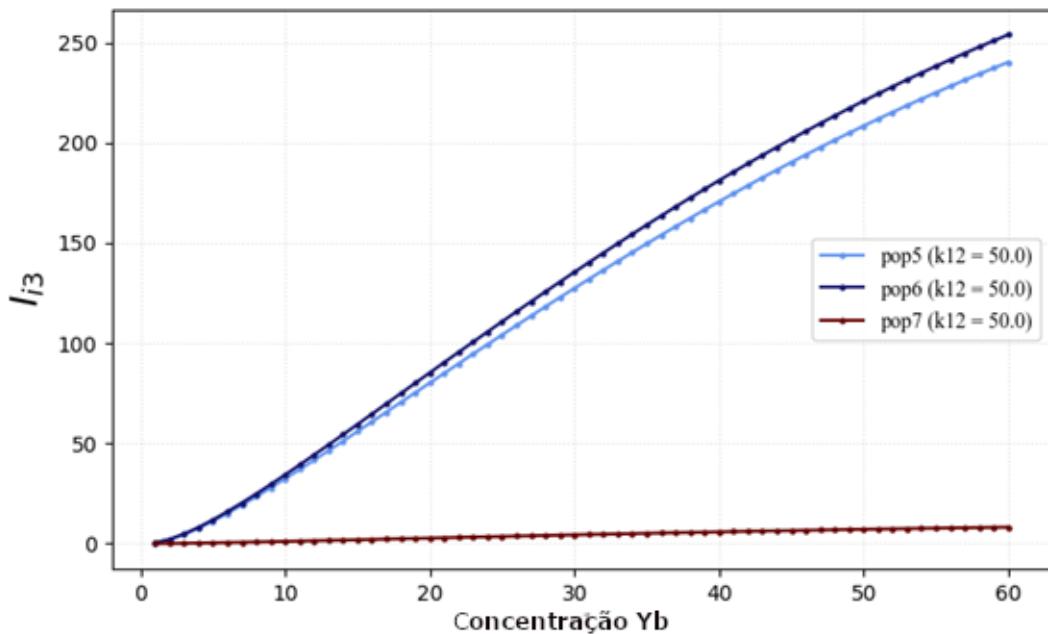


Figura 19. Gráfico de I_{i3} ($i = 5, 6$ e 7) considerando $A_{i3} = 500 \text{ s}^{-1}$, em função da concentração do sensibilizador (população inicial do nível 1, ${}^2\text{F}_{7/2}$ Yb^{3+}) para o processo CAE no sistema LiYF_4 : $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ com $k_{12} = 50,0 \text{ s}^{-1}$.



Com base nos resultados e nas análises acima, foi possível identificar uma pequena não-linearidade na dependência das emissões radiativas com as concentrações de sensibilizador utilizadas. Além disso, para taxas k_{12} elevadas (altas densidades de potência), foram observadas atenuação nas inclinações das curvas, de maneira que em altas concentrações iniciais do sensibilizador, se observou supressão do crescimento das intensidades de luminescência, indicando efeitos relacionados à RC. RC pode ser magnificada com uso de altas concentrações de sensibilizador (SOUZA, A. S. *et al.*, 2015). Porém, devido à viabilidade, não se modificou a temperatura de maneira condizente com aquecimento da amostra provocado pela fonte de excitação ao longo das simulações. O aquecimento da amostra tipicamente provoca aumento de supressão das intensidades de luminescência, visto que provoca perda de energia não luminosa (BACHMANN; RONDA; MEIJERINK, 2009). Isso indica que o efeito observado nesta análise computacional não representa consideravelmente os experimentos físicos, pois o aumento das taxas não radiativas em virtude do aquecimento da amostra pode provocar aumento nas probabilidades de RC.

6.4 DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DE EMISSÃO COM A DENSIDADE DE POTÊNCIA DE EXCITAÇÃO DE CAE LiYF₄: Yb³⁺,Er³⁺.

Em processos de conversão ascendente de energia (CAE) é prática comum investigar a dependência do logaritmo da intensidade integrada de emissão do nível i , $\log I_i$, com o logaritmo da densidade de potência, $\log P$ (WANG, C. *et al.*, 2022). A razão de investigar essa dependência é que a emissão CAE integrada é proporcional à densidade de potência P elevada à potência, α_i , isto é,

$$I_i \propto P^{\alpha_i} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

que fornece a relação linear log-log:

$$\log I_i \propto \alpha_i \log P \quad (\text{Eq. 4.3})$$

cuja inclinação α_i está associada ao número de fôtons envolvidos no processo CAE. Em geral, na literatura, essa inclinação α_i é representada por n_i , entretanto, estamos utilizando a notação n_i para a população do nível i , portanto, a mudança na representação.

De fato, esta relação linear tem sido verificada para inúmeros sistemas com CAE, mas há anomalias. Por exemplo, foram observadas curvas de dependência em formato de S, para CAE em Gd₂O₃:Er³⁺, indicando um feedback positivo na população do nível intermediário ⁴I_{11/2}, ao início da curva em formato de "s". Os resultados indicaram que o valor da curva de crescimento da intensidade de luz verde é máximo num valor de *threshold* para a magnitude da densidade de potência incidente no material. Valores ligeiramente mais acima do *threshold* provocam curvas relativamente mais inclinadas quando comparados com valores abaixo do *threshold*. Esse comportamento foi destacado como sendo similar ao comportamento da AF convencional (CHEN, G. Y. *et al.*, 2009).

Alguns materiais podem aumentar significativamente de eficiência ao serem otimizados. Processos de calcinação, por exemplo, afetam as intensidades de emissão da CAE. São destacadas duas maneiras: remoção de impurezas com consequente aumento dos valores para o caminho óptico, e conversão termoinduzida Yb²⁺ em Yb³⁺ (JOSHI; KUMAR; RAI, 2009b). Os estudos teóricos sobre anomalias associadas à lei de potência indicam uma modificação das dependências na absorção da energia da fonte, após finalização da CAE envolvendo n fôtons, de maneira que a

dependência seja P^1 ao se aumentar a densidade de potência (P) da fonte de excitação. Além disso, níveis de menor energia sofrem modificação nessas dependências de forma que se tornam dependentes de P^x , no qual $x < 1$ (SUYVER *et al.*, 2005).

No caso das simulações, tem-se que $\log I_i = \log n_i + c_1$, em que $c_1 = \log(hv_{if}A_{if})$ pode ser considerado constante, pois se refere às propriedades intrínsecas do ativador Er^{3+} (e.g., hv_{if} energia do fóton emitido e A_{if} taxa radiativa de emissão) que devem ser independentes da densidade de potência. Por outro lado, $\log k_{12} = \log P + c_2$, em que $c_2 = \log \sigma$ pode ser considerado constante, pois a seção de choque de absorção do sensibilizador Yb^{3+} é independente da densidade de potência. Portanto, nas simulações das equações de taxa, a relação linear de $\log I_i$ versus $\log P$ é equivalente à relação log-log:

$$\log I_i \propto \alpha_i \log P \rightarrow \log n_i + c_1 \propto \alpha_i \log k_{12} - c_2 \rightarrow \log n_i \propto \alpha_i \log k_{12} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Na operação acima, c_2 é assimilado em c_1 , e a equação final consiste na Lei de potência em que o argumento do log consiste na taxa k_{12} , proporcional à densidade de potência, o que resulta numa inclinação idêntica de acordo com o modelo e com a condição de seção de choque constante.

Logo, foram determinadas as relações entre o logaritmo da população do nível emissor i , $\log n_i$, e o logaritmo da taxa de excitação, $\log k_{12}$, para os níveis emissores $i = 5, 6$ e 7 . Estas relações estão apresentadas nas **Figuras 20, 21, e 22** para taxa de excitação k_{12} variando de $1,0$ a 10 s^{-1} .

Figura 20. Dependência do logaritmo da população do nível emissor 5, ${}^4\text{F}_{9/2} \text{Er}^{3+}$, $\log n_5$, e o logaritmo da taxa de excitação, $\log k_{12}$, para a CAE no sistema $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. A população foi obtida após 0,005 s em condição de estado-estacionário. A linha vermelha representa o ajuste linear com inclinação igual a 1,85969 e $R^2 = 0,99962$.

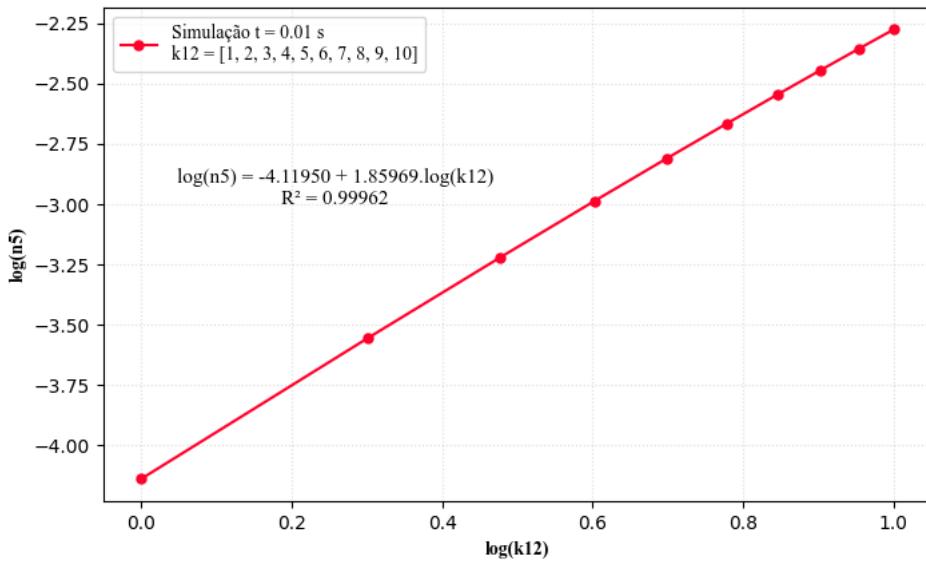


Figura 21. Mesmo que a **Figura 20** para o nível emissor 6, ${}^4S_{3/2}$ Er^{3+} , com inclinação igual a 1,85969 e $R^2 = 0,99962$.

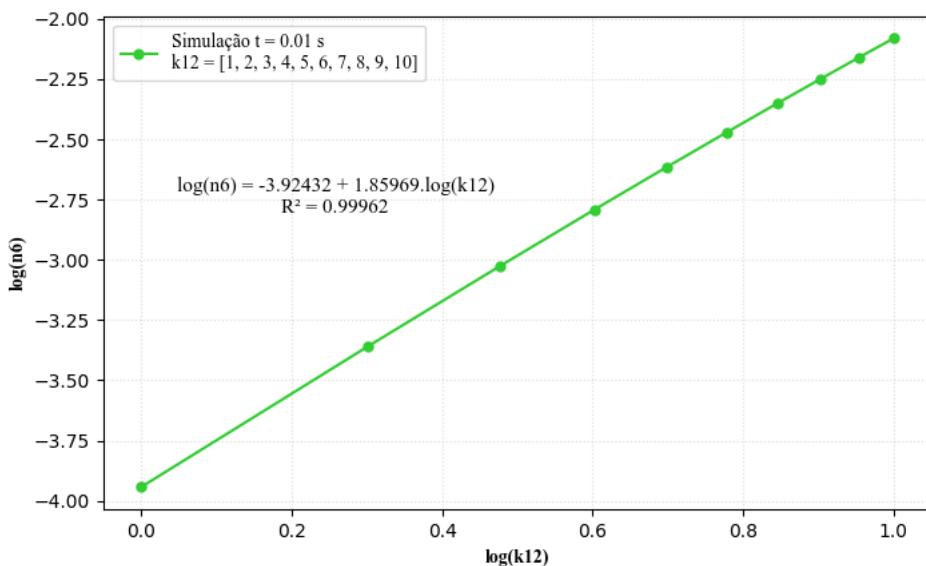
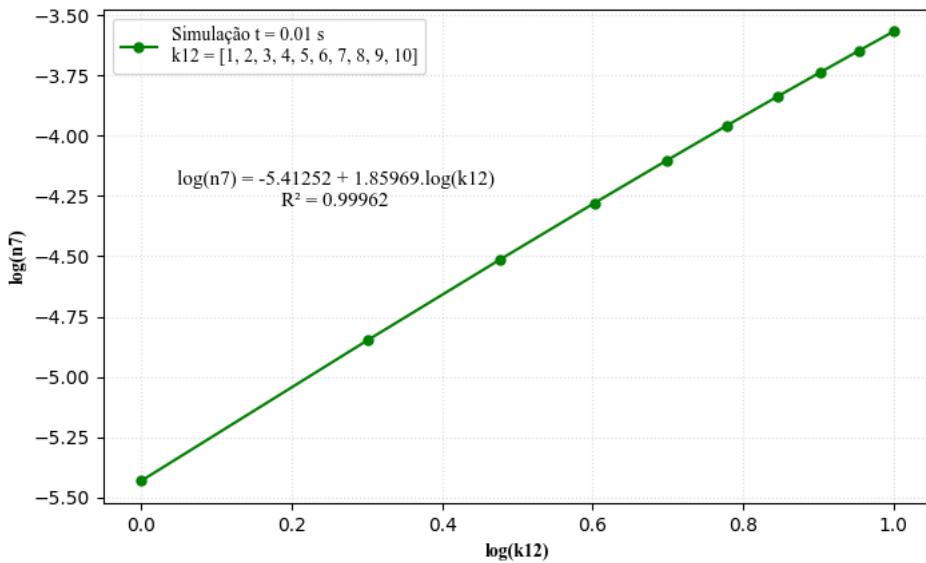


Figura 22. Mesmo que a **Figura 20** para o nível emissor 7, ${}^2H_{11/2}$ Er^{3+} , com inclinação igual a 1,85969 e $R^2 = 0,99962$.



Os resultados foram semelhantes aos anteriores. Porém, nesse caso, os valores para as taxas mais reduzidas de k_{12} levaram um aumento no coeficiente angular da reta, portanto, na dependência da CAE com relação ao número de fótons de excitação.

A regressão linear da dependência do logaritmo da população do nível emissor i , $\log n_i$, com o logaritmo da taxa de excitação, $\log k_{12}$, apresenta excelente coeficiente de correção ($R^2 = 0,99962$) e para os três níveis investigados (5, 6 e 7) as inclinações foram exatamente iguais a 1,85969. Estes resultados sugerem o envolvimento de dois fótons no processo CAE descrito pelas equações de taxa Eq. 2.8-3.5 para os níveis na **Figura 6**. Os valores das inclinações não foram iguais a 2, provavelmente por causa do intervalo investigado envolver densidades de potência elevadas. De fato, pode ser demonstrado utilizando a condição de estado-estacionário e foi mostrado experimentalmente que para densidades de potência muito altas a inclinação da relação $\log I$ versus $\log P$ tende para 1 (CHEN, G. Y. *et al.*, 2009; JOSHI; KUMAR; RAI, 2009b; SUYVER *et al.*, 2005). Pode-se conferir alguns resultados que evidenciam essa tendência no **Apêndice A**.

De fato, quando as simulações foram realizadas com taxas de excitação k_{12} variando entre 0,1 e 1,0 s^{-1} , as inclinações obtidas foram iguais a 1,982, ou seja, mais próxima de 2 (dois), mostrando a consistência das simulações e a concordância com as observações na literatura. O **Apêndice A** contém ilustrações obtidas nas

simulações, sobre essa dependência de $\log n_i$ com $\log k_{12}$, para esse intervalo com taxas de excitação menores.

Outro aspecto peculiar foi a obtenção de exatamente as mesmas inclinações para os três níveis 5, 6 e 7. Isto se deve, provavelmente, ao fato de se ter utilizados os mesmos valores para a taxas de decaimento, k_{53} , k_{63} e k_{73} , desses níveis. E, como os níveis são sequenciais na ordem de energia, suas interdependências fornecem as mesmas dependências com a taxa de excitação e, portanto, as mesmas inclinações.

6.5 ANÁLISE DO PARÂMETRO TERMOMÉTRICO NO SISTEMA DE CAE $\text{LiYF}_4 \text{ Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$.

Realizou-se simulações para taxas de decaimentos não-radiativo obtidas nas temperaturas entre 290 e 360 K (ver **Tabela 4**) usando o modelo de relaxação por multifonons (RISEBERG; WEBER, M. J., 1977). As simulações foram realizadas com 10 valores de taxas de excitação, entre 0,1 e 1,0 s^{-1} . Entretanto, serão apresentadas e discutidas as simulações com taxas de excitação iguais a 0,1; 0,5 e 1,0 s^{-1} , pelo alto grau de similaridade.

Conforme apresentado anteriormente, na seção 4.2 sobre termometria por luminescência, utiliza-se como parâmetro termométrico Δ a razão entre as intensidades integradas de emissão, $\Delta = I_2/I_1$, dos dois níveis acoplados termicamente. Para obter a temperatura T da amostra a partir da medida do parâmetro termométrico Δ é utilizada a razão, $\left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right)$, do Δ pelo valor dessa grandeza, Δ_0 , determinada numa temperatura de referência T_0 . Do ponto de vista da simulação das equações de taxa, o parâmetro termométrico Δ na temperatura T , pode ser calculado como

$$\Delta = \frac{I_2}{I_1} = \frac{A_{02}n_2(T)}{A_{01}n_1(T)} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

em que $h\nu_{0i}$ é a energia do fóton emitido na transição $0 \rightarrow i$, A_{0i} é a taxa radiativa (coeficiente de emissão espontânea) dessa transição e $n_i(T)$ é a população do estado emissor no estado-estacionário na temperatura T . Logo, a razão Δ/Δ_0 pode ser expressa como,

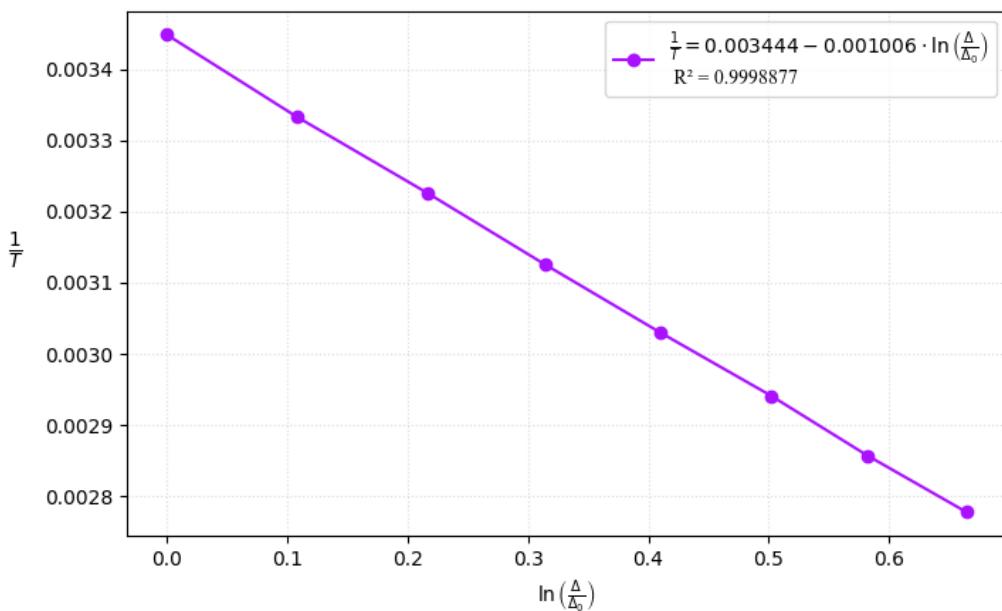
$$\frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{A_{02}n_2(T)/A_{01}n_1(T)}{A_{02}n_2(T_0)/A_{01}n_1(T_0)} = \frac{n_2(T)/n_1(T)}{n_2(T_0)/n_1(T_0)} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

em que se considerou a energia do fóton emitido $h\nu_{0i}$ e a taxa radiativa A_{0i} independentes da temperatura. No caso da modelagem da CAE no sistema LiYF₄: Yb³⁺,Er³⁺, os índices 1 e 2 correspondem aos níveis 6 e 7 acoplados termicamente.

Considerando a equação termométrica, Eq. 2.7, a relação entre $1/T$ e $\ln(\Delta/\Delta_0)$ deve ser linear com inclinação igual a $k/\Delta E$, em que k é a constante de Boltzmann e ΔE a diferença de energia entre os níveis acoplados termicamente.

Utilizando $T_0 = 290$ K como a temperatura de referência, o gráfico de $1/T$ versus $\ln(\Delta/\Delta_0)$ é, de fato, linear (com $R^2 = 0,9998877$) conforme apresentado na **Figura 23** para a taxa de excitação k_{12} igual a $0,1\text{ s}^{-1}$, nas temperaturas 290, 300, 310, 320, 330, 340 e 350 K e 360 K.

Figura 23. Relação entre o inverso da temperatura, $1/T$, e o logaritmo da razão entre os parâmetros termométricos, $\ln(\Delta/\Delta_0)$, com taxa de excitação k_{12} igual a $0,1\text{ s}^{-1}$ para o sistema de CAE LiYF₄: Yb³⁺,Er³⁺.



O valor da inclinação da regressão linear é igual a $-1,006 \times 10^{-3}$, que fornece o valor para $\Delta E = 690,8895\text{ cm}^{-1}$, considerando a constante de Boltzmann igual a $0,6950348\text{ cm}^{-1}\text{ K}^{-1}$ (PITRE *et al.*, 2019). Cabe ressaltar que para calcular a taxa k_{67} , a partir da distribuição de Boltzmann e da condição de balanço detalhado, o valor utilizado para ΔE foi igual a 695 cm^{-1} obtido da referência (MARTINS *et al.*, 2021). Note que o valor de ΔE obtido da regressão linear, $690,8895\text{ cm}^{-1}$, é menor do que aquele

utilizado na determinação da taxa k_{67} , 695 cm^{-1} , mas, se mantém na faixa de erro $695 \pm 23 \text{ cm}^{-1}$ determinado na referência (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, Luís D, 2019), para nanopartículas de LiYF_4 dopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} . Estes resultados indicam que mesmo utilizando um valor inicial de ΔE maior, as simulações da CAE fornecem populações e suas dependências com a temperatura que se aproximam melhor da equação termométrica. Ainda, os gráficos para taxas de excitação k_{12} com valores entre 0,2 e 1,0 s^{-1} forneceram exatamente os mesmos valores para as inclinações, $-1,007 \times 10^{-3}$, uma unidade acrescida na 6^a casa decimal, comparado ao valor obtido para $k_{12} = 0,1 \text{ s}^{-1}$, indicando que a termometria consideravelmente independente da densidade de potência de excitação, para pequenas densidades de potência da fonte de excitação. Este resultado é relevante, pois mostra que possíveis desvios experimentais relacionados à determinação de Δ_0 devem estar associados ao aquecimento local da amostra pela fonte laser de excitação.

Com relação ao valor de ΔE obtido dos baricentros das bandas no espectro de emissão, cabe lembrar que o íon Er^{3+} tem configuração eletrônica $4f^{11}$ (número ímpar de elétrons) e, portanto, os multipletos se separam em $(J + 1/2)$ dupletos discretos de Kramers (VALIEV, U. V; GRUBER; BURDICK, 2012) na presença do campo cristalino. Dessa maneira, é necessário realizar a média ponderada dos níveis desdobrados para obter o baricentro do nível. Isso foi realizado para os níveis exibidos em (GAMA, DA *et al.*, 1981). Por exemplo, o nível $^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+} é desdoblado em dois dupletos discretos de Kramers, visto que $J = 3/2$ e $J + 1/2 = 2$. Os níveis desdobrados possuem energia 18437 e 18496 cm^{-1} , sendo a energia média $18466,5 \text{ cm}^{-1}$. A energia dos níveis usados nesse trabalho, exceto as correspondentes aos níveis 6 e 7, considerou as médias dos desdobramentos de cada multipleto do íon Er^{3+} em matriz de LiYF_4 .

A diferença entre o valor de $\Delta E_{76} = 695 \text{ cm}^{-1}$ obtido da referência (GAMA, DA *et al.*, 1981) se refere às energias dos multipletos do íon Er^{3+} e utilizado para calcular a taxa k_{67} , Eq. 3.9, considerando os níveis 6 e 7 isolados, e aquele valor de $\Delta E_{ac} = 690,8895 \text{ cm}^{-1}$ obtido das populações dos níveis 6 e 7 acoplados aos demais níveis pelas equações de taxa, pode ser explicada pela perturbação do nível 6. Da Eq. 3.8 tem-se que,

$$\frac{n_7}{n_6} = e^{-\Delta E_{76}/(kT)} \quad (\text{Eq. 3.8b})$$

Para o nível 6, utilizando a equação para \dot{n}_6 , Eq. 3.4, com a aproximação $\dot{n}_6 = 0$, obtém-se: $(k_{63} + k_{65} + k_{67})n_6 = k_{76}n_7$, que fornece

$$\frac{n_7}{n_6} = \frac{k_{67}}{k_{76}} + \frac{k_{63} + k_{65}}{k_{76}} = e^{-\Delta E_{76}/(kT)} + \frac{k_{63} + k_{65}}{k_{76}} = e^{-\Delta E_{ac}/(kT)} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

após a substituição da Eq. 3.8b. Logo, a seguinte relação entre as diferenças de energias pode ser deduzida:

$$e^{(\Delta E_{ac} - \Delta E_{76})/(kT)} = 1 - \frac{k_{63} + k_{65}}{k_{76}} e^{\Delta E_{ac}/(kT)} < 1 \quad (\text{Eq. 4.9})$$

em que a desigualdade se deve ao fato de as taxas de transição serem positivas e a exponencial $e^{\Delta E_{ac}/(kT)}$ também ser positiva. Com isso, $\Delta E_{ac} < \Delta E_{76}$, pois $\ln x < 0$, para $x < 1$, explicando assim o resultado $\Delta E_{ac} = 690,8895 \text{ cm}^{-1} < \Delta E_{76} = 695 \text{ cm}^{-1}$. Com os valores das taxas de transição, **Tabela 6**, pode-se estimar a diferença $\Delta E_{ac} - \Delta E_{76}$ a partir da Eq. 4.9, em que $e^{(\Delta E_{ac} - \Delta E_{76})/(kT)} \cong 0,98$ e para $T = 290 \text{ K}$, $\Delta E_{76} - \Delta E_{ac} \approx 4,0721 \text{ cm}^{-1}$, que representa um desvio inferior a 1% do valor obtido usando equação do parâmetro termométrico ($4,1105 \text{ cm}^{-1}$). Nesse sentido, o desvio é maior quando o coeficiente angular é menor, portanto, quando uma pequena variação na temperatura provoca grande alteração na magnitude do parâmetro termométrico.

Este resultado e análise é relevante para a termometria envolvendo níveis excitados acoplados termicamente, pois para a previsão da temperatura é necessário utilizar o valor de ΔE . Em geral, esse valor é obtido a partir da diferença de energia dos baricentros dos níveis. Entretanto, parece ser mais adequado utilizar o valor de ΔE obtido do ajuste linear da equação termométrica, a saber, $\ln \Delta$ (logaritmo do parâmetro termométrico) versus o inverso da temperatura ($1/T$). Isto deve-se ao fato de que o parâmetro termométrico ser obtido das populações (intensidades integradas) dos níveis que, além de estarem acoplados termicamente entre si, estão acoplados aos demais níveis do íon através das equações de taxa.

6.6 ANÁLISE DAS PERTURBAÇÕES NAS POPULAÇÕES DOS NÍVEIS TERMICAMENTE ACOPLADOS.

Uma consideração importante na termometria óptica é a validade da distribuição de Boltzmann entre os níveis acoplados termicamente. Isto significa que as taxas que populam ou depopulam estes níveis devem estar em certos intervalos

para que o equilíbrio das populações dos níveis acoplados termicamente não seja perturbado significativamente, invalidando a equação termométrica. Na modelagem da CAE do sistema LiYF₄:Yb³⁺,Er³⁺, de acordo com a da **Figura 24**, as taxas que potencialmente podem perturbar o equilíbrio entre as populações n_6 e n_7 correspondem ao decaimento do nível 6, k_{65} , e a população do nível 7, k_{87} . Note que é a razão entre as populações dos níveis 6 e 7, n_6/n_7 , que determina o parâmetro termométrico e, portanto, válida a equação termométrica baseada na distribuição de Boltzmann. Logo, o comportamento da razão n_6/n_7 das populações dos níveis termicamente acoplados foi analisado alterando-se os valores das taxas k_{65} e k_{87} . Os gráficos nas **Figuras 24 e 25** demonstram os efeitos da variação de k_{65} e k_{87} , respectivamente.

Figura 24. Dependência da razão n_6/n_7 das populações dos níveis 6 e 7 com a taxa k_{65} (em s⁻¹).

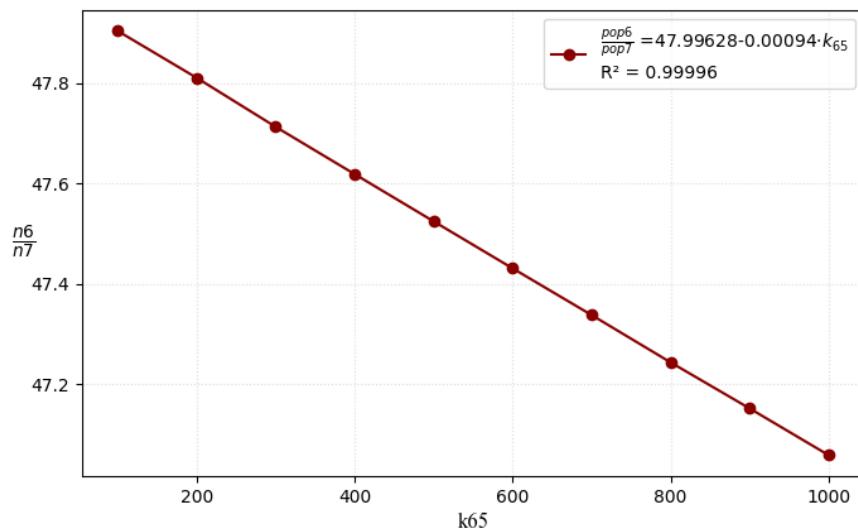
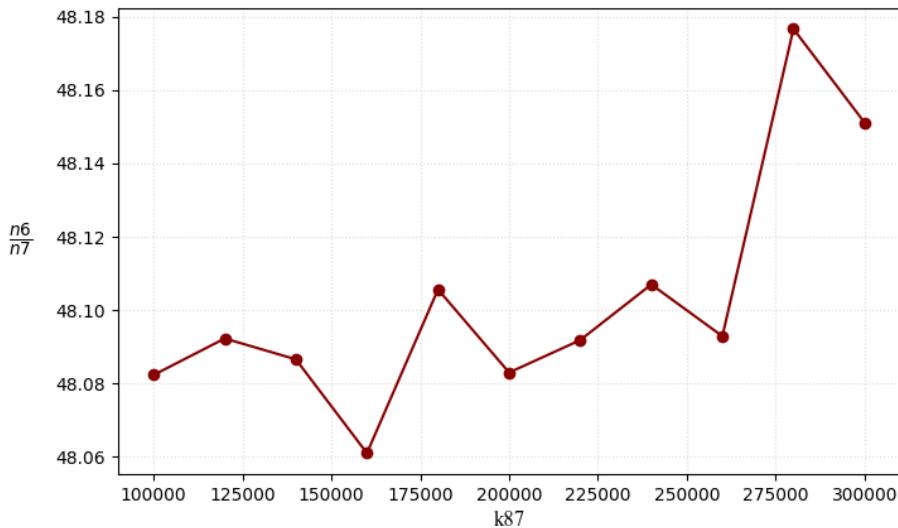


Figura 25. Dependência da razão n_6/n_7 das populações dos níveis 6 e 7 com a taxa k_{65} (em s⁻¹).



A dependência da razão n_6/n_7 das populações dos níveis termicamente acoplados com a taxa k_{65} , **Figura 24**, é claramente linear com coeficiente $R^2 = 0,99996$ e inclinação $-9,4 \times 10^{-4}$ s. Esta dependência pode ser explicada pelo fato de a taxa k_{65} depopular o nível 6, portanto, diminuindo o numerador n_6 na razão n_6/n_7 e fornecendo a pequena inclinação negativa. Por outro lado, a taxa k_{87} popula o nível 7 que está em equilíbrio com o nível 6, pois as taxas k_{76} e k_{67} são elevadas, e a variação da taxa k_{87} causa perturbações desprezíveis na razão n_6/n_7 , que parecem ser aleatórias.

Logo, a variação das taxas k_{65} e k_{87} nos intervalos $200-1000$ s $^{-1}$ e $(1,0-3,0) \times 10^5$ s $^{-1}$, respectivamente, não perturbam significativamente a razão n_6/n_7 e, portanto, o equilíbrio entre as populações dos níveis acoplados termicamente continua válido.

Cabe ressaltar que as taxas k_{65} e k_{87} se referenciam a decaimentos não-radiativo que dependem da matriz hospedeira e da temperatura. Portanto, essas variações se referenciam à validade do equilíbrio entre as populações dos níveis acoplados termicamente em diferentes matrizes.

6.7 DESVIOS DA TEMPERATURA PREDITA E MEDIDA

Como apresentado, as taxas dos decaimentos não-radiativo foram calculadas com a utilização do modelo de relaxação por multifonons, em oito temperaturas entre 290 e 360 K. Com essas taxas, foram simuladas as equações de taxa e obtidas as

populações no estado-estacionário. Considerando que as populações dos níveis 6 e 7, acoplados termicamente, estão em equilíbrio térmico e obedecem à distribuição de Boltzmann tem-se que

$$\frac{n_6}{n_7} = e^{\Delta E_{76}/(kT)} \quad (\text{Eq. 3.8c})$$

Logo, a partir da razão n_6/n_7 das populações dos níveis 6 e 7, obtida das simulações das equações de taxa, pode-se prever a temperatura T_{pred} como

$$T_{\text{pred}} = (\Delta E_{76}/k)[1/\ln(n_6/n_7)] \quad (\text{Eq. 4.9})$$

em que $\Delta E_{76} = 690,8895 \text{ cm}^{-1}$ e $k = 0,6950348004 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Dessa maneira, pode-se calcular os desvios percentuais, $D(\%)$, entre a temperatura predita T_{pred} e a temperatura utilizada para determinar as taxas dos decaimentos não-radiativo, como

$$D(\%) = \left(\frac{T_{\text{pred}} - T}{T} \right) \times 100\% \quad (\text{Eq. 5.0})$$

Os valores dos desvios $D(\%)$ foram determinados para cada temperatura entre 290 e 360 K para taxas de excitação, k_{12} , entre 0,1 e 1,0 s^{-1} . Os desvios se mostraram constantes a partir de $k_{12} = 0,4$. As **Figuras 26, 27, e 28** apresentam resultados para $k_{12} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $0,4 \text{ s}^{-1}$ e $0,1 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Figura 26. Desvios percentuais de temperatura predita nas simulações com $k_{12} = 1,0 \text{ s}^{-1}$.

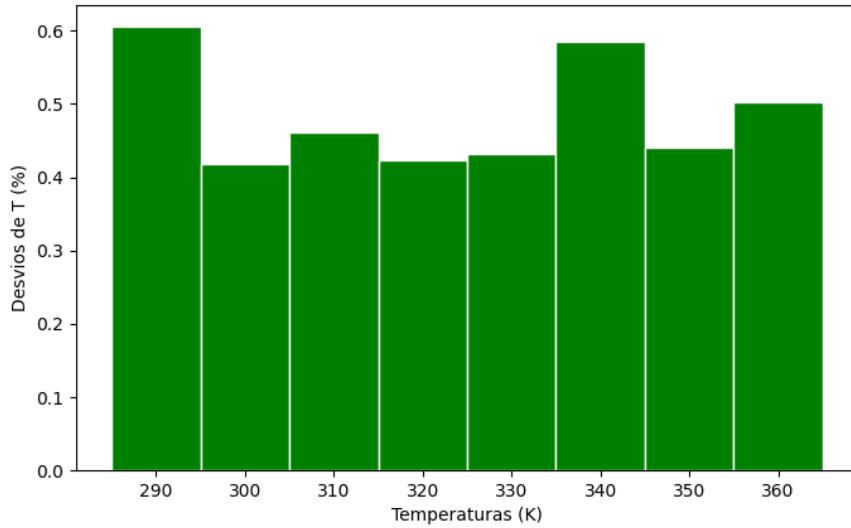


Figura 27. Desvios percentuais de temperatura predita nas simulações com $k_{12} = 0,4 \text{ s}^{-1}$.

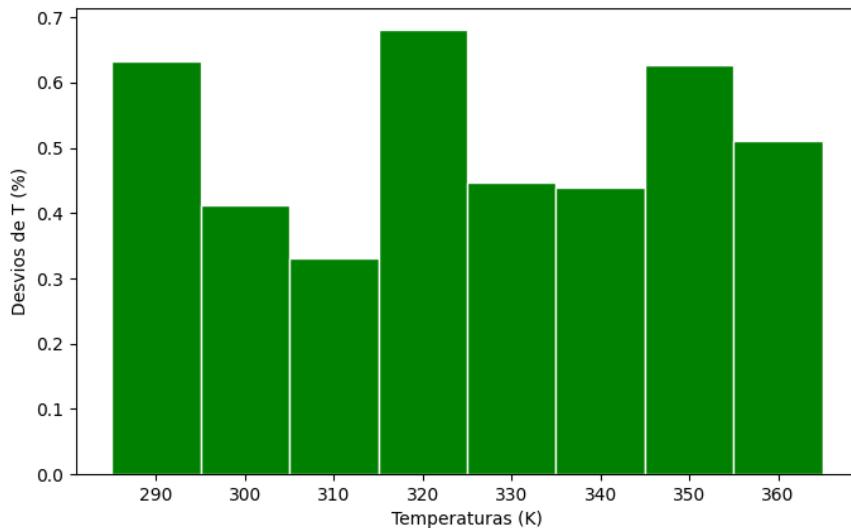
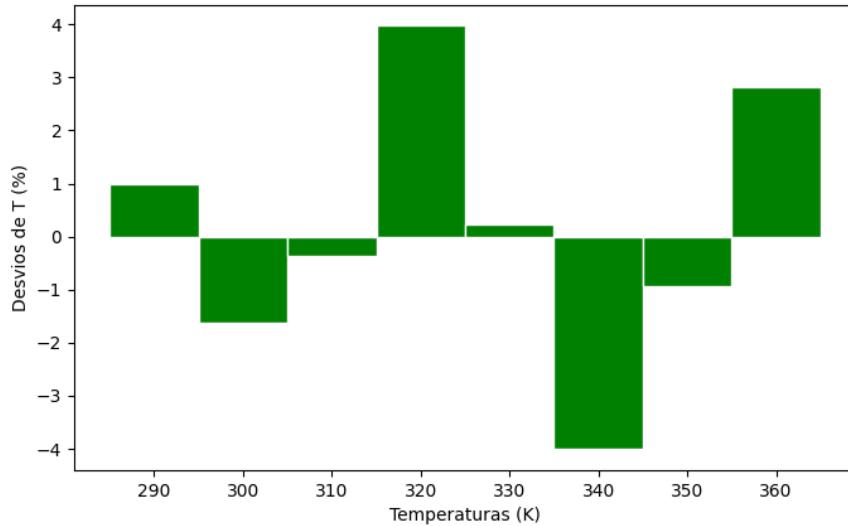


Figura 28. Desvios percentuais de temperatura predita nas simulações com $k_{12} = 0,1 \text{ s}^{-1}$.



Nota-se que o uso de constantes de taxa k_{12} associada a pequenas densidades de potência não é adequado para análises computacionais desse tipo. Isso ocorre porque o algoritmo RK4 usado produz muitas flutuações e erros numéricos. No caso experimental, não existe exatamente esse tipo de limitação.

Observa-se que quase todos os desvios médios das temperaturas previstas são menores que 1%, exceto para os casos que usam taxas k_{12} excessivamente pequenas, caracterizando a consistência das simulações e validade aproximada do equilíbrio entre as populações dos níveis acoplados termicamente.

Estes resultados são importantes para validar a termometria primária-T que utiliza a emissão CAE do íon Er^{3+} no sistema $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ (SOUZA, K. M. N. DE *et al.*, 2022).

Logo, é relevante compreender do ponto de vista das equações de taxa a consistência com a distribuição de Boltzmann observada nas simulações. Para isso pode-se considerar as expressões para as populações dos níveis 6 e 7 no estado-estacionário. Para o nível 6, utilizando a equação para \dot{n}_6 , Eq. 4.6, com a aproximação $\dot{n}_6 = 0$, obtém-se a seguinte expressão para a razão entre as populações dos níveis 6 e 7:

$$\frac{n_6}{n_7} = \frac{k_{76}}{k_{67}} (1+x)^{-1} \cong \frac{k_{76}}{k_{67}} (1-x), \quad x = \frac{k_{63} + k_{65}}{k_{67}} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

em que a última aproximação é válida para $x \ll 1$.

Utilizando a Eq. 4.7 para n_7 , com a aproximação $n_7 = 0$, obtém-se:

$$\frac{n_6}{n_7} = \frac{k_{76}}{k_{67}} (1-y), \quad y = \frac{k_{87}}{k_{76}} \frac{n_8}{n_7} - \frac{k_{73}}{k_{76}} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Com os valores das taxas de transição k_{ij} na temperatura 290 K pode estimar o valor de $x \cong 0,042$, e com as populações n_8 e n_7 aproximadas $4,5 \times 10^{-5}$ e $1,75 \times 10^{-4}$, respectivamente, estima-se $y \cong 0,040$. Ou seja, os valores obtidos para as taxas de transição envolvendo os níveis acoplados termicamente são consistentes, pois fornecem praticamente a mesma razão n_6/n_7 , pois $x \cong y$. Além disso, os valores estimados de x e y são muito menores que 1, demonstrando que os níveis 6 e 7 estão em balanço detalhado, ou seja,

$$\frac{n_6}{n_7} \cong \frac{k_{76}}{k_{67}} \rightarrow k_{67}n_6 \cong k_{76}n_7 \quad (\text{Eq. 5.3})$$

Como discutido anteriormente, o valor de ΔE na equação termométrica, Eq. 4.9, mais adequado deve ser aquele obtido pelo ajuste linear do logaritmo do parâmetro com o inverso da temperatura, a saber, $\Delta E = \Delta E_{\text{ac}} = 695 \text{ cm}^{-1}$. Como a temperatura prevista é diretamente proporcional a ΔE , e como as energias corrigidas estão muito próximas, não é relevante realizar uma nova predição dos desvios da temperatura com base no valor ajustado de energia, 690 cm^{-1} . Caso contrário, o procedimento seria realizado para redução do erro sistemático e melhora na predição da temperatura.

Lembrando que a razão entre as populações dos níveis 6 e 7, n_6/n_7 , fornece o parâmetro termométrico, teremos aproximadamente que

$$\Delta(T) \propto \frac{n_6(T)}{n_7(T)} \cong \frac{k_{76}(T)}{k_{67}(T)} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

No modelo multifonons, a taxa do decaimento não-radiativo $k_{76}(T)$ pode ser expressa como (REISFELD, Renata; JORGENSEN, 2012):

$$k_{76}(T) = k_0 [1 - e^{-\tilde{\nu}_{\text{ef}}/(kT)}]^{-\Delta E_{76}/\tilde{\nu}_{\text{ef}}}, \quad k_0 = C e^{-\alpha \Delta E_{76}} \quad (\text{Eq. 5.5})$$

em que C (em s^{-1}) e α (em cm) são os parâmetros fenomenológicos da matriz hospedeira, $\tilde{\nu}_{\text{ef}}$ é a energia em cm^{-1} (número de onda) do fônon e ΔE_{76} (em cm^{-1}) é a

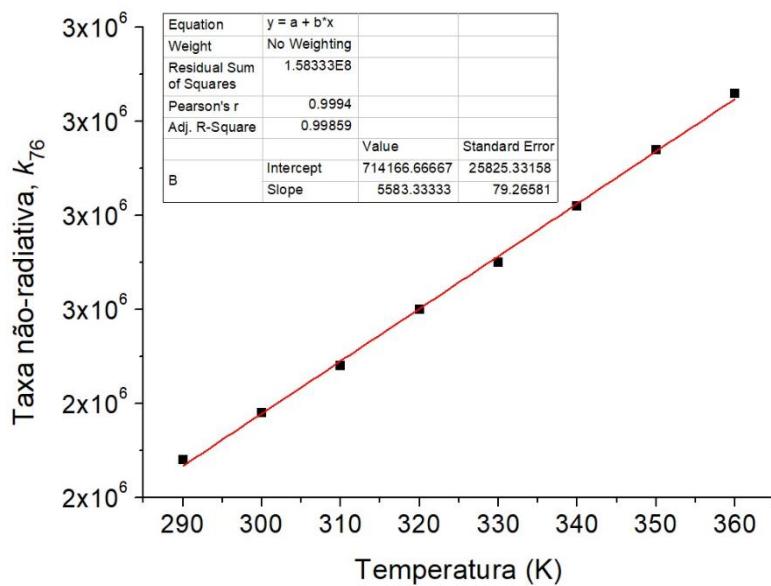
diferença de energia entre os níveis 6 e 7. Vale ressaltar que a referência (REISFELD, Renata; JORGENSEN, 2012) usou notações para os parâmetros fenomenológicos diferentes das utilizadas aqui. Para matrizes hospedeiras com $\tilde{\nu}_{\text{ef}} \cong kT$, próximo à temperatura ambiente, a seguinte aproximação $1 - e^{-\tilde{\nu}_{\text{ef}}/(kT)} \cong \tilde{\nu}_{\text{ef}}/(kT)$ pode ser utilizada para fornecer:

$$k_{76}(T) \cong k_0 \left(\frac{k}{\tilde{\nu}_{\text{ef}}} \right)^\eta T^\eta, \quad \eta = \frac{\Delta E_{76}}{\tilde{\nu}_{\text{ef}}} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Nesses casos, com a razão η entre 1 e 2, a taxa de decaimento não-radiativo apresenta dependência entre linear e quadrática com a temperatura.

De fato, para a matriz hospedeira $\text{LiYF}_4(\text{s})$, a dependência de k_{76} com a temperatura, no intervalo de 290 a 360 K (**Tabela 3**) é linear conforme ilustrado na **Figura 29**, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,9986$.

Figura 29. Dependência da taxa de decaimento não-radiativo de k_{76} com a temperatura, no intervalo de 290 a 360 K, para o sistema $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$.



Por outro lado, a taxa k_{67} representa a transição do nível com menor energia 6 para o de maior energia 7, portanto, é um processo termicamente ativado (WILLIAMS, F. E.; EYRING, 1947).

A equação de Arrhenius ou a equação de Eyring (ou Eyring-Polanyi) deduzida no contexto da teoria do complexo ativado (ou do estado de transição) são as mais

utilizadas para descrever processos ativados. A descrição da taxa k_{67} pela equação de Eyring fornece a seguinte expressão (WILLIAMS, F. E.; EYRING, 1947):

$$k_{67}(T) \propto \frac{kT}{h} e^{-\Delta^{\ddagger}G/(kT)} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

em que h é a constante de Planck e $\Delta^{\ddagger}G$ é a energia de ativação do processo, nesse caso deve estar associada com a diferença de energia ΔE_{76} e com o número de fôons η necessários para suprir essa energia, a saber, $\eta = \Delta^{\ddagger}G/\tilde{v}_{\text{ef}} \cong \Delta E_{76}/\tilde{v}_{\text{ef}}$.

Com isso, o parâmetro termométrico previsto pelas equações de taxa é expresso como:

$$\Delta(T) \propto \frac{k_{76}(T)}{k_{67}(T)} \propto T^{\eta-1} e^{\Delta^{\ddagger}G/(kT)} \quad (\text{Eq. 5.8})$$

Logo, considerando $\eta - 1 \cong 0$, a equação termométrica tem a forma exponencial $\Delta(T) \propto B e^{\Delta^{\ddagger}G/(kT)}$ daquela obtida da suposição de equilíbrio estatístico entre as populações dos níveis 6 e 7. Este resultado é relevante, pois demonstra que a forma exponencial do parâmetro termométrico pode ser obtida das equações de taxa sob as várias aproximações e suposições envolvidas (e.g., $x \cong y \ll 1$, $1 - e^{-\tilde{v}_{\text{ef}}/(kT)} \cong \tilde{v}_{\text{ef}}/(kT)$, $\eta - 1 \cong 0$) na dedução da Eq. 5.6. Demonstra também que a validade da suposição de equilíbrio estatístico entre as populações dos níveis 6 e 7, portanto, da validade da distribuição de Boltzmann entre esses níveis excitados, é restrita pelas aproximações utilizadas e que a mudança da matriz hospedeira ou do par de íons lantanídeos podem afetar a validade dessa suposição, afetando assim a viabilidade do sistema como termômetro primário-T (SOUZA, K. M. N. DE *et al.*, 2022).

6.8 EFEITO DAS CONSTANTES DE TAXA K₆₇, K₆₅ E K₆₃ NA POPULAÇÃO DOS NÍVEIS TERMICAMENTE ACOPLADOS

Foram realizados estudos usando-se valores das constantes de taxa k_{67} e k_{65} de acordo com a temperatura sobre a população dos níveis termicamente acoplados $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$, objetivando avaliar o comportamento das taxas de depopulação do nível 6 sobre a razão n_6/n_7 . Nesse sentido, foram calculados os valores da razão das populações n_6/n_7 para os respectivos valores da razão entre as taxas de transição envolvidas nos estados 6 e 7:

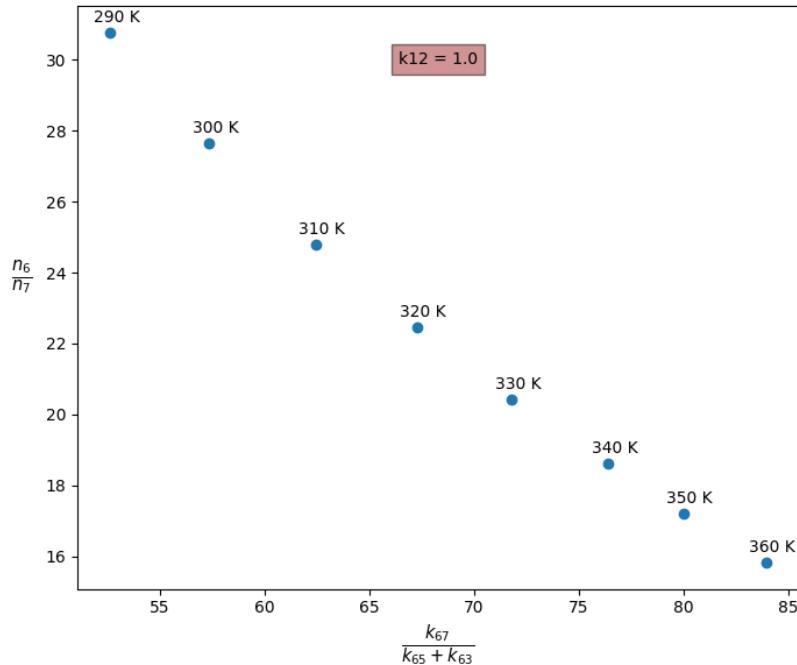
$$x = \frac{k_{67}}{k_{63} + k_{65}}$$

$$y = \frac{n_6}{n_7} \quad (\text{Eq. 5.9})$$

nas temperaturas de 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350 e 360 K, com $k_{12} = 1,0 \text{ s}^{-1}$. Nesse cenário, k_{63} foi adotado como constante e igual a 1000 s^{-1} .

A **Figura 30** busca mostrar o efeito da proporção dessas taxas na razão das populações dos níveis termicamente acoplados, que determinam a temperatura do sistema.

Figura 30. Efeito das taxas de transição k_{67} , k_{65} e k_{63} nas populações dos níveis termicamente acoplados.



Observa-se que a razão n_6/n_7 decai exponencial com o aumento da razão entre as taxas e com a temperatura. Esse comportamento é consistente com a equação termométrica e com a dependência das taxas de transição com a temperatura, tanto descritas pelo modelo de multifonons como pela teoria do estado de transição.

7 CONCLUSÕES E PESPECTIVAS

7.1 CONCLUSÕES

Com objetivo de entender o comportamento temporal da luminescência para o sistema $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$, construiu-se algoritmos que utilizam o método RK4 com passo adaptativo. A execução dos scripts produz dados de saída com valores de tempo e de população dos estados eletrônicos. Foi possível observar que o estado estacionário é atingido em um período ligeiramente inferior à 0,005 s. As inclinações das curvas indicam a velocidade de crescimento das populações, e para os níveis emissores, corresponde ao aumento das emissões.

Foi identificado na análise das populações temporais que as populações dos níveis fundamentais são reduzidas na medida em que as populações dos níveis excitados são magnificadas, em consistência com o modelo e com os resultados experimentais. Se observou que a utilização de valores superiores para as taxas k_{12} promove aumento das populações dos níveis excitados no estado estacionário, e uma diminuição das populações dos níveis fundamentais no estado estacionário. Para os níveis emissores, a utilização de maiores valores para as taxas k_{12} demonstrou emissões mais elevadas. Por fim, também se observou que o comportamento das populações do estado estacionário não demonstra linearidade com a taxa k_{12} , e que o comportamento não linear é magnificado com a utilização de valores mais elevados para k_{12} .

Procurou-se entender quais influências as concentrações de sensibilizador teriam sobre a luminescência. Foi identificado que a utilização de valores maiores para as concentrações do íon sensibilizador promove emissões mais intensas, e que as populações dos níveis excitados atingem valores superiores no estado estacionário, em conformidade com as condições iniciais. Foi possível observar que o comportamento associado a dependência das populações no estado estacionário com a concentração do sensibilizador foi, em geral, ligeiramente distante do comportamento linear, exceto para o nível eletrônico 1. Além disso, pode-se constatar um comportamento ligeiramente distante do comportamento linear para a análise das intensidades das emissões com a concentração do sensibilizador. Adicionalmente, também foi constatado que houve supressão (*quenching*) das intensidades de emissão com uso de elevadas concentrações do sensibilizador. Isso demonstra uma

inadequação no uso de valores muito elevados para essas concentrações, em geral, visando aumento de emissões e do rendimento quântico.

Foram realizadas regressões lineares com objetivo de identificar o comportamento de dependência da CAE com a densidade de potência. Pode-se observar um comportamento com dependência de aproximadamente 2 (dois) fótons para o sistema estudado. Além disso, o erro associado aos valores de R^2 ocorreram na 4^a (quarta) casa decimal. Foi constatado que o número de fótons envolvidos na Lei de potência tende a aumentar com aplicação de maiores valores para as taxas k_{12} , correspondendo a densidades de potência mais elevadas, em consistência com resultados na literatura.

Visando validar os valores de gap de energia utilizado, realizou-se ajuste dos dados ao parâmetro termométrico correspondente a razão entre as intensidades de emissão. O ajuste indiciou uma diferença de energia inferior a 1% do valor exato, com erro do R^2 na 5^a (quinta) casa decimal. Isso sugere uma elevada precisão na predição dos valores das emissões com o método utilizado.

7.2 PROPOSTAS FUTURAS E PESPECTIVAS

As principais propostas futuras e perspectivas para o prosseguimento dos estudos realizados nesse trabalho incluem:

1 – Obtenção das taxas de TE para cada concentração utilizada, visto que as concentrações influenciam na contribuição dos mecanismos de TE que, quando somados, definem os valores para as taxas, como evidenciado, por exemplo, pelas equações de Kushida (NETO *et al.*, 2022).

2 – Abrangência das faixas de temperatura para observação de possíveis comportamentos anômalos, como por exemplo, a relação entre o equilíbrio térmico associado às populações de Boltzmann e as taxas de transição entre os níveis associados à essas populações.

3 – Abrangência da faixa de valores utilizados para obtenção de predições mais precisas para validação da lei de potência.

4 – Ajuste das equações de taxa com a inclusão de uma maior quantidade de níveis eletrônicos.

5 – Análise do impacto da condição de equilíbrio térmico com a utilização de maiores valores de k_{12} – emprego de maiores densidades de potência.

6 – Melhoria na versatilidade dos códigos desenvolvidos.

7 – Testes envolvendo outros tipos de materiais.

Com isso, espera-se obter um conjunto de protocolos significativamente formalizados para aplicação em uma ampla variedade de sistemas e condições desses sistemas.

REFERÊNCIAS

ANDREWS, D. L.; CURUTCHET, C.; SCHOLES, G. D. Resonance energy transfer: beyond the limits. **Laser & Photonics Reviews**, 2011. v. 5, n. 1, p. 114–123.

AUZEL, F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre. **C. R. Acad. Sci. Paris**, 1966. v. 262, p. 1016–1019. Disponível em: <<https://cir.nii.ac.jp/crid/1573950399692310784>>.

AUZEL, F; DEUTSCHBEIN, O. Fluorescence anti-Stokes de l'Er³⁺ et du Tm³⁺ par transfert d'énergie. **Zeitschrift für Naturforschung A**, 1969. v. 24, n. 10, p. 1562–1568.

AUZEL, F. E. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer. **Proceedings of the IEEE**, 1973. v. 61, n. 6, p. 758–786.

AUZEL, F; JEAN-LOUIS, A. M.; TOUDIC, Y. Oscillator strengths, quantum efficiencies, and laser cross sections of Yb³⁺ and Er³⁺ in III-V compounds. **Journal of Applied Physics**, 1989. v. 66, n. 8, p. 3952–3955.

AUZEL, François. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical reviews**, 2004. v. 104, n. 1, p. 139–174.

_____. History of upconversion discovery and its evolution. **Journal of Luminescence**, 2020. v. 223, p. 116900.

BACHMANN, V.; RONDA, C.; MEIJERINK, A. Temperature quenching of yellow Ce³⁺ luminescence in YAG: Ce. **Chemistry of Materials**, 2009. v. 21, n. 10, p. 2077–2084.

BISWAS, B. N. *et al.* A discussion on Euler method: A review. **Electronic Journal of Mathematical Analysis and Applications**, 2013. v. 1, n. 2, p. 2090–2792.

BORD, D. J.; COWLEY, C. R.; NORQUIST, P. L. Oscillator strength calculations in Ce III: application to HD 200311. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, 1997. v. 284, n. 4, p. 869–873.

BRITES, C. D. S.; BALABHADRA, S.; CARLOS, Luís D. Lanthanide-based thermometers: at the cutting-edge of luminescence thermometry. **Advanced Optical Materials**, 2019. v. 7, n. 5, p. 1801239.

BUTCHER, J. C. Runge–Kutta methods for ordinary differential equations. **Numerical Analysis and Optimization: NAO-III, Muscat, Oman, January 2014**, 2015. p. 37–58.

CARLOS, Luís Dias; PALACIO, F. **Thermometry at the nanoscale: techniques and selected applications**. [S.I.]: Royal Society of Chemistry, 2015.

CARNALL, W T; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. II. Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Ho^{3+} . **The journal of chemical physics**, 1968. v. 49, n. 10, p. 4412–4423.

CARNALL, W T et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . **The Journal of chemical physics**, 1989. v. 90, n. 7, p. 3443–3457.

CARPENTER, M. H. et al. Fourth-order Runge-Kutta schemes for fluid mechanics applications. **Journal of Scientific Computing**, 2005. v. 25, p. 157–194.

CESARIA, M.; BARTOLO, B. Di. Nanophosphors-based white light sources. **Nanomaterials**, 2019. v. 9, n. 7, p. 1048.

CHARALAMPIDES, G. et al. Rare earth elements: industrial applications and economic dependency of Europe. **Procedia Economics and Finance**, 2015. v. 24, p. 126–135.

CHENG, X. et al. Recent development in sensitizers for lanthanide-doped upconversion luminescence. **Chemical Reviews**, 2022. v. 122, n. 21, p. 15998–16050.

CHEN, G. Y. et al. Anomalous power dependence of upconversion emissions in Gd_2O_3 : Er^{3+} nanocrystals under diode laser excitation of 970 nm. **Journal of Applied Physics**, 2009. v. 105, n. 11.

CHIVIAN, J. S.; CASE, W. E.; EDEN, D. D. The photon avalanche: A new phenomenon in Pr^{3+} -based infrared quantum counters. **Applied Physics Letters**, 1979. v. 35, n. 2, p. 124–125.

COOLIDGE, A. S.; JAMES, H. M.; PRESENT, R. D. A study of the franck-condon principle. **The Journal of Chemical Physics**, 1936. v. 4, n. 3, p. 193–211.

DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. T. Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005. **Chemistry International**, 2005.

DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. **The journal of chemical physics**, 1953. v. 21, n. 5, p. 836–850.

DIEKE, G. H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. 1968.

DIESTLER, D. J. *et al.* Up-conversion and excited state energy transfer in rare-earth doped materials. **Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases: In Molecules and Condensed Phases**, 1976. p. 239–295.

DODSON, C. M.; ZIA, R. Magnetic dipole and electric quadrupole transitions in the trivalent lanthanide series: Calculated emission rates and oscillator strengths. **Physical Review B**, 2012. v. 86, n. 12, p. 125102.

DONG, H. *et al.* Photon upconversion in Yb 3+–Tb 3+ and Yb 3+–Eu 3+ activated core/shell nanoparticles with dual-band excitation. **Journal of Materials Chemistry C**, 2016. v. 4, n. 19, p. 4186–4192.

_____; SUN, L.-D.; YAN, C.-H. Basic understanding of the lanthanide related upconversion emissions. **Nanoscale**, 2013. v. 5, n. 13, p. 5703–5714.

_____; _____; _____. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. **Chemical Society Reviews**, 2015. v. 44, n. 6, p. 1608–1634.

DRAMIĆANIN, M. **Luminescence thermometry: methods, materials, and applications**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2018.

FERREIRA, R. A. S. *et al.* Dependence of the lifetime upon the excitation energy and intramolecular energy transfer rates: the 5D0 EuIII emission case. **Chemistry—A European Journal**, 2012. v. 18, n. 38, p. 12130–12139.

FONG, F. K.; NABERHUIS, S. L.; MILLER, M. M. Theory of Radiationless Relaxation of Rare-Earth Ions in Crystals. **The Journal of Chemical Physics**, 1972. v. 56, n. 8, p. 4020–4027.

FORSTER, T. Energiewanderung und fluoreszenz. **Naturwissenschaften**, 1946. v. 33, n. 6, p. 166–175.

FÖRSTER, T. Transfer mechanisms of electronic excitation energy. **Radiation Research Supplement**, 1960. p. 326–339.

GAMA, A. A. S. DA *et al.* Energy levels calculation for Er³⁺: LiYF₄. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 1981. v. 42, n. 8, p. 701–704.

GAO, H. *et al.* 3D printed optics and photonics: Processes, materials and applications. **Materials Today**, 2023.

GHAZY, A. *et al.* Advances in upconversion enhanced solar cell performance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 2021. v. 230, p. 111234.

GONG, Y. *et al.* A tumor targeted antifouling upconversion nanoplatform for fluorescence imaging and precise photodynamic therapy triggered by NIR laser. **Analytica Chimica Acta**, 2023. p. 341561.

GRANT, W. J. C. Role of rate equations in the theory of luminescent energy transfer. **Physical Review B**, 1971. v. 4, n. 2, p. 648.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. [S.I.]: Elsevier, 2012.

GRILLOT, F. *et al.* Spectral Analysis of 1.55- μ m InAs–InP (113) B Quantum-Dot Lasers Based on a Multipopulation Rate Equations Model. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, 2009. v. 45, n. 7, p. 872–878.

GUPTA, I. *et al.* Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review. **Ceramics international**, 2021. v. 47, n. 14, p. 19282–19303.

GUPTA, S. K.; KADAM, R. M.; PUJARI, P. K. Lanthanide spectroscopy in probing structure-property correlation in multi-site photoluminescent phosphors. **Coordination Chemistry Reviews**, 2020. v. 420, p. 213405.

HAASE, M.; SCHÄFER, H. Upconverting nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, 2011. v. 50, n. 26, p. 5808–5829.

HATANAKA, M.; YABUSHITA, S. Theoretical study on the f- f transition intensities of lanthanide trihalide systems. **The Journal of Physical Chemistry A**, 2009. v. 113, n. 45, p. 12615–12625.

HEHLEN, M. P.; FREI, G.; GÜDEL, Hans U. Dynamics of infrared-to-visible upconversion in Cs 3 Lu 2 Br 9: 1% Er 3+. **Physical Review B**, 1994. v. 50, n. 22, p. 16264.

HELLER, E. J. **The semiclassical way to dynamics and spectroscopy**. [S.I.]: Princeton University Press, 2018.

HODILLE, E. A. *et al.* Macroscopic rate equation modeling of trapping/detrapping of hydrogen isotopes in tungsten materials. **Journal of Nuclear Materials**, 2015. v. 467, p. 424–431.

HOLBAN, A. M.; GRUMEZESCU, A. M. **Nanoarchitectonics for smart delivery and drug targeting**. [S.I.]: William Andrew, 2016.

HÖPPE, H. A. Recent developments in the field of inorganic phosphors. **Angewandte Chemie International Edition**, 2009. v. 48, n. 20, p. 3572–3582.

HOSHINO, M.; SANEMATSU, K.; WATANABE, Y. REE Mineralogy and Resources. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, 1 jan. 2016. v. 49, p. 129–291. . Acesso em: 10 jan. 2024.

HUANG, H.; DEPPE, D. G. Rate equation model for nonequilibrium operating conditions in a self-organized quantum-dot laser. **IEEE journal of quantum electronics**, 2001. v. 37, n. 5, p. 691–698.

IRFANULLAH, M.; IFTIKHAR, K. The correlation between f-f absorption and sensitized visible light emission of luminescent Pr (III) complexes: Role of solvents and ancillary ligands on sensitivity. **Journal of fluorescence**, 2011. v. 21, p. 673–686.

JENSSEN, H. P.; LINZ, A. **Phonon assisted laser transitions and energy transfer in rare earth laser crystals.** [S.I.]: MIT, 1971.

JIN, X. Y. *et al.* Combining time-evolving multicolor luminescence with intense afterglow of Na₂CaGe₂O₆: Tb³⁺/Tb³⁺, Yb³⁺ phosphors for dynamic anticounterfeiting. **Materials Today Chemistry**, 2022. v. 24, p. 100771.

JØRGENSEN, Christian Klixbüll. **Absorption spectra and chemical bonding in complexes.** [S.I.]: Elsevier, 2015.

JØRGENSEN, Chr Klixbüll; JUDD, B R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, 1964. v. 8, n. 3, p. 281–290.

JOSHI, C.; KUMAR, K.; RAI, S. B. Upconversion and anomalous power dependence in Ca₁₂Al₁₄O₃₃: Er³⁺/Yb³⁺ single phase nanophosphor. **Journal of Applied Physics**, 2009a. v. 105, n. 12.

_____ ; _____. Upconversion and anomalous power dependence in Ca₁₂Al₁₄O₃₃: Er³⁺/Yb³⁺ single phase nanophosphor. **Journal of Applied Physics**, 2009b. v. 105, n. 12.

JUDD, Brian R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical review**, 1962. v. 127, n. 3, p. 750.

KIENLE, R.; LEE, M. P.; KOHSE-HÖINGHAUS, K. A detailed rate equation model for the simulation of energy transfer in OH laser-induced fluorescence. **Applied Physics B**, 1996. v. 62, p. 583–599.

KUSHIDA, T. Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials. I. Transition probability calculation. **Journal of the physical society of Japan**, 1973. v. 34, n. 5, p. 1318–1326.

LEI, Y.; LI, Yongfang; JIN, Z. Photon energy loss and management in perovskite solar cells. **Energy Reviews**, 2022. p. 100003.

LIU, H. *et al.* Photon upconversion kinetic nanosystems and their optical response. **Laser & Photonics Reviews**, 2018. v. 12, n. 1, p. 1700144.

LIU, Z.; QIN, X.; LIU, Xiaogang. Chapter 323 - Luminescence enrichment in perovskite-lanthanide composites: Complexity and complementarity. *Em: BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. (Org.). Including Actinides. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* [S.I.]: Elsevier, 2022, V. 61, p. 1–29.

LONGO, R.; E SILVA, F. R. G.; MALTA, Oscar L. A theoretical study of the energy-transfer process in $[\text{Eu}^{\text{3+}} \text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}]^{3+}$ cryptates: a ligand-to-metal charge-transfer state? **Chemical Physics Letters**, 2000. v. 328, n. 1–2, p. 67–74.

LUO, Y. *et al.* Optical thermometry based on Bi^{3+} , Ln^{3+} co-doped YNbO_4 ($\text{Ln} = \text{Dy, Eu}$) phosphors. **Journal of Luminescence**, 2023. v. 257, p. 119780.

LUPEI, A. *et al.* Resonant electron–phonon coupling of Yb^{3+} in YAG. **Journal of alloys and compounds**, 1998. v. 275, p. 196–199.

MA, C. *et al.* Optimal sensitizer concentration in single upconversion nanocrystals. **Nano letters**, 2017. v. 17, n. 5, p. 2858–2864.

MA, C.-G. *et al.* Energy level schemes of fN electronic configurations for the di-, tri-, and tetravalent lanthanides and actinides in a free state. **Journal of Luminescence**, 2016. v. 170, p. 369–374.

MALTA, O L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of non-crystalline solids**, 2008. v. 354, n. 42–44, p. 4770–4776.

MALTA, Oscar L; E SILVA, F. R. G.; LONGO, R. On the dependence of the luminescence intensity of rare-earth compounds with pressure: a theoretical study of Eu^{3+} in polymeric solution and crystalline phases. **Chemical physics letters**, 1999. v. 307, n. 5–6, p. 518–526.

MARTINS, J. C. *et al.* Primary luminescent nanothermometers for temperature measurements reliability assessment. **Advanced Photonics Research**, 2021. v. 2, n. 5, p. 2000169.

MEHDI, S. A.; KAREEM, R. S. Using fourth-order Runge-Kutta method to solve Lü chaotic system. **American Journal of Engineering Research**, 2017. v. 6, n. 1, p. 72–77.

MEI, L.; WU, X. Symplectic exponential Runge–Kutta methods for solving nonlinear Hamiltonian systems. **Journal of Computational Physics**, 2017. v. 338, p. 567–584.

MELKUMOV, M. A. *et al.* Effects of Yb 3+ and Er 3+ concentrations and doping procedure on excitation transfer efficiency in Er-Yb doped phosphosilicate fibers. **Inorganic materials**, 2010. v. 46, p. 299–303.

MIR, N. Rare earth–doped semiconductor nanomaterials. **Advanced Rare Earth-Based Ceramic Nanomaterials**. [S.I.]: Elsevier, 2022, p. 291–338.

MORAIS, A. J. DE *et al.* Multi-emission processes of hierarchically structured NaGdF 4: Tm: Yb: Tb core@ shell nanoparticles. **New Journal of Chemistry**, 2023. v. 47, n. 15, p. 7154–7161.

MUNIZ, M. *et al.* Strong stochastic Runge–Kutta–Munthe–Kaas methods for nonlinear Itô SDEs on manifolds. **Applied Numerical Mathematics**, 2023. v. 193, p. 196–203.

NETO, A. N. C. *et al.* A Tutorial Review on the Nonradiative Energy Transfer Rates between Lanthanide Ions. **Chinese Journal of Luminescence**, 2022. v. 43, n. 12, p. 1871–1891.

_____; MOURA JR, R. T.; MALTA, Oscar L. On the mechanisms of non-radiative energy transfer between lanthanide ions: centrosymmetric systems. **Journal of Luminescence**, 2019. v. 210, p. 342–347.

NEXHA, A. *et al.* Luminescence nanothermometry using self-assembled Er3+, Yb3+ doped Y2O3 nanodiscs: Might the upconversion mechanism condition their use as primary thermometers? **Optical Materials**, 2022. v. 134, p. 113216.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The journal of chemical physics**, 1962. v. 37, n. 3, p. 511–520.

PAL, I. *et al.* Structural, absorption and fluorescence spectral analysis of Pr3+ ions doped zinc bismuth borate glasses. **Journal of alloys and compounds**, 2011. v. 509, n. 28, p. 7625–7631.

PALMERI, P. *et al.* Theoretical oscillator strengths in Pr III and application to some CP stars. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, 2000. v. 129, n. 1, p. 367.

PARK, J. H. Chaos synchronization between two different chaotic dynamical systems. **Chaos, Solitons & Fractals**, 2006a. v. 27, n. 2, p. 549–554.

_____. Chaos synchronization of nonlinear Bloch equations. **Chaos, Solitons & Fractals**, 2006b. v. 27, n. 2, p. 357–361.

PITRE, L. *et al.* Determinations of the Boltzmann constant. **Comptes Rendus Physique**, 2019. v. 20, n. 1–2, p. 129–139.

PRESS, W. H. **Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing**. [S.I.]: Cambridge university press, 2007.

QIN, X. *et al.* Surface plasmon–photon coupling in lanthanide-doped nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 2021. v. 12, n. 5, p. 1520–1541.

REISFELD, R. Multiphonon relaxation in glasses. **Radiationless Processes**, 1980. p. 489–498.

REISFELD, Renata; JORGENSEN, C. K. **Lasers and excited states of rare earths**. [S.I.]: Springer Science & Business Media, 2012. V. 1.

RISEBERG, L. A.; WEBER, M. J. III relaxation phenomena in rare-earth luminescence. **Progress in optics**, 1977. v. 14, p. 89–159.

RIVERA-LÓPEZ, F.; TORRES, M. E.; COS, G. G. DE. Upconversion and cooperative luminescence in YBO₃: Yb³⁺-Er³⁺. **Materials Today Communications**, 2021. v. 27, p. 102434.

SHANFENG, L. I. *et al.* Rate equation model analysis on the infrared and upconversion emission of Er/Yb co-doped borate-silicate glass. **Journal of Rare Earths**, 2010. v. 28, n. 2, p. 237–242.

SHYICHUK, A. *et al.* Energy transfer upconversion dynamics in YVO₄: Yb³⁺, Er³⁺. **Journal of Luminescence**, 2016. v. 170, p. 560–570.

SIEBRAND, W. Radiationless transitions in polyatomic molecules. I. Calculation of Franck—Condon factors. **The Journal of Chemical Physics**, 1967. v. 46, n. 2, p. 440–447.

SILVA, J. Y. R. *et al.* A thermo-responsive adsorbent-heater-thermometer nanomaterial for controlled drug release:(ZIF-8, Eu³⁺Tb³⁺)@ AuNP core-shell. **Materials Science and Engineering: C**, 2019. v. 102, p. 578–588.

SKRZYPczAK, U. *et al.* Comprehensive rate equation analysis of upconversion luminescence enhancement due to BaCl₂ nanocrystals in neodymium-doped fluorozirconate-based glass ceramics. **Journal of Physical Chemistry C**, 2014. v. 118, n. 24.

SOUZA, A. S. *et al.* On the quenching of trivalent terbium luminescence by ligand low lying triplet state energy and the role of the 7F5 level: The [Tb (tta) 3 (H₂O) 2] case. **Journal of Luminescence**, 2015. v. 167, p. 167–171.

SOUZA, K. M. N. DE *et al.* Novel and high-sensitive primary and self-referencing thermometers based on the excitation spectra of lanthanide ions. **Advanced Optical Materials**, 2022. v. 10, n. 19, p. 2200770.

SUO, H. *et al.* Local symmetric distortion boosted photon up-conversion and thermometric sensitivity in lanthanum oxide nanospheres. **Nanoscale**, 2018. v. 10, n. 19, p. 9245–9251.

SUTA, M.; MEIJERINK, A. A theoretical framework for ratiometric single ion luminescent thermometers—thermodynamic and kinetic guidelines for optimized performance. **Advanced Theory and Simulations**, 2020. v. 3, n. 12, p. 2000176.

SUYVER, J. F. *et al.* Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, 2005. v. 71, n. 12, p. 125123.

TAMRAKAR, R. K.; BISEN, D. P.; BRAHME, N. Effect of Yb³⁺ concentration on photoluminescence properties of cubic Gd₂O₃ phosphor. **Infrared Physics & Technology**, 2015. v. 68, p. 92–97.

TANNER, P. A. Lanthanide luminescence in solids. **Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects**, 2011. p. 183–233.

VALIEV, U. V; GRUBER, J. B.; BURDICK, G. W. **Magneto-optical spectroscopy of the rare-earth compounds: development and application.** [S.I.]: Scientific Research Publishing, Inc. USA, 2012.

WANG, C. *et al.* A spatial/temporal dual-mode optical thermometry platform based on synergetic luminescence of Ti^{4+} - Eu^{3+} embedded flexible 3D micro-rod arrays: High-sensitive temperature sensing and multi-dimensional high-level secure anti-counterfeiting. **Chemical Engineering Journal**, 2019. v. 374, p. 992–1004.

_____ *et al.* A review and outlook of ratiometric optical thermometer based on thermally coupled levels and non-thermally coupled levels. **Journal of Alloys and Compounds**, 2022. v. 894, p. 162494.

WANG, Fei *et al.* Cooperative upconversion luminescence of Er^{3+} in Gd_2O_3 - xS_x phosphor. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2018. v. 190, p. 312–317. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142517307394>>.

WANG, W. *et al.* Upconversion luminescence and effect of pump power on optical thermometry of Yb^{3+} / Er^{3+} co-doped YOF self-crystallization glass ceramics. **Optical Materials**, 2023a. v. 135, p. 113330.

_____ *et al.* Upconversion luminescence and effect of pump power on optical thermometry of Yb^{3+} / Er^{3+} co-doped YOF self-crystallization glass ceramics. **Optical Materials**, 2023b. v. 135, p. 113330.

WANG, Y. *et al.* Remote manipulation of upconversion luminescence. **Chemical Society Reviews**, 2018. v. 47, n. 17, p. 6473–6485.

WATTS, R. K.; RICHTER, H. J. Diffusion and Transfer of Optical Excitation in YF_3 : Yb , Ho . **Physical Review B**, 1972. v. 6, n. 4, p. 1584.

WEBER, M. J. Radiative and multiphonon relaxation of rare-earth ions in Y_2O_3 . **Physical Review**, 1968. v. 171, n. 2, p. 283.

WEGH, R. T. *et al.* Extending Dieke's diagram. **Journal of Luminescence**, 2000. v. 87, p. 1002–1004.

WILLIAMS, F. E.; EYRING, H. The mechanism of the luminescence of solids. **The Journal of Chemical Physics**, 1947. v. 15, n. 5, p. 289–304.

WILLIAMS, G. M. *et al.* Anomalously small 4f-5d oscillator strengths and 4f-4f electronic Raman scattering cross sections for Ce 3+ in crystals of LuPO 4. **Physical Review B**, 1989. v. 40, n. 6, p. 4143.

WORLD TRADE ORGANIZATION. **World Trade Report 2010 : trade in natural resources**. [S.I.]: World Trade Organization, 2010.

XIANG, G. *et al.* Optical thermometry based on the thermally coupled energy levels of Er 3+ in upconversion materials. **Dalton Transactions**, 2020. v. 49, n. 47, p. 17115–17120.

_____ *et al.* Design of a bi-functional NaScF4: Yb3+/Er3+ nanoparticles for deep-tissue bioimaging and optical thermometry through Mn2+ doping. **Talanta**, 2021. v. 224, p. 121832.

YANG, S.-O. *et al.* Development of a distributed optical thermometry technique for battery cells. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 2022. v. 194, p. 123020.

YASSEN, M. T. Chaos control of Chen chaotic dynamical system. **Chaos, Solitons & Fractals**, 2003. v. 15, n. 2, p. 271–283.

ZHANG, J.-M.; LIU, Y. Fermi's golden rule: its derivation and breakdown by an ideal model. **European Journal of Physics**, 2016. v. 37, n. 6, p. 65406.

ZHANG, Meilin *et al.* OCRUN: an oppositional Runge Kutta optimizer with cuckoo search for global optimization and feature selection. **Applied Soft Computing**, 2023. v. 146, p. 110664.

ZHOU, Jing *et al.* **Upconversion luminescent materials: Advances and applications. Chemical Reviews**. American Chemical Society.

ZHOU, X. *et al.* Yellow to violet upconversion processes of Nd3+ in neat Cs2NaNdCl6 elpasolite. **Optical Materials**, 2014. v. 37, p. 24–27.

ZOU, K. *et al.* Broad-spectrum and long-lifetime emissions of Nd³⁺ ions in lead fluorosilicate glass. **Optics Express**, 2009. v. 17, n. 12, p. 10001–10009.

ZUBENKO, D. A. *et al.* Different mechanisms of nonlinear quenching of luminescence. **Physical Review B**, 1997. v. 55, n. 14, p. 8881.

APÊNDICE A.

Estão apresentadas as dependências entre o logaritmo da população do nível emissor i , $\log n_i$, e o logaritmo da taxa de excitação, $\log k_{12}$, para os níveis emissores $i = 5, 6$ e 7 , com taxas de excitação k_{12} variando de $0,1$ a $1,0 \text{ s}^{-1}$.

Figura A1. Dependência do logaritmo da população do nível emissor 5 , ${}^4\text{F}_{9/2}$ Er^{3+} , $\log n_5$, e o logaritmo da taxa de excitação, $\log k_{12}$, para a CAE no sistema $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. A população foi obtida após $0,01$ s em condição de estado-estacionário. A linha vermelha representa o ajuste linear com inclinação igual a $1,982$ e $R^2 = 0,99999$.

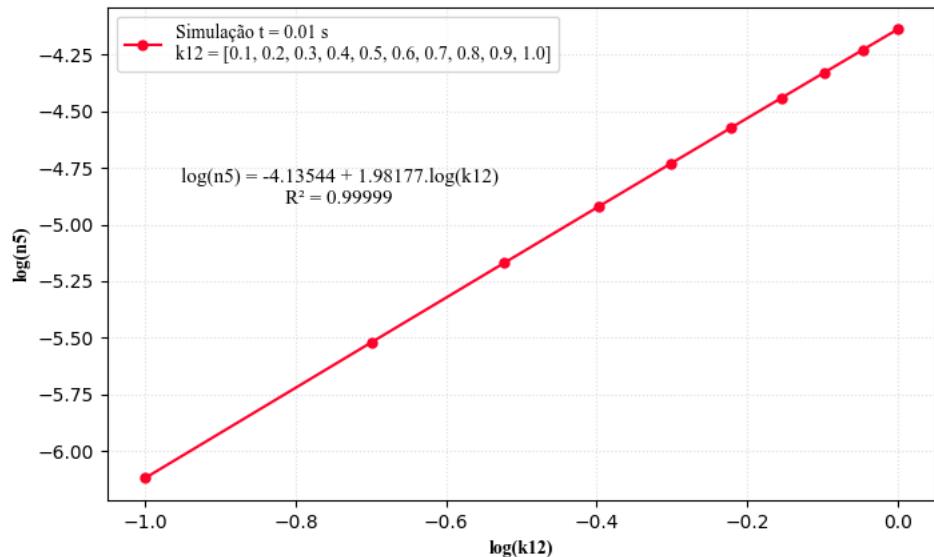


Figura A2. Mesmo que a **Figura A1** para o nível emissor 6 , ${}^4\text{S}_{3/2}$ Er^{3+} , com inclinação igual a $1,982$ e $R^2 = 0,99999$.

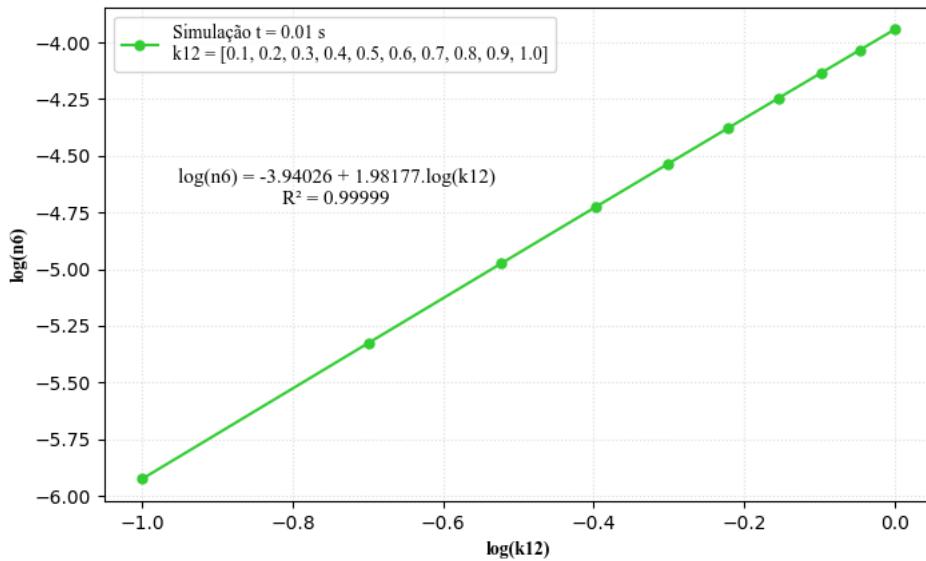
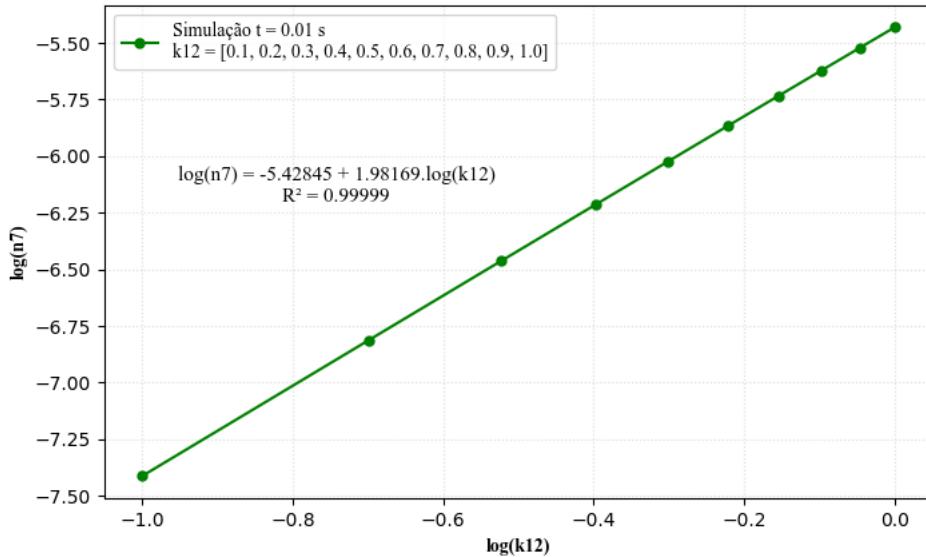


Figura A3. Mesmo que a **Figura A1** para o nível emissor 7, ${}^2\text{H}_{11/2}\text{ Er}^{3+}$, com inclinação igual a 1,982 e $R^2 = 0,99999$.



Estão apresentadas as dependências entre o logaritmo da população do nível emissor i , $\log n_i$, e o logaritmo da taxa de excitação, $\log k_{12}$, para os níveis emissores $i = 5, 6$ e 7 , com taxas de excitação k_{12} variando de $10,0$ a $100,0\text{ s}^{-1}$.

Figura A4. Dependência do logaritmo da população do nível emissor 5, ${}^4\text{F}_{9/2}\text{ Er}^{3+}$, $\log n_5$, e o logaritmo da taxa de excitação, $\log k_{12}$, para a CAE no sistema $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$. A

população foi obtida após 0,01 s em condição de estado-estacionário. A linha vermelha representa o ajuste linear com inclinação igual a 1,982 e $R^2 = 0,99999$.

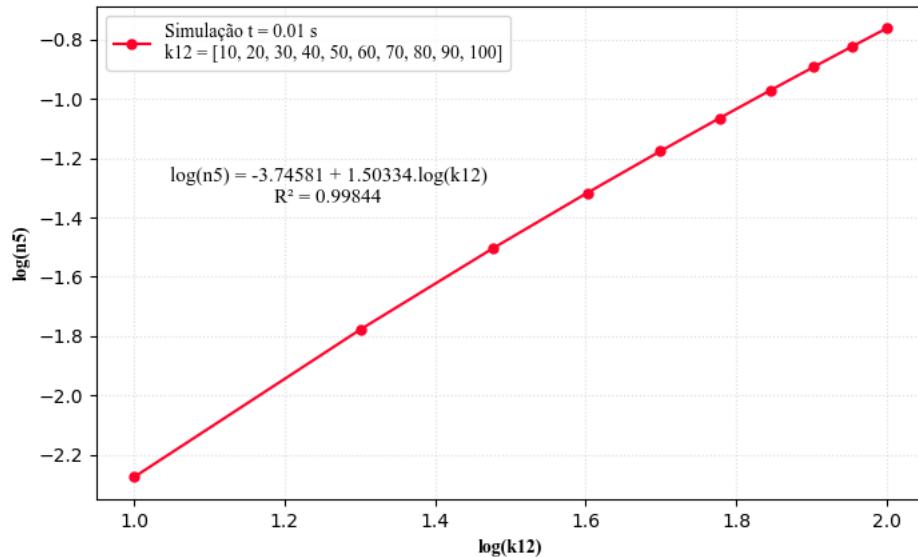


Figura A5. Mesmo que a **Figura A4** para o nível emissor 6, ${}^4S_{3/2} \text{Er}^{3+}$, com inclinação igual a 1,982 e $R^2 = 0,99999$.

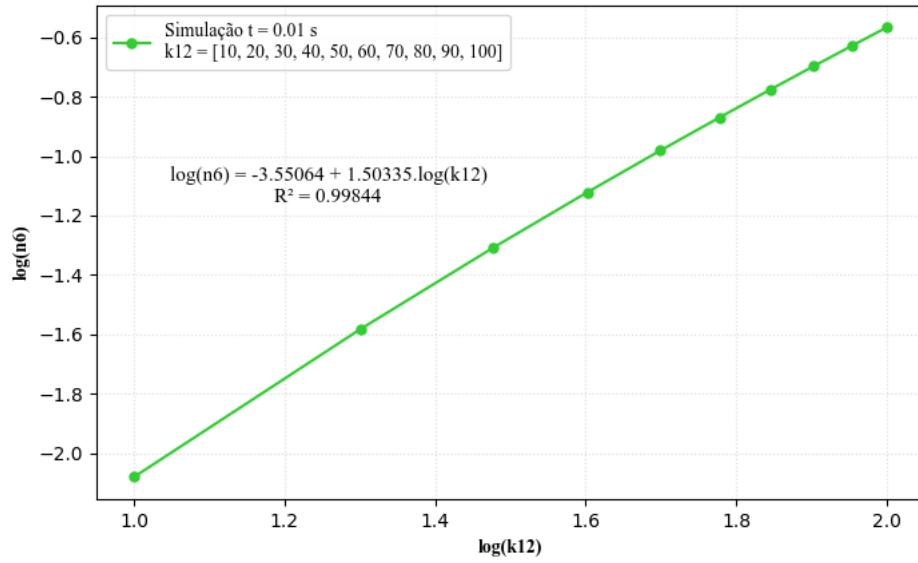
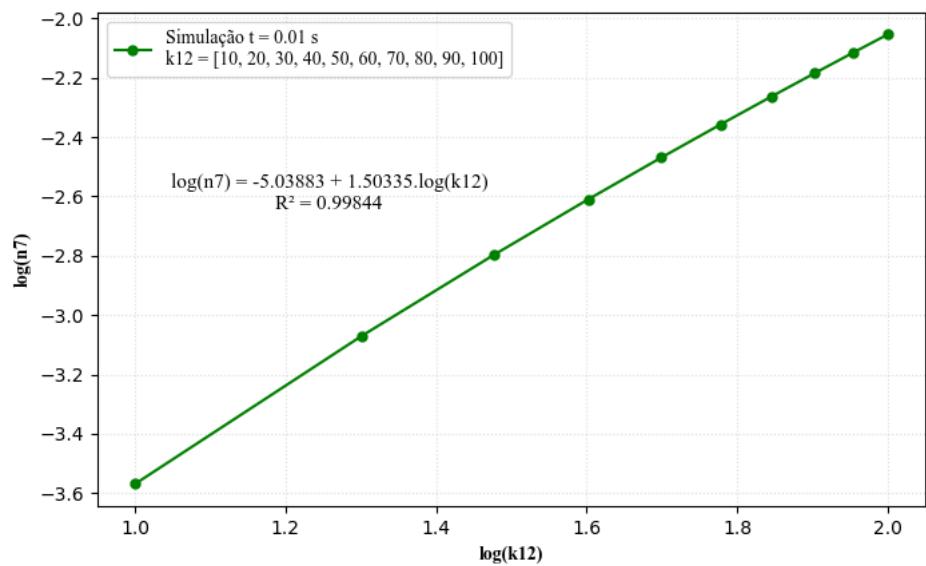


Figura A6. Mesmo que a **Figura A4** para o nível emissor 7, ${}^2\text{H}_{11/2} \text{Er}^{3+}$, com inclinação igual a 1,982 e $R^2 = 0,99999$.



APÊNDICE B.

$$\dot{n}_6 = -(k_{63}n_6 + k_{65}n_6 + k_{67}n_6) + (k_{76}n_7) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

$$\dot{n}_7 = -(k_{73}n_7 + k_{76}n_7) + (k_{67}n_6 + k_{87}n_8) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Considerando regime de estado-estacionário ($\dot{n}_6 = \dot{n}_7 = 0$),

$$0 = -(k_{63}n_6 + k_{65}n_6 + k_{67}n_6) + (k_{76}n_7)$$

$$0 = -(k_{73}n_7 + k_{76}n_7) + (k_{67}n_6 + k_{87}n_8)$$

Para o nível 6:

Reordenando os termos:

$$(k_{76}n_7) = (k_{63} + k_{65} + k_{67})n_6$$

$$\rightarrow \frac{n_6}{n_7} = \frac{k_{76}}{(k_{63} + k_{65} + k_{67})}$$

$$\text{Fazendo } x = \frac{k_{63} + k_{65}}{k_{67}}$$

Então,

$$\rightarrow (1 + x)^{-1} = \left(1 + \frac{k_{63} + k_{65}}{k_{67}}\right)^{-1}$$

$$\rightarrow (1 + x)^{-1} = \left(\frac{k_{63} + k_{67} + k_{65}}{k_{67}}\right)^{-1}$$

$$\rightarrow (1 + x)^{-1} = \left(\frac{k_{67}}{k_{63} + k_{67} + k_{65}}\right)$$

Portanto,

$$\rightarrow \frac{n_6}{n_7} = \frac{k_{76}}{k_{67}} (1 + x)^{-1}$$

Para $x \ll 1$

$$(1 + x)^{-1} \cong (1 - x)$$

E podemos assumir:

$$\frac{n_6}{n_7} \cong \frac{k_{76}}{k_{67}} (1 - x)$$

Para o nível 7:

$$(k_{67}n_6 + k_{87}n_8) = (k_{73} + k_{76})n_7$$

$$k_{67}n_6 = k_{73}n_7 + k_{76}n_7 - k_{87}n_8$$

Supondo um y tal que:

$$\frac{n_6}{n_7} = \frac{k_{76}}{k_{67}}(1 - y)$$

Então,

$$(1 - y) = \frac{n_6}{n_7} \frac{k_{67}}{k_{76}}$$

$$(1 - y)k_{76}n_7 = k_{67}n_6$$

$$k_{76}n_7 - yk_{76}n_7 = k_{67}n_6$$

Pela equação de taxa:

$$k_{67}n_6 = k_{76}n_7 + k_{73}n_7 - k_{87}n_8$$

Portanto,

$$-yk_{76}n_7 = k_{73}n_7 - k_{87}n_8$$

$$y = \frac{-k_{73}n_7 + k_{87}n_8}{k_{76}n_7}$$

$$\rightarrow n_7 = \frac{k_{67}n_6 + k_{87}n_8}{(k_{73} + k_{76})}$$

Dividindo ambos os membros por $k_{76}n_7$.

$$\rightarrow k_{73} - k_{87} \frac{n_8}{n_7} = \frac{k_{67}n_6}{k_{76}n_7}$$

$$\rightarrow \frac{k_{73}n_7 - k_{87}n_8}{n_7} = \frac{k_{67}n_6}{k_{76}n_7}$$

$$\rightarrow \frac{k_{73}n_7 - k_{87}n_8}{n_7} \frac{k_{76}}{k_{67}} = \frac{n_6}{n_7}$$

$$\rightarrow (1 - y) \frac{k_{76}}{k_{67}} = \frac{n_6}{n_7}$$

$$\frac{k_{73}n_7 - k_{87}n_8}{n_7} = 1 - y$$

Então

$$y = \frac{k_{87}n_8}{k_{76}n_7} - \frac{k_{73}}{k_{76}}$$

Demonstração da obtenção Eq. 5.6.

Considerando Eq. 5.5:

$$k_{76}(T) = k_0 \left[1 - e^{-\tilde{\nu}_{\text{ef}}/(kT)} \right]^{-\Delta E_{76}/\tilde{\nu}_{\text{ef}}}, \quad k_0 = C e^{-\alpha \Delta E_{76}} \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Para $\tilde{\nu}_{\text{ef}} \cong kT$,

Pode-se aproximar:

$$1 - e^{-\tilde{\nu}_{\text{ef}}/(kT)} \cong \tilde{\nu}_{\text{ef}}/(kT)$$

A Eq. 5.5 pode ser rearranjada:

$$k_{76}(T) = k_0 \frac{1}{\left[1 - e^{-\tilde{\nu}_{\text{ef}}/(kT)} \right]^{\Delta E_{76}/\tilde{\nu}_{\text{ef}}}}, \quad k_0 = C e^{-\alpha \Delta E_{76}}$$

Substituindo a aproximação usada, no denominador, chegamos na Eq. 5.6:

$$k_{76}(T) \cong k_0 \left(\frac{k}{\tilde{\nu}_{\text{ef}}} \right)^\eta T^\eta, \quad \eta = \frac{\Delta E_{76}}{\tilde{\nu}_{\text{ef}}} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

ANEXOS

Tabela 5. Experimental and theoretical energy levels in cm^{-1} of Er^{3+} in LiYF_4 .

Multiplet	$\Gamma(S_4)^{[a]}$	E (Experimental [b])	E (Theoretical)
$^41_{15/2}$	5,6	0	8
	5,6	15	11
	7,8	23	11
	7,8	53	50
	7,8	247	250
	5,6	286	285
	5,6	325	317
	5,6	352	336
$^41_{13/2}$	7,8	6536	6539
	5,6	6540	6544
	5,6	6579	6583
	7,8	6672	6680
	5,6	6696	6703
	7,8	6725	6731
	5,6	6739	6744
$^4I_{11/2}$	7,8	10222	10216
	5,6	10239	10231
	5,6	10285	10284
	7,8	10303	10305
	5,6	10320	10310
	7,8	10355	10322
$^4I_{9/2}$	7,8 5,6	12369	12368 12519

	7,8	12549	12559
	5,6	12575	12574
	7,8	12671	12678
$^4F_{9/2}$	7,8	15314	15335 15359
	5,6	15333	15359
	7,8	15349	15375
	7,8	15425	15447
	5,6	15477	15502
	5,6	18438	18437
$^4S_{3/2}$	7,8	18497	18496
	5,6	19157	19165
	7,8	19176	19188
	7,8	19228	19232
	5,6	19313	19307
	7,8	19330	19313
$^2H_{11/2}(2)$	5,6	19346	19327
	7,8	20576	20542
	5,6		20544
	5,6	20666	20638
	7,8	20674	20647
$^4F_{7/2}$			

SCRIPT FORTRAN (ucnum8.f)

```

program ucnum8
c
c Numerical solution of rate equations for upconversion
c with 8-level system
c
  implicit none
  integer
$    maxstp,nmax,nvar,nok,noktot,nbad,nbadtot,kount,
$    iunit,junit,lunit,munit,
$    k, i, j, ii, jj, ll, mm, nn, nm, nl, skip, kwrite
  double precision
$    rate,ystart,ratemax,hmin,h1,tfinal,y,dydx,yscal,eps,x1,x2,
$    ytemp,ysav,dysav,ytemp1,dytemp1,dytemp2,
$    zero,one,ten
  character*1 str1
  character*2 str2
  character*4 file1
  character*5 file2
  parameter
$    (maxstp=10000, nmax=10, eps=1.0d-7)
  dimension
$    rate(nmax,nmax), ystart(nmax),
$    y(nmax), dydx(nmax), yscal(nmax),
$    ytemp(nmax), ysav(nmax), dysav(nmax),
$    ytemp1(nmax), dytemp1(nmax), dytemp2(nmax)
  data
$    zero/0.0d0/, one/1.0d0/, ten/1.0d01/
c
  open(unit=9,file='ET.INP',status='old')
  open(unit=8,file='ET.OUT',status='replace')
  rewind (9,err=1000)
c
c read the number of equations (nvar), the final time tfinal
c (in seconds), and the number of points at which the
c equations will be integrated.
  read(9,*)
  read(9,*)nvar, tfinal, skip
c
c nvar = number of states; tfinal = final time;
c skip = number of calls that will be skipped for printing
c
c check for the maximum number of equations allowed
  if(nvar .gt. nmax) goto 1002
c
c read the initial populations: y(1) y(2) y(3) ... y(nvar)
c which in general have y(i)=1.0 and y(j.ne.i)=0.0

```

```

c
do 5 k=1,nvar
  read(9,*) ystart(k)
5  continue
c
c  read each transfer rate (in second**-1) in the following
c  order: rate(1,1) rate(1,2) rate(1,3) ... rate(1,n)
c          rate(2,1) rate(2,2) rate(2,3) ... rate(2,n)
c          rate(3,1) rate(3,2) rate(3,3) ... rate(3,n)
c          ...
c          rate(n,1) rate(n,2) rate(n,3) ... rate(n,n)
c
c  where n=nvar
c
ratemax = zero
do 10 i=1,nvar
  do 11 j=1,nvar
    read(9,*) rate(i,j)
    if(rate(i,j) .gt. ratemax) ratemax = rate(i,j)
11  continue
10  continue
c
close(unit=9,status='keep')
c
c  open the units and files for writing the results
do 15 ii=1,nvar
  iunit=9+ii
  if(ii .lt. 10) then
    write(str1,1060)ii
    file1='pop'//str1
    open(unit=iunit,file=file1,status='replace')
  else
    write(str2,1070)ii
    file2='pop'//str2
    open(unit=iunit,file=file2,status='replace')
  endif
15  continue
c
c  write up the initial values
do 20 jj=1,nvar
  junit=9+jj
  write(junit,1020) x1, ystart(jj)
20  continue
c
c  Guess for the initial step (h1)
h1 = one/(ratemax*ten)
x1 = zero
hmin = zero
kount = 0

```

```

        kwrite = skip
        nbadtot = 0
        noktot = 0
100  continue
        x2 = x1 + h1
        call odeint(ystart,rate,x1,x2,eps,h1,hmin,y,dydx,yscal,
        *                  ytemp,ysav,dysav,ytemp1,dytemp1,dytemp2,
        *                  nvar,nmax,nok,nbad,maxstp)
C
        noktot = noktot + nok
        nbadtot = nbadtot + nbad
        kount = kount + 1
C
C      write up the initial results
        if (kount .eq. 1) then
            do 40 ll=1,nvar
                lunit=9+ll
                write(lunit,1020) x2, ystart(ll)
40      continue
        endif
C
C      write up the results after skip times
        if (kount .eq. kwrite) then
            do 45 ll=1,nvar
                lunit=9+ll
                write(lunit,1020) x2, ystart(ll)
45      continue
            kwrite = kwrite + skip
        endif
C
        x1 = x2
        if(x2 .lt. tfinal) goto 100
C
C      close all open units
        do 50 mm=1,nvar
            munit=9+mm
            close(munit,status='keep')
50      continue
C
        write(8,*)"Initial Time Step = ', h1
        write(8,*)"Final Time (s) = ', x2
        write(8,*)"Final Populations"
C
        do 60 nn=1,nvar
            write(8,*) ystart(nn)
60      continue
C
        write(8,*)"Sum of the populations of the donor = ', y(1)+y(2)
        write(8,*)"Sum of the populations of the acceptor = ',

```

```

$      y(3)+y(4)+y(5)+y(6)+y(7)+y(8)
      write(8,*)'Sum of all populations = ',
$      y(1)+y(2)+y(3)+y(4)+y(5)+y(6)+y(7)+y(8)

C
      write(8,*)'Transition rates (s-1)'

C
      do 70 nm=1,nvar
          do 71 nl=1,nvar
              write(8,*) nm, nl, rate(nm,nl)
71      continue
70      continue

C
      write(8,*)'Normal Termination of UCNUM8'
C
      close(unit=8,status='keep')
C      ! Consider modifying the status of 'keep' above
      stop
C-----
C      Error messages
C-----
1000 write(8,1001)
      stop
1001 format(10x,'NO INPUT DECK SUPPLIED')

C
1002 write(8,1003)nmax
      stop
1003 format(10x,'The maximum number of equations is ',i4)

C
C-----
C      Formats
C-----
1020 format(3x,d15.7,d15.7)
1030 format(3x,a13,F4.1,a1)
1060 format(i1)
1070 format(i2)
      end

C
C
      subroutine odeint(ystart,rate,x1,x2,eps,h1,hmin,y,dydx,yscal,
$                           ytemp,ysav,dysav,ytemp1,dytemp1,dytemp2,
$                           nvar,nmax,nok,nbad,maxstp)
      implicit none
      integer
$      nvar, nmax, nok, nbad, maxstp, nstp, i, j, k
      double precision
$      ystart(nmax), rate(nmax,nmax),
$      y(nmax), dydx(nmax), yscal(nmax),
$      ytemp(nmax), ysav(nmax), dysav(nmax),
$      ytemp1(nmax), dytemp1(nmax), dytemp2(nmax),

```

```

$      x1, x2, eps, h1, hmin, tiny, x, h, hdid, hnnext,
$      zero, one
  parameter
$      (tiny=1.0d-30)
  data
$      zero /0.0d0/, one /1.0d0/
c
  x = x1
  h = sign(h1,x2-x1)
  nok = 0
  nbad = 0
c
  do 11 i=1,nvar
    y(i) = ystart(i)
11  continue
c
  do 24 nstp=1,maxstp
    call derivs(y,dydx,rate,nvar,nmax)
    do 12 j=1,nvar
      yscal(j)=abs(y(j))+abs(h*dydx(j))+tiny
c      since some y(i)'s starts and goes to zero, this expression for
c      yscal(j) is not going to work. So, yscal(j) are set the the
c      maximum values of y(i)=1.0
c
      yscal(j) = one
12  continue
      if((x+h-x2)*(x+h-x1).gt.zero) h=x2-x
c
      call rkqc(y,dydx,rate,yscal,ytemp,ysav,dysav,
      *           ytemp1,dytemp1,dytemp2,
      *           x,h,eps,hdid,hnnext,nvar,nmax)
      if (hdid .eq. h)then
        nok = nok + 1
      else
        nbad = nbad + 1
      endif
c
      if ((x-x2)*(x2-x1) .ge. zero)then
c
        do 14 k=1,nvar
          ystart(k) = y(k)
14  continue
c
        h1 = hnnext
        return
      endif
c
      if (abs(hnnext) .lt. hmin) stop 'Stepsize smaller than minimum'
      h=hnnext

```

```

C
24      continue
C
stop 'Too many steps.'
end
C
C
subroutine rkqc(y,dydx,rate,yscal,ytemp,ysav,dysav,
$                  ytemp1,dytemp1,dytemp2,
$                  x,htry,eps,hdid,hnext,n,nmax)
implicit none
integer
$      n, nmax, i, j, k
double precision
$      y(nmax),dydx(nmax),rate(nmax,nmax),yscal(nmax),
$      x,htry,eps,hdid,hnext,
$      ytemp(nmax),ysav(nmax),dysav(nmax),xsav,h,hh,
$      ytemp1(nmax),dytemp1(nmax),dytemp2(nmax),
$      fcor,safety,errcon,pgrow,pshrnk,errmax,
$      zero,one,half,four
parameter
$      (fcor=0.0666666667d0,safety=0.9d0,errcon=6.0d-4)
data
$      zero/0.0d0/, one/1.0d0/, half/0.5d0/, four/4.0d0/
C
pgrow=-0.20
pshrnk=-0.25
xsav=x
C
do 11 i=1,n
  ysav(i)=y(i)
  dysav(i)=dydx(i)
11 continue
C
h=htry
1 hh=h*half
call rk4(ysav,dysav,rate,xsav,hh,ytemp,ytemp1,dytemp1,dytemp2,
*           n,nmax)
x=xsav+hh
call derivs(ytemp,dydx,rate,n,nmax)
call rk4(ytemp,dydx,rate,x,hh,y,ytemp1,dytemp1,dytemp2,
*           n,nmax)
x=xsav+h
if (x. eq. xsav) stop 'Stepsize not significant in rkqc.'
call rk4(ysav,dysav,rate,xsav,h,ytemp,ytemp1,dytemp1,dytemp2,
*           n,nmax)
errmax=zero
do 12 j=1,n
  ytemp(j)=y(j)-ytemp(j)

```

```

        errmax=max(errmax,abs(ytemp(j)/yscal(j)))
12  continue
errmax=errmax/eps
if(errmax.gt.one) then
    h=safety*h*(errmax**pshrnk)
    goto 1
else
    hdid=h
    if(errmax.gt.errcon)then
        hnext=safety*h*(errmax**pgrow)
    else
        hnext=h*four
    endif
endif
do 13 k=1,n
    y(k)=y(k)+ytemp(k)*fcor
13  continue
return
end

c
c
subroutine rk4(y,dydx,rate,x,h,yout,yt,dyt,dym,n,nmax)
implicit none
integer
$      n, nmax, i, j, k, l
double precision
$      y(nmax),dydx(nmax),rate(nmax,nmax),x,h,yout(nmax),
$      yt(nmax),dyt(nmax),dym(nmax),
$      hh, h6, xh,
$      half, two, six
data
$      half /0.5d0/, two /2.0d0/, six /6.0d0/
c
hh=h*half
h6=h/six
xh=x+hh
c
do 11 i=1,n
    yt(i)=y(i)+hh*dydx(i)
11  continue
call derivs(yt,dyt,rate,n,nmax)
c
do 12 j=1,n
    yt(j)=y(j)+hh*dyt(j)
12  continue
call derivs(yt,dym,rate,n,nmax)
c
do 13 k=1,n
    yt(k)=y(k)+h*dym(k)

```

```

        dym(k)=dyt(k)+dym(k)
13  continue
      call derivs(yt,dyt,rate,n,nmax)
c
      do 14 l=1,n
        yout(l)=y(l)+h6*(dydx(l)+dyt(l)+two*dym(l))
14  continue
c
      return
      end
c
c
      subroutine derivs(y,dydx,k,nvar,nmax)
      implicit none
      integer
      $      nvar, nmax,
      $      i, j
      double precision
      $      y(nmax), dydx(nmax), k(nmax,nmax),
      $      sum, zero
      data zero /0.0d0/
c
c      rate equations for 8-level system upconversion
c

      dydx(1)=-(k(1,2)*y(1)+k(4,2)*y(1)*y(4)+k(8,2)*y(1)*y(8))
      $      +(k(2,1)*y(2)+k(2,4)*y(2)*y(3)+k(2,8)*y(2)*y(4))
      dydx(2)=-(k(2,1)*y(2)+k(2,4)*y(2)*y(3)+k(2,8)*y(2)*y(4))
      $      +(k(1,2)*y(1)+k(4,2)*y(1)*y(4)+k(8,2)*y(1)*y(8))
      dydx(3)=-(k(2,4)*y(2)*y(3))
      $      +(k(4,3)*y(4)+k(5,3)*y(5)+k(6,3)*y(6)+k(7,3)*y(7)
      $      +k(4,2)*y(1)*y(4))
      dydx(4)=-(k(4,3)*y(4)+k(4,2)*y(1)*y(4)+k(2,8)*y(2)*y(4))
      $      +(k(2,4)*y(2)*y(3)+k(8,2)*y(1)*y(8)+k(5,4)*y(5))
      dydx(5)=-(k(5,3)*y(5)+k(5,4)*y(5))
      $      +(k(6,5)*y(6))
      dydx(6)=-(k(6,3)*y(6)+k(6,5)*y(6)+k(6,7)*y(6))
      $      +(k(7,6)*y(7))
      dydx(7)=-(k(7,3)*y(7)+k(7,6)*y(7))
      $      +(k(6,7)*y(6)+k(8,7)*y(8))
      dydx(8)=-(k(8,7)*y(8)+k(8,2)*y(8)*y(1))
      $      +(k(2,8)*y(2)*y(4))
c
      return
      end
c

```

EXEMPLO DE ARQUIVO DE INPUT (ET.INP)

nvar	tfinal	skip
8	0.01	1
18.0		y1
0.0E0		y2
2.0E0		y3
0.0E0		y4
0.0E0		y5
0.0E0		y6
0.0E0		y7
0.0E0		y8
0.0		k11
0.9		k12
0.0		k13
0.0		k14
0.0		k15
0.0		k16
0.0		k17
0.0		k18
3.57E03		k21
0.0		k22
0.0		k23
1.25E06		k24
0.0		k25
0.0		k26
0.0		k27
1.10E06		k28
0.0		k31
0.0		k32
0.0		k33

0.0	k34
0.0	k35
0.0	k36
0.0	k37
0.0	k38
0.0	k41
7.94E04	k42
6.00E03	k43
0.0	k44
0.0	k45
0.0	k46
0.0	k47
0.0	k48
0.0	k51
0.0	k52
1.00E03	k53
5.00E02	k54
0.0	k55
0.0	k56
0.0	k57
0.0	k58
0.0	k61
0.0	k62
1.00E03	k63
0.0	k64
1.60E03	k65
0.0	k66
2.08E05	k67
0.0	k68
0.0	k71
0.0	k72
1.00E03	k73
0.0	k74
0.0	k75

3.62E06	k76
0.0	k77
0.0	k78
0.0	k81
2.43E05	k82
0.0	k83
0.0	k84
0.0	k85
0.0	k86
4.45E05	k87
0.0	k88

