



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

LUCELMA PEREIRA DE CARVALHO

**MODELAGEM DA EMISSÃO DE LUZ BRANCA CONTÍNUA POR CONVERSÃO
ASCENDENTE DE ENERGIA EM NANOMATERIAIS**

Recife

2021

LUCELMA PEREIRA DE CARVALHO

**MODELAGEM DA EMISSÃO DE LUZ BRANCA CONTÍNUA POR CONVERSÃO
ASCENDENTE DE ENERGIA EM NANOMATERIAIS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais pela Universidade Federal de Pernambuco.

Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

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

Coorientador: Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Portes, CRB4-1217

C331m Carvalho, Lucelma Pereira de
Modelagem da emissão de luz branca contínua por conversão ascendente de energia em nanomateriais / Lucelma Pereira de Carvalho. – 2021.
144 f.: il., fig., tab.

Orientador: Ricardo Luiz Longo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2021.
Inclui referências e apêndices.

1. Materiais não metálicos. 2. Conversão de energia. I. Longo, Ricardo Luiz (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2021 - 127

LUCELMA PEREIRA DE CARVALHO

**MODELAGEM DA EMISSÃO DE LUZ BRANCA CONTÍNUA POR CONVERSÃO
ASCENDENTE DE ENERGIA EM NANOMATERIAIS**

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

Aprovada em: 26/07/2021.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Luís Dias Carlos (Examinador Externo)
Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Prof. Dr. Carlos D. S. Brites (Examinador Externo)
Universidade de Aveiro

A minha família.

AGRADECIMENTOS

A minha família — meus pais, Cosma e José; meus irmãos, Lidiane e Wagner; e meu namorado, Víctor — pelo apoio incondicional, imprescindível para a realização deste trabalho.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Ricardo Longo e Prof^a. Dr^a. Juliana Angeiras, e coorientador Prof. Dr. Oscar Malta, pela disponibilidade, paciência, incentivo, bem como por me possibilitarem diversas oportunidades e por todo o conhecimento construído sob suas orientações. Muito obrigada!

Aos amigos do Laboratório de Química Teórica e Computacional (LQTC) Sarah, Jéssica, Leonardo e Keyla pelas diversas ajudas com disponibilização de materiais e discussões produtivas.

Aos avaliadores, Prof. Dr. Luís Dias Carlos e Prof. Dr. Cid Araújo, por terem aceitado o convite para a banca e pelas relevantes contribuições a este trabalho.

À FACEPE pelo financiamento à pesquisa e pela bolsa de pós-graduação (IBPG-0572-3.03/19).

Agradeço, também, a todas as contribuições que, direta ou indiretamente, outros professores, colegas e pesquisadores deram ao longo da minha jornada até aqui.

RESUMO

As emissões de luz por conversão ascendente são processos em que fótons de menor energia são convertidos em fótons de maior energia. Por exemplo, a excitação na região do infravermelho próximo (NIR) causa emissões na região do visível. Esses processos têm várias aplicações que vão desde conversão fotovoltaica e iluminação à nanomedicina, despertando assim grande interesse. Na última década, uma emissão de luz branca intensa com espectro contínuo foi observada ao excitar alguns materiais, em particular, óxidos metálicos, com fontes lasers de altas densidades de potência na região NIR. A origem desse fenômeno ainda não está estabelecida, sendo assim a motivação para o desenvolvimento e implementação de um modelo quantitativo. Este modelo foi baseado na equação de balanço de potência em que a energia absorvida do feixe de excitação é dissipada por transferência de calor (condução térmica), por aquecimento interno e por emissão térmica de luz branca (tipo corpo negro). A resolução numérica da equação obtida no modelo foi implementada com sucesso e forneceu resultados sem as aproximações utilizadas nas soluções analíticas. Com isso a dependência temporal da temperatura e da emissão de luz branca intensa com espectro contínuo por conversão ascendente de energia em (nano)materiais foram obtidas e comparadas com observações e dados experimentais. Todas as principais características desta emissão de luz branca foram explicadas e quantificadas pelos resultados analíticos e numéricos. Em particular, a dependência da intensidade integrada de emissão com a potência do laser, com o tamanho das partículas e a compactação da amostra; e a dependência com a dopagem, com a pressão e a temperatura ambiente, bem como a existência do limiar da densidade de potência da fonte de excitação e o decaimento temporal não-exponencial da emissão de luz branca. Foi mostrada a razão da emissão de luz branca obtida por conversão ascendente ser tão brilhante e tão intensa. Os resultados obtidos e suas comparações sugerem que o modelo proposto foi validado e descreve quantitativamente todas as características desse processo, podendo ser utilizado no planejamento de novos materiais mais eficientes e aprimoramento das condições experimentais.

Palavras-chave: processos de conversão ascendente de energia; luz branca; íons lantanídeos.

ABSTRACT

Light emissions by upconversion are processes in which lower energy photons are converted into higher energy photons. For example, excitation in the near infrared (NIR) region causes emissions in the visible region. These processes have several applications ranging from photovoltaics conversion and lighting to nanomedicine, which arise great interest. In the last decade, a bright white light emission with a continuous spectrum was observed when exciting some materials, in particular, metal oxides, with high power density (laser) sources at the NIR region. The origin of this phenomenon is not yet established, which is the motivation for the development and implementation of a quantitative model. This model was based on the power balance equation in which the energy absorbed from the excitation beam is dissipated by heat transfer (thermal conduction), by internal heating (thermal capacity) and by thermal emission of white light (blackbody type). The numerical solution of the differential equation obtained in the model was successfully implemented and provided results without the approximations used in the analytical solutions. Thus, the temporal dependence of temperature and of the continuous broad bright white light emission by energy upconversion in (nano)materials were obtained and compared with experimental observations and data. All the main features of these continuous bright white light emissions were explained and quantified by the analytical and numerical results. In particular, the dependence of the integrated emission intensity on excitation source power, on the particle size and sample porosity and doping; and the dependence on the ambient pressure and temperature, as well as the existence of a power density threshold of the excitation source and the non-exponential temporal decay of white light emission. It has been shown the reasons for the white light emissions obtained by upconversion are so bright and so intense. The results obtained and their comparisons with experimental data suggest that the proposed model has been validated and describes quantitatively all the features of this process, and can be used to design new, more efficient materials and improve experimental conditions.

Keywords: energy upconversion processes; white light; lanthanide ions.

LISTA ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Íon ativador
CDs	Carbon Dots
CSU	Conversão ascendente por sensibilização cooperativa (do inglês <i>Cooperative Sensitization Upconversion</i>)
CW	Operação contínua (do inglês <i>Continuous Wave</i>)
DC	Conversão descendente (do inglês <i>Downconversion</i>)
EDO	Equação Diferencial Ordinária
EDP	Equação Diferencial Parcial
ESA	Absorção de estado excitado (do inglês <i>Excited State Absorption</i>)
ET	Transferência de energia não radiativa (do inglês <i>Energy Transfer</i>)
ETU	Conversão ascendente por transferência de energia (do inglês <i>Energy Transfer Upconversion</i>)
FRET	Transferência de energia ressonante pelo mecanismo de Förster (do inglês <i>Förster resonance energy transfer</i>)
IOB	Biestabilidade óptica intrínseca (do inglês <i>Intrinsic Optical Bistability</i>)
IV	Infravermelho
LD	Lasers de diodo (do inglês <i>Laser Diodes</i>)
LII	Incandescência induzida por laser (do inglês <i>Laser Induced Incandescence</i>)
LMCT	Absorção por bandas de transferência de carga ligante metal (do inglês <i>Ligand to Metal Charge Transfer</i>)
MT	Metais de transição
NIR	Infravermelho Próximo (do inglês <i>Near Infrared</i>)
NP	Nanopartícula
PA	Avalanche de fótons (do inglês <i>Photon Avalanche</i>)
PVI	Problema de valor inicial
S	Íon sensibilizador
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (do inglês <i>Scanning Electron Microscope</i>)
TR	Terras raras
UC	Conversão ascendente (do inglês <i>Upconversion</i>)

UCI ²	Incandescência induzida por conversão ascendente (do inglês <i>Upconversion Induced Incandescence</i>)
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	20
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	21
2	REVISÃO DE LITERATURA	23
2.1	INCANDESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER	23
2.2	CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA	25
2.2.1	Conversão ascendente de energia em nanomateriais dopados com íons lantanídeos	30
2.3	MATERIAIS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA EMISSÃO DE LUZ BRANCA INTENSA	36
3	TRANSFERÊNCIA DE CALOR	47
3.1	RELAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR COM A TERMODINÂMICA.....	48
3.2	CONDUÇÃO	49
3.3	CONVECÇÃO	51
3.4	RADIAÇÃO	55
3.5	RELAÇÃO GERAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR	61
3.6	QUANTIFICAÇÃO DAS CONTRIBUIÇÕES DOS MODOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR.....	62
3.7	COMPÓSITOS: EQUILÍBRIO TÉRMICO LOCAL E CONDUTIVIDADE EFETIVA ..	63
4	RADIAÇÃO DE CORPO NEGRO E EMISSÃO DE LUZ BRANCA	66
5	O MODELO E A EQUAÇÃO DE BALANÇO DE POTÊNCIA	74
6	IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL DO MODELO PROPOSTO E PROTOCOLOS DE SIMULAÇÃO	80
6.1	ESTIMATIVAS DAS CONSTANTES CARACTERÍSTICAS.....	91
7	PREVISÕES NUMÉRICAS DO MODELO	98
7.1	EFEITO DA PRESSÃO E DA POTÊNCIA DO LASER COM COEFICIENTE DE CONDUTIVIDADE CONSTANTE E CONSIDERANDO REGIME CONTÍNUO	98
7.2	AVALIAÇÃO DA EMITÂNCIA ESPECTRAL, DOS EXPOENTES DE EMISSIVIDADE E DA INFLUÊNCIA DO PARÂMETRO C	111
7.3	ESTIMATIVA DA CONDUÇÃO DE CALOR POR PARTÍCULAS ESFÉRICAS NO REGIME DE TRANSIÇÃO	114
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	123
	REFERÊNCIAS.....	126
	APÊNDICE A – ARTIGOS E DADOS DOS MATERIAIS EMPREGADOS.....	138
	APÊNDICE B – ESTIMATIVAS DE VALORES DO PARÂMETRO α PARA SISTEMAS DISTINTOS.....	140

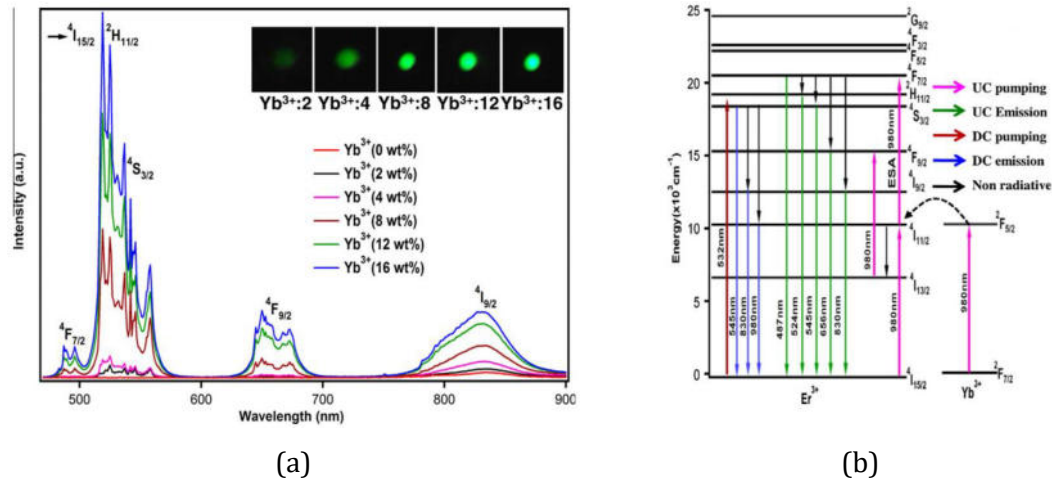
APÊNDICE C – APROXIMAÇÃO DA CONSTANTE DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA NOS REGIMES DE CONDUÇÃO CONTÍNUO E MOLECULAR LIVRE	141
--	------------

1 INTRODUÇÃO

As emissões de luz por conversão ascendente ou anti-Stokes, segundo a definição da IUPAC (1997), são processos através dos quais dois fótons se combinam em um meio não-linear para produzir um fóton com frequência maior. Contudo, processos de conversão ascendente podem envolver mais de dois fótons, e Auzel (2004) apresenta uma definição mais geral, em que define conversão ascendente de energia como processos em que fótons de menor energia são convertidos em fótons de maior energia, como resultado, por exemplo, da excitação na região do infravermelho próximo (NIR, do inglês *near infrared*), seguida de emissões no visível ou ultravioleta (UV) (AUZEL, 2004).

Os processos de conversão ascendente têm diversas possibilidades de aplicação que vão desde a conversão fotovoltaica à nanomedicina, de modo que despertaram grande interesse nas últimas décadas (AUZEL, 2004; LI et al., 2012; SU et al., 2013). Esses processos geralmente envolvem um centro sensibilizador, que popula um centro ativador envolvido na emissão, sendo as relações entre os níveis de energia desses centros importantes para a eficiência dos processos. São mais frequentemente empregados como centros ativadores íons lantanídeos trivalentes, mas também são usados metais de transição e íons actinídeos (AUZEL, 2004). Consequentemente, esses processos costumam apresentar emissões de banda discreta, por exemplo, conversão de NIR para luz verde no caso de utilização do par de íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (AUZEL, 2004). Por exemplo, Das, Reddy e Prakash (2011) obtiveram o espectro de emissão de conversão ascendente de vários fósforos $\text{KCaBO}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ excitado com laser operando em 980 nm (Figura 1.a). E, como se pode observar na Figura 1.a, o espectro de emissão de conversão ascendente é dominado pela forte emissão verde de Er^{3+} , visível a olho nu, de modo que não se trata de um espectro de emissão contínua, mas discreta. As transições em 524 e 545 nm, por exemplo, são, respectivamente, as transições $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ de Er^{3+} . A Figura 1.b apresenta uma representação esquemática dos níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , em que estão apresentados os esquemas de excitação e emissão envolvidos.

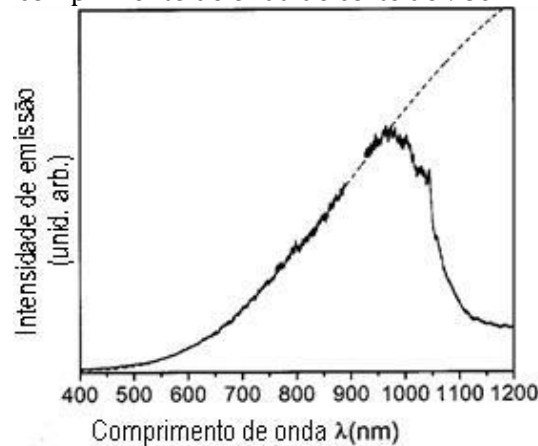
Figura 1. (a) Emissão UC de $\text{KCaBO}_3:\text{Er}^{3+}$ com diferentes x.0% em peso de codopagem de Yb^{3+} ($x = 0, 2, 4, 8, 12$ e 16) em 300 K. $\lambda_{\text{ex}} = 980$ nm. (b) Esquematisação dos níveis de energia de íons Er^{3+} e Yb^{3+} , com esquemas de excitação e emissão por conversão ascendente (UC) e conversão descendente (DC).



Fonte: Das; Reddy; Prakash (2011).

Entretanto, em 2004, Redmond e colaboradores verificaram uma emissão de banda larga contínua de luz branca brilhante ao excitar um nano pó de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ com uma fonte de laser intensa nas condições ambiente. Utilizando um espectrógrafo de 1 m e fotomultiplicadora com comprimento de corte de 960 nm, Redmond et al. (2004a) obtiveram o espectro de emissão contínua apresentado na Figura 2. A curva tracejada é um ajuste para uma distribuição de Planck, que forneceu $T = 1910$ K. Para evitar danos à fotomultiplicadora, é colocado um filtro que remove ou atenua radiação com comprimentos de onda maiores que 960 nm.

Figura 2. Espectro de emissão contínua registrado com um espectrógrafo de 1 m e fotomultiplicadora com comprimento de onda de corte de 960 nm.



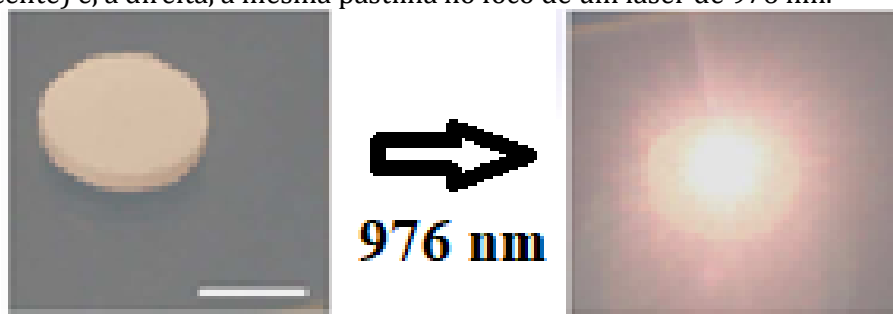
Fonte: Redmond et al. (2004a).

Além disso, cabe atentar que a diferença entre o espectro obtido por Redmond et al. (2004a), para emissão de luz branca, e os espectros obtidos em processos de conversão ascendente usual (em que se empregam íons lantanídeos como sensibilizadores, tais como o apresentado na Figura 1) é significativa, uma vez que a primeira emissão é de natureza contínua, ao passo em que a segunda é discreta.

Contudo, embora Redmond et al. (2004a) tenham feito a primeira observação dessa emissão de luz branca, discutem sobre emissão térmica não-linear, e não diretamente sobre conversão ascendente de energia. O termo conversão ascendente de energia foi primeiro empregado, para descrição desse fenômeno de emissão de luz branca, nos trabalhos de Wang e Tanner (2010) e Wang, Hao e Tanner (2010), quando observaram uma emissão de banda larga contínua de luz branca brilhante ao excitar um óxido metálico com uma fonte de laser de alta densidade de energia na região NIR (WANG; TANNER, 2010; WANG; HAO; TANNER, 2010). Dessa forma, foram esses trabalhos que chamaram atenção para esse novo tipo de conversão ascendente de energia. Desde então, esse tipo de conversão ascendente tem sido observado em vários materiais, nas formas de nanopartículas (NPs) ou de pó, quase sempre de terras raras, como o Y_2O_3 (BILIR; DI BARTOLO, 2014).

Outro material que apresenta esse fenômeno de conversão ascendente de energia é o óxido de zircônia dopada com itérbio trivalente, $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}$. A Figura 3 apresenta a emissão de luz branca intensa por uma pastilha desse material quando ela é irradiada com luz NIR (WANG et al., 2014). Na Figura 3, à esquerda, a pastilha do material está sob iluminação por lâmpada usual (fluorescente) e, à direita, no foco de um laser de 976 nm. Cabe salientar, contudo, que a emissão de luz branca também é observada quando o material é irradiado com luz solar focada e concentrada com densidade de potência 10.000 vezes maior que a luz solar não focada (WANG et al., 2014).

Figura 3. À esquerda, pastilha de $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}$ sob iluminação por lâmpada usual (fluorescente) e, à direita, a mesma pastilha no foco de um laser de 976 nm.



Fonte: Wang et al. (2014).

A origem desse fenômeno ainda não está estabelecida e vários processos já foram sugeridos: incandescência, absorção multifônons, conversão ascendente por transferência de energia, avalanche de fótons e luminescência via banda de transferência de carga (TABANLI; ERYUREK; DI BARTOLO, 2017). Apesar das várias explicações discordantes propostas, há algumas características comuns já identificadas.

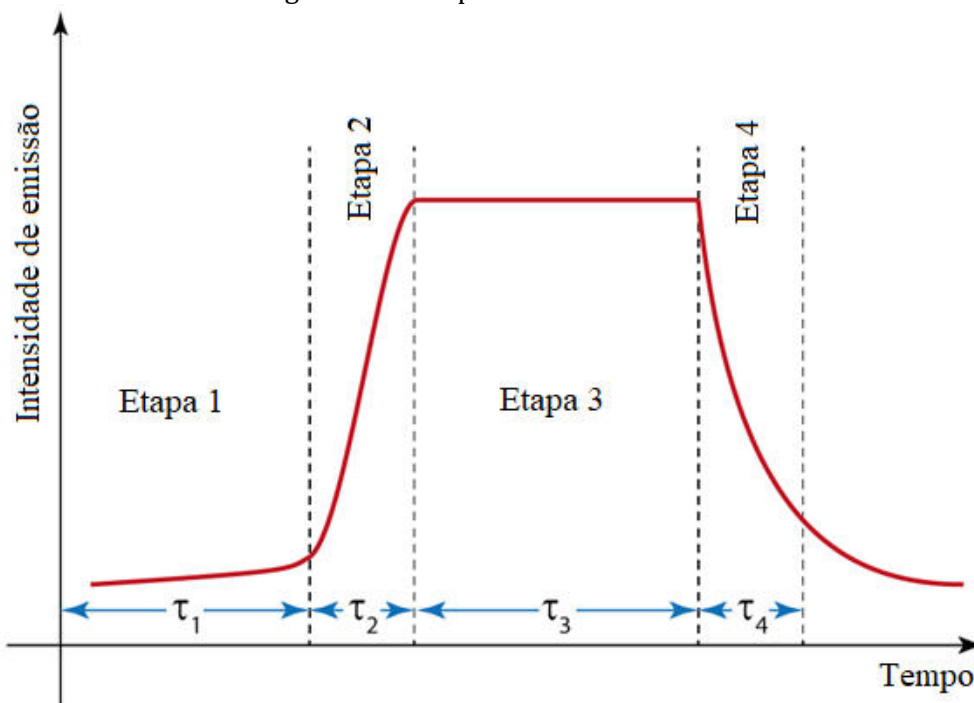
Por exemplo, trata-se de um processo de conversão ascendente de energia, uma vez que a fonte de excitação tem comprimento de onda na região NIR e a principal emissão é luz branca; e, embora, geralmente, emissões eficientes de luz branca demandem um material na forma de pó e formado por nanopartículas, materiais com partículas micrométricas ou até macroscópicas também podem emitir luz branca intensa quando excitados com lasers de alta densidade de potência. Além disso, quando a amostra é retirada do foco do laser, a intensidade integrada da emissão (I_{ss}) diminui drasticamente, e a I_{ss} é fortemente dependente da densidade de potência (P_L) da fonte de excitação — gráficos de $\log(I_{ss})$ versus $\log(P_L)$ apresentam comportamento linear com inclinações que variam entre 4 e 5 para a maioria dos sistemas¹. Há um limiar mínimo bem definido para a densidade de potência que leva à emissão de luz branca — limiar dependente da natureza e forma física do material e ambiente, em especial, da pressão (em baixas pressões, a intensidade integrada da emissão de luz branca aumenta várias ordens de grandeza).

¹ Há trabalhos que apontam valores para o expoente n muito superiores. Contudo, não há discussões consistentes sobre como esses valores foram alcançados ou mesmo de seu significado físico. Além disso, os materiais não costumam apresentar valores de emissividade suficientemente altos para justificarem um $n > 6$. De modo que, neste trabalho, consideramos que o expoente n varia entre 4 e 6.

Ainda, a fonte de excitação, geralmente, é um feixe de laser focado, mas a luz solar concentrada e focada também é adequada para certas amostras. Além disso, há um tempo de aquecimento típico da ordem de milissegundos antes que a amostra excitada inicie a emissão de luz branca. Esse tempo de aquecimento diminui com o aumento da densidade de potência da fonte de excitação e é altamente dependente da condução térmica do meio. Por fim, há um tempo de subida da ordem de milissegundos antes que a intensidade integrada atinja um regime de estado estacionário.

Com base nessas características, Longo et al. (2021) propuseram um modelo para a dependência temporal da intensidade de emissão integrada, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4. Dependência típica da intensidade integrada da emissão de luz branca por conversão ascendente de energia com o tempo.



Fonte: Longo et al. (2021).

Na Figura 4, temos que o modelo proposto subdivide-se, basicamente, em quatro eventos principais: a Etapa 1 descreve o aumento da temperatura das (nano)partículas pela energia absorvida do laser incidente; a Etapa 2 representa o aumento súbito da intensidade de emissão quando as (nano)partículas atingem uma dada temperatura típica; a Etapa 3 corresponde ao regime de estado estacionário,

em que as (nano)partículas emitem luz branca com intensidade constante, enquanto a amostra é excitada pelo laser, e a Etapa 4 é o decaimento da intensidade de emissão de luz branca quando a fonte de excitação é desligada.

Tal modelo envolve a resolução da equação de balanço de potência (conservação de energia em um intervalo de tempo) que descreve a interação da radiação com as (nano)partículas expressa como

$$W_{\text{abs}} = W_{\text{con}} + W_{\text{int}} + W_{\text{em}} + W_{\text{outros}} \quad \text{Eq. 1,}$$

em que W_{abs} é a potência absorvida da fonte de excitação pelas (nano)partículas, W_{con} é a potência de perda de energia por condução térmica, W_{int} é a potência de aumento da energia interna das (nano)partículas devido ao aumento de temperatura, W_{em} é a potência de perda por emissão radiativa, especialmente, irradiação de corpo negro (emissão térmica), das (nano)partículas, e W_{outros} leva em consideração outros processos de ganho de potência, tais como absorção de corpo negro, recozimento das (nano)partículas, transição de fase, reações químicas, assim como processos de perda de potência como sublimação, fotodissociação, emissão termoiônica etc. Nessa etapa do desenvolvimento do modelo, W_{outros} é desconsiderada, pois são desprezíveis para (nano)partículas dielétricas de óxidos.

O fenômeno associado a esse modelo foi denominado de incandescência induzida por conversão ascendente (UCI², do inglês *upconversion induced incandescence*) em analogia ao processo LII (do inglês, *laser induced incandescence*), devido a emissão de luz branca intensa ser atribuída à radiação de corpo negro em alta temperatura, e seguir, portanto, a lei de Stefan-Boltzmann, com emissividade variável. Esse modelo foi aplicado a vários sistemas sem estados dentro de um *band gap* (Y₂O₃), e com um (Yb₂O₃) e dois estados (NdAlO₃), fornecendo ótimas previsões quantitativas e orientações aos experimentalistas. O modelo pode, ainda, ser aplicado à incandescência de (nano)partículas de óxido aquecidas por (nano)partículas de ouro excitadas por ondas contínuas de laser NIR, em que não há ressonância com o *plasmon* da rede (CHEN et al., 2014).

Recentemente, baseados em argumentos similares, Bastos et al. (2020), interessados na relevância do estudo da transferência de calor e propriedades térmicas na nanoescala para a compreensão da termorregulação celular, realizaram um trabalho envolvendo, simultaneamente, experimentos e o emprego de um modelo baseado na conservação de energia, que permite a determinação da

capacidade calorífica de um nanoconstruto (uma nanopartícula de conversão ascendente e seu revestimento de bicamada lipídica conformal). No que tange ao modelo, cada componente do nanofluido (nanopartículas de conversão ascendente, bicamada lipídica e solvente) foi considerado independente, de modo que a seção de choque de absorção total é dada pela soma das seções de choque de absorção de cada componente individual. O mesmo tratamento foi dado às propriedades de transferência de calor, como capacidade térmica (calorífica). A conservação de energia determina que a energia total de um sistema isolado é constante, isto é, se conserva ao longo do tempo. Dessa forma, a potência ganha, W_{ganha} , deve ser igual à potência perdida (ou dissipada), W_{perdida} , conforme a equação de balanço de potência:

$$W_{\text{ganha}} = W_{\text{perdida}}.$$

Especificamente no caso do aquecimento a laser de nanofluidos, o ganho de potência é basicamente o absorvido do feixe do laser, de modo que $W_{\text{ganha}} = W_{\text{abs}}$, isto é, a potência ganha corresponde à potência absorvida. Quanto à energia perdida ou dissipada, os principais mecanismos e vias são: transferência de calor por condução, convecção e radiação térmica; aumento da energia interna devido ao calor específico; e emissão de conversão ascendente pelas nanopartículas. Outras fontes de dissipação de calor, como evaporação, ionização, dissociação etc., não foram consideradas dada a estabilidade dos sistemas e causarem um aumento relativamente pequeno de temperatura.

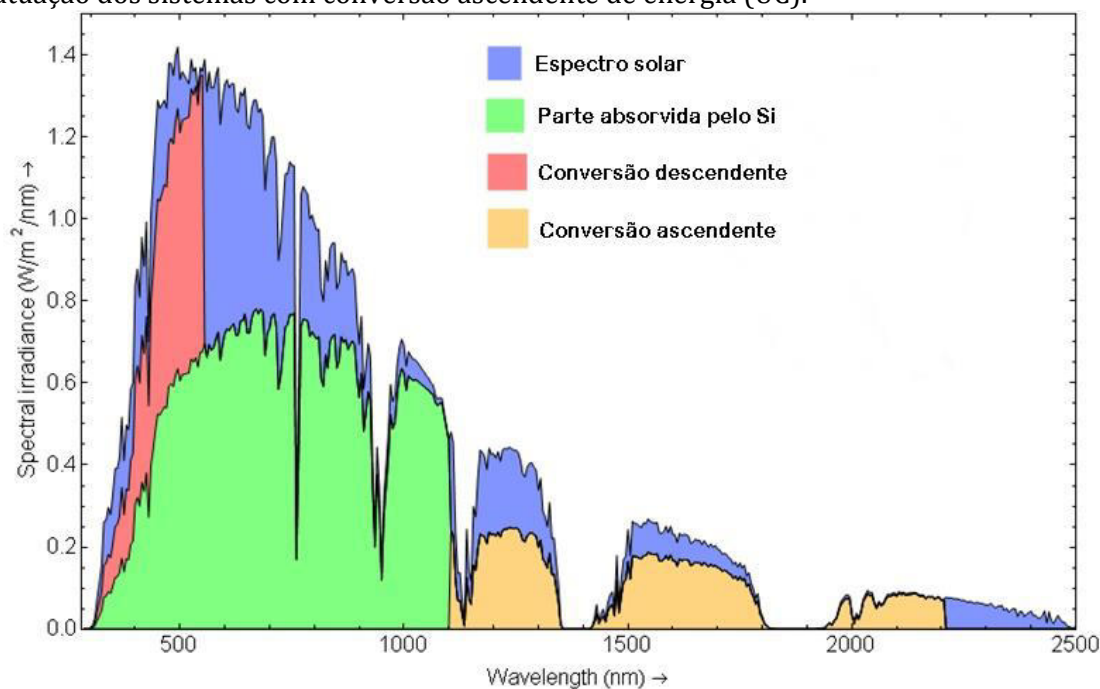
A partir desse modelo os autores obtiveram boa concordância com os dados da literatura, com erros de mesma magnitude daqueles obtidos por outras técnicas. Os resultados apontam que a bicamada lipídica tem um impacto significativo nas propriedades ópticas das nanopartículas de conversão ascendente, uma vez que basicamente dobram a seção de choque de absorção delas. Além disso, trata-se do primeiro trabalho em que o calor específico de uma nanopartícula de conversão ascendente foi medido e, portanto, o modelo proposto por Bastos et al. (2020) constitui uma etapa importante para a descrição quantitativa da dinâmica de transferência de calor na nanoescala. Trata-se de uma abordagem simples, facilmente adaptável (para diferentes solventes, por exemplo), que pode ser empregada para a obtenção de características biofísicas importantes para diferentes tipos de lipídios e composições de membrana.

Assim, motivados por essas observações e correlações, e baseados na proposta de Longo et al. (2021), propomos implementar um modelo quantitativo baseado na equação de balanço de potência para descrever o processo de emissão de luz branca contínua por conversão ascendente de energia e investigar as suas previsões. A comparação com dados experimentais da dependência da intensidade integrada de emissão com a potência do laser, com o tamanho das partículas, com a pressão do ambiente ao qual estão submetidas, dentre outras, permitiram a validação do modelo. Além disso, a temperatura média em função da área e das propriedades da amostra poderá ser determinada e comparada com as medições experimentais, bem como a realização de previsões sobre o rendimento máximo que pode ser obtido nesse processo de emissão de luz branca intensa por conversão ascendente de energia.

No que tange à motivação e aplicação de interesse do trabalho apresentado nesta dissertação, há uma demanda comercial por sistemas mais eficientes de emissão de luz branca e cujas produção e descarte acarretem o mínimo possível de impactos ambientais; é importante, ainda, que a luz branca gerada seja a mais próxima possível da luz branca natural, a fim de evitar problemas de saúde pública.

Além disso, a luz branca gerada pode ser empregada na sensibilização de células solares, aumentando a eficiência da geração de energia elétrica a partir da luz solar. Isto porque as células solares comerciais absorvem apenas 28% da radiação solar incidente (cujo espectro compreende de 380 a 2500 nm) (VAN SARK; MEIJERINK; SCHROPP, 2012). Essa baixa eficiência deve-se, em grande parte, ao fato de que essas células solares não absorvem os fótons de baixa energia, que compõem a maior parte do espectro (Figura 5). Sendo assim, o emprego de processos de conversão ascendente de energia possibilitará o uso da radiação NIR e, assim, um aumento da eficiência das placas solares (WEBER; LAMBE, 1976; FREITAS et al., 2015; RONDÃO et al., 2017).

Figura 5. Espectro solar em azul, em verde é mostrada parte do espectro absorvida pelas células solares (silício cristalino), em rosa é mostrada a parte do espectro correspondente à absorção dos concentradores solares que funcionam pelo mecanismo de conversão descendente de energia (DC) e em amarelo é mostrado parte do espectro solar referente à atuação dos sistemas com conversão ascendente de energia (UC).



Fonte: adaptada e traduzida de Van Sark; Meijerink; Schropp (2012).

Assim, espera-se que os resultados obtidos neste trabalho auxiliem na proposição de novos materiais, especialmente, em condições experimentais ordinárias, para emissão de luz branca intensa, com aplicação potencial como concentradores solares e em iluminação ambiente. Para isso, a utilização de material contendo íons lantanídeos com absorção na região do infravermelho próximo foi especialmente avaliada, pois deverá possibilitar o aumento da seção de choque de absorção das nanopartículas, e, assim, produzir materiais eficientes para emissão de luz branca intensa que sejam baratos e de fácil acesso.

1.1 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

O objetivo geral deste trabalho foi implementar um modelo quantitativo baseado na equação de balanço de potência para descrever o processo de emissão de luz branca contínua por conversão ascendente de energia e investigar as suas previsões. Para isso, os seguintes objetivos específicos foram cumpridos:

- Estabelecer, desenvolver e implementar um modelo para descrever quantitativamente a emissão de luz branca intensa por conversão ascendente de energia representada pelas etapas 1 a 4 da Figura 4.
- Validar o modelo pela comparação com dados experimentais da dependência da intensidade integrada de emissão com a potência do laser, com o tamanho das partículas, com a pressão ambiente, dentre outras.
- Realizar previsões sobre o rendimento máximo que pode ser obtido nesse processo de emissão de luz branca intensa por conversão ascendente de energia.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

No capítulo 2 serão brevemente apresentados os fundamentos da incandescência induzida por laser e da conversão ascendente de energia, bem como uma revisão de literatura acerca do fenômeno sob estudo e dos materiais mais utilizados atualmente, e condições para que apresentem emissão de luz branca sob excitação de laser NIR.

Dada a relevância da análise dos processos de transferência de calor para a compreensão dos processos de conversão ascendente de energia, de contribuição altamente relevante para este problema de pesquisa, e para uma adequada modelagem do sistema, no capítulo 3 serão discutidos tópicos de transferência de calor pertinentes ao nosso problema.

No capítulo 4 serão discutidos os fundamentos da radiação de corpo negro, haja vista a relevância deste tópico para a compreensão do modelo adotado e sua equação de balanço de potência, bem como para a interpretação das previsões obtidas neste trabalho e explicações para a emissão de luz branca intensa.

No capítulo 5, o modelo proposto por Longo et al. (2021) será apresentado, no qual são discutidos os termos relevantes para a modelagem do processo de emissão de luz branca.

No capítulo 6 será discutida a implementação computacional desse modelo e protocolos de simulação. Também serão apresentadas algumas previsões quantitativas e estimativas das constantes características.

Por fim, no capítulo 7, serão discutidas as previsões obtidas do modelo e as principais conclusões.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 INCANDESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER

A incandescência induzida por laser (LII, do inglês *Laser Induced Incandescence*) ocorre quando um laser pulsado de alta energia aquece partículas até temperaturas de incandescência, sendo um processo de conversão descendente. A técnica de LII tem sido amplamente utilizada para caracterizar NPs em fuligem, chamas de combustão e aerossóis, especialmente para analisar a distribuição de partículas nesses sistemas. Por exemplo, através do aquecimento de partículas de fuligem com um laser e medição da emissão resultante de corpo negro, permite que sejam feitas observações qualitativas de distribuições temporais e espaciais de fuligem em motores, escapamentos de motor e chamas, bem como inferências quantitativas de fração de volume de fuligem e tamanho de partícula primária — essas últimas, contudo, demandam calibrações precisas, geralmente difíceis (ou, até, impossíveis) de serem realizadas sob as condições experimentais adequadas (MICHELSEN, 2003). A importância da técnica para essas medições reside em que partículas de fuligem geradas por combustão apresentam diâmetros de 5 a 50 nm, e podem formar agregados não esféricos. Medir o tamanho e a fração de volume de partículas transportadas pelo ar é um desafio quando se trata de partículas tão pequenas e não esféricas (MICHELSEN, 2003).

Nas últimas décadas, as interações entre a luz dos lasers e as partículas de carbono foram amplamente estudadas, teórica e experimentalmente, tendo as pesquisas das décadas de 1970 e 1980 se concentrado na descrição de modelos de aquecimento das partículas por absorção da radiação laser incidente, resfriamento das partículas e redução do tamanho durante a sublimação (MICHELSEN, 2003). Posteriormente, o resfriamento por condução e radiação para a atmosfera foram incluídos nos modelos de Burakov et al. (1977), Bukatyi et al. (1983; 1988) e Melton (1984). Bukatyi et al. (1983; 1988) incluíram, ainda, a massa convectiva e transferência de calor a temperaturas acima da temperatura de sublimação, e aquecimento oxidativo das partículas. Eckbreth (1977) e Melton (1984) calcularam temperaturas de partículas para previsão da incandescência de partículas aquecidas a laser. Ainda, a partir da modificação do modelo de Melton (1984), Smallwood et al. (2001) incluíram efeitos de múltiplos aglomerados de carbono sublimando na

superfície da partícula, e Snelling et al. (2004) ajustaram o termo de condução para que considerasse a agregação de partículas. No entanto, o modelo de Melton se baseia nas taxas do sinal bem depois do pulso do laser, pois os modelos temporais anteriores apresentavam grandes discrepâncias na descrição durante e imediatamente após o pulso do laser, provavelmente por dificuldades para descrever a sublimação (uma vez que é a principal causa do resfriamento durante o pulso do laser) (MICHELSEN, 2003).

Em temperaturas abaixo da temperatura de sublimação, o transporte de partículas para fora da superfície ocorre via difusão, enquanto na temperatura de sublimação e acima dela, o principal mecanismo de transporte é a convecção (MICHELSEN, 2003). Nessas temperaturas, a rápida sublimação das partículas superaquecidas pode ocasionar gradientes de pressão e temperatura muito altos na superfície da partícula, influenciando fortemente o processo de sublimação. Tendo em vista que, nos experimentos LII em fluências acima de 0,15 J/cm², esse tipo de contexto é muito comum, é importante que o modelo inclua processos de não-equilíbrio (MICHELSEN, 2003).

Além disso, modelos rigorosamente baseados no modelo de Melton negligenciam outros processos físicos, tais como recozimento, fusão e oxidação, que podem influenciar as potência de aquecimento e resfriamento das partículas devido diferenças nas propriedades físicas, como i) índice de refração, que controla as potências de absorção e emissão de luz; ii) entalpias e entropias de formação, que controlam as potências de sublimação; iii) coeficientes de acomodação térmica, que determinam a potência de condução de calor para o gás ambiente (MICHELSEN, 2003). Assim, o modelo de Michelsen (2003) traz aprimoramentos em relação ao modelo de Melton, a partir da inclusão de considerações do aquecimento por absorção e oxidação do laser, e o resfriamento por sublimação, condução e radiação, bem como incluir processos de transferência de massa e calor convectivo e difusivo, incorporar mecanismos de recozimento e fusão, e incluir parâmetros termodinâmicos dependentes da temperatura atualizados. A equação de balanço de potência que descreve o balanço de energia para a interação de uma partícula com a luz é dada por:

$$Q_{\text{int}} = Q_{\text{abs}} - Q_{\text{rad}} - Q_{\text{cond}} - Q_{\text{sub}} + Q_{\text{ann}} + Q_{\text{ox}} \quad \text{Eq. 2,}$$

em que Q_{int} é o armazenamento de energia interno na partícula, Q_{abs} é a potência absorvida do feixe do laser, Q_{rad} é a potência de radiação por emissão de corpo negro, Q_{cond} é a potência de dissipação de energia por condução, Q_{sub} é a potência de perda de energia por sublimação de aglomerados de carbono, Q_{ann} é a potência de produção de energia por recozimento de partícula, e Q_{ox} é a potência de geração de energia por oxidação.

Com essas inclusões, o modelo consegue reproduzir os dados experimentais do comportamento dependente da magnitude de LII com a densidade de potência, mesmo em altos e baixos fluxos, demonstrando melhor concordância com o perfil temporal que aquele obtido pelo modelo de Melton. Além disso, esse modelo é útil para a proposição de modelos de processos de emissão de luz contínua induzidos por laser em materiais sólidos nanoparticulados.

2.2 CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA

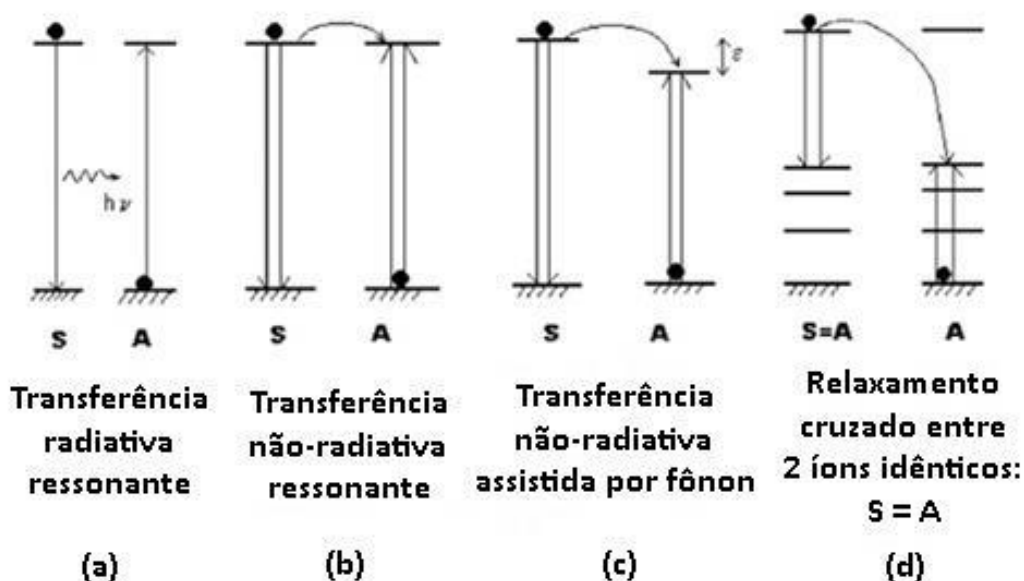
Quando consideramos um sistema de íons excitados, os emissores de luz fluorescente, geralmente, obedecem à lei de Stokes, que diz que os fótons de excitação têm uma energia mais alta do que os emitidos, isto é, que a energia do fóton de saída é menor do que a energia do fóton de entrada — consequentemente, a eficiência do processo não deve ser superior a 1 (AUZEL, 2004). Contudo, em alguns processos, a energia de emissão excede as de excitação em 10-100 vezes kT , de modo que violam a lei de Stokes em sua declaração básica. A esses processos chamamos emissões anti-Stokes ou de conversão ascendente (AUZEL, 2004).

Já são conhecidos diversos nanomateriais que apresentam emissões de conversão ascendente do tipo anti-Stokes, sob densidade de excitação moderada a forte. Exemplos são: nanopartículas de ouro, quantum dots, nanofósforos, íons lantanídeos e uranetos acoplados, e íons de metal de transição, incorporados em sólidos, bem como materiais promissores como *carbon dots* e nanofósforos luminescentes persistentes (IBARRA-RUIZ; BURBANO; CAPOBIANCO, 2016; AUZEL, 2004). Já são reconhecidos vários mecanismos distintos envolvidos no fenômeno de conversão ascendente de energia, quer atuando sozinhos ou em combinação.

Nos mecanismos anti-Stokes podem ocorrer diferentes tipos de transferência de energia. A Figura 6 apresenta uma representação esquemática de diferentes

processos de transferência de energia entre dois íons. O primeiro íon a ser diretamente excitado é chamado de sensibilizador (S), ao passo em que o íon para o qual a energia é transferida e que emite o fóton de saída é chamado de ativador (A). Assim, a Figura 6 apresenta os processos de transferência radiativa (a), transferência de energia não-radiativa (b), transferência de energia assistida por multifonons (c) e transferência não-radiativa, com S e A sendo íons idênticos, de modo a originar uma autoextinção por relaxação cruzada (d).

Figura 6. Processos de transferência radiativa (a), transferência de energia não-radiativa (b), transferência de energia assistida por multifonons (c) e transferência não-radiativa, com S e A sendo íons idênticos, de modo a originar uma autoextinção por relaxação cruzada (d).



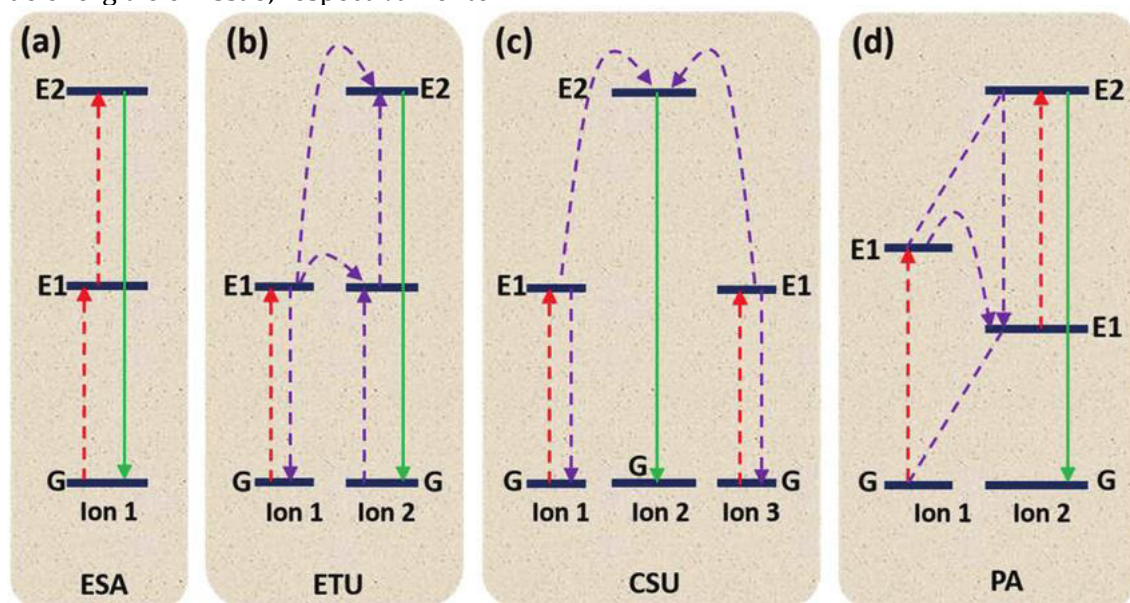
Fonte: traduzida de Auzel (2004).

Nas transferências de energia radiativas (Figura 6.a), fótons são emitidos pelos íons sensibilizadores e absorvidos pelos íons ativadores nas vizinhanças dos sensibilizadores, de modo que a transferência desse fóton depende da forma da estrutura cristalina da matriz da amostra, 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 de sua modificação pela concentração do íon ativador (AUZEL, 2004).

Os mecanismos de conversão ascendente podem, ainda, incluir diversos processos, tais como: absorção de estado excitado (ESA, do inglês *Excited State Absorption*), conversão ascendente por transferência de energia (ETU, do inglês *Energy Transfer Upconversion*).

Energy Transfer Upconversion), conversão ascendente por sensibilização cooperativa (CSU, do inglês *Cooperative Sensitization Upconversion*), e avalanche de fótons (PA, do inglês *Photon Avalanche*), conforme apresentado na Figura 7. Esses processos de conversão ascendente envolvem absorção sequencial de vários fótons, de modo que se diferenciam dos processos multifôtons combinados, em que as absorções de fótons ocorrem simultaneamente (DING; CHEN, 2016).

Figura 7. Principais processos de conversão ascendente: (a) absorção de estado excitado (ESA), (b) conversão ascendente de transferência de energia (ETU), (c) conversão ascendente de sensibilização cooperativa (CSU) e (d) avalanche de fótons (PA). As linhas vermelha, violeta e verde representam os processos de excitação de fótons, transferência de energia e emissão, respectivamente.



Fonte: Li; Ågren; Chen (2016).

A ESA (Figura 7.a) é o processo de conversão ascendente mais simples, em que ocorre a absorção sequencial de fótons por um único íon (permitida pelo arranjo em forma de escada de um sistema multinível simples) (DING; CHEN, 2016). Em um processo ESA típico, um íon no estado fundamental G (Figura 7) absorve um fóton de baixa energia, sendo excitado para um estado metaestável (E1) e, em seguida, é excitado por outro fóton correspondente a um estado excitado superior (E2). Por fim, a emissão de luz por conversão ascendente se dá pela relaxação do estado excitado para o estado fundamental. Assim, para que se obtenha uma ESA eficiente, é necessário que o íon lantanídeo apresente os níveis de energia arranjados em

forma de escada, como, por exemplo, os íons Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} (LI; ÅGREN; CHEN, 2018; DING; CHEN, 2016).

O ETU (Figura 7.b), por sua vez, demanda dois íons vizinhos, que devem estabelecer uma relação de sensibilizador-ativador. No ETU, o íon 1 (sensibilizador) absorve um fóton, sendo excitado do estado fundamental G para um estado E1, e, em seguida, transfere energia de forma não-radiativa para o íon 2 (ativador), em seu estado fundamental, fazendo com que seja excitado para um estado intermediário, enquanto o íon 1 retorna ao seu estado fundamental. Este íon 1 é excitado novamente para o estado E1 e transfere energia de forma não-radiativa para o íon 2, em seu estado excitado intermediário, sendo então excitado até o estado emissor E2, enquanto o íon 1 retorna ao seu estado fundamental. A emissão de luz por conversão ascendente ocorre quando o íon 2 relaxa radiativamente do estado E2 para o estado fundamental. Uma vez que a concentração dos íons dopantes² determina a distância entre os sensibilizadores e ativadores, bem como a população de sensibilizadores ao redor dos ativadores, este é um parâmetro altamente relevante para a eficiência de processos ETU (LI; ÅGREN; CHEN, 2018). Note que este é um mecanismo sequencial, em que o segundo fóton absorvido e a segunda transferência de energia para o ativador, pode ou não ser do mesmo sensibilizador que participou da primeira etapa.

No que tange ao CSU (Figura 7.c), trata-se de um processo muito menos eficiente que os processos ESA ou ETU, pois envolve absorções e transferências de energia simultâneas, que devem ser descritas em uma ordem superior de perturbação dada à natureza de operador duplo (AUZEL, 2004; LI; ÅGREN; CHEN, 2018). Um processo CSU envolve três íons, sendo os íons 1 e 3, geralmente, do mesmo tipo. Os íons 1 e 3 absorvem fótons, sendo excitados para o nível metaestável E1, e, simultaneamente, transferem toda a energia absorvida para o íon 2, que, por sua vez, é excitado para um estado superior. A emissão de luz por conversão ascendente se dá, portanto, quando o íon 2 decai para o estado fundamental (LI; ÅGREN; CHEN, 2018).

² Contudo, altas concentrações de íons dopantes podem gerar processos deletérios de relaxação cruzada entre os íons, reduzindo a eficiência dos processos de conversão ascendente. Portanto, as concentrações de íons sensibilizadores e ativadores precisam ser otimizadas para cada material (LI; ÅGREN; CHEN, 2018).

O quarto processo, Avalanche de Fótons (PA) (Figura 7.d), consiste em um *loop*, que envolve processos ESA e um eficiente processo de relaxação cruzada (CR) (LI; ÅGREN; CHEN, 2018), que é um processo de transferência de energia por conversão descendente (AUZEL, 2004). A PA só produz luz por conversão ascendente acima de um dado limite de potência de excitação; abaixo desse limite, a emissão é desprezível (LI; ÅGREN; CHEN, 2016). Num processo PA, através de absorção de estado fundamental fraco não-ressonante entre os íons 1 e 2, o nível E1 do íon 2 é populado, e, como ilustrado na Figura 5.d, o processo de *loop* se inicia com o processo ESA para excitar o íon 2 do nível E1 para o nível E2, sendo seguido por um processo de relaxação cruzada (CR) entre os íons 1 e 2, em que $E2 (\text{íon } 2) + G (\text{íon } 1) \rightarrow E1 (\text{íon } 2) + E1 (\text{íon } 1)$, e finalizado quando o íon 1 transfere sua energia para o íon 2, permitindo que o nível E1 seja populado (LI; ÅGREN; CHEN, 2018). O processo é denominado avalanche de fótons em referência ao fato de que, devido ao *loop*, um íon 2 no estado E1 produz dois íons neste estado; esses dois íons produzem outros quatro íons; os quatro íons produzem outros oito íons, e assim por diante, causando um efeito de avalanche para popular o estado E1 do íon 2 — dessa forma, a conversão ascendente de luz se dá a partir do nível E2 (emissor) (LI; ÅGREN; CHEN, 2018). Os processos PA são principalmente observados em materiais dopados com íons Nd^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} (BRENIER, 2005).

Do ponto de vista do impacto histórico, até 1966, se supunha que todas as transferências de energia ocorriam de um íon em estado excitado para um íon no estado fundamental, mas os trabalhos de Auzel (1966) sugeriram que, para íons terras raras, a transferência de energia poderia ocorrer entre dois íons, ambos em estado excitado, na etapa inicial de transferência de energia. Como neste período as fontes de laser ainda não eram comuns, a ETU trouxe a vantagem de que a conversão ascendente poderia ser obtida através da excitação de corpo negro ou emissão espontânea de diodo (AUZEL, 2004). A partir da década de 1970, tanto a excitação com lasers no infravermelho (próximo), quanto o uso de fibras se tornaram opções viáveis, fazendo da conversão ascendente um efeito importante em todos os materiais dopados com íons terras raras. Entre as décadas de 1980 e 1990, houve uma expansão, de modo que, além dos íons terras raras (4f), passaram a ser considerados os íons actínídeos (5f) e metais de transição (3d, 4d, 5d) (AUZEL, 2004).

2.2.1 Conversão ascendente de energia em nanomateriais dopados com íons lantanídeos

Nos últimos 50 anos, diversos estudos sobre a conversão ascendente de fótons em materiais dopados com íons lantanídeos têm sido realizados, motivados pela capacidade desses materiais de gerarem fótons de comprimentos de onda mais curtos do que o comprimento de onda de excitação após a excitação do laser (LIU; YAN; CAPOBIANCO, 2015). No caso dos materiais com lantanídeos, a conversão ascendente se dá pela excitação com fótons na região do infravermelho próximo (NIR), propiciando a absorção em várias etapas a partir de estados ressonantes nos íons lantanídeos (LIU, 2015; AUZEL, 2004) e, quando ocorre população de níveis de energia mais altos, pode ocorrer conversão de luz NIR, possibilitando emissões nas regiões ultravioleta (UV) e visível.

Contudo, somente a partir dos anos 2000 passou-se a empregar esses materiais no desenvolvimento de nanomateriais de conversão ascendente. Os nanomateriais de conversão ascendente apresentam propriedades ópticas únicas, o que lhes permite uma ampla gama de aplicações (LIU; YAN; CAPOBIANCO, 2015). No entanto, para o design de sistemas de conversão ascendente com perfis de emissão de luz bem controlados, é necessário compreender solidamente a estrutura eletrônica dos materiais, o que demanda compreensão de suas características espectroscópicas e da dinâmica de luminescência do processo. A partir de modelos teóricos como os usados por Liu (2015), é possível obter interpretações teóricas confiáveis do processo de conversão ascendente de energia.

Frequentemente, para que haja uma absorção mais forte na região NIR, é necessário o emprego de um íon sensibilizador; e, para uma adequada transferência de energia, é importante que haja ressonância entre os níveis de energia do íon emissor e os níveis de energia do íon sensibilizador, e que existam estados intermediários metaestáveis (LIU, 2015; AUZEL, 2004). Já está bem estabelecido, por exemplo, que os íons lantanídeos Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} , quando empregados em dopagens como centros emissivos, apresentam seções transversais de baixa absorção e, por isso, baixa eficiência, de modo que, para otimizar a eficiência da conversão ascendente, é realizada uma codopagem, em que, geralmente, o Yb^{3+} é escolhido como íon sensibilizador, dado que apresenta uma banda de absorção em

aproximadamente 980 nm, com uma seção de choque de absorção consideravelmente grande, o que favorece a ocorrência de mecanismos de conversão ascendente do tipo ETU (IBARRA-RUIZ; BURBANO; CAPOBIANCO, 2016). Além do Yb^{3+} , também o Nd^{3+} é frequentemente usado como sensibilizador, ao passo em que Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} são excelentes íons ativadores (TESSITORE et al., 2019).

Um parâmetro também relevante para a eficiência do processo de conversão ascendente é o hospedeiro dos íons lantanídeos, que, idealmente, deve apresentar alta estabilidade química e estrutural e baixas energias de fônons de rede (IBARRA-RUIZ; BURBANO; CAPOBIANCO, 2016). A importância de que o hospedeiro apresente baixas energias de fônons de rede reside na necessidade de minimizar o processo não-radiativo e maximizar as emissões radiativas, haja vista que o processo não-radiativo induzido por fônons é o principal mecanismo de supressão da emissão de conversão ascendente e, portanto, a eficiência da conversão ascendente é muito sensível à distribuição da densidade de fônons dos estados da rede hospedeira (LI; ÅGREN; CHEN, 2018). Geralmente, os processos não-radiativos envolvem relaxação assistida por multifônons e, em geral, quanto menor a energia do fônon de corte, menor será a eficiência do processo não-radiativo e, assim, maior a eficiência do processo de conversão ascendente (LI; ÅGREN; CHEN, 2018). Além disso, hospedeiros de baixa simetria fornecem estruturas de desordem mais elevada para os íons emissores, o que causa grande distribuição local, favorecendo o acoplamento eletrônico entre os níveis de energia 4f e configurações mais elevadas, de modo que aumenta a probabilidade de que ocorram as transições f-f; assim, hospedeiros de baixa simetria proporcionam maior eficiência de conversão ascendente (IBARRA-RUIZ; BURBANO; CAPOBIANCO, 2016).

Nos processos de conversão ascendente de energia, pode haver perda de luminescência de um dado nível de energia por mecanismos não-radiativos, como relaxação cruzada, migração de energia para uma armadilha e transferência de energia ressonante pelo mecanismo de Förster (FRET, do inglês *Förster Resonance Energy Transfer*)³ para ligantes ou moléculas de solvente (TESSITORE et al., 2019).

³FRET é um mecanismo de transferência não-radiativa de energia de um doador no estado excitado para um receptor no estado fundamental, através de acoplamento dipolo-dipolo, e sem necessidade de reabsorção de radiação eletromagnética (GILBERT; BAGGOTT, 1991; LAKOWICZ, 2009). Para que a transferência de energia aconteça, é necessária uma condição ressonante entre o estado excitado do doador e do estado fundamental do receptor, que haja sobreposição entre a banda de emissão do doador e a de absorção do

A tendência de um determinado estado de lantanídeo a sofrer uma dessas formas de perda de luminescência depende de sua estabilidade e ressonância com outras transições dentro dos modos vibracionais de íons/moléculas vizinhos. Além disso, o mecanismo de conversão ascendente de luminescência em nanomateriais dopados com íons lantanídeos é afetado pelo tamanho da partícula, defeitos, densidade de potência da fonte de excitação, ambiente, concentrações de dopante e protocolo de síntese (TESSITORE et al., 2019).

No que tange à influência do tamanho das nanopartículas, à medida que este diminui, a razão superfície/volume aumenta e, conseqüentemente, aumenta o número de íons presentes na superfície. Esses íons possuem coordenações insaturadas, que aumentam a energia superficial; e, em busca de reduzir a energia livre de superfície, as coordenações são saturadas com espécies do ambiente ou com a geração de defeitos (TESSITORE et al., 2019). Com isso, a maioria dos defeitos na estrutura cristalina de nanopartículas são próximos da superfície, de modo que, conforme a relação superfície/volume aumenta, o papel desses defeitos se torna mais importante na supressão da luminescência de conversão ascendente. Por isso, para que ocorra conversão ascendente em nanopartículas muito pequenas, é necessário o emprego de potências mais altas, de modo que a densidade de potência de saturação, em que se alcança a emissão máxima de um estado, aumenta com a redução do tamanho das nanopartículas (TESSITORE et al., 2019).

Além disso, o emprego de altas potências favorece a população de estados de energia que demandam um maior número de fótons (TESSITORE et al., 2019). Kraft et al. (2018) mostraram, para a nanopartícula de conversão ascendente β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, que a razão entre as emissões verdes do Er^{3+} dos estados $^4\text{S}_{3/2}$ e $^2\text{H}_{11/2}$ e a emissão vermelha do estado $^4\text{F}_{9/2}$ é uma função do tamanho da nanopartícula e da densidade de potência. Para densidades de potência iguais ou menores que 50 W cm^{-2} , a emissão verde é favorecida com a redução do tamanho da nanopartícula, até que ocorra a saturação do nível e, depois, o excesso de energia preenche o estado $^4\text{F}_{9/2}$, aumentando a contribuição relativa da emissão vermelha. Outro fator decisivo sobre a dinâmica de luminescência dessas nanopartículas é o

receptor, bem como uma orientação espacial adequada entre os dipolos elétricos dos dois estados envolvidos (FÖRSTER, 1948). A eficiência da transferência de energia é inversamente proporcional à sexta potência da distância entre o doador e o aceitador, de modo que o mecanismo FRET é altamente sensível a pequenas distâncias (1-10 nm) (BIRKS, 1970).

solvente: a eficácia de emissão depende do índice de refração e da natureza do solvente, bem como da sobreposição de energia entre os estados vibracionais das moléculas de solvente e a lacuna (*gap*) de energia entre os níveis de emissão em nanopartículas de conversão ascendente. Foi, ainda, observada uma relação inversa entre a taxa de decaimento radiativo e o índice de refração, o que sugere que a emissão pode ser aumentada pelo aumento do índice de refração (TESSITORE et al., 2019).

Embora vários mecanismos sejam possíveis para processos de conversão ascendente, de forma geral, quando envolvem nanomateriais dopados com íons lantanídeos, esses processos, geralmente, podem ser resumidos em três etapas principais: i) absorção de fótons por etapas; ii) transferência de energia; iii) emissão de fótons. Em materiais codopados, o fenômeno é chamado de conversão ascendente por transferência de energia, e o principal mecanismo que determina a população dos níveis emissores é a transferência de energia não radiativa (ET) ou FRET do íon sensibilizador para o íon ativador.

Um dos tópicos de interesse em processos de conversão ascendente de energia é a dependência da intensidade de emissão com a potência de excitação. Inicialmente, verificou-se que a intensidade de emissão, I , aumenta com P^n , isto é, $I \propto P^n$, em que P é a potência de excitação e n é o número de fótons de excitação convertidos para excitar a emissão do estado sob investigação (SUYVER et al., 2005). Essa dependência da potência pode ser verificada experimentalmente e, assim, foi usada como meio de medição direta do número de fótons de excitação envolvidos no processo. Contudo, verificou-se que, para potências mais altas, a dependência de P^n começa a diminuir, até uma “saturação” da intensidade de emissão ser observada, e, a partir desse ponto, o aumento da potência não exerce influência sobre a intensidade de emissão (SUYVER et al., 2005). Todavia, até então, não havia explicação adequada para esse fenômeno, e passou-se a usar a dependência da intensidade de emissão no limite de baixa potência como medida para o número de fótons de excitação.

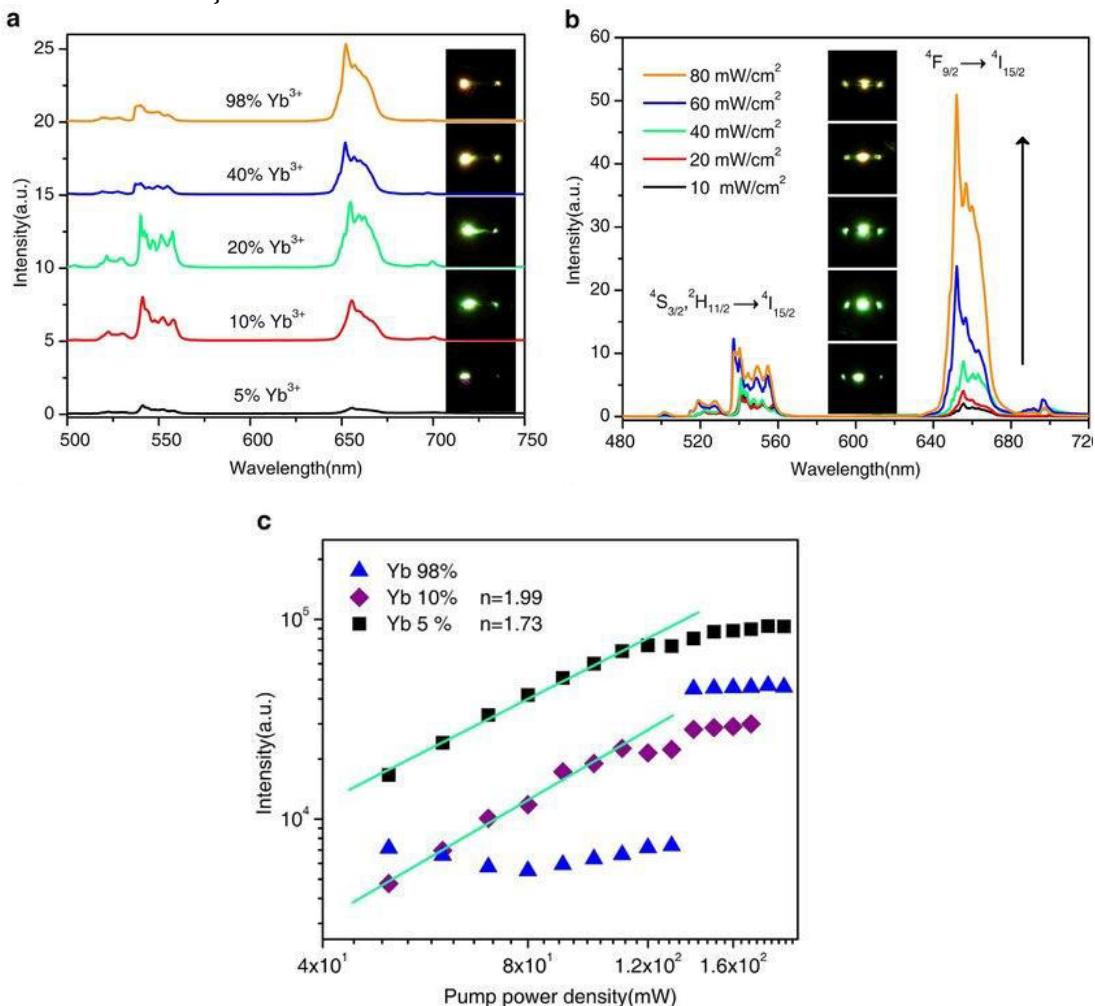
Mais tarde, descobriu-se que, para o estado eletrônico de mais alta energia, a dependência da potência de excitação absorvida diminui de P^n para P^1 com o aumento da potência de excitação; ao passo em que, para estados mais baixos (em que a excitação se dá pela conversão ascendente com m fótons, em que $m < n$), a

dependência da potência de excitação absorvida diminui de P^m para $P^{m/n}$, isto é, para valores ainda menores que P^1 (SUYVER et al., 2005). Apesar desta análise detalhada mais recente, a variação do expoente n na dependência da intensidade de emissão com a densidade de potência da fonte já tinha sido observada, por exemplo, por Wright (1976), em um processo ETU envolvendo 2-fótons; o valor $n = 2$ é válido no limite de baixa densidade de potência, isto é, quando as populações do estado fundamental do sensibilizador e do ativador não são perturbadas pela excitação. De fato, utilizando o modelo proposto por Wright (1976) para a ETU envolvendo 2-fótons, pode-se demonstrar que $n \rightarrow 1$ quando o estado fundamental do sensibilizador é despopulado significativamente.

Esse comportamento foi observado por Gao et al. (2016) que, buscando compreender o mecanismo da população de estados $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ sob irradiação NIR, investigaram a intensidade de emissão de luminescência por conversão ascendente verde ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e vermelho ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) em função da densidade de potência. A Figura 8.c apresenta o gráfico log-log dessa intensidade de emissão (verde) em função da densidade de potência⁴.

⁴ Embora no artigo (GAO et al., 2016) seja citado que foram feitas medidas para emissões no vermelho, com comportamento similar, ou seja, a intensidade aumentou com a potência, obedecendo à lei de potência $I \propto P^n$, o gráfico log-log para a emissão no vermelho citado não corresponde a tais medidas, de modo que não foi apresentado na Figura 8.

Figura 8. Espectros de fotoluminescência por conversão ascendente e gráficos log-log de intensidades de emissão por conversão ascendente em função das densidades de potência de excitação de um único microtubo $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ com excitação a laser focado. (a) Espectros de fotoluminescência para diferentes dopagens $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ($x/2$ mol%, $x = 5, 10, 20, 40, 98$) sob excitação laser em 980 nm e 40 mW/cm^2 . (b) Espectros de fotoluminescência de um único microtubo $\text{NaYF}_4:0,20\text{Yb}^{3+}/0,02\text{Er}^{3+}$ sob excitação laser em 980 nm em várias densidades de potência. (c) Os gráficos log-log das intensidades de emissão verde em função das potências de excitação para amostras $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ($x/2$ mol%, $x = 5, 10$ e 98) com um laser em 980 nm. As inserções em (a, b) são fotografias em cores reais da fotoluminescência de diversas amostras $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e sob diferentes potências de excitação do laser em 980 nm.



Fonte: Gao et al. (2016).

Da Figura 8, observa-se que, para valores de densidade de potência inferiores a 100 mW/cm^2 , a intensidade de emissão de conversão ascendente aumentou com a potência, obedecendo a lei de potência simples $I \propto P^n$ para emissões verdes e vermelhas. Ainda, abaixo de 100 mW/cm^2 , a inclinação nas curvas log-log varia com a concentração de Yb³⁺, no intervalo de 5-98% da concentração de Yb³⁺, e o valor de n inicialmente aumenta com o aumento dessa concentração, mas depois passa a

diminuir. Contudo, conforme a potência de excitação aumenta (para valores como 120 mW/cm^2), o comportamento deixa de obedecer à lei de potência simples, e, a depender da concentração de Yb^{3+} , a emissão de conversão ascendente tende a estabilizar. A partir desse desvio, os valores de n diminuem com o aumento da potência, devido ao efeito de saturação (GAO et al., 2016).

2.3 MATERIAIS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA EMISSÃO DE LUZ BRANCA INTENSA

A geração de luz branca de banda larga por fotoindução (com lasers NIR) tem sido observada em diferentes materiais orgânicos e inorgânicos que podem ser divididos em três tipos, a partir de suas composições químicas: materiais inorgânicos, nanoestruturas híbridas e outros materiais absorventes de NIR (como complexos de terras raras, grafeno, aglomerados organometálicos e outros) (WU et al., 2020).

Os materiais inorgânicos se subdividem em i) fósforos ativados com íons terras raras (TR) ou íons de metais de transição (MT) e ii) óxidos sem qualquer íon ativador (WU et al., 2020). Os primeiros têm sido amplamente estudados para geração de luz branca sob excitação a laser NIR, pois são mais eficientes.

Os fósforos de óxidos são os sistemas inorgânicos mais estudados para emissão de luz branca induzida por laser NIR, devido as suas altas estabilidades química e térmica (WU et al., 2020). Os mais empregados são os óxidos metálicos binários (WANG et al., 2014; REDMOND et al., 2004a; SINGH et al., 2012; WANG; HAO; TANNER, 2010; MIAO et al., 2013), aluminato (STREK et al., 2013; LUKASZEWICZ; STREK, 2018; ZHU et al., 2015; STREK et al., 2012), silicato (ERDEM; SITT, 2015; ERYUREK et al., 2016; CINKAYA; ERYUREK; DI BARTOLO, 2019; CINKAYA et al., 2017a; ERDEM; ERYUREK; DI BARTOLO, 2015b; ERDEM et al., 2019; TOMALA; HRENIAK; STREK, 2019; TOMALA; STREK, 2019; CINKAYA et al., 2017b), vanadato (ZHU et al., 2012; XU et al., 2012; KUNTI et al., 2019; KHRUSHCHALINA et al., 2019) e óxidos complexos como Sr_2CeO_4 e $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ (SOARES et al., 2015; BILIR et al., 2014a; STEFANSKI et al., 2017; GONZÁLEZ et al., 2018; STEFANSKI et al., 2019; KHRUSHCHALINA et al., 2016).

Há, ainda, emissão de luz branca intensa sob excitação com laser NIR por sistemas de óxidos contendo íons TR e MT em concentrações estequiométricas (STREK et al., 2011; WANG; TANNER, 2010; MARCINIAK et al., 2014; WANG; HAO; TANNER, 2010; MIAO et al., 2013; STREK et al., 2012; CHEN et al., 2016; WANG; HAO; TANNER, 2015; TABANLI; ERYUREK; DI BARTOLO, 2017; SILVA FILHO et al., 2019) e alguns compostos de MT (CHEN et al., 2015). Dessa forma, conhecida a pluralidade de óxidos que emitem luz branca sob irradiação NIR, percebe-se que não se trata de um fenômeno característico de um tipo de óxido, mas que consiste em um processo geral, condicionado a uma irradiação NIR cuja absorção seja efetiva (WU et al., 2020).

Uma vez que a intensidade da emissão de luz branca depende fortemente da absorção do fósforo para capturar efetivamente a energia do laser incidente, é necessário selecionar o íon absorvedor de modo que sua banda de absorção esteja em ressonância com o comprimento de onda do laser (WU et al., 2020). Neste contexto, os íons dopantes podem desempenhar importante papel, pois possibilitam transferência de energia dos seus níveis de energia para o óxido hospedeiro (SILVA FILHO et al., 2019).

Dentre os íons absorvedores, estão os íons lantanídeos (dos quais destacam-se Yb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{4+} e Tb^{4+}) e íons MT (dos quais destacam-se Cu^{2+} e Cr^{3+}), cujas bandas de absorção apresentam forte ressonância com o comprimento de onda do laser, como é o caso do laser de diodo 980 nm, o mais popular (WU et al., 2020). Dentre os íons TR trivalentes, o Yb^{3+} é o mais relatado como dopante, devido, em especial, à sua alta absorção ao redor de 980 nm associada à transição do nível $^2\text{F}_{5/2}$ para $^2\text{F}_{7/2}$. Contudo, a absorção do Yb^{3+} aos 980 nm restringe a aplicação dos materiais baseados em Yb a esse comprimento de excitação, o que evidencia a necessidade do desenvolvimento de absorvedores com ampla absorção espectral na faixa do infravermelho como observado para os óxidos PrO_2 e TbO_2 (SILVA FILHO et al., 2019).

Além disso, a seção de choque de absorção do Yb^{3+} é fortemente dependente da temperatura (ZHENG et al., 2014; LÜ et al., 2011; GOUVEIA; ARAUJO; GOUVEIA-NETO, 2001), e essa dependência pode aumentar a sensibilidade de redes hospedeiras dopadas com íons Yb^{3+} ao efeito do aquecimento do laser, resultando

em biestabilidade óptica intrínseca (IOB, do inglês *intrinsic optical bistability*)⁵ sob diferentes densidades de potência do laser. Em alguns casos, o aumento das densidades de potência da fonte de excitação pode causar uma mudança drástica no comportamento de emissão de nanopartículas de Yb_2O_3 (ZHENG et al., 2014). O modelo implementado neste trabalho não considera essa dependência, mas futuros aprimoramentos do modelo irão incluir este efeito.

Geralmente, os óxidos metálicos não dopados demandam alta densidade de potência para exibir emissão de luz branca intensa sob excitação a laser e, na maioria dos casos, ocorre fusão (SILVA FILHO et al., 2019). Todavia, alguns óxidos sem quaisquer íons ativadores têm apresentado emissão tipo de corpo negro, como é o caso do Yb_2O_3 (WU et al., 2020), que apresenta estados eletrônicos cuja diferença de energia entre eles corresponde à energia da excitação a laser (SILVA FILHO et al., 2019). Também o pó de óxido não dopado $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (SUSHKO et al., 2007; KIM; SHIMOYAMA; HOSONO, 2011) apresenta o fenômeno quando irradiado por ondas terahertz, dado o forte acoplamento com os modos de fônons da rede (WU et al., 2020). Outros óxidos nativos não dopados que também já foram relatados são $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) (BILIR et al., 2014a), $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (VERMA; RAI, 2013), Y_2O_3 (BILIR; DI BARTOLO, 2014), $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (ERYUREK et al., 2016; ERDEM; ERYUREK; DI BARTOLO, 2015a; TOMALA; HRENIK; STREK, 2017) e Al_2O_3 (TABANLI et al., 2017). Todavia, ainda que existam relatos de óxidos metálicos não dopados, os óxidos metálicos dopados (em especial, com lantanídeos) se mostraram mais eficientes (SILVA FILHO et al., 2019).

No que tange às nanoestruturas híbridas, uma estratégia são os sistemas compostos de nanopartículas de metais nobres e fósforos inorgânicos (ZHAO et al., 2019; WU et al., 2020). A investigação de uma série de nanocompósitos, tais como $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Au}$ (CHEN et al., 2014), $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Au}$ (LIU et al., 2014) e $\text{Ag-SiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ (XU et al., 2014), tem apontado que a introdução de nanopartículas de Au pode reduzir o limiar de excitação da emissão de luz branca, melhorar a intensidade e, assim,

⁵ A biestabilidade óptica é um fenômeno que se origina da transmissão de luz por uma cavidade óptica com um meio ressonante. Quando se tem uma cavidade óptica vazia, a transmissão de luz é proporcional à luz incidente na cavidade, ao passo em que, para uma cavidade óptica preenchida por um meio ressonante, a intensidade da luz transmitida é uma função não linear da luz incidente, de modo que para certos regimes pode-se observar o comportamento biestável do sistema através de uma histerese (OLIVEIRA, 2018). Assim, a biestabilidade óptica acontece quando um sistema óptico exibe dois estados para um único sinal de entrada; e pode ser extrínseca, se houver um dispositivo de realimentação externo, ou intrínseca, se ocorrer na escala atômica (LIMA, 2010).

contribuir para uma captura eficiente de luz de nanoestruturas metálicas nobres (WU et al., 2020). A contribuição de cada componente nas nanoestruturas híbridas para a emissão de luz branca ainda precisa ser melhor elucidada, entretanto, o aprimoramento da emissão por essas estruturas deve-se, aparentemente, a um efeito de aprimoramento plasmônico que já vem sendo utilizado para o aumento da fotoluminescência, dispersão de Raman e atividade catalítica (WU et al., 2020).

Os compostos organometálicos contendo íons TR também têm sido investigados quanto à emissão de luz branca sob excitação por laser NIR (DORNSIEPEN et al., 2019a; ROSEMAN et al., 2018; ROSEMAN et al., 2016a; ROSEMAN et al., 2016b; DORNSIEPEN et al., 2019b; YE et al., 2017). Complexos do tipo $[\text{YbL}_3]_{0.7}[\text{TbL}_3]_{0.3}$, em que L = tetraquis(pentafluorofenil)imido-difosfinimidídico, têm apresentado emissão de luz branca brilhante sob baixa densidade de potência de excitação ($< 10 \text{ W/cm}^2$) (YE et al., 2017). Ainda, dada a estabilidade dos materiais perfluorados (com alta concentração de terras raras sem agrupamento), Ye et al. (2017) conseguiram observar emissão de luz branca sem que houvesse degradação do material sob a excitação do laser. Apesar dos resultados relevantes e inovadores, não há explicação consistente para o mecanismo de emissão da luz branca por estes materiais.

No que diz respeito aos materiais à base de carbono, normalmente apresentam banda de absorção bastante ampla e forte quando comparados aos complexos organometálicos dopados com TR, o que permite que sejam excitados com lasers de diferentes comprimentos de onda e com potências de excitação mais baixas (WU et al., 2020). Contudo, esses materiais geralmente precisam ser armazenados em câmaras de vácuo, a fim de evitar o contato com o oxigênio e o risco de degradação do material. Exemplos de materiais à base de carbono recentemente estudados para a geração de luz branca sob irradiação a laser NIR e visível são os nanotubos de carbono (LIM et al., 2009; LIM et al., 2010; ZENG et al., 2008), espuma de grafeno (STREK et al., 2015; STREK et al., 2017) e grafeno de camada única (HUANG et al., 2018).

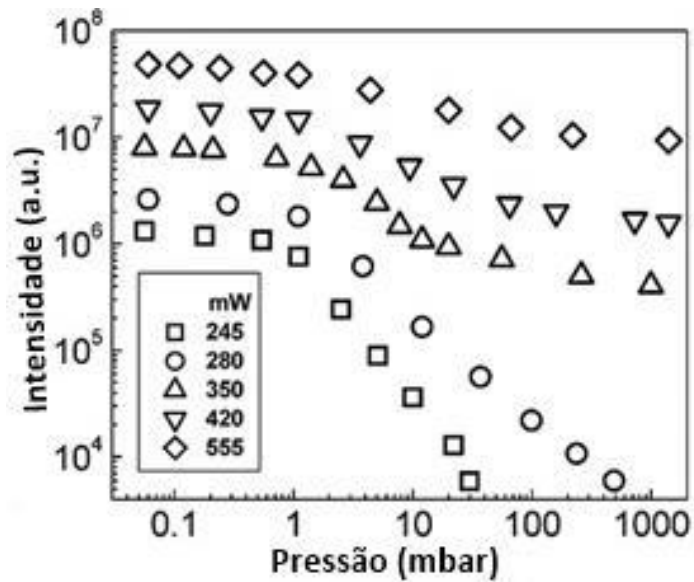
No que se refere à observação do fenômeno, os lasers mais usados para geração de luz branca nesses diferentes materiais são os lasers de diodo (LD), de operação contínua – do inglês, *continuous wave* (CW) – (WU et al., 2020) que são, geralmente, lasers produzidos pelo cristal Nd:YAG (REBLASER, 2017). No que tange

ao comprimento de onda de irradiação da amostra, é necessário que os comprimentos de onda do laser estejam em ressonância com a absorção dos íons dopantes, para que haja uma absorção eficiente da energia do laser e, assim, haja geração de luz branca intensa (WU et al., 2020).

Por essa razão, o LD comercial mais usado é o de 980 nm, que é um laser economicamente viável e que consegue, por exemplo, excitar eficientemente a transição f-f do íon Yb^{3+} , como discutido anteriormente. O LD de 808 nm, embora seja uma fonte de bombeamento menos popular, é comumente usado para bombear fósforos de óxidos dopados com íons Nd^{3+} ou Tm^{3+} e alguns íons MT, como o Cu^{2+} (STREK et al., 2012; CHEN et al., 2015; BILIR et al., 2014a). Por outro lado, existem alguns casos em que não é necessário que o comprimento de onda do laser esteja em ressonância com o pico de absorção dos materiais, pois a absorção pode ser atribuída à presença de defeitos ou processos não lineares; essa estratégia é, contudo, menos eficiente para geração de luz branca (WANG; TANNER, 2010). Por fim, no que tange aos materiais com uma ampla faixa de absorção, como é o caso do grafeno e dos nanotubos de carbono, a emissão é, a princípio, independente do comprimento de onda de bombeamento (WU et al., 2020).

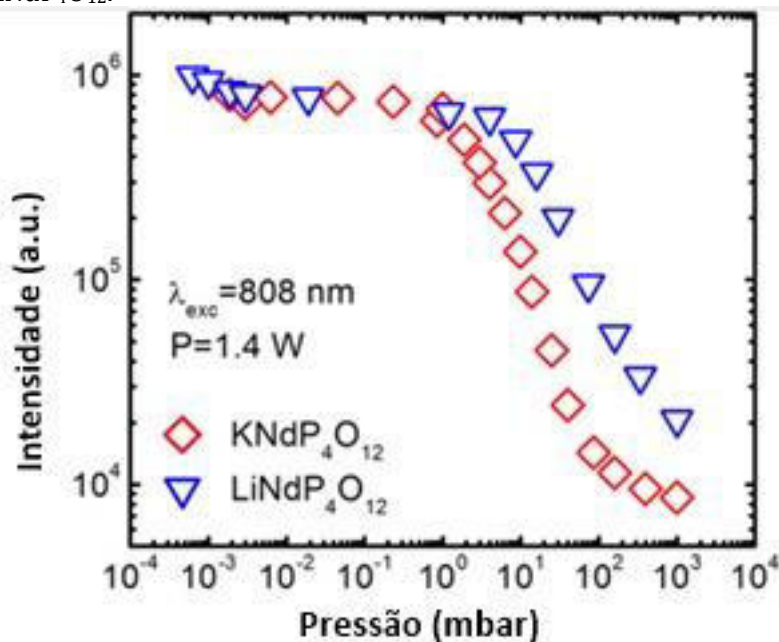
Quanto às condições de pressão nos experimentos, já foi demonstrado que a intensidade da emissão de luz branca é fortemente dependente da pressão (WU et al., 2020). Diversos trabalhos empregando diferentes materiais e condições experimentais corroboram a observação de que quanto maior a pressão, menor a intensidade de emissão (BILIR; DI BARTOLO, 2014; BILIR et al., 2014a; MARCINIAK et al., 2013; SILVA FILHO et al., 2019; STREK et al., 2011; STREK et al., 2012; STREK et al., 2013; STREK et al., 2016). As Figuras 9 e 10 apresentam algumas curvas da intensidade em função da pressão disponíveis na literatura, para diferentes materiais e em diferentes condições experimentais, que evidenciam essa dependência inversamente proporcional da intensidade com a pressão.

Figura 9. Efeito da pressão na intensidade de conversão ascendente de Tm_2O_3 em várias potências de laser incidentes.



Fonte: adaptada de Wang; Tanner (2010).

Figura 10. Efeito da pressão nas intensidades de emissão das propriedades dos cristais $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ e $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$.



Fonte: adaptada de Marciniak et al. (2013).

Wang e Tanner (2010) confirmaram que, substituindo a atmosfera de ar ($m_{\text{ar}} = 28,8$) por uma de hélio ($m_{\text{He}} = 4$), observa-se uma menor redução da emissão de luz branca. A molécula mais pesada pode dissipar mais energia por colisão com as partículas. Uma vez que a dependência de pressão pode ser interpretada pela condução de calor através da atmosfera circundante e que essa atmosfera reduz a

temperatura das amostras sob irradiação a laser, é geralmente bem aceito que a emissão de luz branca está associada à emissão térmica (WU et al., 2020).

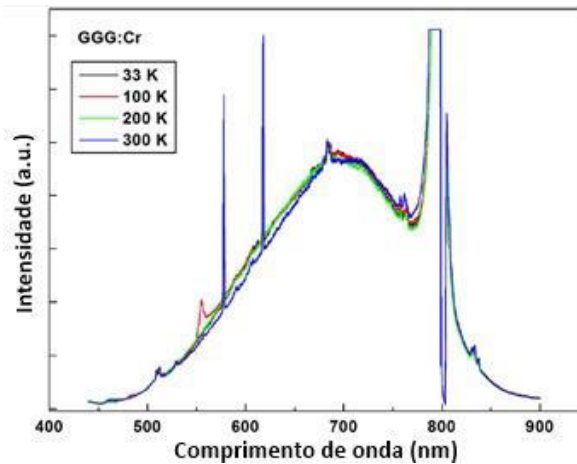
A irradiação a laser causa um aumento rápido e significativo da temperatura, o que determina a intensidade e a forma do espectro de radiação térmica das amostras, de forma que é importante uma medição precisa da temperatura da amostra durante a irradiação (WU et al., 2020). Atualmente, essa medição é realizada pelo método óptico (em geral, usando uma câmera térmica) ou com um termopar. Essas câmeras empregadas capturam o ponto com temperatura mais alta, de modo que se pode determinar a temperatura do *spot* do laser na amostra – essa determinação é feita de acordo com o espectro de emissão térmica baseado na lei de Planck e com base na emissão de radiação IV na faixa 8-14 μm (WU et al., 2020).

Essa característica pode, inclusive, ser utilizada para medições de temperatura (termometria). O espectro de emissão térmica depende apenas da temperatura e da emissividade da amostra, assim, pode-se determinar a temperatura da amostra a partir de ajustes do espectro de emissão com a lei de Planck para radiação de corpo negro (WU et al., 2020). Debasu et al. (2013) empregaram nanopartículas de $(\text{Gd,Yb,Er})_2\text{O}_3$ cobertas com nanopartículas de Au para termometria óptica na faixa de temperatura de 300 a 2000 K e verificaram que, para temperaturas mais baixas (300-1050 K), a temperatura é determinada a partir da taxa de intensidade de emissão dos níveis de energia termicamente acoplados Er^{3+} (isto é, a taxa de intensidade da transição $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ para a transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), ao passo em que, para temperaturas mais altas (1050-2000 K), a temperatura é determinada a partir do ajuste da curva espectral à fórmula de Planck para radiação de corpo negro. Esse tipo de termometria óptica já tem sido comercializado e é amplamente empregado na medição de temperaturas sem contato físico (WU et al., 2020).

Uma vez que o espectro de radiação térmica depende da temperatura da amostra, o aquecimento desta até uma dada temperatura pode influenciar o espectro de emissão da amostra sob excitação NIR (WU et al., 2020). Contudo, Bilir et al. (2014a) mostraram que, para o GGG:Cr, o espectro de emissão praticamente não sofre alterações pela variação da temperatura ambiente de 33 a 300 K, conforme apresentado na Figura 11. Este resultado é relevante, pois indica que o aquecimento

da amostra pela fonte de excitação é altamente localizado, por exemplo, na área focal ou no *spot* do laser.

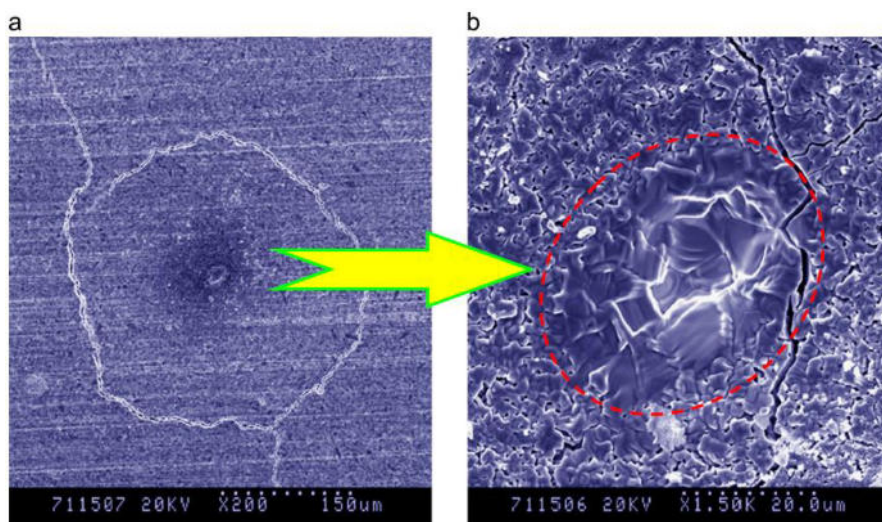
Figura 11. Evolução da temperatura da emissão de GGG:Cr em banda larga na faixa de 33 a 300 K.



Fonte: Bilir et al. (2014a).

Outro aspecto observado em experimentos para conversão ascendente de luz branca é a mudança do limiar do laser para a ocorrência da emissão de luz branca. Frequentemente, tal observação é acompanhada da mudança de morfologia da superfície da amostra após a excitação com o laser. Nesse sentido, a Figura 12 apresenta uma micrografia ampliada da superfície da amostra de Yb_2O_3 , depois da excitação com laser, em que se verifica o surgimento de uma região de ablação.

Figura 12. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de ampliação baixa (a) e alta (b) do centro do ponto de luz focalizado na amostra de Yb_2O_3 .



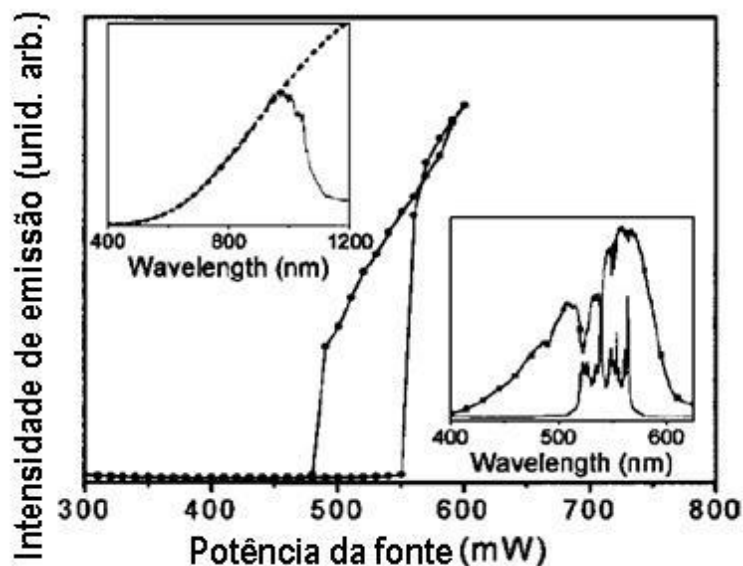
Fonte: Zheng et al., 2014.

De fato, mesmo para óxidos com temperaturas de fusão muito elevadas (como Yb_2O_3 ou ZrO_2), após a incidência de um laser com alta densidade de potência, costuma-se observar o surgimento de uma cavidade na amostra, cujo diâmetro e localização coincidem com o *spot* do laser (Figura 12). Isso acontece porque se a potência da fonte de excitação for muito alta, como costuma ser o caso de experimentos para emissão de luz branca, a temperatura no *spot* do laser é bastante elevada, podendo causar modificações na morfologia da amostra devido à sinterização, fusão ou, até mesmo, à vaporização. Por exemplo, quando a densidade de potência do laser alcança $6,42 \text{ kW/cm}^2$, a temperatura no *spot* do laser é de cerca de $2650 \text{ }^\circ\text{C}$, o que é superior ao ponto de fusão do Yb_2O_3 ($2358 \text{ }^\circ\text{C}$) (ZHENG et al., 2014). Portanto, o óxido funde e, quando o laser é desligado, as partículas que fundiram parcialmente podem se unir, com o resfriamento, causando um aumento do raio das partículas e, conseqüentemente, um aumento da condutividade térmica, bem como alterações das propriedades de absorção. Por essa razão, quando o laser volta a ser ligado sobre a amostra, para uma mesma densidade de potência, já não se observa mais emissão de luz branca.

Além disso, como a absorção e o espalhamento dependem do tamanho das partículas, se, devido à alta temperatura no *spot* do laser, ocorre sinterização das partículas, pode ocorrer mudança da absorção e do espalhamento por essas partículas. Se, por exemplo, a absorção diminuir e o espalhamento aumentar, para que se volte a observar emissão de luz branca, será necessária uma densidade de potência maior, a fim de superar a perda de calor por condução. Nesse sentido, a possível alteração da absorção pelas partículas é relevante.

A Figura 13 apresenta um gráfico da intensidade de emissão de corpo negro em função da potência da fonte, em que se pode verificar a histerese.

Figura 13. Intensidade de emissão de corpo negro vs. potência da fonte (do *spot* do laser 75 μm). No gráfico principal, o ramo inferior (superior) do ciclo de histerese corresponde ao aumento (diminuição) da potência. Inserção à esquerda: espectro de emissão de luz branca, corrigido para resposta instrumental. Para $\lambda > 1 \mu\text{m}$, a sensibilidade da fotomultiplicadora cai para zero; o fundo é de ordens espectrais sobrepostas. A curva tracejada é um ajuste da fórmula de Planck para temperatura de 1910 K. Detalhe à direita: espectro de emissão de luz branca não corrigido mostrando grandes recursos de reabsorção ressonante pelos íons Er^{3+} .



Fonte: Redmond; Rand (2004b).

Conforme a revisão de literatura apresentada, as evidências experimentais apontam que a geração de luz branca intensa é um processo fotofísico geral, isto é, independente do material, observa-se um comportamento espectral similar sob irradiação NIR (espectro contínuo, dependência com a pressão, comportamentos de limiares etc.). Contudo, ainda há controvérsias na literatura quanto à definição de um mecanismo que explique esse fenômeno: diversos mecanismos já foram propostos, tais como radiação de corpo negro, luminescência por transferência de carga, avalanche térmica, avalanche de fótons, recombinação elétron-buraco, emissão por vacância de oxigênio etc., mas ainda não há um mecanismo estabelecido na literatura para a explicação global dos fenômenos observados (WU et al., 2020).

A fim de conhecer o estado atual das pesquisas realizadas sobre emissão de luz branca por conversão ascendente, em especial em nanomateriais dopados com íons lantanídeos, foi realizado um levantamento bibliográfico dos principais parâmetros empregados em trabalhos relevantes da área, publicados em periódicos com avaliação por pares nos últimos 20 anos (2000-2020). A Tabela 1 (Apêndice A) apresenta os materiais empregados, o raio das nanopartículas, a potência e

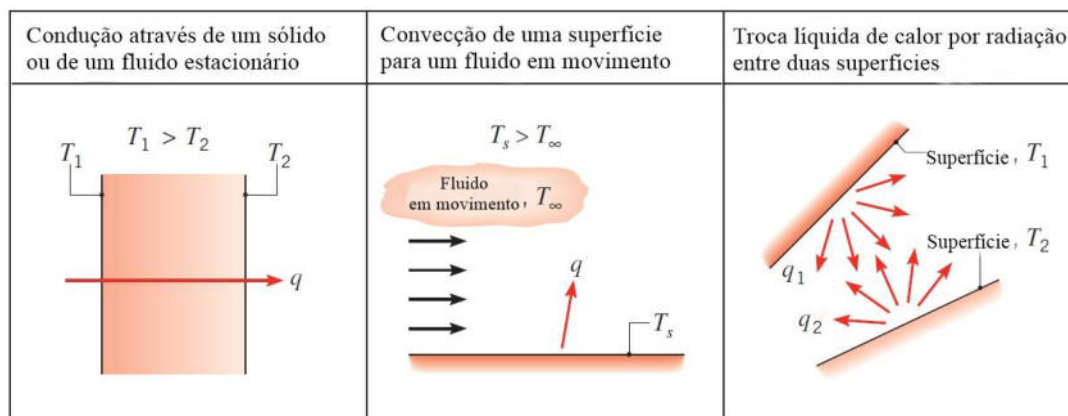
densidade de potência dos lasers, a constante de condutividade térmica, bem como o *spot* do laser, por trabalho. Alguns dados não constam na tabela por não terem sido fornecidos pelos autores dos artigos.

3 TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Transferência de calor (ou calor) é energia térmica em trânsito devido a uma diferença de temperatura entre duas regiões (BERGMAN et al., 2011). Assim, sempre que existir uma diferença de temperatura no meio ou entre os corpos, deve ocorrer uma transferência de calor.

A transferência de calor, contudo, não é um processo único, mas pode ser classificada em três processos, a que chamamos modos: condução, convecção e radiação térmica, como ilustra a Figura 14. A condução consiste na transferência de calor quando há um gradiente de temperatura em um meio estacionário (sólido ou fluido), e ocorre sem que haja fluxo de matéria (BERGMAN et al., 2011). O segundo processo, a convecção, refere-se à transferência de calor entre uma superfície qualquer e um fluido (gás ou líquido) em movimento, quando estiverem em temperaturas diferentes (BERGMAN et al., 2011). O terceiro modo é a radiação térmica, que se refere à transferência de energia através do espaço, independentemente da presença de matéria. Isto porque todas as superfícies de temperatura finita emitem energia na forma de ondas eletromagnéticas e, assim, no caso da ausência de um meio intermediário, ocorre transferência líquida de calor através de radiação térmica entre superfícies que estejam em temperaturas diferentes. A transferência de calor pelo modo de radiação pode, contudo, se dar, também, em situações em que há um meio material intermediário, como no caso do brilho emitido por um pedaço de metal (BERGMAN et al., 2011).

Figura 14. Modos de transferência de calor: condução, convecção e radiação térmica.



Fonte: traduzida de Bergman et al. (2011, p. 2).

3.1 RELAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR COM A TERMODINÂMICA

A Primeira Lei da Termodinâmica, para um sistema fechado, assume a seguinte forma:

$$Q = kW + \frac{dU}{dt} \quad \text{Eq. 3,}$$

em que Q é a potência de transferência de calor e kW é a potência de transferência de trabalho (J/s ou W), ao passo em que $\frac{dU}{dt}$ é a taxa de variação da energia térmica interna, U , isto é, a derivada de U com relação ao tempo, t (LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011).

Geralmente, pode-se analisar os processos de transferência de calor sem referência a processos de trabalho – ainda que a transferência de calor possa ser posteriormente combinada ao trabalho na análise de sistemas reais (LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011) –, então, se o único trabalho que ocorre é de expansão/compressão, descrito pelo termo $p dV$, temos que

$$Q = p \frac{dV}{dt} + \frac{dU}{dt} \quad \text{Eq. 4.}$$

Essa equação tem dois casos especiais famosos:

$$Q = \frac{dU}{dt} = mc_V \frac{dT}{dt} \quad (\text{processo à volume constante}) \quad \text{Eq. 5,}$$

e

$$Q = \frac{dH}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (\text{processo à pressão constante}) \quad \text{Eq. 6,}$$

em que $H \equiv U + pV$ é a entalpia, c_V e c_p são os calores específicos à volume e pressão constantes, respectivamente. Se a substância que sofre o processo for incompressível, V é constante para qualquer variação de pressão e, portanto, os dois calores específicos são iguais: $c_V = c_p = c$. Isto se aplica para sólidos e líquidos, que são comumente aproximados como incompressíveis (LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011). Assim, a equação apropriada para processos à volume constante é:

$$Q = \frac{dU}{dt} = mc \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq. 7.}$$

A partir dessas equações, as propriedades termodinâmicas podem ser avaliadas no contexto dos diferentes modos de transferência de calor. No entanto, a transferência de calor ocorre devido à existência de um não equilíbrio térmico e,

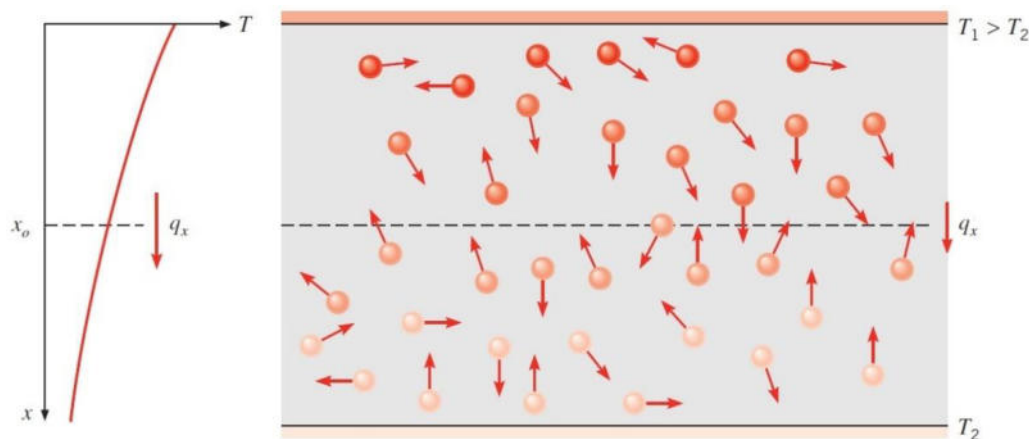
geralmente, com dependência temporal. Assim, embora não tratadas aqui, essas questões devem ser levadas em consideração.

3.2 CONDUÇÃO

Exemplos de transferência de calor por condução são muito comuns: se inserirmos uma colher de metal em uma xícara de café quente, acontecerá condução de energia através do corpo da colher, e a extremidade dela, ainda que fora do café, aquecerá. Em dias frios, ocorre transferência de calor por condução através das paredes de ambientes fechados para o ar externo, causando uma perda significativa de calor. A explicação para esse modo de transferência de calor é sustentada por processos a nível atômico-molecular, uma vez que tal modo pode ser compreendido como a transferência de energia das partículas mais energéticas para as menos energéticas, através das interações físicas, como colisões, ou, nesse caso, vibrações da rede, que ocorrem entre as partículas (BERGMAN et al., 2011).

Se considerarmos um gás, sem gradiente de temperatura, nem convecção, teremos que ele pode ocupar o espaço entre duas superfícies a temperaturas distintas (Figura 15). Podemos associar a temperatura em um ponto qualquer entre as duas superfícies à energia cinética das moléculas do gás, associada aos movimentos translacionais, rotacionais e às vibrações internas das moléculas (BERGMAN et al., 2011).

Figura 15. Associação da transferência de calor por condução à difusão da energia por movimentos moleculares aleatórios.



Fonte: adaptada de Bergman et al. (2011, p. 3).

Como mencionado, em escala atômica-molecular, pode haver condução de calor através de colisões entre partículas, especialmente das partículas mais energéticas para as menos energéticas. Logo, na presença de um gradiente de temperatura, essa transferência de calor deve ocorrer na direção da diminuição da temperatura, como ilustra a Figura 15. O plano tracejado no meio da figura está sendo constantemente atravessado por moléculas de um lado a outro, devido ao movimento aleatório do gás. As moléculas representadas acima do plano estão a uma temperatura mais alta, pois tiveram provável contato com a superfície mais quente, do que aquelas abaixo do plano e, nesse caso, deve ocorrer uma transferência líquida de energia na direção x positiva. As colisões entre moléculas são responsáveis por aumentar essa transferência de energia. Com relação à transferência líquida de energia através de movimento molecular aleatório, podemos nos referir a mesma como uma difusão de energia (BERGMAN et al., 2011).

Embora, em líquidos, as interações intermoleculares sejam mais fortes e as colisões muito mais frequentes, a transferência de calor por condução se dá praticamente da mesma forma que nos gases. E, também em sólidos, a situação é similar, devendo-se às vibrações dos átomos na rede cristalina. Em sólidos, não condutores elétricos, a transferência de energia deve-se principalmente aos modos vibracionais de fônons, enquanto em um sólido condutor, deve-se, principalmente, às colisões elétron-fônon (BERGMAN et al., 2011).

Os modos de transferência de calor podem ser quantificados em termos de equações de balanço de potência adequadas, com as quais pode-se obter a quantidade de energia transferida por unidade de tempo. Especificamente para condução de calor, a equação de potência apropriada é a lei de Fourier. A forma unidimensional da lei de Fourier é dada por

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad \text{Eq. 8,}$$

em que q corresponde a uma potência de transferência de calor na direção x por unidade de área perpendicular à direção da transferência, proporcional ao gradiente de temperatura $\frac{dT}{dx}$ (BERGMAN et al., 2011). Assim, q , conhecida como fluxo de calor, pode ser expressa como $\frac{Q}{A}$, em que A é uma área apropriada (LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011), e sua unidade é W m^{-2} . A constante de proporcionalidade k é a condutividade térmica, que consiste numa propriedade de transporte

característica do material em que se dá a condução, é dependente da temperatura e sua unidade é $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. O sinal negativo é uma consequência do fato de a transferência de calor ocorrer no sentido da diminuição da temperatura (BERGMAN et al., 2011).

A partir da Equação 8, temos que, se a temperatura diminui com x , então q será positivo e, portanto, fluirá no sentido de x crescente; se a temperatura aumenta com x , então q será negativo e, assim, fluirá no sentido oposto ao crescimento de x . Em ambos os casos, q fluirá de temperaturas mais altas para temperaturas mais baixas. Assim, percebe-se que, como em problemas de condução de calor unidimensional, não há um problema real na determinação de para que lado o calor deve fluir. Assim, pode ser conveniente escrever a lei de Fourier nesta forma escalar (LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011). No caso em que a distribuição de temperatura é linear, o gradiente de temperatura pode ser expresso como

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{L} \quad \text{Eq. 9,}$$

em que T_2 e T_1 são as temperaturas em duas regiões separadas por um comprimento ou espessura típica L na direção do fluxo de calor. Nestas condições, o fluxo de calor torna-se

$$q = -k \frac{T_2 - T_1}{L} \quad \text{Eq. 10,}$$

ou

$$q = k \frac{T_1 - T_2}{L} = k \frac{\Delta T}{L} \quad \text{Eq. 11.}$$

Lembrando que q , a temperatura T e a distância L são sempre grandezas positivas. Logo, ao usar as equações anteriores, devemos lembrar que q sempre fluirá de temperaturas altas para temperaturas baixas (LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011).

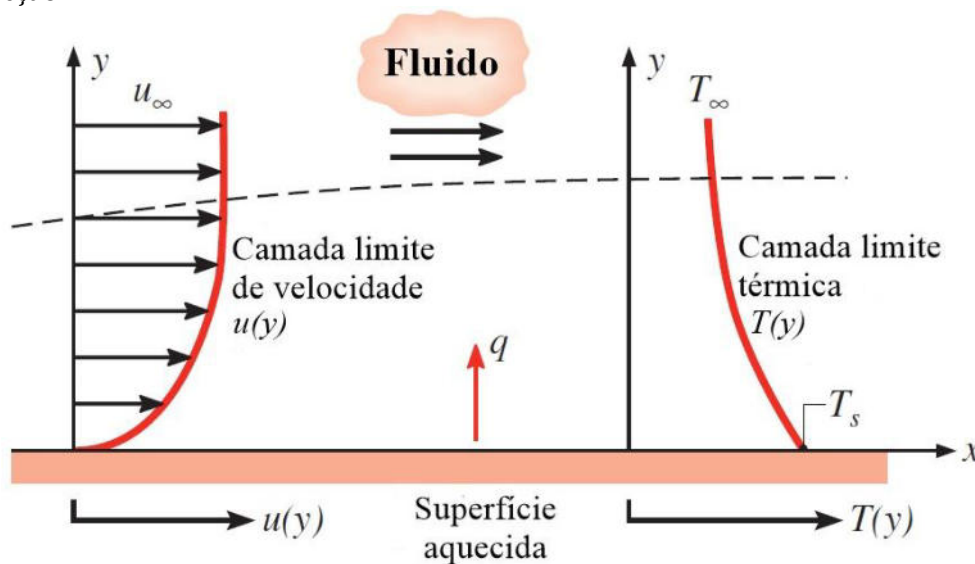
3.3 CONVECÇÃO

A transferência de calor por convecção é composta por dois mecanismos: a difusão (movimento molecular aleatório) e o movimento macroscópico (volumétrico ou *bulk*) do fluido (BERGMAN et al., 2011). Uma vez que moléculas podem mover-se coletivamente ou como agregados, ainda retendo seu movimento aleatório, se houver, no meio em questão, um gradiente de temperatura, a

transferência total de calor deve-se à superposição desses dois mecanismos. Assim, o termo convecção é empregado para se referir a esse transporte cumulativo de calor. Se nos referirmos somente ao transporte macroscópico do fluido, o termo adequado é advecção (BERGMAN et al., 2011).

Contudo, no caso específico da convecção, em que a transferência de calor ocorre entre um fluido em movimento e uma superfície delimitadora, quando estes estão a temperaturas distintas, um desafio é delimitar as condições de contorno dessa situação, conforme ilustração na Figura 16.

Figura 16. Desenvolvimento da camada limite no modo de transferência de calor por convecção.



Fonte: adaptada de Bergman et al. (2011, p. 6).

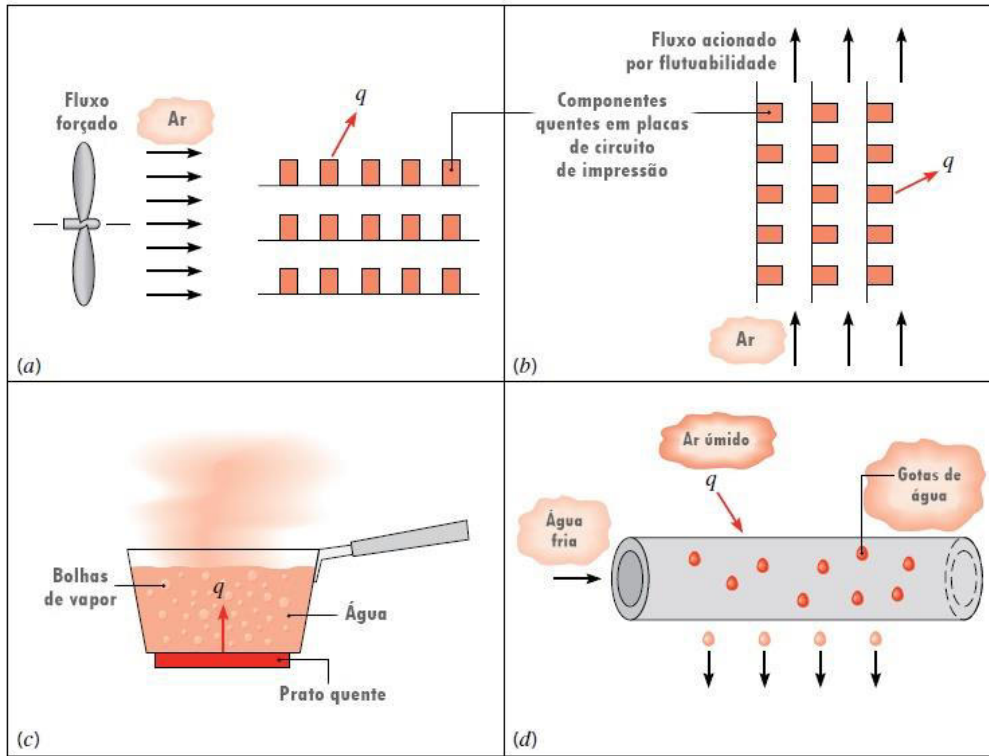
Observa-se na Figura 16 que, da interação entre o fluido e a superfície, surge uma camada limite hidrodinâmica ou de velocidade, que consiste numa região em que a distribuição de velocidades varia de zero (na superfície) a um valor finito u_{∞} , muito distante da superfície, associado ao fluxo laminar (BERGMAN et al., 2011; LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011). Ainda, se houver um gradiente de temperatura entre a superfície e o fluido, haverá uma região do fluido, conhecida como camada limite térmica, em que a temperatura varia de T_s , em $y = 0$ (superfície), até T_{∞} , no fluxo externo. A camada limite térmica pode ser menor, maior ou igual em tamanho à camada limite hidrodinâmica. Em qualquer caso, se $T_s > T_{\infty}$, a transferência de calor se dará da superfície para o fluxo externo.

No que tange aos mecanismos que constituem o modo convecção, na interface entre a superfície e o fluido, em que a velocidade do fluido é zero, o calor é transferido apenas pela difusão. Enquanto a velocidade do fluido for baixa, a difusão dominará a transferência de calor. Já no que tange ao movimento macroscópico do fluido, a camada limite cresce conforme o fluxo do fluido progride na direção x e, assim, o calor conduzido para a camada limite é, em seguida, transferido para o fluido fora da camada limite (BERGMAN et al., 2011).

Dependendo da natureza do fluxo, a transferência de calor por convecção pode receber diferentes classificações: convecção forçada, convecção natural (ou livre) ou convecção mista (ou combinada) (BERGMAN et al., 2011). Configuram convecção forçada processos em que o fluxo é causado por meios externos, como ventiladores, vento atmosférico etc. (Figura 17.a). Convecção natural, por sua vez, refere-se a processos em que o fluxo é induzido por forças de flutuação devidas às diferenças de densidade causadas por variações de temperatura no fluido. A Figura 17.b ilustra componentes quentes em uma matriz vertical de placas de circuito, em que o ar, ao se aproximar dessas placas, sofre um aumento de temperatura e, conseqüentemente, redução de densidade, permitindo que o ar quente que ascende das pranchas seja substituído pela entrada de um ar mais frio. Já a convecção mista se refere a casos em que, diante de um fluxo de determinada natureza, surge um fluxo secundário, de natureza contrária, comparável a este. Por exemplo, se, no cenário da Figura 17.b, fosse empregado um ventilador para forçar o ar para cima ou para baixo, entre os componentes do circuito, respectivamente, auxiliando ou opondo-se ao fluxo de flutuação, teríamos um caso de convecção mista (BERGMAN et al., 2011).

Embora na maior parte dos casos a energia transferida em processos de convecção seja a energia sensível ou térmica interna do fluido, em alguns casos, há, também, troca de calor latente, geralmente associada a mudanças de fase do fluido. Em uma panela com água fervente, por exemplo, a convecção pode resultar do movimento do fluido causado pela subida das bolhas de vapor produzidas no fundo da panela (Figura 17.c); ainda, a convecção pode resultar da condensação de vapor de água na superfície externa de um tubo de água a baixa temperatura (Figura 17.d) (BERGMAN et al., 2011).

Figura 17. Processos de transferência de calor por convecção. (a) Convecção forçada. (b) Convecção natural. (c) Ebulição. (d) Condensação.



Fonte: adaptada de Bergman et al. (2011, p. 7).

Independentemente do tipo de convecção, em 1701, Isaac Newton propôs que o resfriamento, no processo convectivo, seria tal que

$$\frac{dT_s}{dt} \propto T_s - T_\infty \quad \text{Eq. 12,}$$

em que T_∞ é a temperatura do fluido, o que sugere que a energia está fluindo a partir da superfície do corpo (BERGMAN et al., 2011; LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011). Contudo, se a energia do corpo é constantemente reabastecida, sua temperatura não precisa ser alterada, de modo que podemos reescrever essa afirmação como

$$Q \propto T_s - T_\infty \quad \text{Eq. 13,}$$

e sabendo que $q = \frac{Q}{A}$ é a potência de transferência de calor por unidade de área, podemos reformular a equação para a forma:

$$q = h(T_s - T_\infty) \quad \text{Eq. 14.}$$

A Equação 14 é a forma do estado estacionário da lei de resfriamento de Newton, e pode ser empregada independentemente do tipo de convecção. Nela, o fluxo de calor é proporcional à diferença de temperatura da superfície do corpo e do fluido, e a constante h é o coeficiente de transferência de calor em $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ou $\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$ (BERGMAN et al., 2011; LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011), e

depende das condições da camada limite que, por sua vez, são influenciadas por fatores como a geometria da superfície, natureza do movimento do fluido e diversas propriedades termodinâmicas e de transporte do mesmo (BERGMAN et al., 2011).

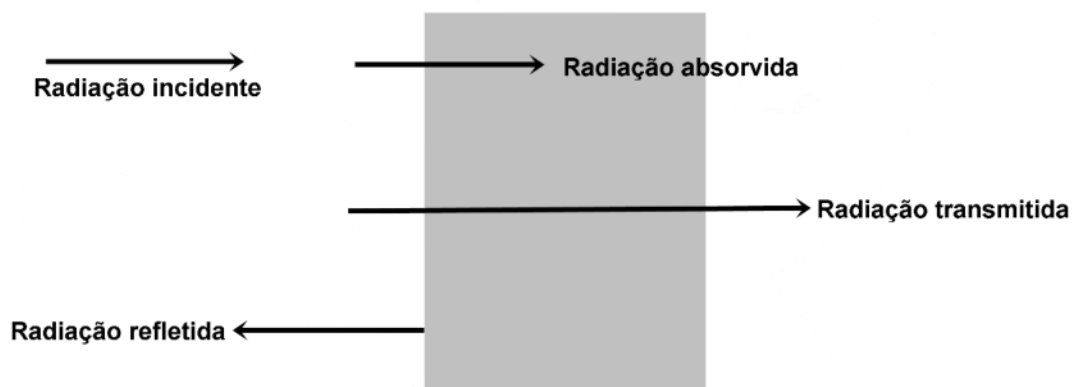
Quando se emprega a Equação 14, presume-se que o fluxo de calor é positivo se o calor for transferido da superfície para o fluido e negativo se for transferido do fluido para a superfície. Entretanto, não há impedimentos para a expressão dessa lei, de forma que a transferência de calor seja positiva quando ocorrer do fluido para a superfície, como apresentada

$$q = h(T_{\infty} - T_s) \quad \text{Eq. 15.}$$

3.4 RADIAÇÃO

Radiação térmica é “a energia emitida pela matéria a uma temperatura diferente de zero” (BERGMAN et al., 2011, p. 8). Todos os corpos irradiam energia na forma de ondas eletromagnéticas (ou, alternativamente, fótons), que se movem com direção, fase e frequência aleatórias. Quando os fótons colidem sobre outra superfície, podem ser absorvidos, refletidos ou transmitidos; o comportamento da superfície sobre a qual a energia incide pode ser descrito pelas grandezas: absorvância (fração da radiação incidente absorvida, α), refletância (fração da radiação incidente refletida, ρ) e transmitância (fração da radiação incidente transmitida, τ) (Figura 18).

Figura 18. Propriedades da superfície de radiação incidente.



Fonte: própria (2021).

Do princípio de conservação de energia, temos que $\alpha + \rho + \tau = 1$. A energia que é refletida pode ser difusa ou especular. A energia difusa independe do ângulo

da radiação incidente, ao passo em que a especular apresenta ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência.

Embora discuta-se mais sobre a radiação de superfícies sólidas, também pode ocorrer radiação a partir de líquidos e gases (BERGMAN et al., 2011). No entanto, um modelo útil é o do radiador térmico ideal, chamado de corpo negro e possui $\alpha = 1$, isto é, absorve toda a radiação incidente, independente do comprimento de onda. Um corpo negro emite a quantidade máxima de energia possível em todos os comprimentos de onda (isto é, possui um espectro contínuo) e emite igualmente em todas as direções (ou seja, apresenta emissão difusa, que independe da direção) (KAVIANY, 2011). A energia total emitida por um corpo negro atinge um máximo teórico, dado pela lei de Stefan-Boltzmann (LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011):

$$E_b = \sigma T_s^4 \quad \text{Eq. 16,}$$

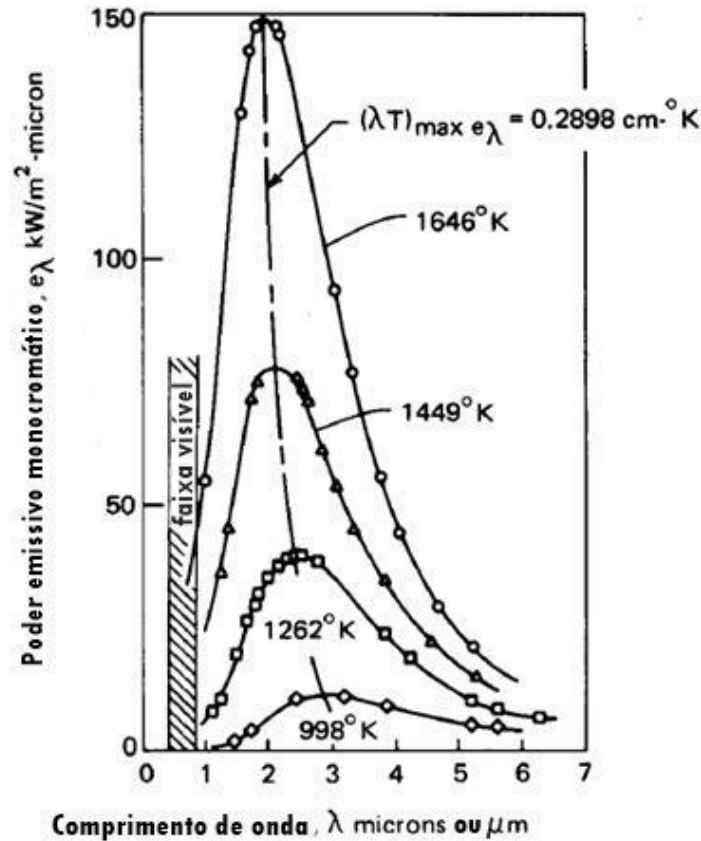
em que E_b é a potência emissiva da superfície (em W m^{-2}), σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma \cong 5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$) e T_s é a temperatura da superfície (em K).

A potência emissiva de um corpo negro, E_b , distribui-se por vários comprimentos de onda. Essa energia irradiada por unidade de área, para uma grande diversidade de comprimentos de onda com largura $\Delta\lambda$, corresponde ao poder emissivo, e_λ , cuja definição é

$$e_\lambda = \frac{dE_b}{d\lambda} \cong \frac{\Delta E_b}{\Delta\lambda} \quad \text{Eq. 17.}$$

O comportamento do poder emissivo depende da temperatura, como pode ser inferido da Figura 19, que apresenta medições do espectro de energia do corpo negro de Lummer e Pringsheim (1899 apud LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011), que são medidas bastante precisas. A cada temperatura, um corpo negro produz o maior valor do poder emissivo em um determinado comprimento de onda, e_λ (LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011).

Figura 19. Poder emissivo espectral de um corpo negro em várias temperaturas, previstas (linha cheia) e observadas (pontos). $(\lambda T)_{e_{\lambda \text{máx}}} = 0,2898 \text{ cm} \cdot \text{K}$.



Fonte: adaptada de Lienhard IV; Lienhard V (2011, p. 31).

As posições dos máximos das curvas no gráfico da Figura 15 obedecem à lei do deslocamento de Wien:

$$(\lambda T)_{e_{\lambda \text{máx}}} = 2897,771955 \text{ } \mu\text{m K} \quad \text{Eq. 18.}$$

Aproximadamente três quartos da energia radiante de um corpo negro está à direita do máximo da curva. Quanto mais elevada for a temperatura, maior será o deslocamento da distribuição de energia para a esquerda (menores comprimentos de onda), ou seja, no sentido do visível. Contudo, mesmo na temperatura mais alta na figura 16 (1546 K), somente uma pequena fração da radiação é visível (LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011).

À medida que a temperatura aumenta, o comprimento de onda para a emissão máxima de energia se torna cada vez mais curto. Uma vez que a frequência da radiação, ν , e a energia, E , dependem do comprimento de onda de radiação, λ , das formas:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Eq. 19,}$$

e

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq. 20,}$$

temos que altos valores de energia implicam em comprimentos de onda curtos e altas frequências.

Corpos reais irradiam menos eficientemente que corpos negros (e a emissão das superfícies de corpos reais depende da direção, da temperatura e do comprimento de onda), e a forma como se afere essa diferença é por meio da emissividade, ε ,

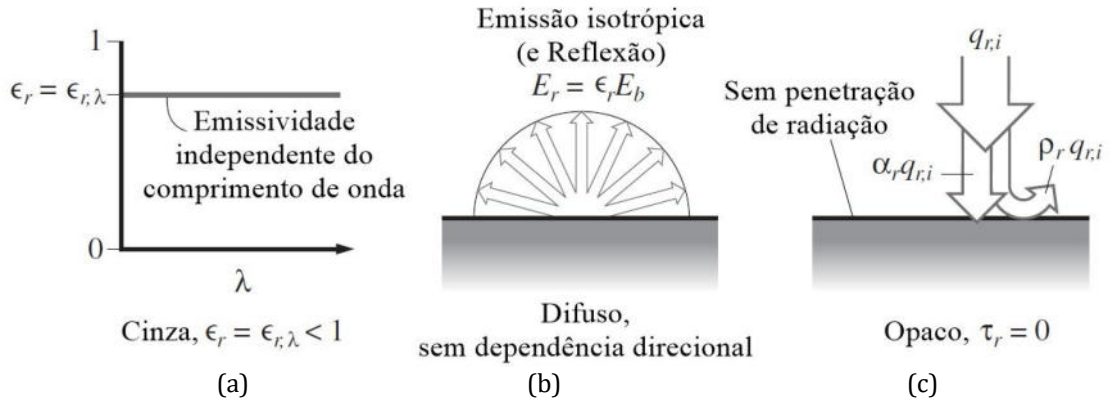
$$\varepsilon = \frac{E}{E_b} \quad \text{Eq. 21,}$$

em que E é a radiação do corpo real a uma temperatura T , e E_b é o poder emissivo do corpo negro na mesma temperatura. Os valores de emissividade obedecem ao intervalo $0 \leq \varepsilon \leq 1$ e dependem fortemente do material e acabamento da superfície (BERGMAN et al., 2011).

Quando um corpo apresenta $\tau = 0$, isto é, quando nenhuma fração da radiação incidente é transmitida, trata-se de um corpo opaco (KAVIANY, 2011). Uma superfície opaca é uma idealização de superfícies capazes de delimitar o meio, não permitindo nenhuma transmissão através de uma camada superficial bastante fina. Assim, muitos sólidos possuem superfícies opacas, enquanto outros, como o vidro, permitem uma transmissão significativa de alguns comprimentos de onda, e alguns revestimentos de filme fino são quase semitransparentes (KAVIANY, 2011). Em suma, uma superfície opaca é aquela que não permite a penetração da radiação.

Se uma superfície possui uma emissividade independente do comprimento de onda, esta é chamada de superfície de corpo cinza (o que corresponde a um comportamento semi-ideal), e se a superfície emite igualmente em todas as direções (isto é, se apresenta emissão e reflexão isotrópicas, independentes de direção), trata-se de uma superfície difusa. Dessa forma, as superfícies cinza, difusa e opaca emitem sem dependência com o comprimento de onda ou dependência direcional e não permitem penetração de radiação (KAVIANY, 2011). A Figura 20 apresenta as propriedades de radiação de superfície de uma superfície cinza, difusa e opaca.

Figura 20. Propriedades de radiação de superfície de uma superfície cinza, difusa e opaca. a) Comportamentos de uma superfície cinza (sem dependência com o comprimento de onda), b) difusa (sem dependência direcional) e c) opaca (sem transmissão).



Fonte: traduzida de Kaviany (2011, p. 335).

A potência de incidência da radiação em uma área unitária da superfície é a irradiação, G (BERGMAN et al., 2011). A potência de absorção da energia radiante por unidade de área de superfície pode ser avaliada a partir da absorbância, da forma:

$$G_{\text{abs}} = \alpha G \quad \text{Eq. 22,}$$

em que $0 \leq \alpha \leq 1$. Se $\alpha < 1$ e a superfície for opaca, a radiação incidente não será toda absorvida, de modo que haverá partes refletidas; também, se a superfície for semitransparente, parte da radiação pode ser transmitida. Quando a radiação é absorvida, ocorre aumento da energia térmica da matéria e, quando é emitida, ocorre diminuição dessa energia. Todavia, se a radiação é refletida ou transmitida, essa não afeta a energia térmica da matéria.

A emissividade pode estar relacionada à absorbância: considerando um pequeno corpo opaco numa cavidade, a energia absorvida por unidade de área é αG e a potência emissora é E . Então, temos que

$$E = E_b \epsilon = \alpha G = \alpha E_b \rightarrow \frac{E}{E_b} = \alpha = \epsilon \quad \text{Eq. 23.}$$

A relação $\alpha = \epsilon$ é conhecida como a lei de Kirchhoff e implica que bons radiadores são, também, bons absorvedores. Cabe salientar que, nessa lei, tanto a absorbância quanto a emissividade são dependentes da direção e do comprimento de onda. E, ainda, que esta lei foi proposta para o caso em que o corpo e a radiação estão em equilíbrio térmico, $T_{\text{corpo}} = T_{\text{arredores (cavidade)}}$, portanto, não é

necessariamente válida se essas temperaturas forem diferentes. A partir da lei de Kirchhoff, temos que, para superfícies difusas e opacas:

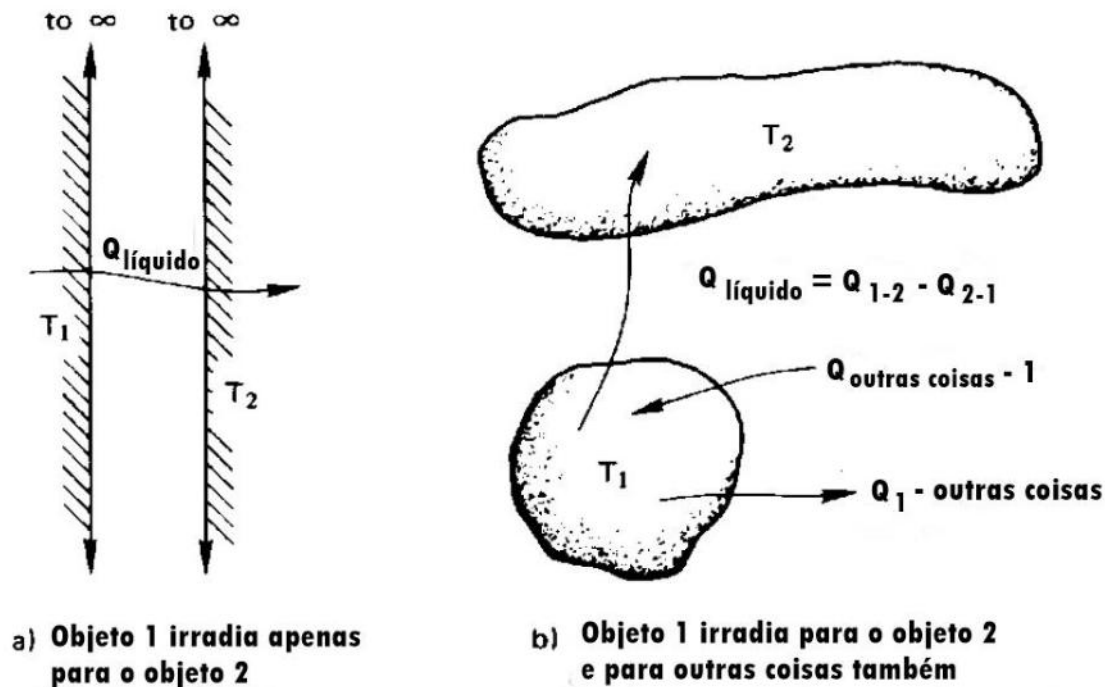
$$\alpha + \rho = \varepsilon + \rho = 1 \text{ ou } \rho = 1 - \alpha = 1 - \varepsilon.$$

Ao longo do texto não foram indicadas explicitamente as dependências, pois estamos considerando que a irradiação é independente da direção e do comprimento de onda, dado o material investigado neste trabalho. Contudo, essa é uma simplificação da análise, que leva a um caso especial da lei de Kirchhoff para a absorvância e emissividade totais e hemisféricas.

Um caso interessante é a troca de calor radiante, como no exemplo ilustrado pela Figura 21.a, em que podemos considerar que o objeto 1 irradia apenas para o objeto 2 e que ambos são corpos negros. Todo calor que sai de um corpo, chega ao outro corpo, de modo que a transferência de calor líquida do corpo 1 para o corpo 2, Q_{liq} , é a diferença entre $Q_{1 \rightarrow 2} = A_1 e_b(T_1)$ e $Q_{2 \rightarrow 1} = A_2 e_b(T_2)$, assim,

$$Q_{\text{liq}} = A_1 e_b(T_1) - A_2 e_b(T_2) = A_1 \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad \text{Eq. 24.}$$

Figura 21. A transferência de calor radiante líquida de um objeto para outro.



Fonte: adaptada de Lienhard IV; Lienhard V (2011, p. 32).

Se, como ilustrado na Figura 21.b, o objeto 1 está exposto a outros objetos além do objeto 2, é necessário adicionar um fator de visualização, F_{1-2} (que

representa a fração de energia emitida pelo objeto 1 e interceptada pelo objeto 2), à equação, da forma:

$$Q_{\text{liq}} = A_1 F_{1-2} \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad \text{Eq. 25.}$$

No caso da Figura 21.b, uma estratégia que poderia se mostrar interessante é a blindagem contra radiação, que consiste em colocar uma espécie de invólucro em torno do termopar, a fim de obstruir a “visão” do termopar dos outros corpos com os quais poderia trocar calor (LINHEARD IV; LIENHARD V, 2011).

3.5 RELAÇÃO GERAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

A partir das expressões para perdas de calor por condução, convecção e radiação térmica, podemos escrever uma relação geral de transferência de calor. Esse procedimento já foi adotado por Bastos et al. (2020), para emprego de um modelo baseado na resolução de uma equação de balanço de potência similar a deste trabalho. A potência de dissipação de calor por condução, W_{cond} (em W), devido a um gradiente de temperatura, pode ser escrita, de acordo com a lei de Fourier, como

$$W_{\text{cond}}(t) = A_{\text{sc}} k_m \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \quad \text{Eq. 26a,}$$

em que A_{sc} (em m^2) é a área da superfície do cilindro de excitação e, portanto, a seção transversal do fluxo de calor, k_m (em $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) é a condutividade térmica do meio, e $\frac{\partial T(r, t)}{\partial r}$ é o gradiente de temperatura. Considerando uma pequena diferença de temperatura, $\Delta T(t)$, entre o meio e o cilindro de excitação, podemos reescrever o gradiente de temperatura como $\frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \cong \frac{\Delta T(t)}{\Delta r}$, em que Δr é uma distância radial (para Δr , a temperatura diminui de $T(t)$ para a temperatura ambiente, e foi considerada a homogeneidade espacial) (BASTOS et al., 2020). Dessa forma, a potência de dissipação de calor por condução passa a poder ser expressa como

$$W_{\text{cond}}(t) \cong A_{\text{sc}} k_m \frac{\Delta T(t)}{\Delta r} = A_{\text{sc}} h_{\text{con}} \Delta T(t), \quad h_{\text{con}} = \frac{k_m}{\Delta r} \quad \text{Eq. 26b.}$$

em que h_{con} (em $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$) é o coeficiente de condução térmica, k_m foi considerada independente da temperatura.

No que diz respeito à potência de dissipação de calor por convecção, W_{conv} , de acordo com a lei de resfriamento de Newton, pode ser escrita como

$$W_{\text{conv}}(t) = A_{\text{sc}} h_{\text{conv}} \Delta T(t) \quad \text{Eq. 27,}$$

em que h_{conv} (em $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$) é o coeficiente de transferência de calor por convecção.

Por fim, no que tange à perda de calor por radiação térmica, W_{rad} , e considerando os fundamentos já expostos no tópico anterior, pode ser expressa por

$$W_{\text{rad}}(t) = A_{\text{sc}} h_{\text{rad}} \Delta T(t), \quad h_{\text{rad}} = \varepsilon \sigma_{\text{SB}} [T(t) + T_0][T^2(t) + T_0^2] \quad \text{Eq. 28},$$

em que h_{rad} (em $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$) é o coeficiente de radiação térmica. Note, entretanto, que para $T(t)$ muito maior que T_0 , h_{rad} apresentará uma forte dependência com a temperatura e, portanto, com o tempo, e o coeficiente h_{rad} não poderá ser considerado constante. Este é o caso da emissão de luz branca intensa por conversão ascendente, e, no modelo proposto, a expressão na Eq. 28 não será utilizada.

Uma vez que as três contribuições para dissipação de energia por transferência de calor (condução, convecção e radiação térmica) apresentam a mesma forma funcional, podem ser combinadas em uma expressão geral para dissipação de potência via transferência de calor

$$W_{\text{tc}}(t) = h_{\text{tc}} A_{\text{sc}} \Delta T(t) \quad \text{Eq. 29},$$

em que h_{tc} (em $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$) é uma combinação dos coeficientes de condução, convecção e radiação térmica (BASTOS et al., 2020). Dependendo da etapa em questão (Figura 4), uma das vias pode dominar em tal contribuição.

3.6 QUANTIFICAÇÃO DAS CONTRIBUIÇÕES DOS MODOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Assim, dadas as diferentes formas de transferência de calor, para quantificar a contribuição de cada forma em uma determinada situação, se faz necessário simplificar o problema a partir da abordagem do uso das contribuições mais importantes ou minimização de certos aspectos. Em algumas situações, é possível excluir um ou dois modos de transferência de calor a partir da análise de ordem de magnitude. Por exemplo, se houvesse vácuo em um dado contexto ou, mais simplesmente, se não tiver um fluido em movimento, por exemplo, não precisaríamos considerar a convecção no mesmo.

No caso do nosso problema, quando se aquece nanopartículas, as contribuições mais importantes a serem consideradas são a perda de calor por condução ou radiação térmica. Daremos destaque, em seções a seguir, às dependências do calor específico e condutividade térmica de sólidos, uma vez que

foi uma das nossas propostas incluir essas dependências na análise numérica realizada neste trabalho. De fato, a importância de tal inclusão está no fato de que as temperaturas variam bastante ao longo do processo de emissão de luz branca, e a resolução das equações de balanço de potência do modelo proposto não possui solução analítica, por exemplo, se a dependência do calor específico com a temperatura apresentar dependência quadrática, as equações diferenciais passam a não ter solução analítica.

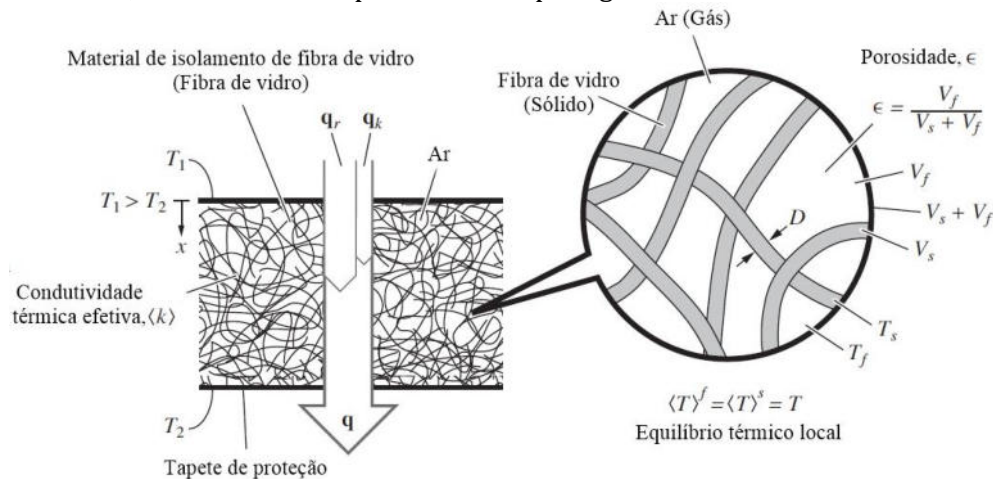
3.7 COMPÓSITOS: EQUILÍBRIO TÉRMICO LOCAL E CONDUTIVIDADE EFETIVA

A maior parte dos materiais sólidos pode ser bem classificada em três grupos, a partir de suas composições químicas e estruturas: metais, cerâmicos e polímeros. Alguns materiais, contudo, apresentam características representativas para além dessa classificação, de modo que outros grupos de classificação se fazem necessários (CALLISTER, 2002). É o caso dos materiais compósitos, que consistem em combinações de dois ou mais materiais distintos, a fim de combinar as melhores características dos materiais que os compõem⁶ (CALLISTER, 2002). Um exemplo comum é a incorporação de fibras de vidro a um material polimérico, de modo que o compósito resultante adquira resistência do vidro e flexibilidade do polímero.

Assim, um isolamento de fibra de vidro não evacuado, isto é, com o ar preenchendo o espaço entre as fibras, é um exemplo de material compósito do tipo gás-sólido (ou seja, um sólido poroso). Esse exemplo está ilustrado na Figura 22.

⁶ Há, na literatura, diferentes definições do conceito de compósito. Segundo o Gold Book da IUPAC (1997), por exemplo, compósitos são materiais multicomponentes que compreendem múltiplos domínios de fase diferentes (não gasosos) nos quais pelo menos um tipo de domínio de fase é uma fase contínua. Dessa forma, uma substância espumada, que é um material multifásico (um gás disperso em um líquido ou sólido) não é considerada um compósito. Contudo, outras definições, inclusive mais recentes que a definição da IUPAC, não apresentam restrições a fases (matriz ou dispersa) gasosas (CALLISTER, 2002; KAVIANY, 2011).

Figura 22. Condutividade térmica efetiva do compósito de fibra de vidro e ar, arranjado aleatoriamente, mostrando a temperatura local para gás e sólido.



Fonte: adaptada de Kaviany (2011, p. 181).

No caso de uma fibra de vidro cujos espaços entre as fibras fossem preenchidos por uma resina, isto é, por um polímero termoplástico sólido, tem-se um compósito sólido-sólido. Caso a variação de temperatura em cada fibra seja insignificante quando comparada a temperatura das muitas fibras, pode-se supor que a fibra e o preenchimento estão em equilíbrio térmico local, isto é, estão localmente com a mesma temperatura (KAVIANY, 2011). Fazendo essa suposição, pode-se definir uma condutividade térmica efetiva, $\langle k \rangle$, para o meio compósito que ajude a descrever o processo de transferência de calor através das fibras (KAVIANY, 2011). Dessa forma, considerando o exemplo apresentado na Figura 22, localmente, a temperatura média da fase gasosa, $\langle T \rangle_g$, e a temperatura média da fase sólida, $\langle T \rangle_s$, são iguais, isto é, $\langle T \rangle_g = \langle T \rangle_s = T$.

Uma vez que a condutividade do ar é menor que a do vidro, quanto maior o espaço ocupado pelo ar, menor será a condutividade efetiva do compósito. A posição das fibras de vidro pode, também, afetar a condutividade do compósito: se estiverem dispostas aleatoriamente, a condutividade efetiva pode ser igual em todas as direções (isotrópica); mas se estiverem dispostas regularmente, a condutividade efetiva dependerá da direção (anisotrópica) (KAVIANY, 2011).

Considere agora partículas esféricas empacotadas de modo que cada partícula possua vários pontos de contato com as partículas circundantes, em que as partículas tenham os mesmos tamanhos e seus espaços intersticiais sejam

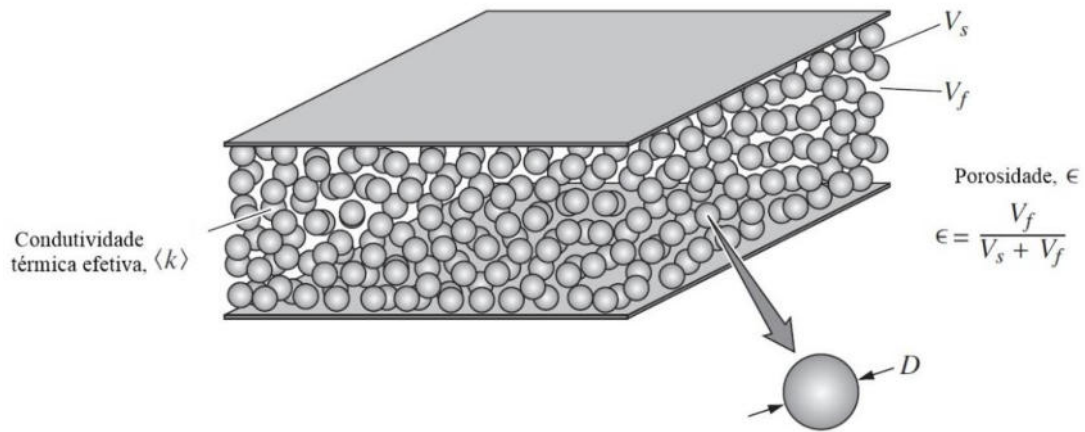
preenchidos com um fluido, conforme a Figura 23. No caso de compósitos sólido-fluido, a porosidade, ϵ , pode ser definida da forma

$$\epsilon = \frac{V_f}{V_s + V_f} \quad \text{Eq. 30,}$$

em que V_s e V_f são os volumes do sólido e do fluido, respectivamente (KAVIANY, 2011).

Figura 23. Uma renderização de um leito compactado de partículas esféricas.

Leitos compactados (porosos) de partículas esféricas e de mesmo tamanho



Fonte: adaptada de Kaviany (2011, p. 183).

Uma correlação empírica da condutividade térmica efetiva, $\langle k \rangle$, em função de ϵ e das condutividades do sólido, k_s , e do fluido, k_f , válida para fases sólida-fluida dispostas aleatoriamente é dada por (KAVIANY, 2011):

$$\frac{\langle k \rangle}{k_f} = \left(\frac{k_s}{k_f} \right)^{0,280 - 0,757 \log(\epsilon) - 0,057 \log(k_s/k_f)}, \quad 0,2 < \epsilon \leq 0,6 \quad \text{Eq. 31.}$$

Essa correlação também é válida se o espaço intersticial for preenchido por outro sólido, ao invés de ar. No caso dos gases, essa relação é válida somente para os casos em que as dimensões lineares dos poros, L , são maiores que o livre caminho médio, l_{MFP} .

Na discussão do modelo proposto, as questões relacionadas à porosidade e empacotamento do material serão discutidas.

4 RADIAÇÃO DE CORPO NEGRO E EMISSÃO DE LUZ BRANCA

Todos os corpos têm a capacidade de emitir e absorver radiação eletromagnética, e esse fenômeno é chamado de radiação térmica, pois envolve uma troca entre a energia da radiação nos campos eletromagnéticos em torno do corpo e a energia térmica (do movimento das partículas) dentro do corpo (BREHM, 1989). Existe uma correlação entre a temperatura do sólido e a frequência da radiação emitida: os corpos emitem e absorvem radiação de todas as frequências, havendo um intervalo de frequências emitidas prevalecente para uma dada temperatura (BREHM, 1989). Dessa forma, para estudar um corpo em uma dada temperatura, é necessário compreender a distribuição de energia eletromagnética irradiada em função da frequência emitida, isto é, o espectro de frequência do objeto radiante.

A emitância radiante (também chamada de radiância ou potência emissiva), $M(T)$, diz respeito à energia total irradiada pelo objeto na temperatura T (em K) por unidade de tempo por unidade de área (em W/m^2) (BREHM, 1989). A emitância tem contribuições em todos os intervalos de frequência, $d\nu$, e a distribuição de frequências é expressa por:

$$M(T) = \int_0^{\infty} M_{\nu}(T) d\nu \quad \text{Eq. 32,}$$

em que $M_{\nu}(T)$ é a emitância radiante espectral (BREHM, 1989).

Para um corpo em equilíbrio, a uma dada temperatura, a emissão de radiação é simultânea à incidência de radiação; podendo a energia incidente ser refletida ou absorvida, de modo que se tem as grandezas refletância espectral $\rho_{\nu}(T)$ e absorvância espectral $\alpha_{\nu}(T)$, que devem satisfazer a igualdade

$$\rho_{\nu}(T) + \alpha_{\nu}(T) = 1 \quad \text{Eq. 33.}$$

Se um corpo é um absorvedor perfeito, ele não reflete a radiação incidente, e, portanto, $\alpha_{\nu}(T) = 1$ – esse radiador ideal é um emissor perfeito chamado de corpo negro. O corpo negro é uma idealização útil, que consiste em uma cavidade⁷ com paredes na temperatura T e um orifício muito pequeno em uma das paredes, de modo que quando a radiação entra pelo orifício, praticamente não há probabilidade de que seja refletida de volta (BREHM, 1989). Assim, um corpo negro absorve e emite quantidades iguais de radiação, em equilíbrio térmico, e o espectro de corpo

⁷ Tratamos o interior da cavidade como um volume de armazenamento para a radiação que entra e sai.

negro abrange todas as frequências e tem uma forma universal. A partir da emitância espectral associada, $M_\nu^b(T)$, pode-se definir a emissividade espectral, que é uma medida da eficiência de radiação para um corpo real:

$$\varepsilon_\nu(T) = \frac{M_\nu(T)}{M_\nu^b(T)} \quad \text{Eq. 34.}$$

Em 1859, Kirchhoff provou, a partir de argumentos termodinâmicos, que a razão $\frac{M_\nu(T)}{\alpha_\nu(T)}$ é uma função universal de ν e T , igual para todos os radiadores (a função universal do teorema de Kirchhoff é a emitância espectral de um corpo negro) (BREHM, 1989). Para que esta hipótese estivesse incorreta, seria necessária a existência de um moto contínuo, o que violaria a segunda lei da termodinâmica. Com esses argumentos, deduzir a forma da função desconhecida se tornou um dos maiores desafios científicos, conhecido como desafio de Kirchhoff (BREHM, 1989). Em 1879, Stefan conjecturou, empiricamente, que a emitância de um corpo deve ser proporcional à quarta potência de sua temperatura, e, em 1884, Boltzmann provou essa conjectura teoricamente, o que resultou na lei de Stefan-Boltzmann:

$$M^b(T) = \int_0^\infty M_\nu^b(T) d\nu = \sigma T^4 \quad \text{Eq. 35,}$$

em que $\sigma \cong 5,670374419 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ é a constante de Stefan-Boltzmann (BREHM, 1989; NIST, 2021a).

A partir de então, passou-se a tentar desenvolver, em laboratório, um corpo negro adequado e, então, medir a radiação em uma ampla faixa de frequências em temperatura fixa. Assim, com o passar do tempo, a forma do espectro do corpo negro foi estabelecida, e verificou-se que, para cada curva, havia um único máximo ocorrendo a cada frequência ν_m , e que, conforme a temperatura aumentava, o pico da distribuição mudava para uma frequência mais alta (BREHM, 1989). Em 1893, Wien deduziu, a partir da termodinâmica, que ν_m e T obedeciam a uma relação linear. Em paralelo, Lummer e Prigsheim buscavam ampliar a faixa de frequências nas distribuições medidas. E, em 1900, ficou claro que a fórmula de Wien não se ajustava a todo o espectro conhecido (BREHM, 1989).

Dentre as várias etapas necessárias para a derivação do espectro de corpo negro, o emprego da hipótese quântica de Planck é essencial, pois permite deduções como, por exemplo, a lei de Wien, quanto à posição do pico no espectro. Esse

resultado pode ser escrito em termos de comprimento de onda ou de frequência, conforme a transformação

$$M_\lambda(T) = -M_\nu(T) \frac{d\nu}{d\lambda} = \frac{c}{\lambda^2} M_\nu(T), \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Eq. 36.}$$

Mudando o foco da investigação da potência de fluxo de energia que sai da cavidade para a densidade de energia que está contida dentro da cavidade, temos a seguinte relação de quantidades espectrais:

$$M_\nu(T) = \frac{c}{4} u_\nu(T) \quad \text{Eq. 37,}$$

em que $u_\nu(T)$ expressa a energia eletromagnética na cavidade por unidade de volume por unidade de intervalo de frequência (BREHM, 1989).

Utilizando ressonadores para modelar a cavidade do corpo negro, Planck obteve uma relação entre a densidade de radiação dentro da cavidade $u_\nu(T)$ e a energia interna dos ressonadores. Em seguida, estabeleceu a relação termodinâmica entre a energia interna e a entropia dos ressonadores. Utilizando a fórmula de Boltzmann para a entropia e um formalismo pouco convencional para a contagem de estados foi capaz de deduzir a fórmula da radiação de corpo negro,

$$u_\nu(T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1} \quad \text{Eq. 38.}$$

Esta demonstração só foi possível quando, diferentemente de Boltzmann, Planck considerou que o elemento de energia utilizado para a contagem de estados não deveria ir a zero, mas deveria ser finito e igual a $h\nu$. Desse modo nascia a quantização da energia (dos ressonadores da cavidade) e a teoria quântica. Inicialmente, Planck conjecturou que esta quantização seria um artifício matemático, mas quando determinou as constantes de Planck h e de Boltzmann k_B , a partir da radiação de corpo negro, obteve valores consistentes, inclusive de outras constantes físicas. Os valores empregados atualmente são (NIST, 2021b; NIST, 2021c):

$$h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J Hz}^{-1}, \quad k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1},$$

além de $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$ (NIST, 2021d), que são valores exatos no SI.

Com isso, para um corpo negro, a potência emissiva espectral por unidade de frequência é dada por

$$E_{\text{bb},\nu}(T) = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1} \quad \text{Eq. 39,}$$

e, por unidade de comprimento de onda:

$$E_{\text{bb},\lambda}(T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1)} \quad \text{Eq. 40.}$$

Com os valores das constantes físicas, obtém-se $2\pi hc^2 \cong 3,741771852 \times 10^8 \text{ W } \mu\text{m}^4 \text{ m}^{-2}$ e $hc/k_B \cong 1,438776878 \times 10^{-2} \text{ m K}$, tal que $E_{\text{bb},\lambda}(T)$ é dada em $\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$, ou seja, potência emitida por unidade de área, por unidade de comprimento de onda (μm).

Integrando a potência emissiva espectral em todo intervalo de frequência ou comprimento de onda é possível obter a lei de Stefan-Boltzmann, Eq. (35).

Derivando a expressão de Planck para a radiação de corpo negro com relação ao comprimento de onda, é possível deduzir a lei do deslocamento de Wien (NIST, 2021e)

$$\lambda_{\text{max}} T = 2,897771955 \times 10^{-3} \text{ m K} \quad \text{Eq. 41,}$$

em que λ_{max} é o comprimento de onda em que a potência emissiva espectral é máxima para um corpo negro na temperatura T .

Para um emissor térmico mais geral, a emissividade pode ter dependência explícita com o comprimento de onda, por exemplo, (MICHELSEN, 2003)

$$\varepsilon_\lambda = \frac{4\beta R_p}{3\lambda^\xi} \quad \text{Eq. 42,}$$

em que ξ é o expoente de emissividade (adimensional) característico da amostra e leva em consideração o índice de refração dependente do comprimento de onda, β (em $\text{m}^{\xi-1}$) é um fator de escala que depende do expoente de emissividade ξ e R_p é o raio da partícula. Esta expressão para a emissividade ε_λ está relacionada à dependência da seção choque de absorção com o comprimento de onda em partículas no regime de Rayleigh⁸ e com a agregação de partículas pela teoria de Rayleigh-Debye-Gans (MICHELSEN, 2003). Com isso, a potência emissiva espectral (irradiância), $E_\lambda(T; \xi)$, pode ser expressa como (MICHELSEN, 2003)

$$E_\lambda(T; \xi) = \frac{4\beta R_p}{3\lambda^\xi} E_\lambda^{\text{bb}}(T) = \frac{8\pi\beta R_p hc^2}{3} \frac{1}{\lambda^{5+\xi} (e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1)}$$

ou

$$E_\lambda(T; \xi) = \frac{c_1}{\lambda^{5+\xi} (e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1)}, \quad c_1 = \frac{8\pi\beta R_p hc^2}{3} \quad \text{Eq. 43,}$$

⁸Partículas de Rayleigh são aquelas que estão no regime de Rayleigh, no qual $\lambda \gg \mathcal{D}$, em que λ é o comprimento de onda típico, e $\mathcal{D}$ é o diâmetro da partícula.

em que o comportamento do corpo negro é recuperado para $\xi = 0$ e $c_1 = 2\pi\hbar c^2$, enquanto partículas no regime de Rayleigh apresentam $\xi = 1$ e c_1 com a expressão acima.

A integração de $E_\lambda(T; \xi)$ em todos os comprimentos de onda fornece a potência total emitida pelo corpo

$$W_{\text{em}}(T) = A_p \int_0^\infty E_\lambda(T) d\lambda = A_p \int_0^\infty \varepsilon_\lambda E_{\text{bb},\lambda}(T) d\lambda, \quad \varepsilon_\lambda = \frac{4\beta R_p}{3\lambda^\xi} \quad \text{Eq. 44,}$$

em que A_p é a área superficial do emissor térmico. Esta integração fornece (LONGO et al., 2021)

$$W_{\text{em}} \equiv W_{\text{em}}(T; \xi) = A_p \sigma_n T^n \quad \text{Eq. 45,}$$

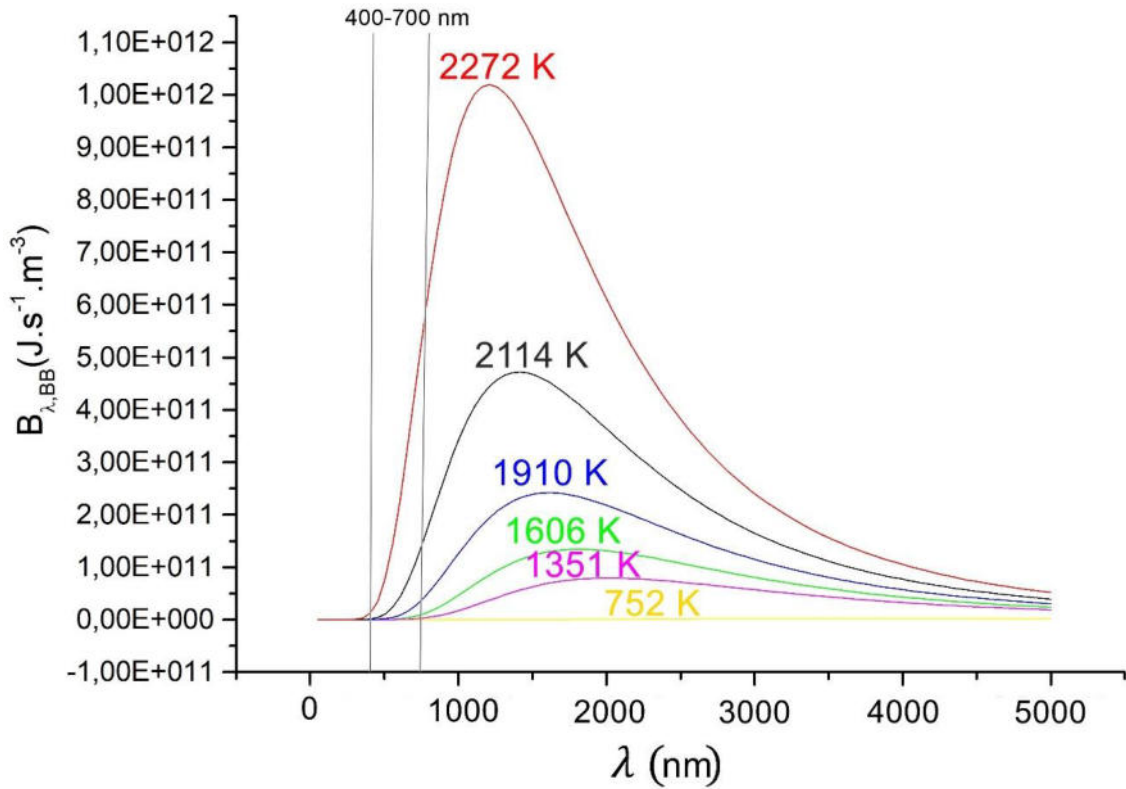
em que $n = 4 + \xi$ e σ_n (em $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4-\xi}$) é uma constante proporcional a βR_p e relacionada à constante usual de Stefan-Boltzmann através do expoente de emissividade ξ . Para um corpo negro perfeito, $\xi = 0$ e $\varepsilon_\lambda = 1$, então, σ_4 se torna a constante de Stefan-Boltzmann, enquanto $\xi = 1$ pode representar partículas dielétricas no regime de Rayleigh e/ou agregação de partículas (MICHELSEN, 2003).

Um aspecto importante na caracterização do sistema utilizado para a obtenção da emissão de luz branca intensa com espectro contínuo é a descrição do comportamento da distribuição espectral da radiação térmica em função da temperatura e do intervalo espectral. Para um corpo negro ($n = 4$), a Eq. 40 que descreve a potência emissiva espectral por unidade de comprimento de onda, $E_{\text{bb},\lambda}(T)$, foi implementada no programa OriginPro 9.0 como:

$$(3,74\text{E-}16/x^5) * (1/(\exp(0,01439/(x*T)) - 1)),$$

a fim de analisar a eficiência do processo de emissão de luz branca, em especial, frente a diferentes temperaturas. Assim, foram obtidas curvas da irradiância espectral em função do comprimento de onda λ (Figura 24).

Figura 24. Dependência da irradiância espectral $B_\lambda(T)$ com o comprimento de onda λ , para um corpo negro em diferentes temperaturas. Em destaque, a região do visível: 400-700 nm.



Fonte: própria (2021).

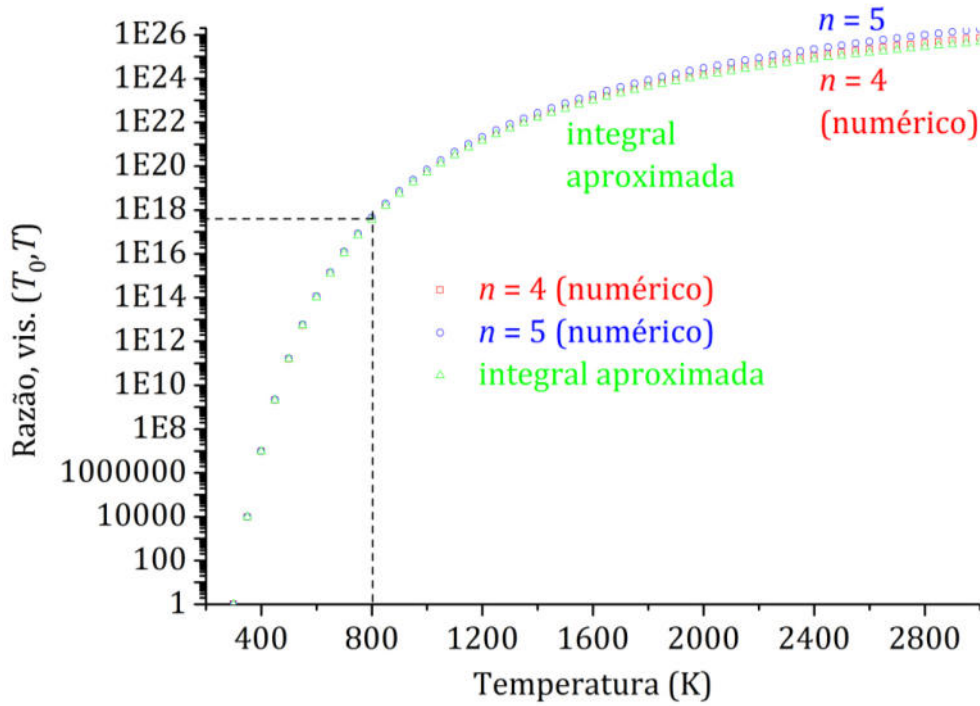
À medida em que a temperatura aumenta, observa-se um maior deslocamento para a região do visível, e, quanto maior a área sob a curva na região do visível, maior a intensidade e a eficiência do processo de emissão de luz. Portanto, a eficiência deve aumentar com o aumento da temperatura do corpo emissor.

É relevante notar a diferença significativa entre as áreas da potência emissiva espectral na região do visível para as diferentes temperaturas. De fato, a razão entre a irradiância espectral parcial, isto é, integrada na região do visível (380 a 750 nm), entre uma temperatura T e aquela em $T_0 = 300$ K, $r_{\text{vis}}(T, T_0; \xi)$, foi calculada por integração numérica de $E_\lambda(T; \xi)$, Eq. 43, para $\xi = 0$ ou $n = 4$ (corpo negro) e $\xi = 1$ ou $n = 5$ (partícula de Rayleigh), e também pela expressão aproximada:

$$r_{\text{vis}}(T, T_0) \cong \left(\frac{T}{T_0}\right) e^{1,893127474 \times 10^4 (T - T_0) / (T_0 T)} \quad \text{Eq. 46.}$$

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 25.

Figura 25. Razão das emissões térmicas na região do visível (380 a 750 nm) para o intervalo de temperatura 300-3000 K para $\xi = 0$ ou $n = 4$ (corpo negro) e $\xi = 1$ ou $n = 5$ (partícula de Rayleigh).



Fonte: Longo et al. (2021).

Como pode-se observar da Figura 25, os perfis gerais das razões numéricas para $n = 4$ e 5 e a expressão aproximada são idênticos em baixas temperaturas (< 800 K) e divergem em altas temperaturas. Por exemplo, a razão r_{vis} para $n = 4$ é 1,2 vezes menor que para $n = 5$ até 1000 K, e torna-se 1,5 vezes menor em 1600 K e cerca de 2,5 menor em 3000 K. Assim, espera-se que emissores térmicos com maiores expoentes de emissividade apresentem maiores razões $r_{\text{vis}}(T, T_0)$ em altas temperaturas em comparação com emissores que se comportam como corpo negro. Ainda, a expressão aproximada para $r_{\text{vis}}(T, T_0)$ é muito precisa em baixas temperaturas. Por exemplo, a razão r_{vis} calculada com a expressão aproximada é 1,2 vezes menor a obtida numericamente para $n = 4$ até 1400 K e torna-se 1,5 vezes menor em 1800 K e cerca de 1,6 vezes menor em 3000 K.

A linha tracejada, na Figura 25, representa o ponto Draper, isto é, a temperatura (~ 800 K) em que a visão humana começa identificar a emissão de luz visível (vermelha) de corpo negro. Esta temperatura de referência é interessante, pois coincide com o aumento dramático de 17 ordens de magnitude da razão $r_{\text{vis}}(T, T_0)$ para um aumento de temperatura de cerca de 500 K (de 300 a 800 K), enquanto um aumento de temperatura de 2000 K (de 800 a 2800 K) causa um

aumento da razão de 7 ordens de magnitude. Nota-se ainda que em 1400 K a razão $r_{\text{vis}}(T, T_0)$ é cerca de 5 ordens de magnitude maior que aquela na temperatura de Draper (800 K), sugerindo que emissores térmicos em temperatura acima de 1400 K devem emitir luz branca intensa. Certamente que o aumento da temperatura causa um aumento significativo da intensidade desta emissão, mas é difícil distinguir este aumento a olho nu, pois a visão fica saturada de tão brilhante que é a luz branca emitida.

Esses resultados e análises mostram a razão da emissão de luz branca obtida por conversão ascendente ser tão brilhante e tão intensa, semelhante aos corpos incandescentes (LONGO et al., 2021).

No próximo capítulo, será apresentado o modelo utilizado neste trabalho, em que a perda por emissão radiativa é descrita por um comportamento dado pela função de distribuição de Planck corrigida pela emissividade dependente do comprimento de onda.

5 O MODELO E A EQUAÇÃO DE BALANÇO DE POTÊNCIA

Baseados nas observações experimentais, Longo et al. (2021) propuseram um modelo no qual o processo de emissão de luz branca por excitação na região NIR envolve a absorção de radiação de excitação, seguida por um aquecimento e, por fim, ocorre a emissão. A cada intervalo de tempo, deve haver conservação de energia, a fim de que a energia absorvida seja transformada em calor, emissão radiativa e outros processos físicos e químicos de perda de energia. Então, é necessário que, na equação de balanço de potência proposta, o ganho e a perda de energia se equilibrem, ou seja,

$$W_{\text{abs}} + W_{\text{term}}(T_0) = W_{\text{tc}} + W_{\text{int}} + W_{\text{em}} + W_{\text{outros}} \quad \text{Eq. 47,}$$

em que os termos à esquerda correspondem aos processos de ganho de energia, ao passo em que os termos à direita correspondem aos processos de perda de energia, e se equilibram entre si. W_{abs} é potência absorvida do feixe de excitação, $W_{\text{term}}(T_0)$ é a potência de absorção térmica do ambiente na temperatura T_0 acima de 0 K, e trata-se de um termo desprezível quando em comparação com a energia necessária para gerar a luz branca. W_{tc} é a potência dissipada por transferência de calor, W_{int} é a potência de armazenamento interno de energia devido ao aumento de temperatura via calor específico, W_{em} é a perda de energia por emissão radiativa (térmica) e W_{outros} representa outros processos físicos ou químicos, como recozimento de partículas, transição de fase, reações químicas, fotodissociação, emissão termiônica etc. Esses processos são considerados desprezíveis e, portanto, $W_{\text{outros}} \cong 0$.

No entanto, vale ressaltar que esse modelo a ser utilizado neste trabalho trata-se de um modelo em que se considera partículas independentes e, portanto, a absorção não é influenciada pelo meio, assim como a condutividade. Desse modo, esse modelo não inclui os efeitos da porosidade/empacotamento da amostra de forma direta para a condutividade, apenas de forma efetiva. Além disso, considera-se que só ocorre emissão de luz branca quando a partícula de interesse está no foco do laser, isto porque fora do foco do laser a densidade de potência não é suficiente para que se atinja temperatura de incandescência. Essa consideração é respaldada pelos resultados de Wang et al. (2014), que verificaram que, quando partículas ($\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}$, com 2 mm de diâmetro) são expostas à excitação por laser, somente as

que estão no foco do laser emitem luz branca. Outro aspecto, e que já foi discutido anteriormente, é o de que, de acordo com o que a literatura aponta, para nanopartículas de óxidos dielétricos, a dependência da intensidade integrada da emissão de luz branca, I , com a potência da fonte de excitação P_L , tem a dependência $I \propto P_L^n$, com $n = 4$ a 6 e, por isso, esse intervalo de valores foi considerado. A seguir estão detalhados os termos que são considerados no modelo proposto.

Absorção e radiação. O termo W_{abs} , que corresponde à potência de absorção da energia de um feixe de excitação (laser) contínuo pelas nanopartículas, pode ser escrito como (MELTON, 1984; COSTA et al., 1998; MICHELSEN, 2003)

$$W_{\text{abs}} = \sigma_{\text{abs}} P_L \quad \text{Eq. 48,}$$

em que P_L (W cm^{-2}) é a densidade de potência da fonte de excitação e σ_{abs} (cm^2) é a seção de choque de absorção efetiva em uma determinada frequência angular ω ou comprimento de onda λ . A seção choque de absorção pode ser calculada com a equação,

$$\sigma_{\text{abs}} = V_p \frac{4\pi e^2}{m_e c} \sum_j \frac{N_j f_j \gamma_j \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + (\omega \gamma_j)^2} \quad \text{Eq. 49,}$$

em que o somatório j é sobre as transições eletrônicas do material, V_p é o volume da partícula, c é a velocidade da luz, m_e é a massa do elétron, e é a carga elementar, ω é a frequência angular, N_j é o número de centros ópticos por unidade de volume associados ao estado inicial da transição j , f_j é a força de oscilador associada transição j , que tem energia $\hbar\omega_j$ e largura de banda (fator de amortecimento) γ_j . Íons lantanídeos, tais como Nd^{3+} e Yb^{3+} , introduzem estados (dopagem) em comprimentos de onda elevados, que favorecem a absorção da radiação. Também defeitos na superfície da partícula podem levar à criação de estados na região NIR (WU et al., 2020). LnO_2 ($\text{Ln} = \text{Pr}^{4+}, \text{Tb}^{4+}$) favorecem a absorção por bandas de transferência de carga ligante metal (LMCT) na região NIR (WU et al., 2020). Para a obtenção dessa equação, cuja dedução está detalhada na referência (LONGO et al., 2021), foram considerados os seguintes pontos:

- i) as propriedades de absorção das partículas calculadas no regime Rayleigh ($2\pi R_p / \lambda \ll 1$, em que R_p é o raio médio das partículas) (VAN DE HULST, 1981; BOHREN; HUFFMAN, 1998; MICHELSEN, 2003; MOOSMÜLLER; ARNOTT, 2009) a partir da relação Kramer-Heisenberg-

Dirac (SCHATZ; RATNER, 2002) empregando o modelo de Clausius-Mossotti (JACKSON, 1975; MCHALE, 1999) para uma esfera não polar em meio condensado e a constante dielétrica do ar igual a 1;

- ii) a distribuição granulométrica, considerada uma distribuição uniforme na faixa $R_p \pm \Delta R_p$, em que R_p é o raio médio das partículas e ΔR_p é a largura da distribuição (KAVIANY, 1995; REDMOND et al., 2004a); e
- iii) a porosidade média, φ , da amostra, que está relacionada à fração volumétrica por $f_v = 1 - \varphi$ (KAVIANY, 1995; REDMOND et al., 2004a).

Valores típicos de R_p são da ordem de 10 a 200 nm e de P_L são 1–5 W/cm², com *spot* do laser 40 μm²–3 mm². Valores dessas quantidades registrados para alguns materiais na literatura, utilizados para obtenção de luz branca por irradiação NIR, estão mostrados na Tabela 1.

Transferência de calor e condução. A potência de perda de energia por transferência de calor, W_{tc} , será aproximada pela condução, W_{con} , que pode ser expressa como (MELTON, 1984; COSTA et al., 1998; MICHELSEN, 2003)

$$W_{con} \equiv \dot{q} = h_{con} A_p (T_p - T_0) \quad \text{Eq. 50,}$$

em que A_p é a área superficial, em que pode ser considerado que a partícula seja esférica e, portanto, $A_p = 4\pi R_p^2$, em que R_p é o raio da partícula, e h_{con} (em W m⁻² K⁻¹) é o coeficiente de condução efetiva (ou transferência de calor), que pode ser dado pela condutividade térmica do meio circundante, pressão do ar e livre caminho médio (l_{MFP}) em diferentes regimes.

No limite de baixas pressões (< 10³ Pa), considera-se o regime molecular livre, caracterizado pelo livre caminho médio, $l_{MFP} \gg R_p$. Nesse regime, o coeficiente de condução térmico pode ser estimado como (FILIPPOV; ROSNER; 2000)

$$h_{con}^{low p} \cong 6,7595 \alpha_T \frac{(p_{air}/\text{Pa})}{\sqrt{(T_{air}/\text{K})}} \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1} \quad \text{Eq. 51,}$$

em que α_T é o coeficiente de acomodação térmico e varia de 0,3 a 0,9, valores frequentemente utilizados na modelagem de processos de incandescência induzidos por laser, a depender do gás, da superfície e da temperatura (TROTTE et al., 2007). Assim, para pressão de 10³ Pa = 10 mbar $\cong 10^{-2}$ atm, o limite superior de pressão nesse regime, em 300 K pode-se estimar os valores do coeficiente de condução

térmico como sendo $h_{\text{con}}^{\text{low } p}(10 \text{ mbar}, 300 \text{ K}) \cong (120 \leftrightarrow 350) \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Em pressões próximas à pressão atmosférica (1 bar), esse regime não é mais adequado, assim como o regime de limite contínuo. O regime de transição Knudsen, $l_{\text{MFP}} \sim R_p$, é o mais adequado e, para nanopartículas com raio médio de 50 nm, o coeficiente de condução pode ser estimado em 300 K e 1 atm por $h_{\text{con}}^{\text{atm}}(1 \text{ atm}, 300 \text{ K}) \cong (0,2 \leftrightarrow 10) \times 10^4 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ (LONGO et al., 2021), ou seja, cerca de três ordens de magnitude maior que o coeficiente obtido no limite de baixas pressões.

Vale ressaltar que a forma de apresentação do material (gás, líquido, sólido – grau de compactação/porosidade) é de relevância para os processos de perda de calor por condução. A porosidade e o empacotamento podem influenciar, portanto, no limiar do laser empregado para a obtenção da emissão de luz branca. Se consideramos apenas uma partícula isolada, toda radiação é transformada em calor, que é perdido por condução (do ar, se ela está isolada no ar), no aquecimento da partícula (armazenamento de energia, daí diferentes calores específicos devem ser considerados), até que, quando se atinge uma determinada temperatura, começa a haver emissão de luz branca (perda de energia por emissão). Assim, quanto maior a absorção e menores as perdas por calor, menor é a potência do laser necessária para que ocorra a emissão de luz branca. Quando existem várias partículas, em contato umas com as outras, além das perdas de calor devido à condução pelo meio (ar, em geral), deve ser considerada a perda de calor devido à condução entre as partículas, que aumenta com o grau de empacotamento. Inclusive, recentemente, se mostrou que a condutividade térmica do ar confinado é muito menor que a do ar não confinado, e isso certamente tem relação com o grau de empacotamento da amostra sólida. A depender do material e do grau de empacotamento, as perdas por calor podem ser tais que a emissão de luz branca pode ficar inviabilizada pelas altas potências de laser requeridas. Cabe lembrar ainda que a aglomeração de partículas, sinterização, fusão etc., alterará o tamanho médio e até a sua composição o que afetará o coeficiente de absorção, bem como a seção de choque de espalhamento da radiação.

Portanto, a determinação do grau de empacotamento ideal para uma determinada amostra é um dos pontos relevantes para o aumento da eficiência da emissão de luz branca nesse tipo de experimento, uma vez que o aumento do grau de empacotamento leva ao aumento da absorção (que aumenta com a quantidade

de partículas sob irradiação) e um aumento das perdas de energia por condução de calor. Não se tem registro na literatura de estudos que mostrem este efeito e dependência. Assim, um dos objetivos deste trabalho é fazer uma análise do termo de condutividade, utilizando uma condutividade efetiva que reflita a porosidade da amostra, já que o modelo não leva em consideração muitas partículas, para a previsão da emissão de luz branca em amostras típicas. Os resultados dessa análise podem ser validados por estudos experimentais em que se varia a pressão de empacotamento de amostras sólidas em pó para se avaliar o efeito nas propriedades de emissão de luz branca.

Recentemente, o estudante de doutorado Silva Filho (2020) observou que em cada medida realizada obtinha resultados diferentes para a mesma amostra. No entanto, o estudante não controlava, até então, a compactação. Somente depois de realizar o experimento sem compactar as amostras, com o auxílio apenas de um capilar (o *spot* do laser utilizado nesses experimentos normalmente mede cerca de 60 μm), conseguiu reproduzir os resultados obtidos.

Por esses motivos, materiais como aerogéis, por apresentarem condutividades térmicas efetivas muito baixas, podendo ser ainda mais baixas do que a do ar livre à temperatura ambiente (BI; TANG; HU, 2014; ZHAO et al., 2013), têm atraído atenção por suas potencialidades como meio para nanopartículas geradoras de luz branca (KISELEV et al., 2019).

Aumento interno de energia. A potência de armazenamento de energia na partícula devido ao aumento da temperatura, W_{int} , é dada por seu calor específico, c_p (em $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$), podendo ser expressa como (MELTON, 1984; COSTA et al., 1998; MICHELSEN, 2003)

$$W_{\text{int}} = m_p \frac{d(c_p T_p)}{dt} \cong \rho_p V_p c_p \frac{dT_p}{dt} \quad \text{Eq. 52,}$$

em que m_p é a massa da partícula (em kg), ρ_p é a densidade da partícula (em kg l^{-3}) e V_p é o volume (em l^3) da partícula (com l sendo a dimensão do comprimento). Nesta aproximação final, considera-se que o calor específico é constante, uma vez que c_p varia muito pouco entre amostras sólidas comumente utilizadas em estudos de emissão de luz branca.

Portanto, consegue-se ter o controle das perdas de calor por condução, uma vez que é possível alterar o grau de compactação e realizar o experimento a baixas

pressões, no entanto, o controle das perdas por armazenamento de energia é mais difícil, pois valores de c_p baixos geralmente levam a condutividades maiores.

Emissão radiativa. A principal fonte de emissão de luz branca e perda de energia radiativa é a incandescência, que se trata de uma radiação térmica descrita por uma potência emissiva espectral contínua, dada pela função de distribuição de Planck corrigida pela emissividade dependente do comprimento de onda. Mas a luz branca também pode ser gerada por corpos aquecidos através de outro fenômeno, a candoluminescência e, nesse caso, a emissão não segue uma função de distribuição espectral Planckiana contínua (IVEY, 1974; REISFELD; JØRGENSEN, 1977; JØRGENSEN et al., 1981; KUBAREV, 2009; KUSHNIRENKO et al., 2011).

Foi discutida a possibilidade dessa emissão ser devida a algum tipo de luminescência, por exemplo a candoluminescência (LONGO et al., 2021). Entretanto, esta e outras luminescências apresentam emissões discretas que não são características da emissão de luz branca por emissão térmica (LONGO et al., 2021). Além disso, mesmo quando presente, se a temperatura for superior a 800 K, a candoluminescência se torna insignificante em comparação com a incandescência (MALLORY, 1919; JØRGENSEN et al., 1981; WANG et al., 2011), de modo que as possíveis contribuições da candoluminescência foram desprezadas no modelo proposto.

Considerando a emissão térmica como de corpo negro, pode-se mostrar que potência de perda de energia radiativa por emissor térmico genérico é dada por (LONGO et al., 2021)

$$W_{em} \equiv W_{em}(T; \xi) = A_p \sigma_n T^n \quad \text{Eq. 53,}$$

em que $n = 4 + \xi$ e σ_n (em $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4-\xi}$) é uma constante relacionada à constante usual de Stefan-Boltzmann e do expoente de emissividade ξ do emissor, sendo que $\xi = 0$ e $\varepsilon_\lambda = 1$ corresponde ao corpo negro perfeito e σ_4 é a constante de Stefan-Boltzmann, enquanto $\xi = 1$ pode representar partículas dielétricas no regime de Rayleigh e/ou agregação de partículas (MICHELSEN, 2003).

6 IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL DO MODELO PROPOSTO E PROTOCOLOS DE SIMULAÇÃO

O programa Rates, desenvolvido pelo professor Dr. Ricardo Longo em linguagem Fortran, foi utilizado para a implementar computacionalmente o modelo proposto. O programa foi escrito com o objetivo de resolver um conjunto de equações diferenciais acopladas por meio do método de Runge-Kutta de 4ª ordem com passo temporal adaptativo.

Muitos problemas de mecânica dos fluidos, fluxo de calor, reações químicas e nucleares, vibrações e diversas outras áreas científicas podem ser modelados matematicamente por equações diferenciais (STERZA; BRANDI, 2016; SANTOS; SILVA, 2010). Resolver uma dessas equações diferenciais consiste em determinar todas as funções que satisfaçam essa equação (SANTOS; SILVA, 2010). Caso se tenha uma informação inicial sobre o problema estudado (um ponto da função incógnita), pode-se especificar uma solução para o problema dentre todas as soluções da equação. Nesse caso, dizemos que temos um problema de valor inicial (PVI) que consiste em um problema de evolução, em que a informação inicial é conhecida e propagada para o interior do domínio pela equação diferencial. Pode-se representar como:

$$\begin{cases} y' = f(x, y), \\ y(a) = \beta, \end{cases} \text{ em que } f: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R} \text{ é uma função contínua} \quad \text{Eq. 54,}$$

a primeira equação é uma EDO de primeira ordem⁹ cuja condição inicial é $y(a) = \beta$ (isto é, β é o valor inicial no ponto a) e, dessa forma, a solução do problema é a função $y = y(x)$ ($x \geq a$) (ZILL, 2011). Se a equação possui apenas uma variável independente, trata-se de uma equação diferencial ordinária (EDO); se possui mais de uma, trata-se de uma equação diferencial parcial (EDP) (SANTOS; SILVA, 2010).

Essa modelagem matemática consiste numa idealização e simplificação de um determinado fenômeno natural. Dessa forma, para que essa simplificação não deturpe a natureza do problema, é necessário que as soluções das equações diferenciais respeitem as características mais relevantes do problema modelado, de modo que, às vezes, não é possível empregar hipóteses simplificadoras que

⁹ A ordem de uma equação diferencial ordinária é a mesma da derivada de maior ordem presente na equação em questão (SANTOS; SILVA, 2010).

possibilitem a obtenção de soluções exatas do problema (como nos métodos analíticos), sendo necessário utilizar métodos numéricos (CUMINATO; MENEGUETTE JUNIOR, 2013).

Um dos métodos numéricos mais populares para resolver EDOs é o método de Runge-Kutta, que consiste em uma família de métodos numéricos, da qual o de 4ª ordem é um dos mais utilizados para obter soluções aproximadas de valor inicial. Cada método de Runge-Kutta consiste em uma comparação de um polinômio de Taylor apropriado a fim de eliminar o cálculo das derivadas, fazendo-se várias avaliações da função a cada passo (STERZA; BRANDI, 2016; SANTOS; SILVA, 2010). A expressão do método de Runge-Kutta de 4ª ordem é dada por (SANTOS; SILVA, 2010):

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \quad x_{i+1} = x_i + h \quad \text{Eq. 55,}$$

em que h é o passo da integração e,

$$k_1 = f(x_i, y_i),$$

$$k_2 = f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{h}{2}k_1\right)$$

$$k_3 = f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{h}{2}k_2\right)$$

$$k_4 = f(x_i + h, y_i + hk_3).$$

No que diz respeito à precisão destes métodos, e dado que os métodos numéricos para solução de EDOs buscam ter a mesma precisão do desenvolvimento de Taylor, mas sem a necessidade de calcular qualquer derivada, tem-se que a ordem de um método é n se sua precisão é equivalente à precisão do desenvolvimento de Taylor com $n + 1$ termos (SANTOS; SILVA, 2010).

No que tange à equação diferencial que o programa Rates procura resolver, temos que, considerando nanopartículas a uma temperatura T_p , rodeadas por um meio a temperatura T_0 , a equação de balanço de potência proposta é:

$$\sigma_{\text{abs}} P_L = A_p \sigma_n T_p^n + h_{\text{tc}} A_p (T_p - T_0) + \rho_p V_p c_p \frac{dT_p}{dt} \quad \text{Eq. 56,}$$

em que σ_{abs} (em m^2) é a seção de choque de absorção efetiva da partícula na frequência ou comprimento de onda da fonte de excitação com densidade de potência P_L (em W m^{-2}), $A_p = 4\pi R_p^2$ é a área superficial e $V_p = (4\pi/3)R_p^3$ é o volume de uma nanopartícula esférica com um raio médio R_p , $n \geq 4$ é o expoente de emissão

de energia radiativa (e.g., $n = 4$ para um corpo negro) e σ_n é o coeficiente da potência de emissão (e.g., $\sigma_4 \equiv \sigma_{SB}$ é a constante de Stefan-Boltzmann), h_{tc} (em $W m^{-2} K^{-1}$) é um coeficiente de transferência de calor efetiva, $T_p \equiv T_p(t)$ é a temperatura das partículas no tempo t , e T_0 é a temperatura inicial (equilíbrio), ρ_p é a densidade (em $kg m^{-3}$) e c_p (em $J K^{-1} kg^{-1}$) é o calor específico das partículas.

A equação 56 pode ser rearranjada para

$$\frac{\sigma_{abs} P_L}{\rho_p V_p c_p} + \frac{h_{tc} A_p}{\rho_p V_p c_p} T_0 = \frac{A_p \sigma_n}{\rho_p V_p c_p} T_p^n + \frac{h_{tc} A_p}{\rho_p V_p c_p} T_p + \frac{dT_p}{dt},$$

ou

$$\frac{\sigma_{abs} P_L}{A_p \rho_p V_p c_p / A_p} + \frac{h_{tc}}{\rho_p V_p c_p / A_p} T_0 = \frac{\sigma_n}{\rho_p V_p c_p / A_p} T_p^n + \frac{h_{tc}}{\rho_p V_p c_p / A_p} T_p + \frac{dT_p}{dt},$$

que se torna

$$\frac{\sigma_{abs} P_L}{A_p Q_p} + \frac{h_{tc}}{Q_p} T_0 = \frac{\sigma_n}{Q_p} T_p^n + \frac{h_{tc}}{Q_p} T_p + \frac{dT_p}{dt},$$

em que

$$Q_p = \frac{\rho_p V_p c_p}{A_p} = \frac{\rho_p (4\pi/3) R_p^3 c_p}{4\pi R_p^2} = \frac{1}{3} \rho_p R_p c_p,$$

com dimensões de $J m^{-2} K^{-1}$, de modo que se trata do fluxo de calor (energia/área) devido ao gradiente de temperatura.

A partir das seguintes grandezas,

$$a = \frac{\sigma_{abs} P_L}{A_p Q_p}, \quad b = \frac{h_{tc}}{Q_p}, \quad c_n = \frac{\sigma_n}{Q_p}, \quad Q_p = \frac{1}{3} \rho_p R_p c_p,$$

a equação de balanço de potência torna-se

$$a + bT_0 = c_n T_p^n + bT_p + \frac{dT_p}{dt} \quad \text{Eq. 57.}$$

Assim, o programa Rates procura resolver, utilizando esse método, uma equação diferencial do tipo:

$$\frac{dT_p}{dt} = a + bT_0 - bT_p - c_n T_p^n \quad \text{Eq. 58.}$$

com $n = [4, 6]$, a partir da entrada dos valores de t_f (tempo final), a , b , c e T_0 (a temperatura do ambiente). Dessa forma, os parâmetros são definidos por

$$a = \frac{\sigma_{abs} P_L}{\rho_p V_p c_p}, \quad b = \frac{h_{tc} A_p}{\rho_p V_p c_p}, \quad c_n = \frac{A_p \sigma_n b_3^{(n)}}{\rho_p V_p c_p}.$$

Uma análise dimensional dos termos presentes na equação implementada pode auxiliar na interpretação de tais parâmetros. Assim, $[Q_p] = \text{J m}^{-2} \text{K}^{-1}$, de modo que Q_p pode, como já discutido, ser interpretado como fluxo de calor (energia/área) através da superfície da partícula, devido ao gradiente de temperatura entre a temperatura da partícula (T_p) e a temperatura do ambiente (T_0).

Quanto ao parâmetro a , temos que $[a] = \text{K s}^{-1}$, de modo que a expressa o aumento da temperatura por segundo, isto é, quantifica a taxa de aumento da temperatura.

No que tange os parâmetros b e c_n , temos que $[b] = \text{s}^{-1}$ e $c_n = \text{K}^{-n} \text{K s}^{-1}$. Sendo assim, representam taxas de aumento de temperatura quando multiplicados por $(T - T_0)$ e por T^n , respectivamente.

Vale ressaltar que a equação 58 corresponde à equação de balanço de potência completa. Cada etapa delimitada pela Figura 4 é simulada separadamente e, portanto, alguns desses termos não são considerados. As características dessas etapas estão discutidas a seguir, em que estão relatados os termos relevantes dessa equação para cada etapa, assim como os resultados dos respectivos tempos característicos obtidos a partir de soluções analíticas e/ou aproximações por Longo et al. (2021), que auxiliarão na discussão dos resultados obtidos neste trabalho por meio das soluções numéricas.

a) Análise da etapa 1: Essa é a etapa na qual se inicia o aumento da temperatura das partículas. Para temperaturas abaixo do limiar de incandescência, as contribuições que dominam as perdas de energia são a condução e devido ao aumento de temperatura do sistema. Assim, a equação de balanço de potência é dada por (LONGO et al., 2021):

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{abs}} P_L &= h_{\text{tc}} A_p (T_p - T_0) + \rho V_p c_p \frac{dT_p}{dt} \\ &= h_{\text{tc}} A_p (T_p - T_0) + \rho V_p c_p \frac{d(T_p - T_0)}{dt} \\ &= h_{\text{tc}} A_p \Delta T + \rho V_p c_p \frac{d\Delta T}{dt}\end{aligned}\tag{Eq. 59}$$

que pode ser reescrita como

$$\frac{\sigma_{\text{abs}} P_L}{\rho V_p c_p} = \frac{h_{\text{tc}} A_p}{\rho V_p c_p} \Delta T + \frac{d\Delta T}{dt}\tag{Eq. 60}$$

em que $\Delta T = (T_p - T_0)$. Essa equação pode ser reescrita de forma a expressar a equação diferencial para o aumento da temperatura com o tempo como

$$\frac{d\Delta T}{dt} + \frac{h_{tc}A_p}{\rho V_p c_p} \Delta T = \frac{\sigma_{abs}P_L}{\rho V_p c_p} \Rightarrow \frac{d\Delta T}{dt} + b\Delta T = a \quad \text{Eq. 61,}$$

em que $a = \sigma_{abs}P_L/(\rho V_p c_p)$ e $b = h_{tc}A_p/(\rho V_p c_p)$. Essa equação diferencial tem solução analítica se o coeficiente de condução térmico for considerado constante nessa faixa de temperatura e para a seguinte condição inicial: para $t = 0$, tem-se que $T_p(t = 0) = T_0$ e, assim, $\Delta T(t = 0) = 0$; dada por (LONGO et al., 2021):

$$\Delta T(t) = \frac{a}{b}(1 - e^{-bt}) \quad \text{Eq. 62.}$$

Tal aumento de temperatura apresenta um tempo característico para a etapa 1, τ_1 , que corresponde a $\Delta T(t = \tau_1) = \Delta T_1 = (T_i - T_0)$. Assim,

$$\Delta T_1 = \frac{a}{b}(1 - e^{-b\tau_1}) = \frac{\sigma_{abs}P_L}{h_{tc}A_p} [1 - e^{-(h_{tc}A_p\tau_1)/(\rho V_p c_p)}] \quad \text{Eq. 63,}$$

em que $\tau_1 \cong \frac{\Delta T_1}{a} (a - b\Delta T_1)^{-1}$.

Para a obtenção desse tempo característico, várias aproximações foram consideradas, tais como a diferença de temperatura entre as NPs e os arredores como sendo constante durante essa etapa de aquecimento (LONGO et al., 2020).

b) Análise da etapa 2: Essa etapa corresponde ao aumento de temperatura a partir da temperatura de incandescência, T_i , em que é necessário também considerar perda de energia por irradiação. Vale ressaltar que o aumento de temperatura até que se atinja a temperatura na qual se caracteriza o regime estacionário, T_{ss} , contribui para o armazenamento de energia nas NPs, e que, se a pressão não for suficientemente baixa, perdas por condução de calor também continuam a ser relevantes. Ou seja, para essa etapa, a equação de balanço de potência se torna:

$$\begin{aligned} \sigma_{abs}P_L &= A_p\sigma_n T_p^n + h_{tc}A_p(T_p - T_0) + \rho V_p c_p \frac{dT_p}{dt} \\ &= A_p\sigma_n (T_0 + \Delta T)^n + h_{tc}A_p(T_p - T_0) + \rho V_p c_p \frac{d(T_p - T_0)}{dt} \quad \text{Eq. 64,} \\ &= A_p\sigma_n (T_0 + \Delta T)^n + h_{tc}A_p\Delta T + \rho V_p c_p \frac{d\Delta T}{dt} \end{aligned}$$

em que $\Delta T = (T_p - T_0)$ ou $T_p = T_0 + \Delta T$ e $n = 4$ ou 5 . Além disso, pode-se considerar a seguinte substituição (LONGO et al., 2021):

$$(T_0 + \Delta T)^n = b_3^{(n)} (\Delta T)^n \quad \text{Eq. 65,}$$

em que

$$b_3^{(4)} = \left[1 + \frac{4}{a_3} + \frac{6}{a_3^2} + \frac{4}{a_3^3} + \frac{1}{a_3^4} \right], \quad b_3^{(5)} = \left[1 + \frac{5}{a_3} + \frac{10}{a_3^2} + \frac{10}{a_3^3} + \frac{5}{a_3^4} + \frac{1}{a_3^5} \right] \text{ e } a_3 = \frac{\Delta T}{T_0}.$$

Assim,

$$\sigma_{\text{abs}} P_L = A_p \sigma_n b_3^{(n)} (\Delta T)^n + h_{\text{tc}} A_p \Delta T + \rho V_p c_p \frac{d\Delta T}{dt} \quad \text{Eq. 66,}$$

que pode ser reescrita como

$$\frac{\sigma_{\text{abs}} P_L}{\rho V_p c_p} = \frac{A_p \sigma_n b_3^{(n)}}{\rho V_p c_p} (\Delta T)^n + \frac{h_{\text{tc}} A_p}{\rho V_p c_p} \Delta T + \frac{d\Delta T}{dt} \quad \text{Eq. 67,}$$

ou como

$$\frac{d\Delta T}{dt} + b \Delta T = a - c_n (\Delta T)^n, \quad c_n = \frac{A_p \sigma_n b_3^{(n)}}{\rho V_p c_p} \quad \text{Eq. 68,}$$

em que a e b já foram definidos na análise da etapa 1.

Essa equação diferencial pode ser resolvida por separação de variáveis, considerando que o gradiente de temperatura no termo de condução é constante. Apenas para $n = 4$ essa equação possui solução analítica. Além disso, como o intervalo τ_2 é bastante pequeno se comparado à τ_1 , conforme observado experimentalmente, o aumento de temperatura ΔT_2 é pequeno e, portanto, pode ser realizada uma expansão $T_p(t)$ em torno de $t = 0$ e truncada no termo linear, o que leva à solução dessa equação diferencial. No entanto, ela também pode ser resolvida iterativamente para $n = 4$ e $n = 5$.

A expressão obtida para $\tau_2^{(n)}$ é (LONGO et al., 2021):

$$\tau_2^{(n)} \cong \frac{2\rho c_p R_p}{3n\sigma_n T_i^{(n-1)}} \quad \text{Eq. 69.}$$

Pode-se notar que tal predição para o tempo característico da etapa 2 é independente da pressão (uma vez que a pressão está relacionada com $h_{\text{tc}} \cong h_{\text{con}}$), independentemente de perdas de calor por condução serem levadas em conta na equação de balanço de potência. Também se obtém que o aumento da temperatura durante a etapa 2, $\Delta T_2^{(n)}$,

$$\Delta T_2^{(n)} \cong \frac{(\sigma_{\text{abs}} P_L - h_{\text{con}} A_p \Delta T_1 - b_2^{(n)} A_p \sigma_n T_i^n)}{(h_{\text{con}} A_p + \rho V_p c_p / \tau_2)}, \quad h_{\text{tc}} \cong h_{\text{con}} \quad \text{Eq. 70,}$$

depende da pressão (por meio de h_{con}), e, como esperado, para condições de altas pressões, em que o coeficiente de condução h_{con} deve ser grande, o aumento da temperatura deve ser menor que o obtido em pressões mais baixas.

Para valores típicos de temperatura de incandescência ($T_i \sim 10^3$ K), emissividade integrada ($\varepsilon_i \sim 0,8$), emissividade ($\varepsilon_\lambda \sim 0,2-0,8$), e comprimento de onda de emissão ($\lambda \sim 600$ nm), obtém-se uma razão entre os tempos característicos para $n = 4$ e $n = 5$, em que $\tau_2^{(4)}$ é cerca de 5 a 20 vezes menor que $\tau_2^{(5)}$, uma vez que a perda de energia por irradiação para $n = 5$ (emissividade proporcional à frequência) é muito mais pronunciada que para $n = 4$ (emissividade constante), resultando em menor energia disponível para o aumento da temperatura das NPs durante a etapa e, portanto, o tempo necessário para se alcançar a temperatura de estado estacionário será maior para $n = 5$ que para $n = 4$.

Estimativas de $\tau_2^{(4)}$ utilizando valores típicos de NPs comumente utilizadas em UCI² ($\rho \sim (4-9)$ g cm⁻³; $c_p \sim (0,3-0,6)$ J K⁻¹ g⁻¹; $R_p \sim (5-200)$ nm; $\sigma_4 = \varepsilon_i \sigma_{\text{SB}} \cong 6 \times 10^{-8} \varepsilon_i$ J s⁻¹ m⁻² K⁻⁴, e $T_p \sim 10^3$ K) levam a valores de $\tau_2 \sim (0,02-5)$ ms para $\varepsilon_i \sim 0,8$, mostrando que o modelo proposto descreve muito bem os resultados disponíveis para uma ampla faixa de sistemas UCI².

b) Análise da etapa 3: Essa etapa tem início quando o sistema alcança a temperatura de estado estacionário (T_{ss}) e a energia absorvida é perdida por emissão (de corpo negro) e por condução de calor. Nesta etapa, como a temperatura é constante, não existe armazenamento interno de energia. Assim, a equação de balanço de potência considerada nesta etapa é:

$$\sigma_{\text{abs}} P_L = A_p \sigma_n T_{\text{ss}}^n + h_{\text{con}} A_p (T_{\text{ss}} - T_0), \quad h_{\text{tc}} \cong h_{\text{con}} \quad \text{Eq. 71.}$$

Para essa etapa, podemos isolar a temperatura de estado estacionário, e obter:

$$T_{\text{ss}} = \frac{\left(\frac{\sigma_{\text{abs}}}{A_p} + \frac{h_{\text{con}} T_0}{P_L} \right)}{(h_{\text{con}} + \sigma_n T_{\text{ss}}^{n-1})} P_L \quad \text{Eq. 72.}$$

A emissão de corpo negro pode ser estimada pela integração da radiância espectral,

$$I_{\text{ss}} = \sigma_n T_{\text{ss}}^n = \sigma_n (T_0 + \Delta T_1 + \Delta T_2)^n \quad \text{Eq. 73.}$$

Assim, podemos reescrever a Eq. 71, como

$$\sigma_{\text{abs}} P_L = A_p I_{\text{ss}} + h_{\text{con}} A_p (T_{\text{ss}} - T_0) \quad \text{Eq. 74,}$$

que, dividindo por $\rho V_p c_p$, se torna

$$\begin{aligned}\frac{\sigma_{\text{abs}} P_L}{\rho V_p c_p} &= \frac{A_p}{\rho V_p c_p} I_{ss} + \frac{h_{\text{con}} A_p}{\rho V_p c_p} (T_{ss} - T_0), \\ a &= \frac{A_p}{\rho V_p c_p} I_{ss} + b \Delta T_{ss}, \\ \frac{A_p}{\rho V_p c_p} I_{ss} &= a - b \Delta T_{ss}\end{aligned}\quad \text{Eq. 75,}$$

em que a e b já foram definidos anteriormente, e $\Delta T_{ss} = T_{ss} - T_0 = \Delta T_1 + \Delta T_2$.

Assim,

$$I_{ss} = \sigma_n T_{ss}^n = \sigma_n (T_0 + \Delta T_1 + \Delta T_2)^n = \sigma_n [1 + (T_0 + \Delta T_2)/\Delta T_1]^n (\Delta T_1)^n \quad \text{Eq. 76.}$$

Algumas expansões e aproximações podem ser utilizadas para obter

$$I_{ss} = b_3^{(n)} \sigma_n (\Delta T)^n = b_3^{(n)} \sigma_n \left(\frac{\sigma_{\text{abs}} P_L \tau_1}{2 \rho V_p c_p} \right)^n \quad \text{Eq. 77,}$$

ou seja,

$$\log I_{ss} \propto n \log P_L \quad \text{Eq. 78,}$$

que leva ao comportamento observado em todos os processos UCI², cujas inclinações de $\log I_{ss} \times \log P_L$ estão na faixa entre 4 e 5.

d) Análise da etapa 4: Essa etapa corresponde ao decaimento da intensidade de emissão de luz branca quando a fonte de excitação é desligada. Neste caso, o termo correspondente à absorção na equação de balanço de potência é nulo, pois a fonte está desligada. Logo, $a = 0$ e a equação de balanço de potência, Eq. 58, fica:

$$\frac{dT_p}{dt} = bT_0 - bT_p - c_n T_p^n, \quad b = \frac{h_{\text{tc}}}{Q_p}, \quad c_n = \frac{\sigma_n}{Q_p}, \quad Q_p = \frac{1}{3} \rho_p R_p c_p.$$

Essa equação pode ser integrada de $t' = 0 \rightarrow T_p = T_{ss}$ até $t' = t \rightarrow T_p = T$:

$$\int_{T_{ss}}^T \frac{dT_p}{c_n T_p^n + bT_p - bT_0} = - \int_0^t dt' \quad \text{Eq. 79.}$$

Não foram encontradas soluções analíticas para esta integral com $n = 4$ ou 5 . Portanto, foram analisados dois casos limites: *i)* perda de energia dominada pela emissão radiativa $c_n T_p^n + bT_p - bT_0 \cong c_n T_p^n$ e *ii)* perda de energia dominada pela condução $c_n T_p^n + bT_p - bT_0 \cong b(T_p - T_0)$.

Caso *i)* $c_n T_p^n + bT_p - bT_0 \cong c_n T_p^n \rightarrow T_{\text{rad}}$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{c_n} \int_{T_{ss}}^{T_{rad}} \frac{dT_p}{T_p^n} &= \frac{1}{c_n} \left[\frac{1}{(-n+1)T_p^{n-1}} \right]_{T_{ss}}^{T_{rad}} = \frac{1}{c_n(1-n)} \left(\frac{1}{T_{rad}^{n-1}} - \frac{1}{T_{ss}^{n-1}} \right) \\ &= - \int_0^t dt' = -t. \end{aligned}$$

Mas, a intensidade de emissão é proporcional à T^n

$$I(t) = \sigma_n T^n(t) \rightarrow I^{1/n}(t) = \sigma_n^{1/n} T(t) \rightarrow I^{(n-1)/n}(t) = \sigma_n^{(n-1)/n} T^{n-1}(t),$$

então

$$\frac{\sigma_n^{(n-1)/n}}{c_n(1-n)\sigma_n^{(n-1)/n}} \left(\frac{1}{T_{rad}^{n-1}} - \frac{1}{T_{ss}^{n-1}} \right) = \frac{\sigma_n^{(n-1)/n}}{c_n(1-n)} \left(\frac{1}{I_{rad}^{(n-1)/n}} - \frac{1}{I_{ss}^{(n-1)/n}} \right) = -t$$

ou

$$I_{rad}^{n/(n-1)} - I_{ss}^{n/(n-1)} = - \frac{c_n(1-n)}{\sigma_n^{(n-1)/n}} t \rightarrow I_{rad}^{n/(n-1)} = I_{ss}^{n/(n-1)} - \frac{c_n(1-n)}{\sigma_n^{(n-1)/n}} t \quad \text{Eq. 80.}$$

Com isso, mostra-se que a intensidade não decai exponencialmente, mas apresenta dependência polinomial:

$$I_{rad}(t) = \left(I_{ss}^{n/(n-1)} - \frac{c_n(1-n)}{\sigma_n^{(n-1)/n}} t \right)^{(n-1)/n} \quad \text{Eq. 81,}$$

em que o subscrito ‘rad’ foi incluído na intensidade de emissão de luz branca para enfatizar a aproximação da perda de energia por radiação térmica ser dominante comparada à perda de energia por transferência de calor.

Caso ii) $c_n T_p^n + b T_p - b T_0 \cong b(T_p - T_0) \rightarrow T_{con}$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{b} \int_{T_{ss}}^{T_{con}} \frac{dT_p}{(T_p - T_0)} &= \frac{1}{b} [\ln(T_p - T_0)]_{T_{ss}}^{T_{con}} = \frac{1}{b} \ln \left(\frac{T_{con} - T_0}{T_{ss} - T_0} \right) = \frac{1}{b} \ln \left(\frac{\sigma_n^{1/n} T_{con} - \sigma_n^{1/n} T_0}{\sigma_n^{1/n} T_{ss} - \sigma_n^{1/n} T_0} \right) \\ &= \frac{1}{b} \ln \left(\frac{I_{con}^{1/n}(t) - I_0^{1/n}}{I_{ss}^{1/n} - I_0^{1/n}} \right) = - \int_0^t dt' = -t, \end{aligned}$$

pois,

$$I(t) = \sigma_n T^n(t) \rightarrow I^{1/n}(t) = \sigma_n^{1/n} T(t).$$

Então,

$$\frac{I_{con}^{1/n}(t) - I_0^{1/n}}{I_{ss}^{1/n} - I_0^{1/n}} = e^{-bt} \rightarrow I_{con}^{1/n}(t) = (I_{ss}^{1/n} - I_0^{1/n}) e^{-bt} + I_0^{1/n}$$

ou

$$I_{\text{con}}(t) = [(I_{\text{ss}}^{1/n} - I_0^{1/n})e^{-bt} + I_0^{1/n}]^n, \quad \text{Eq. 82,}$$

em que o subscrito ‘con’ foi incluído na intensidade de emissão para denotar a aproximação da perda de energia por condução de calor ser dominante.

Note que, neste caso, a intensidade de emissão também não decai exponencialmente, exceto quando

$$(I_{\text{ss}}^{1/n} - I_0^{1/n})e^{-bt} + I_0^{1/n} = I_{\text{ss}}^{1/n}e^{-bt} + I_0^{1/n}(1 - e^{-bt}) \cong I_{\text{ss}}^{1/n}e^{-bt},$$

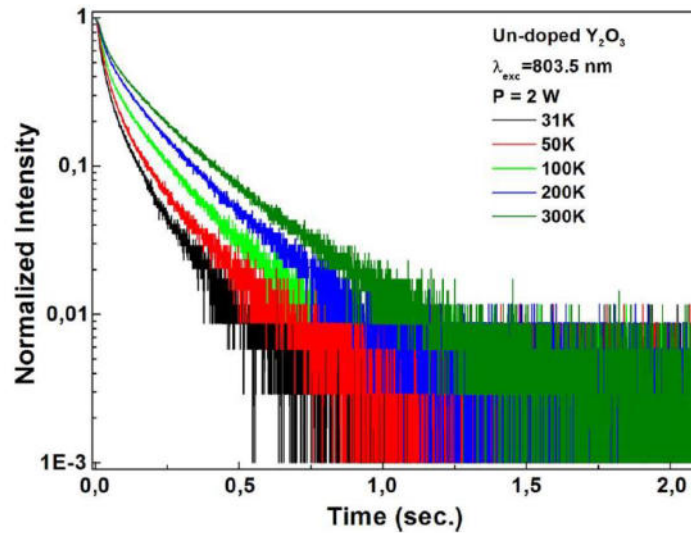
tal que,

$$I_{\text{con}}(t) \cong (I_{\text{ss}}^{1/n}e^{-bt})^n = I_{\text{ss}}e^{-nbt}, \quad t \rightarrow 0.$$

Essa condição não é válida, por exemplo, na determinação do tempo de vida, isto é, o tempo necessário para que a intensidade da radiação emitida diminua por um de $1/e$. Logo, a previsão do modelo é que o perfil do decaimento é polinomial, e não (multi)exponencial como nos casos usuais de emissão luminescente e, portanto, o tempo de vida não tem relação com a constante de velocidade do decaimento. De fato, as expressões obtidas para a dependência temporal da intensidade de emissão de luz branca não permitem a obtenção de estimativas analíticas para o tempo de vida. Daí a relevância de resolver a equação de balanço de potência numericamente para obter a dependência temporal da intensidade que fornece tanto o perfil de decaimento exato, isto é, sem aproximações de desprezo de um dos modos de perda de energia, quanto o tempo de vida da emissão.

É importante ressaltar que esse decaimento não é exponencial, como foi observado para emissão de luz branca contínua por conversão ascendente em Y_2O_3 não dopado e dopado com Nd^{3+} (BILIR et al., 2014b), Figura 26.

Figura 26. Dependência dos padrões de decaimento na temperatura ambiente de Y_2O_3 não-dopado.

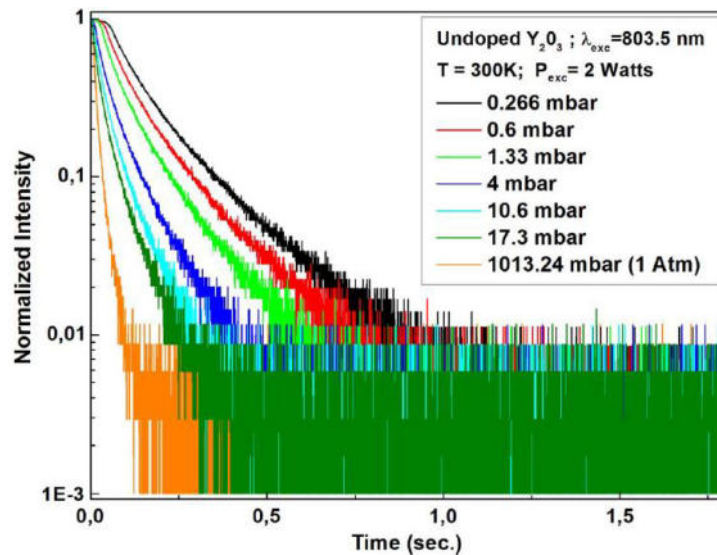


Fonte: Bilir et al. (2014b).

Note que o decaimento não é exponencial, pois na escala logarítmica deveria ser linear. Ainda, na medida que o T_0 diminui, a perda de calor por condução aumenta, $W_{\text{con}} = b(T_p - T_0)$, e o decaimento da intensidade é mais rápido (curva oliva $\rightarrow$ azul $\rightarrow$ verde $\rightarrow$ vermelha $\rightarrow$ preta), o que é consistente com o modelo e os resultados computacionais.

Resultado semelhante é obtido para a dependência do decaimento com a pressão (Figura 27).

Figura 27. Variação dos padrões de decaimento com a pressão ambiente em Y_2O_3 não dopado.



Fonte: Bilir et al. (2014b).

Neste caso, o aumento da pressão causa um aumento do coeficiente de condução, equivalente ao aumento do parâmetro b , que aumenta a perda de calor por condução, $W_{\text{con}} = b(T_p - T_0)$, e torna o decaimento da intensidade muito mais rápido (curva preta $\rightarrow$ vermelha $\rightarrow$ verde $\rightarrow$ azul $\rightarrow$ magenta $\rightarrow$ oliva $\rightarrow$ preta), sendo também consistente com o modelo e os resultados computacionais.

6.1 ESTIMATIVAS DAS CONSTANTES CARACTERÍSTICAS

Para soluções numéricas e aproximações adequadas, é necessário estimar numericamente as quantidades Q_p , a , b e c . Isto porque raramente consegue-se determinar os valores dos parâmetros de simulação a partir dos dados experimentais, que não são completos. Portanto, o uso de "valores típicos" e intervalos de variação destas grandezas auxilia na compreensão do fenômeno. A Tabela 2 apresenta as unidades e os valores típicos que foram utilizados na estimativa dos parâmetros Q_p , a , b e c . Além disso, cada parâmetro tem uma associação direta com as propriedades da amostra e/ou com as condições experimentais, conforme discussão apresentada no capítulo 7, em que os resultados estão apresentados.

Tabela 2. Unidades e valores típicos utilizados para estimar os parâmetros de interesse.

Propriedade	Unidade	Valor utilizado para estimativa dos parâmetros
h_{con}	$\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$	regime molecular livre: $h_{\text{con}}^{\text{low}}(10 \text{ mbar}, 300 \text{ K}) \cong (120 \leftrightarrow 350)$ regime Knudsen: $h_{\text{con}}^{\text{atm}}(1 \text{ atm}, 300 \text{ K}) \cong (0,2 \leftrightarrow 10) \times 10^4 \text{ W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
α_T	-	0,3 – 0,9
p_{air}	Pa (mbar)	$10^3 (10) - 10^5 (10^3)$
T	K	300
ρ	g cm^{-3}	6
R_p	nm	25 (10 a 200)
c_p	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,3
σ_4	W m^{-2}	$5,67 \times 10^{-8}$
σ_{abs}	-	$3,0 \times 10^6$
ε_l	-	0,88
P_L	W cm^{-2}	1 – 5
Spot do laser	μm^2	$40 \mu\text{m}^2$

Fonte: própria (2021).

A Tabela 3 apresenta as densidades, ρ_p , de algumas nanopartículas de óxidos.

Tabela 3. Densidades de nanopartículas de óxidos.

Óxido	Pr ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	SnO	WO ₂	WO ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
ρ_p (g cm ⁻³)	6,9	7,91	9,2	6,85	10,8	7,2	5,03	5,68

Fonte: Haynes (2017).

Assim, para nanopartículas de óxidos, temos que a densidade é na faixa $\rho_p \sim [5 \leftrightarrow 9] \text{ g cm}^{-3} = [5 \leftrightarrow 9] \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

A Tabela 4 apresenta as massas molares, capacidades caloríficas e capacidades caloríficas específicas de óxidos.

Tabela 4. Massa molar, m_m , capacidade calorífica, C_p , e capacidade calorífica específica, c_p , de óxidos a 298,15 K.

Óxido	m_m (g mol ⁻¹)	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	c_p (J g ⁻¹ K ⁻¹)
NbO ₂	124,9052	57,452	0,45996
Nb ₂ O ₃	265,8098	131,988	0,49655
MoO ₂	127,9388	55,898	0,43691
γ -Al ₂ O ₃	101,96128	82,729	0,81138
SrO	103,6194	45,409	0,43823
SiO ₂ (quartz)	60,0843	44,589	0,74211
TiO ₂ (anatase)	79,8788	55,271	0,69194
TiO ₂ (rutilo)	79,8788	55,103	0,68983
WO ₂	215,8488	55,739	0,25823
WO ₃	231,8482	73,139	0,31546
ZrO ₂	123,2188	56,191	0,45603
V ₂ O ₃	149,8812	104,963	0,70031
Ta ₂ O ₃	441,8928	135,034	0,30558

Fonte: Chase et al. (1985).

Desse modo, podemos utilizar valores de $c_p \sim [0,2 \leftrightarrow 0,8] \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} = [0,2 \leftrightarrow 0,8] \text{ J } (10^{-3} \text{ kg})^{-1} \text{ K}^{-1} = [0,2 \leftrightarrow 0,8] \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Além disso, o raio dessas nanopartículas é $R_p \sim [10 \leftrightarrow 50] \text{ nm} = [10 \leftrightarrow 50] \times 10^{-9} \text{ m}$.

Baseado nos valores apresentados, para NPs típicas, sob baixas pressões, pode-se estimar os valores dos parâmetros Q_p , a , b e c . Estes valores fornecem uma faixa de valores possíveis para Q_p :

$$Q_p = \frac{1}{3} \rho_p R_p c_p \sim$$

$$\frac{1}{3} [5 \leftrightarrow 9] \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \cdot [10 \leftrightarrow 50] \times 10^{-9} \text{ m} \\ \cdot [0,2 \leftrightarrow 0,8] \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \sim [0,003 \leftrightarrow 0,1] \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

ou

$$Q_p \sim [0,003 \leftrightarrow 0,1] \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1}.$$

No que tange ao parâmetro b , em condições experimentais usuais, a transferência de calor por convecção é desprezível e apenas a condução é considerada, de modo que $h_{tc} \cong h_{con}$. Assim, podemos estimar h_{con} para nanopartículas típicas no ar e à temperatura ambiente

A partir da equação 64 (capítulo 6),

$$h_{con}^{low\ p}(10\text{ mbar}, 300\text{ K}) \sim [1,2 \leftrightarrow 2,0] \times 10^2\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}$$

e

$$h_{con}^{atm}(1\text{ atm}, 300\text{ K}) \sim [0,2 \leftrightarrow 10] \times 10^4\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}.$$

Então, a baixas pressões,

$$b(10\text{ mbar}, 300\text{ K}) \cong \frac{h_{con}}{Q_p} = \frac{[1,2 \leftrightarrow 2,0] \times 10^2\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}}{[0,003 \leftrightarrow 0,1]\text{ J m}^{-2}\text{ K}^{-1}} = [1200 \leftrightarrow 67000]\text{ s}^{-1},$$

e, à pressão atmosférica,

$$b(1\text{ atm}, 300\text{ K}) \cong \frac{h_{con}}{Q_p} = \frac{[0,2 \leftrightarrow 10] \times 10^4\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}}{[0,003 \leftrightarrow 0,1]\text{ J m}^{-2}\text{ K}^{-1}} = [2 \times 10^4 \leftrightarrow 3 \times 10^7]\text{ s}^{-1}.$$

Quanto ao parâmetro c , para $n = 4$, $\sigma_4 = \sigma_{SB} = 5,670 \times 10^{-8}\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-4}$, com $\epsilon_I \leq 1$ sendo a emissividade integrada, tem-se que

$$c_4 = \frac{5,670 \times 10^{-8}\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-4}}{[0,003 \leftrightarrow 0,1]\text{ J m}^{-2}\text{ K}^{-1}} \sim [5 \times 10^{-7} \leftrightarrow 2 \times 10^{-5}]\epsilon_I\text{ K}^{-4}\text{ K s}^{-1}.$$

Para estimar o parâmetro a , podemos fazer uma análise do regime de estado estacionário. No estado estacionário, como a temperatura é constante, $T_p(t) = T_{ss}$, a sua derivada com relação ao tempo é nula, $\frac{dT_p}{dt} = 0$. Assim, a equação de balanço de potência se torna

$$0 = a + bT_0 - bT_{ss} - c_n T_{ss}^n \rightarrow a \geq c_n T_{ss}^n + b(T_{ss} - T_0).$$

Considerando um emissor de corpo cinza, $n = 4$, $\sigma_4 = \sigma_{SB} \approx 5,7 \times 10^{-8}\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-4}$, e $T_{ss} \geq 1400\text{ K}$ para emissão de luz branca brilhante, pode-se estimar as perdas de energia por transferência de calor por emissão:

$$c_n T_{ss}^n \sim ([5 \times 10^{-7} \leftrightarrow 2 \times 10^{-5}]\epsilon_I\text{ K}^{-4}\text{ K s}^{-1})(1400\text{ K})^4 = [2 \times 10^6 \leftrightarrow 8 \times 10^7]\epsilon_I\text{ K s}^{-1}$$

e, por condução, para baixas pressões,

$$b(T_{ss} - T_0) \sim ([1200 \leftrightarrow 67000]\text{ s}^{-1})(1400\text{ K} - 300\text{ K}) = [1 \times 10^6 \leftrightarrow 7 \times 10^7]\text{ K s}^{-1}$$

e, para pressão atmosférica,

$$b(T_{ss} - T_0) \sim ([2 \times 10^4 \leftrightarrow 3 \times 10^7]\text{ s}^{-1})(1400\text{ K} - 300\text{ K}) = [2 \times 10^7 \leftrightarrow 3 \times 10^{10}]\text{ K s}^{-1}.$$

Para compreender as propriedades que determinam a temperatura de estado estacionário é importante estimar a razão das perdas de energia por transferência de calor W_{em} e W_{tc} :

$$\frac{W_{em}}{W_{tc}} = \frac{A_p \sigma_n T_{ss}^n}{A_p h_{tc} (T_{ss} - T_0)} = \frac{\sigma_n T_{ss}^n}{h_{tc} T_{ss} (1 - T_0/T_{ss})} = \frac{\sigma_n}{h_{tc}} \frac{T_{ss}^{n-1}}{(1 - T_0/T_{ss})}$$

ou, considerando as definições dos parâmetros do modelo a partir de Q_p ,

$$\frac{W_{em}}{W_{tc}} = \frac{A_p \sigma_n T_{ss}^n}{A_p h_{tc} (T_{ss} - T_0)} = \frac{(\sigma_n/Q_p) T_{ss}^n}{(h_{tc}/Q_p) (T_{ss} - T_0)} = \frac{c_n T_{ss}^n}{b (T_{ss} - T_0)} = \frac{c_n}{b} \frac{T_{ss}^{n-1}}{(1 - T_0/T_{ss})}.$$

Para nanopartículas expostas ao ar, a transferência de calor é dominada pela condução. Assim, utilizando os coeficientes de condução já estimados acima, e $\sigma_4 = \sigma_{SB}$ (emissor de corpo cinza, $n = 4$) com $\varepsilon_l \leq 1$ sendo a emissividade integrada, temos, para baixas pressões (10 mbar)

$$\frac{c_n}{b} = \frac{\sigma_n}{h_{tc}} \sim \frac{5,7 \times 10^{-8} \varepsilon_l \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}}{[1,2 \leftrightarrow 2,0] \times 10^2 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}} \sim [3 \leftrightarrow 5] \times 10^{-10} \text{ K}^{-3}$$

e para pressão atmosférica (1 atm),

$$\frac{c_n}{b} = \frac{\sigma_n}{h_{tc}} \sim \frac{5,7 \times 10^{-8} \varepsilon_l \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}}{[0,2 \leftrightarrow 10] \times 10^4 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}} \sim [0,06 \leftrightarrow 3] \times 10^{-11} \text{ K}^{-3}.$$

Para emissão de luz branca brilhante, $T_{ss} > 1400 \text{ K}$, e

$$\frac{T_{ss}^n}{(T_{ss} - T_0)} \sim \frac{(1400 \text{ K})^4}{(1400 \text{ K} - 300 \text{ K})} \sim 3,5 \times 10^9 \text{ K}^3.$$

Sendo assim, para baixas pressões (10 mbar),

$$\frac{W_{em}}{W_{tc}} \cong [3 \leftrightarrow 5] \times 10^{-10} \text{ K}^{-3} \times 3,5 \times 10^9 \text{ K}^3 = [1 \leftrightarrow 2]$$

ou seja, a perda de energia por transferência de calor é comparável à perda de energia por emissão radiativa, e

$$\frac{W_{em}}{W_{tc}} \cong [0,06 \leftrightarrow 3] \times 10^{-11} \text{ K}^{-3} \times 3,5 \times 10^9 \text{ K}^3 = 2 \times 10^{-3} \leftrightarrow 0,1,$$

o que mostra que à pressão atmosférica, a perda de energia por transferência de calor é de uma a três ordens de magnitude maior do que a perda de energia por emissão radiativa. De fato, este último resultado é consistente com as observações para LII, uma vez que já está bem estabelecido que, sob pressões atmosféricas ou mais altas, a perda de calor por condução é o mecanismo dominante de resfriamento de partículas em experimentos LII de baixa fluência, sendo a perda de calor por

radiação insignificante (LIU et al., 2006). A partir de valores estimados para b e c , e considerando uma T_{ss} específica, cada termo pode ser estimado:

$$c_n T_{ss}^n = ([5 \times 10^{-7} \leftrightarrow 2 \times 10^{-5}] \varepsilon_l \text{ K}^{-4} \text{ K s}^{-1}) (1400 \text{ K})^4,$$

o que exige as seguintes desigualdades:

$$a > c_n (T_{ss})^n \gtrsim 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3} \text{ s}^{-1} \times (10^3 \text{ K})^4 \gtrsim 3 \times 10^6 \text{ K s}^{-1}.$$

Sabe-se que $\sigma_{abs} \sim [10^{-20} \leftrightarrow 10^{-24}] \text{ cm}^2 = [10^{-20} \leftrightarrow 10^{-24}] (10^{-2} \text{ m})^2 = [10^{-20} \leftrightarrow 10^{-24}] \times 10^{-4} \text{ m}^2 = [10^{-24} \leftrightarrow 10^{-28}] \text{ m}^2$, bem como que $A_p = 4\pi R_p^2 \sim 4\pi 10^2 \leftrightarrow 4\pi 50^2 = [1,2 \leftrightarrow 30] \times 10^3 \text{ nm}^2 = [1,2 \leftrightarrow 30] \times 10^{-15} \text{ m}^2$ e $P_L \sim [50 \leftrightarrow 1000] \text{ W cm}^{-2} = [50 \leftrightarrow 1000] \text{ W (10}^{-2} \text{ m)}^{-2} = [50 \leftrightarrow 1000] \times 10^4 \text{ W m}^{-2} = [5 \leftrightarrow 100] \times 10^5 \text{ W m}^{-2}$, de modo que pode-se estimar o parâmetro a como

$$a \sim \frac{[10^{-24} \leftrightarrow 10^{-28}] \text{ m}^2}{[1,2 \leftrightarrow 30] \times 10^{-15} \text{ m}^2} \frac{[5 \leftrightarrow 100] \times 10^5 \text{ W m}^{-2}}{[0,003 \leftrightarrow 0,1] \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1}} \\ = [8 \times 10^{-10} \leftrightarrow 3 \times 10^{-15}] [50 \leftrightarrow 33000] \times 10^5 \text{ K s}^{-1} = [1,5 \times 10^{-8} \leftrightarrow 2,6] \text{ K s}^{-1}.$$

Contudo, a suposição de que $\sigma_{abs} \sim [10^{-20} \leftrightarrow 10^{-24}] \text{ cm}^2$ não é válida, pois é ordens de magnitude menor do que o valor exigido $a \gtrsim 10^6 \text{ K s}^{-1}$ para se alcançar as temperaturas de estado estacionário $> 1400 \text{ K}$. Este valor de σ_{abs} é compatível para um único íon, de modo que, para alcançar valores reais, é necessário multiplicar esse valor pelo número de íons opticamente ativos na nanopartícula.

De forma geral, para uma nanopartícula com composição $A_{1-x}B_xO_2$ e massa molar M_p (g mol^{-1}), o número de íons opticamente ativos ou íons absorvedores N_{abs} , em uma esfera (uma partícula), é

$$N_{abs} = \frac{x N_A m_p}{M_p} = \frac{4\pi x N_A \rho_p R_p^3}{3 M_p} \quad \text{Eq. 83,}$$

em que $N_A = 6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é o número de Avogadro.

Então,

$$\sigma_{abs} = N_{abs} \sigma_{ion} = \frac{4\pi x N_A \rho_p R_p^3}{3 M_p} \sigma_{ion} \quad \text{Eq. 84.}$$

Assim,

$$a = \frac{\sigma_{abs}}{A_p} \frac{P_L}{Q_p} = \frac{4\pi x N_A \rho_p R_p^3}{3 M_p} \sigma_{ion} \frac{1}{4\pi R_p^2} \frac{3}{\rho_p R_p c_p} P_L = \frac{x N_A}{M_p c_p} \sigma_{ion} P_L \quad \text{Eq. 85.}$$

A Tabela 5 (Apêndice B) apresenta algumas estimativas do parâmetro a para diferentes sistemas, cujas principais características estão descritas. De fato, como

será discutido no capítulo 7, os valores estimados para o parâmetro a divergem dos empregados nas simulações, porque, no modelo empregado (que é baseado na LII), os cálculos são feitos considerando uma partícula isolada. Entretanto, todas as partículas no *spot* do laser devem absorver radiação, sofrer aumento de temperatura e emitir luz branca, de modo que se pode considerar que todas as partículas no *spot* do laser têm a mesma temperatura e contribuem igualmente para a emissão de luz branca (essa aproximação considera que a intensidade do laser no *spot* é homogênea). Dessa forma, o *spot* do laser na temperatura T_{ss} perde calor por condução para, por exemplo, a atmosfera e o material poroso da amostra. Assim, podemos considerar que o *spot* do laser cria uma esfera de raio r_{spot} , e que metade dessa esfera irá absorver radiação do laser (e contribuir para o σ_{abs}) e emitir luz branca — considera-se que somente metade da esfera absorve radiação porque a absorção e emissão se dá na superfície da amostra.

Portanto, considerando que o empacotamento denso aleatório (no inglês, *random close packing*) de esferas rígidas é $\sim 0,6$, o número de esferas de raio R_p dentro da esfera de raio r_{spot} é $n_{spot} \sim 0,6 \times \left(\frac{r_{spot}}{R_p}\right)^3$. Se considerarmos o *spot* do laser com diâmetro de $60 \mu\text{m}$ ($30 \times 10^{-6}\text{m}$) e nanopartículas com $r = 30 \text{ nm} = 30 \times 10^{-9} \text{ m}$), por exemplo, teremos

$$n_{spot} \sim 0,6 \times \left(\frac{r_{spot}}{R_p}\right)^3 = 0,6 \times \left(\frac{30 \times 10^{-6}\text{m}}{30 \times 10^{-9}\text{m}}\right)^3 = 6 \times 10^8 \quad \text{Eq. 86,}$$

então,

$$n_{spot} = 3 \times 10^8 \text{ (metade do volume do spot do laser).}$$

ou seja, o número de absorvedores a ser considerado aumentaria por um fator $\sim 10^8$. A Tabela 6 apresenta as estimativas do parâmetro a para os sistemas apresentados na Tabela 5 quando considerado o número de esferas (partículas) no *spot* do laser.

Tabela 6. Estimativas do parâmetro a , para diferentes sistemas, considerando o número de partículas no *spot* do laser.

Sistema	Estimativa do parâmetro a
Sistema 1	$a = 4,26 \times 10^2 \leftrightarrow 2,13 \times 10^6$
Sistema 2	$a = 6,06 \times 10^6 \leftrightarrow 1,52 \times 10^9$
Sistema 3	$a = 3,01 \times 10^6 \leftrightarrow 1,51 \times 10^7$
Sistema 4	$a = 4,02 \times [10^7 \leftrightarrow 10^{11}]$

Fonte: própria (2021).

De fato, quando considerado o número de partículas presentes no *spot* do laser, as estimativas do parâmetro a se aproximam dos valores empregados nas simulações, conforme será discutido no capítulo 7.

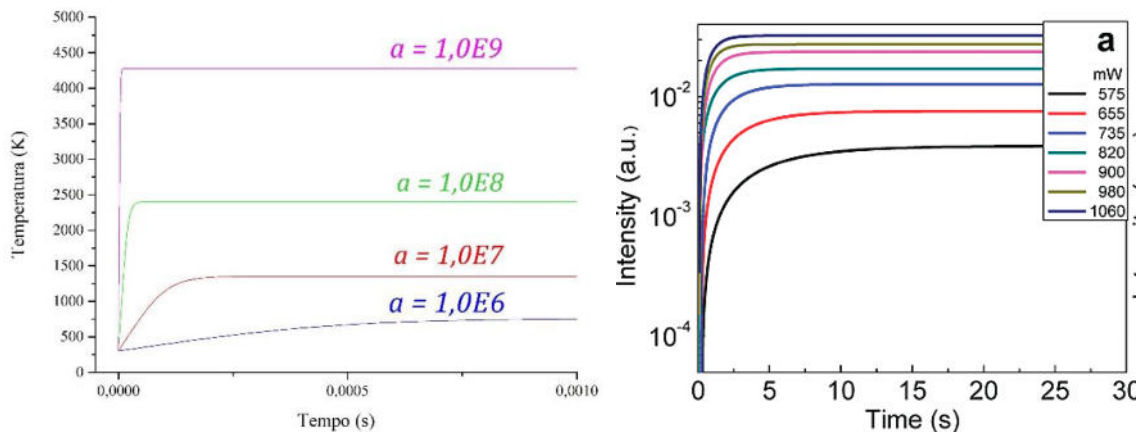
7 PREVISÕES NUMÉRICAS DO MODELO

Neste capítulo estão discutidos os resultados obtidos a partir das previsões numéricas do modelo para vários protocolos de simulação, realizadas a partir da resolução da equação de balanço de potência com o programa Rates, cujos parâmetros da equação estimados (capítulo 6) foram utilizados para simular os sistemas de interesse para UCI², avaliar os efeitos das condições experimentais e/ou das características da amostra e eficiência do processo, bem como para a proposição de melhorias na descrição de tais sistemas.

7.1 EFEITO DA PRESSÃO E DA POTÊNCIA DO LASER COM COEFICIENTE DE CONDUTIVIDADE CONSTANTE E CONSIDERANDO REGIME CONTÍNUO

Inicialmente, foram realizadas simulações com $n = 4$, ou seja, que a emissividade corresponde à de um corpo negro, das quais foram avaliadas variações na potência do laser, por meio do aumento de a , e do aumento da pressão, por meio do aumento de b . A Figura 28 (gráfico à esquerda) apresenta a dependência temporal da temperatura do sistema com o aumento da densidade de potência do laser (aumento de a), o que se justifica pelo fato de o aumento da temperatura das NPs ser local e, portanto, o calor específico e condutividade térmica são considerados constantes. Observa-se um aumento da temperatura com o aumento da potência da fonte.

Figura 28. A figura à esquerda apresenta a dependência temporal da temperatura das partículas em $T_0 = 300$ K, obtida pela solução numérica da equação do balanço de potência completa pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. Dependência com o parâmetro $a = 1 \times [10^6 - 10^9]$ K s⁻¹, para $b = 1$ s⁻¹ e $c = 3 \times 10^{-6}$ s⁻¹ K⁻³ fixos. No painel da direita está reproduzida a dependência temporal da intensidade de emissão por conversão ascendente de Tm₂O₃ excitado em 808 nm por laser de diodo com várias potências.



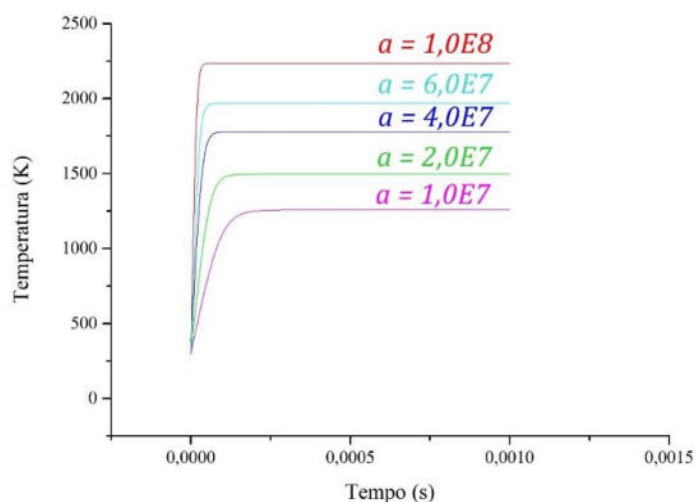
Fonte: figura à esquerda: própria (2021); figura à direita: Wang; Tanner (2010).

Como a intensidade de emissão integrada é proporcional à temperatura das partículas, a saber, $I_{em}(t) = \sigma_n T_p^n(t)$, então a figura da esquerda, na Figura 28, que apresenta a modelagem da dependência temporal da temperatura, pode ser comparada ao painel da direita, que ilustra a dependência temporal da intensidade de emissão experimental para uma amostra de Tm₂O₃ excitada em 808 nm por laser de diodo com várias potências (WANG; TANNER, 2010). Apesar da diferença na escala temporal, pode-se observar que a resolução numérica do modelo fornece resultados em ótima concordância com os experimentais. Por exemplo, o modelo prevê e a resolução numérica confirma que a emissão de luz branca se inicia em milissegundos após a incidência do laser, o que é corroborado pelas curvas experimentais. Ainda, o aumento da densidade de potência da fonte de excitação, representada pelo parâmetro a , aumenta a temperatura que aumenta consideravelmente a intensidade de emissão, o que também é observado experimentalmente, sem exceção. Com relação ao tempo de aquecimento para emissão de luz branca, filmagens desses experimentos mostram que é praticamente instantâneo (WANG et al., 2014), ou seja, a visão não tem sensibilidade e/ou resolução temporal para observar qualquer atraso, corroborando assim os resultados computacionais e as observações experimentais na Figura 28.

Tendo em vista que as curvas para $a = 1,0 \times 10^7$ e $1,0 \times 10^8$ foram as que mais se aproximaram do intervalo de temperatura para emissão de luz branca: 1400 a 2000 K, foram realizadas novas simulações, variando os valores do parâmetro a neste intervalo, a fim de melhor compreender esse comportamento, bem como determinar o valor ideal do parâmetro a para nossas análises (Figura 29).

O parâmetro a utilizado em tais simulações está de acordo com as estimativas para o parâmetro se levarmos em consideração o número de absorvedores (capítulo 6). Vale ressaltar que as simulações também estão de acordo com as estimativas para o tempo característico da etapa 1 (τ_1), ou seja, quanto maior o valor do parâmetro a , menor τ_1 .

Figura 29. Dependência temporal da temperatura das partículas em $T_0 = 300$ K, obtida pela solução numérica da equação do balanço de potência completa pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. Dependência do parâmetro $a = 1 \times 10^7 - 1 \times 10^8$ K s⁻¹, $b = 1$ s⁻¹ e $c = 3 \times 10^{-6}$ s⁻¹ K⁻³.



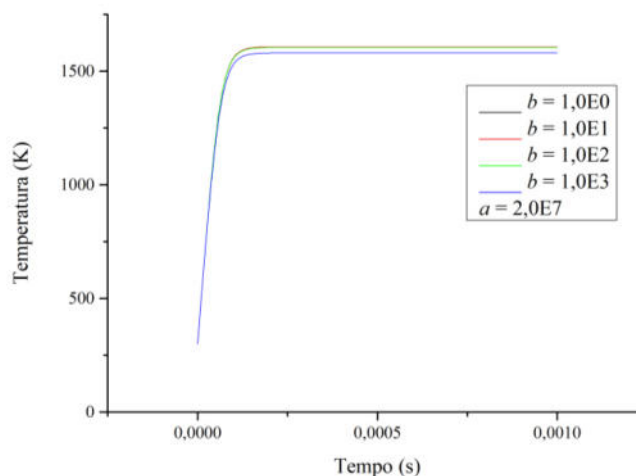
Fonte: própria (2021).

A fim de investigar o impacto, por exemplo, da variação da pressão a que o sistema se encontra submetido na temperatura do material, foram feitas simulações variando o parâmetro b . Assim, as Figuras 29 e 30 apresentam a dependência temporal da temperatura com o aumento do valor de b , para esses valores de $a = 2,0E7$ e $a = 1,0E8$. O aumento de b está relacionado ao aumento da pressão e, conseqüentemente, à diminuição da temperatura, uma vez que, quanto maior a pressão, maior a condução térmica. Nesse sentido, para pressões menores, tem-se um menor efeito da condução térmica e, assim, maior eficiência de emissão de luz

branca intensa. Contudo, conforme o apresentado nas Figuras 29 e 30, a variação do parâmetro b não afetou significativamente o comportamento da curva.

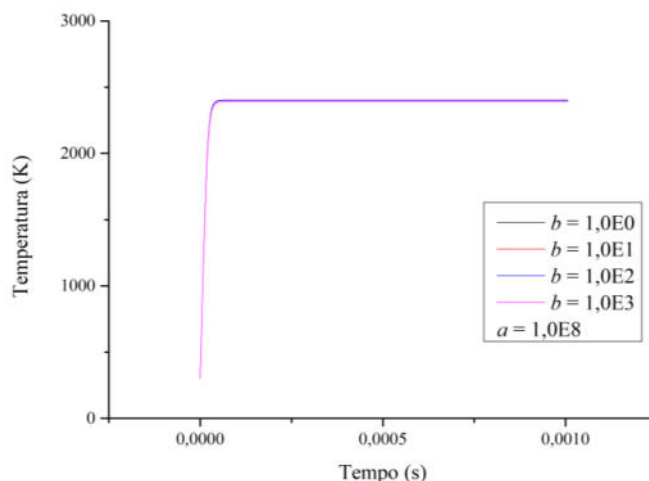
Vale ressaltar que com $a = 2,0\text{E}7$ e $a = 1,0\text{E}8$, obtém-se temperaturas de estado estacionário $T_{ss} > 1400$ K, com os valores do parâmetro b utilizados sendo várias ordens de grandeza menor que os valores estimados em diferentes condições de pressão: $b(10 \text{ mbar}, 300 \text{ K}) \cong [1200 \leftrightarrow 67000] \text{ s}^{-1}$ e, à pressão atmosférica, $b(1 \text{ atm}, 300 \text{ K}) \cong [2 \times 10^4 \leftrightarrow 3 \times 10^7] \text{ s}^{-1}$. Logo, o intervalo de variação do parâmetro b , isto é, 1 a 10^3 s^{-1} , está muito subestimado comparado às estimativas e às observações experimentais. De fato, nestas condições, a perda de energia das partículas é dominada pela perda por irradiação térmica, que é independente da pressão, uma vez que a dissipação por condução é desprezível (b varia de 1 a 10^3 s^{-1}). Entretanto, as observações experimentais mostram uma dependência significativa da intensidade de emissão de luz branca com a pressão e, portanto, com parâmetro b , indicando que nas condições experimentais usuais a dissipação por condução é dominante. Logo, estimativas mais adequadas para o parâmetro b são necessárias e serão abordadas na seção 7.3, onde serão discutidas estimativas dos coeficientes de condutividade para diferentes regimes (contínuo e molecular livre). De fato, essas estimativas indicam que os valores de b têm que ser ordens de grandeza maiores que aqueles utilizados nas simulações apresentadas nas Figuras 30 e 31.

Figura 30. Dependência temporal da temperatura das NPs em $T_0 = 300$ K, obtida pela solução numérica da equação do balanço de potência completa pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. Dependência dos parâmetros $a = 2,0 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$, $b = 1\text{-}1000 \text{ s}^{-1}$ e $c = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-3}$.



Fonte: própria (2021).

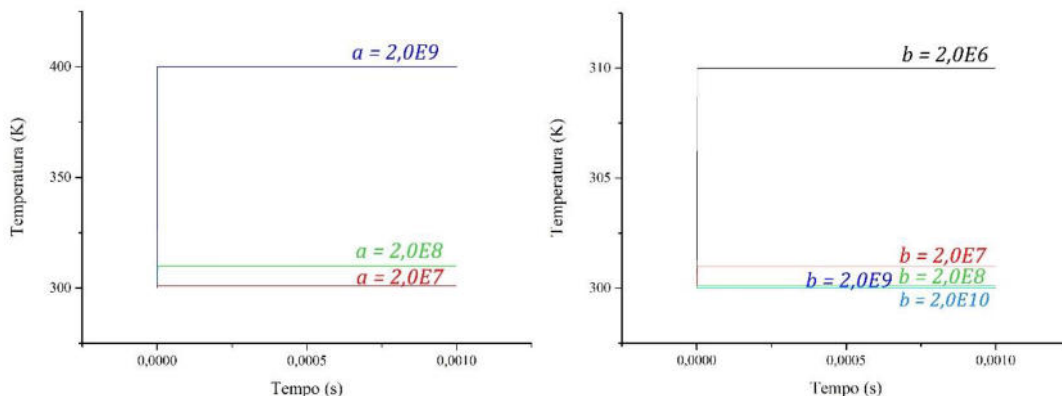
Figura 31. Dependência temporal da temperatura das partículas em $T_0 = 300$ K, obtida pela solução numérica da equação do balanço de potência completa pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. Dependência do parâmetro $a = 1 \times 10^8 \text{ K s}^{-1}$ (b), $b = 1\text{-}1000 \text{ s}^{-1}$ e $c = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-3}$.



Fonte: própria (2021).

Uma vez que para $a = 2,0\text{E}7$ e $a = 1,0\text{E}8$ não foi verificada grande influência da variação do parâmetro b nas curvas das etapas 2 e 3, novas simulações foram feitas para diferentes valores de a , mas o mesmo comportamento foi verificado. Assim, considerando a possibilidade de que o valor do parâmetro b estivesse sendo subestimado em nossas estimativas, foram realizadas simulações em que foi variado o parâmetro a com $b = 2,0\text{E}7$, bem como simulações em que $a = 2,0\text{E}7$ e o parâmetro b é variado. A Figura 32 apresenta os resultados dessas simulações.

Figura 32. Dependência temporal da temperatura das partículas em $T_0 = 300$ K, obtida pela solução numérica da equação do balanço de potência completa pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. Na figura à esquerda: dependência do parâmetro $a = 2 \times [10^6\text{-}10^9] \text{ K s}^{-1}$, $b = 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ e $c = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-3}$, $n = 4$. Na figura à direita: dependência do parâmetro $a = 2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$, $b = 2 \times [10^6\text{-}10^{10}] \text{ s}^{-1}$ e $c = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-3}$, $n = 4$.



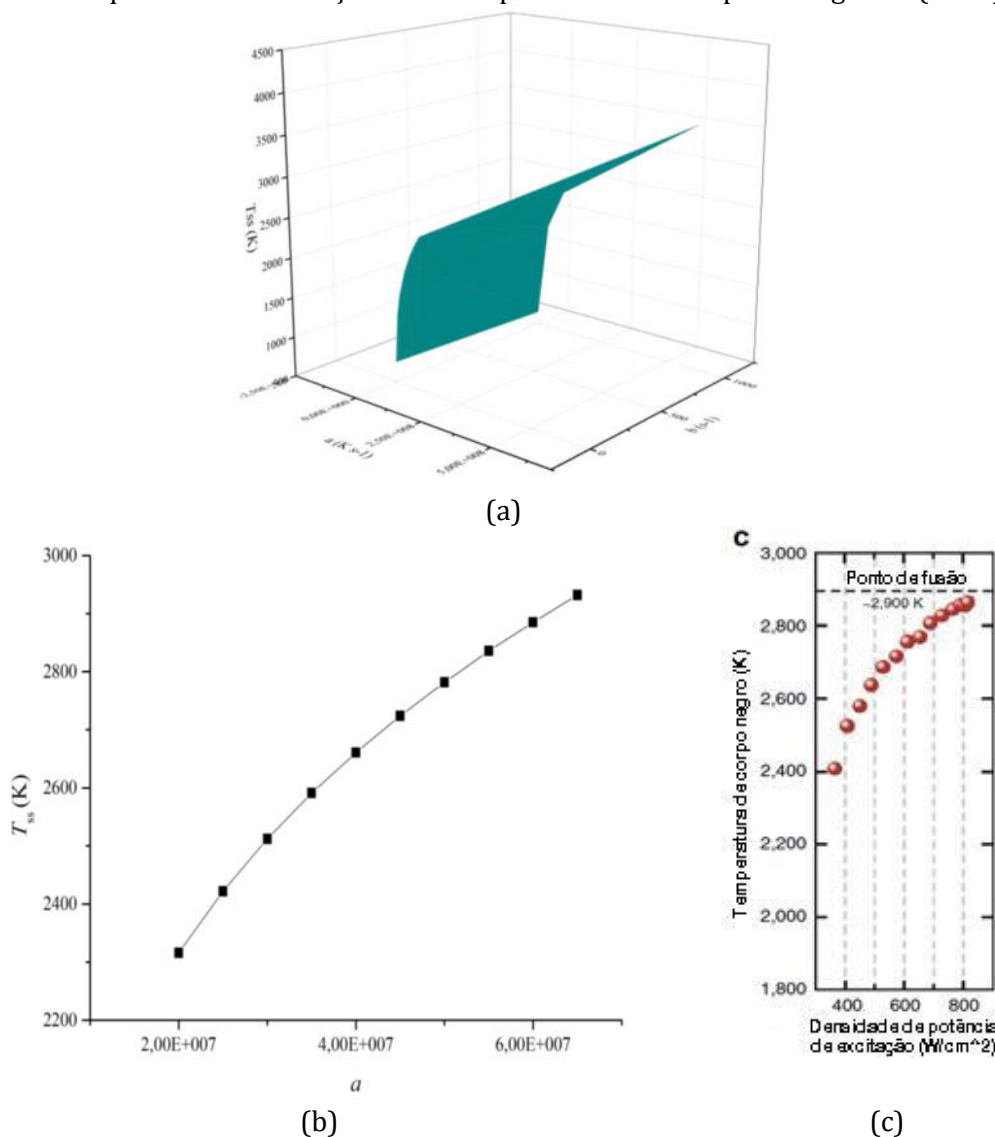
Fonte: própria (2021).

Como discutido no capítulo 6, as temperaturas alcançadas no estado estacionário envolvem um compromisso entre o ganho de energia devido à absorção relacionada ao parâmetro a e a soma das perdas de calor por emissão de luz branca, $c_n T_{ss}^n$, e por transferência de calor, $b(T_{ss} - T_0)$. Para que a temperatura no estado estacionário tenha valores maiores que 1400 K para observar emissão de luz branca intensa, o parâmetro a precisa ser bem maior que a soma $b(T_{ss} - T_0) + c_n T_{ss}^n$. Para valores de b entre 2×10^7 e $2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, a perda de energia por dissipação de calor por condução é dominante, $b(T_{ss} - T_0) \gg c_n T_{ss}^n$, e observa-se que se o parâmetro a é menor ou da ordem de b , então praticamente não há aquecimento das partículas. Somente quando o parâmetro a é maior em duas ordens de magnitude que b , então observa-se o aumento da temperatura em aproximadamente 100 K (Figura 32.a). Se o valor do parâmetro a for uma ordem de magnitude maior que b , então o aumento da temperatura é de 10 K (Figura 32.b). Estes resultados são consistentes com as observações experimentais de que o aquecimento de partículas em solução ou em meio biológico (celular) é de somente alguns graus acima da temperatura ambiente, uma vez que a condutividade térmica do meio, relacionada ao parâmetro b , é muito elevada.

Os resultados dessas modelagens numéricas enfatizam a relevância da perda de calor por condução para observar emissão de luz branca intensa.

O parâmetro a é dado por $a = \sigma_{\text{abs}} P_L / (\rho V_p c_p)$, de modo que uma variação em a pode significar uma variação das condições experimentais e/ou do material da amostra. Por exemplo, se a potência da fonte diminuir pela metade, a diminui pela metade. No entanto, a escolha de um material que seja melhor absorvedor (σ_{abs}) pode compensar esse efeito, o que resulta em melhores condições experimentais para obtenção de emissão de luz branca, uma vez que se pode utilizar menores potências da fonte. Além disso, a variação nas condições experimentais e/ou do material da amostra e, portanto, no parâmetro a , influencia a temperatura que será alcançada no estado estacionário, ou seja, um aumento em a leva a um aumento de T_{ss} . A fim de investigar essa dependência, foram feitas simulações das dependências de a e b para T_{ss} , conforme apresentado na Figura 33.

Figura 33. Em (a), dependência da temperatura de estado estacionário, T_{ss} , com os parâmetros a e b , obtida pela solução numérica da equação do balanço de potência completa pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. Dependência do parâmetro $a = 1 \times [10^6-10^9]$ K s⁻¹, $b = 1-1000$ s⁻¹ e $c = 3 \times 10^{-6}$ s⁻¹ K⁻³. Em (b), dependência de T_{ss} com o parâmetro a , em que $a = [2,0-6,5] \times 10^7$ K s⁻¹, $b = 1$ s⁻¹, $c = 3 \times 10^{-10}$ s⁻¹ K⁻³. Em (c), dependência de T_{ss} com a densidade de potência de excitação obtida experimentalmente por Wang et al. (2014).



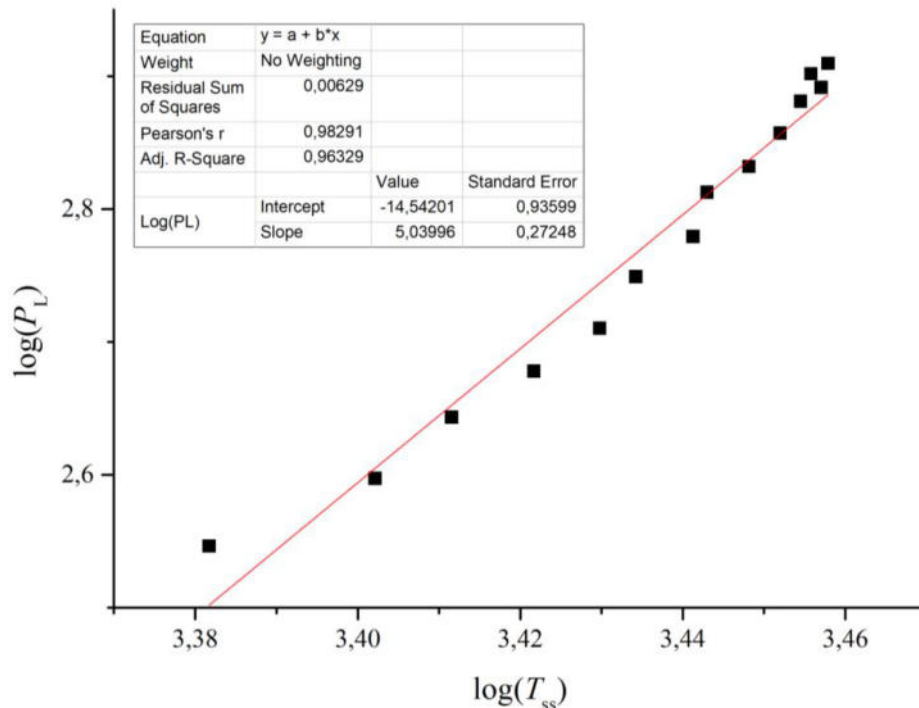
Fonte: figuras a) e b): própria (2021); figura c), Wang et al. (2014).

A equação de balanço de potência usada neste trabalho não faz menção à dimensão do sistema, de modo que não delimita o tamanho das partículas, e permite que seja aplicada tanto para partículas menores (nanométricas) quanto para partículas maiores (milimétricas, por exemplo). Conhecendo o diâmetro da partícula e sua composição, e considerando que seja uma partícula esférica, pode-se calcular o número de íons opticamente ativos na partícula. Dessa forma, os resultados deste trabalho podem ser comparados com os resultados de Wang et al. (2014), que estudaram partículas milimétricas de $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}$.

Conforme pode-se observar da Figura 33.c, Wang et al. (2014) empregaram densidades de potência da fonte dentro da faixa de valores que estimamos no capítulo 6, isto é, $P_L = [5 \leftrightarrow 100] \times 10^5 \text{ W m}^{-2}$. E, quando comparados os intervalos de temperatura $T_{ss} = 2400 - 2900 \text{ K}$ obtidos neste trabalho e no trabalho de Wang et al. (2014), percebe-se que a dependência da temperatura de estado estacionário com a densidade de potência de excitação (isto é, com o parâmetro a) obedece ao mesmo padrão de comportamento.

Com os pontos coletados do gráfico original, é possível calcular $\log(P_L)$ e $\log(T_{ss})$ para obter o gráfico da Figura 34 de $\log(P_L)$ versus $\log(T_{ss})$, a partir dos dados experimentais de Wang et al. (2014), seguido por ajuste linear.

Figura 34. Ajuste linear da dependência de $\log(P_L)$ com $\log(T_{ss})$. Na equação, a e b são parâmetros de ajuste com inclinação 5,04 e $R^2 = 0,963$.



Fonte: produzido a partir de dados de Wang et al. (2014).

A relação linear obtida para $\log(P_L)$ versus $\log(T_{ss})$ deve ser outra característica que o modelo deve reproduzir. A relação entre a intensidade e a temperatura de estado estacionário tem a seguinte forma: $I_{ss} = \sigma_n T_{ss}^n$ e, no estado estacionário, a equação de balanço de potência torna-se

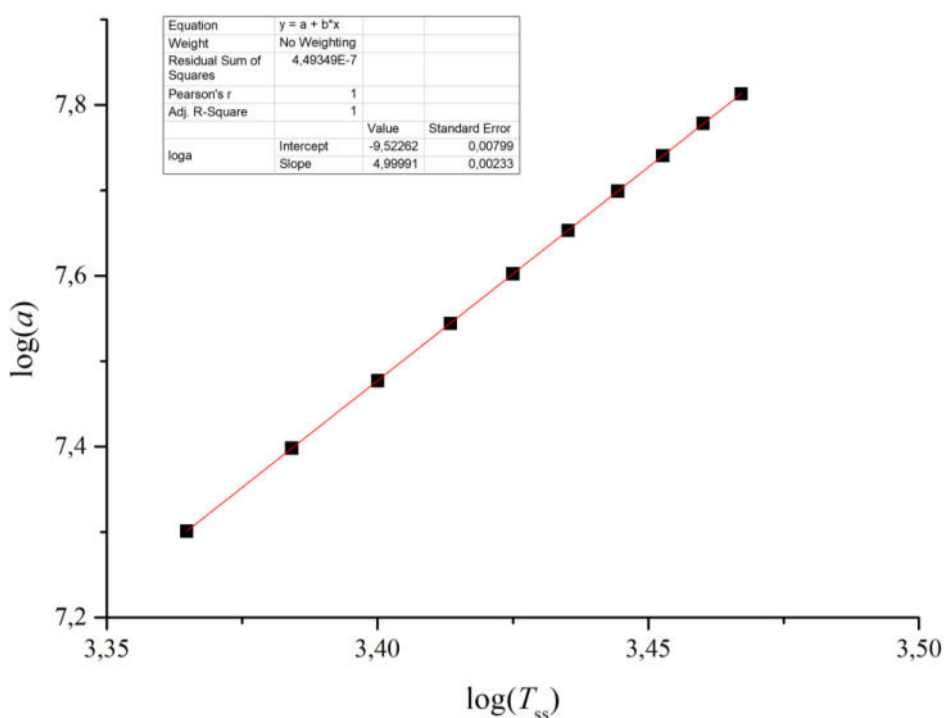
$$a = \frac{\sigma_{abs}}{A_p Q_p} P_L = c_n T_{ss}^n + b(T_{ss} - T_0) \cong c_n T_{ss}^n,$$

em que a última aproximação considerou que a perda de energia por emissão de luz branca é dominante. O logaritmo em ambos os lados da equação fornece

$$\log(P_L) \propto \log(a) \propto \log(T_{ss}^n) = n \log(T_{ss}).$$

Isso sugere que os resultados experimentais são descritos por emissividade de partículas do tipo Rayleigh ($n = 5$) e que a perda de energia por condução de calor é desprezível comparada à perda por emissão de luz branca, provavelmente devido às elevadas temperaturas (2400 a 2900 K). Baseados nessa análise, a equação de balanço de potência foi resolvida numericamente considerando a no intervalo de $1,0 \times 10^6$ a $1 \times 10^9 \text{ K s}^{-1}$, $b = 10^3 \text{ s}^{-1}$ e $c = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$, para $n = 5$. Esses resultados estão apresentados na Figura 35.

Figura 35. Dependência $\log(a)$ versus $\log(T_{ss})$ obtida pela solução numérica da equação do balanço de potência completa pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem com os seguintes valores: a no intervalo de $1,0 \times [10^6 - 10^9] \text{ K s}^{-1}$, $b = 1 \text{ s}^{-1}$ e $c = 3 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$, para $n = 5$. Na equação, a e b são parâmetros de ajuste com inclinação 4,99 e $R^2 = 1$.



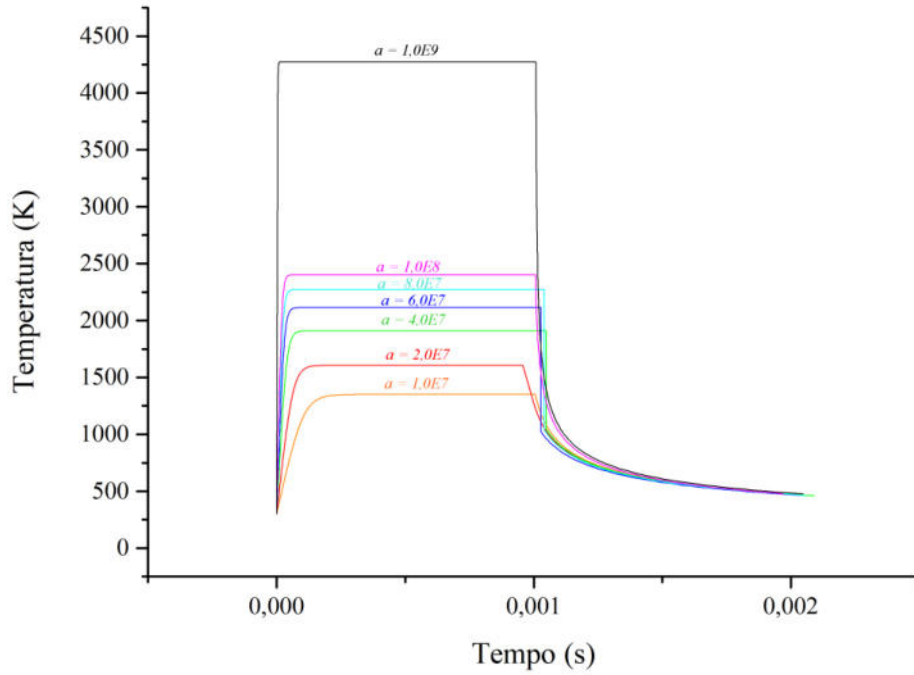
Fonte: própria (2021).

Os resultados obtidos com o modelo e sua solução numérica explicam quantitativamente os resultados experimentais, bem como fornece especificações sobre a emissividade da amostra e das contribuições relativas da perda de energia por condução de calor e por emissão de luz branca intensa.

Outro comportamento explicado pelo modelo implementado, que é frequentemente relatado a partir de experimentos, é a mudança do limiar do laser para a ocorrência da emissão de luz branca. Frequentemente, tal observação é acompanhada da mudança de morfologia da superfície da amostra após a excitação com o laser, como discutido na seção 2.3. A partir do modelo implementado e das análises discutidas no capítulo 6, se o parâmetro a não for maior que a soma dos termos de perda de energia, não ocorre emissão de luz branca, pois não são alcançadas temperaturas maiores que 1400 K. Portanto, o limiar do laser muda por causa da alteração da condutividade térmica das partículas devido às mudanças morfológicas, bem como a alteração da seção de choque de absorção, tornando necessário aumentar a densidade de potência do laser até que se volte a observar emissão de luz branca. Nesse sentido, a histerese da Figura 13 pode ser explicada por um aquecimento local e modificação da morfologia e condutividade no *spot* do laser. Com isso, ao diminuir a potência, a partir de um valor máximo (600 mW), quando a potência atinge o valor de 550 mW, o sistema deixa de emitir luz branca.

Ainda, a fim de investigar o comportamento da etapa 4 (etapa de decaimento, que se inicia quando a fonte de excitação é desligada), inicialmente foram realizadas simulações da dependência temporal da temperatura para diferentes valores do parâmetro a , considerando as etapas 2 e 3 (em que a fonte está ligada) e, a partir dessas simulações, realizadas simulações da etapa 4, conforme apresentado na Figura 36.

Figura 36. Dependência temporal da temperatura para diferentes valores de a para as etapas 2 e 3 (fonte ligada) e 4 (fonte desligada). Dependência dos parâmetros: $a = 1,0 \times 10^5, [1 - 8] \times 10^5, 1,0 \times 10^8 \text{ K s}^{-1}$, $b = 1 \text{ s}^{-1}$, $c = 3,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-3}$, para $n = 5$.



Fonte: própria (2021).

Na discussão da etapa 4, que corresponde ao decaimento da temperatura e, consequentemente, da intensidade de emissão de luz branca quando a fonte de excitação é desligada, obteve-se a seguinte expressão para o decaimento da temperatura no caso em que a perda de energia por radiação térmica é dominante, a saber, caso i) $c_n T_p^n + b T_p - b T_0 \cong c_n T_p^n$:

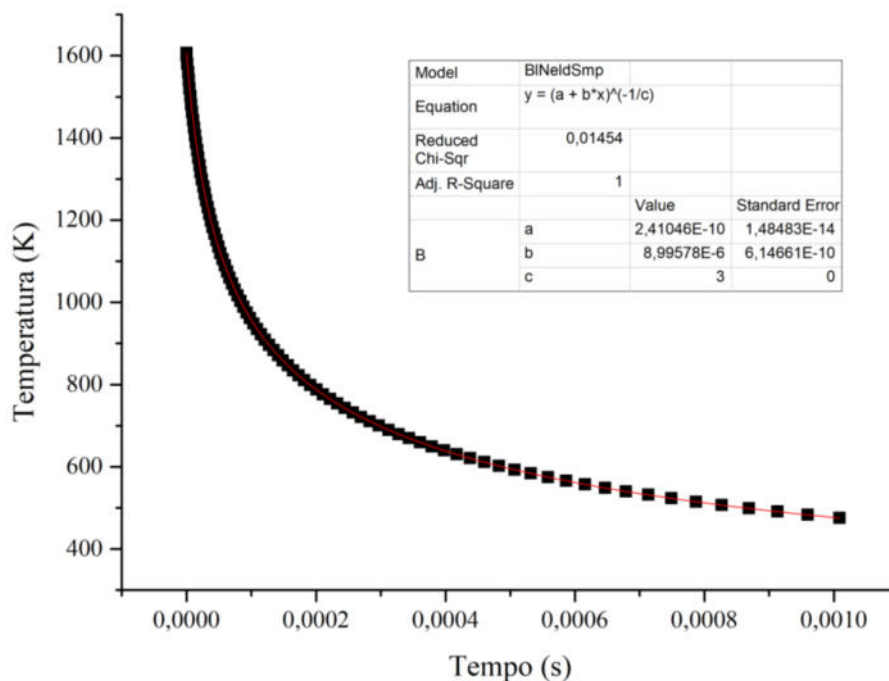
$$\frac{1}{c_n(1-n)} \left(\frac{1}{T^{n-1}(t)} - \frac{1}{T_{ss}^{n-1}} \right) = -t \rightarrow T^{-(n-1)}(t) - T_{ss}^{-(n-1)} = -c_n(1-n)t$$

ou

$$T^{(1-n)}(t) = -c_n(1-n)t + T_{ss}^{(1-n)} \quad \text{Eq. 87.}$$

Assim, foi realizado um ajuste da curva da etapa 4 à expressão analítica obtida, descrita como $y = (a + b^x)^{-1/c}$, em que a , b e c são parâmetros de ajuste, conforme apresentado na Figura 37.

Figura 37. Ajuste da curva à expressão analítica $y = (a + b^x)^{-1/c}$ para a etapa 4: decaimento da temperatura com o tempo, após desligar a fonte de excitação, para os seguintes parâmetros do modelo: $a = 2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$, $b = 1 \text{ s}^{-1}$, $c = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$ e $n = 4$. Na expressão de ajuste: a , b e c são parâmetros.

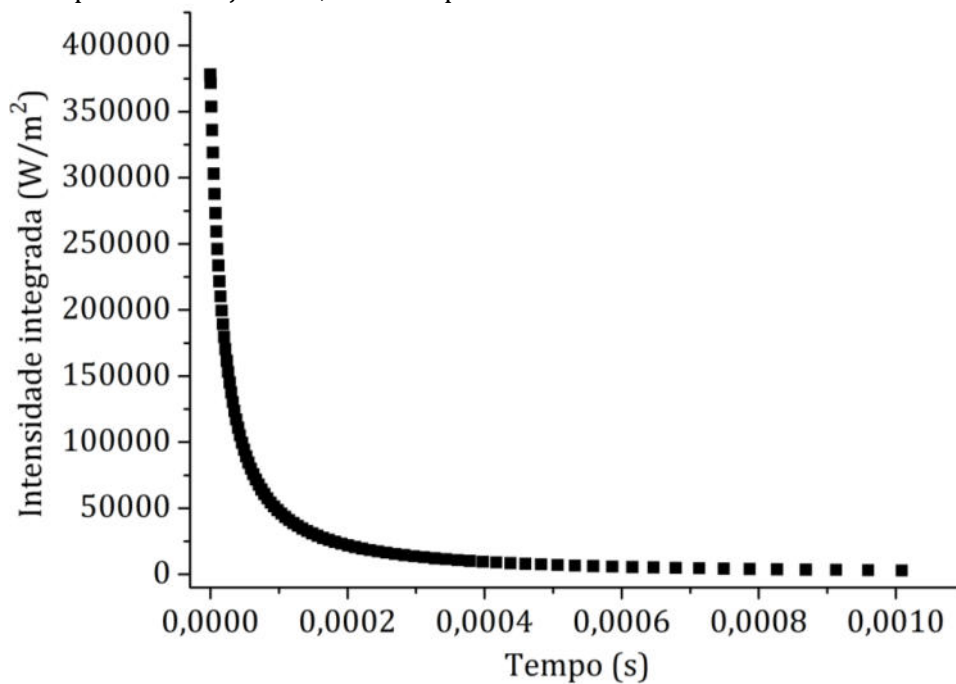


Fonte: própria (2021).

De acordo com a expressão analítica que descreve o comportamento da temperatura com o tempo para a etapa 4 (Eq. 87), foi verificado que o decaimento da etapa 4, de fato, não é exponencial. Dessa forma, o tempo de vida não pode ser obtido por ajuste da curva de decaimento da temperatura, mas pode ser calculado a partir da diminuição da temperatura pelo fator de $1/e$. Assim, a partir do valor da temperatura máxima, foi calculado o tempo de vida, $\tau = 1606,89/e = 591,1 \rightarrow \sim 5,0 \times 10^{-4} \text{ s} \sim 500 \text{ } \mu\text{s}$.

Uma vez que o decaimento da intensidade de emissão pode ser diferente do decaimento da temperatura, pois $I_{em}(t) = \sigma_n T^n(t)$ e $n \sim 4$, obteve-se os valores de intensidade a partir das temperaturas da etapa 4 (Figura 36), afim de criar um gráfico da dependência da intensidade integrada de emissão com o tempo, conforme apresentado na Figura 36.

Figura 38. Dependência temporal da intensidade integrada de emissão (etapa 4, decaimento da temperatura com o tempo, após desligar a fonte de excitação), para os seguintes parâmetros do modelo: $a = 2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$, $b = 1 \text{ s}^{-1}$, $c = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$ e $n = 4$. Na expressão de ajuste: a , b e c são parâmetros.

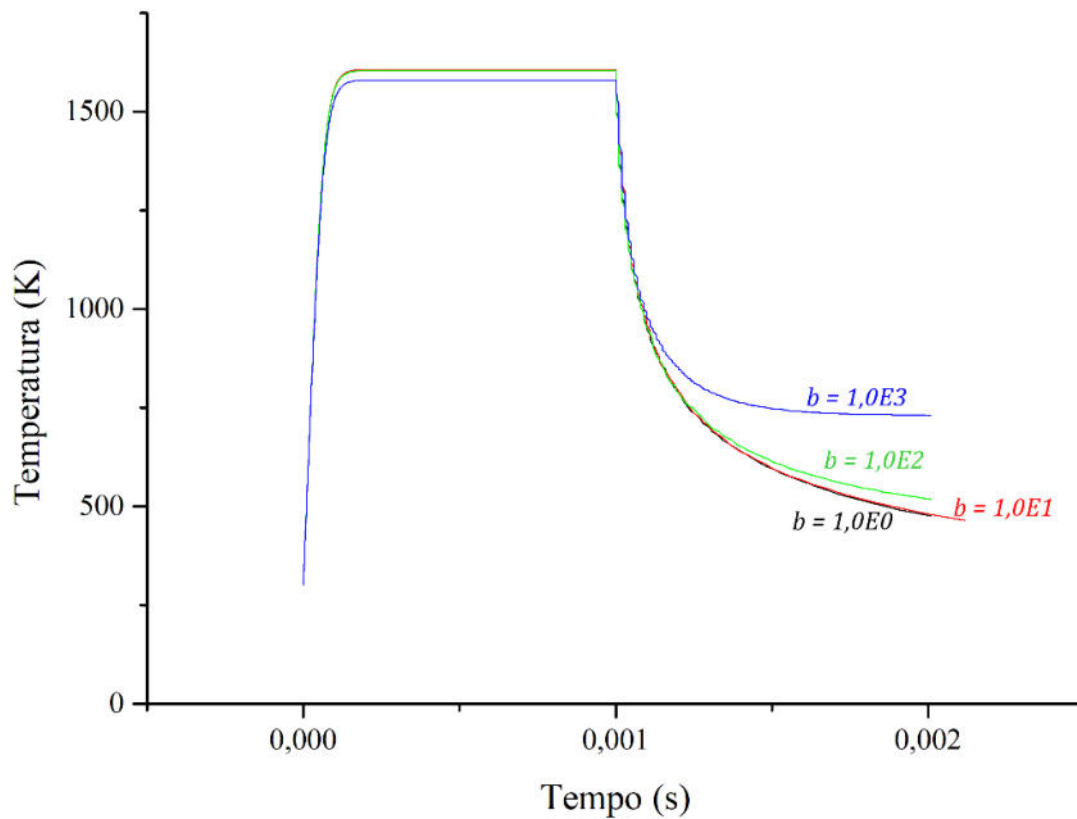


Fonte: própria (2021).

A partir do valor da intensidade máxima, foi calculado o tempo de vida, $\tau = 378056,17/e = 139079,0 \rightarrow [2,8 - 3,0] \times 10^{-5} \text{ s} = [28 - 30] \mu\text{s}$, de modo que se obteve um tempo de vida bastante diferente daquele obtido para o decaimento da temperatura, por causa da relação $I_{\text{em}}(t) = \sigma T^4(t)$. De fato, a intensidade de emissão decai, pelo menos, uma ordem de grandeza mais rápido que a temperatura.

Ainda, a fim de investigar como a variação do parâmetro b afeta o comportamento da etapa 4, foram realizadas simulações da dependência temporal da temperatura para diferentes valores do parâmetro b , considerando as etapas 2 e 3 (em que a fonte está ligada) e, realizando simulações da etapa 4 (fonte desligada), conforme apresentado na Figura 39.

Figura 39. Dependência temporal da temperatura para diferentes valores de b para as etapas 2 e 3 (fonte ligada) e 4 (fonte desligada). Dependência dos parâmetros: $a = 2,0 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$, $b = 1 - 1000 \text{ s}^{-1}$, $c = 3,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-3}$, $n = 4$.



Fonte: própria (2021).

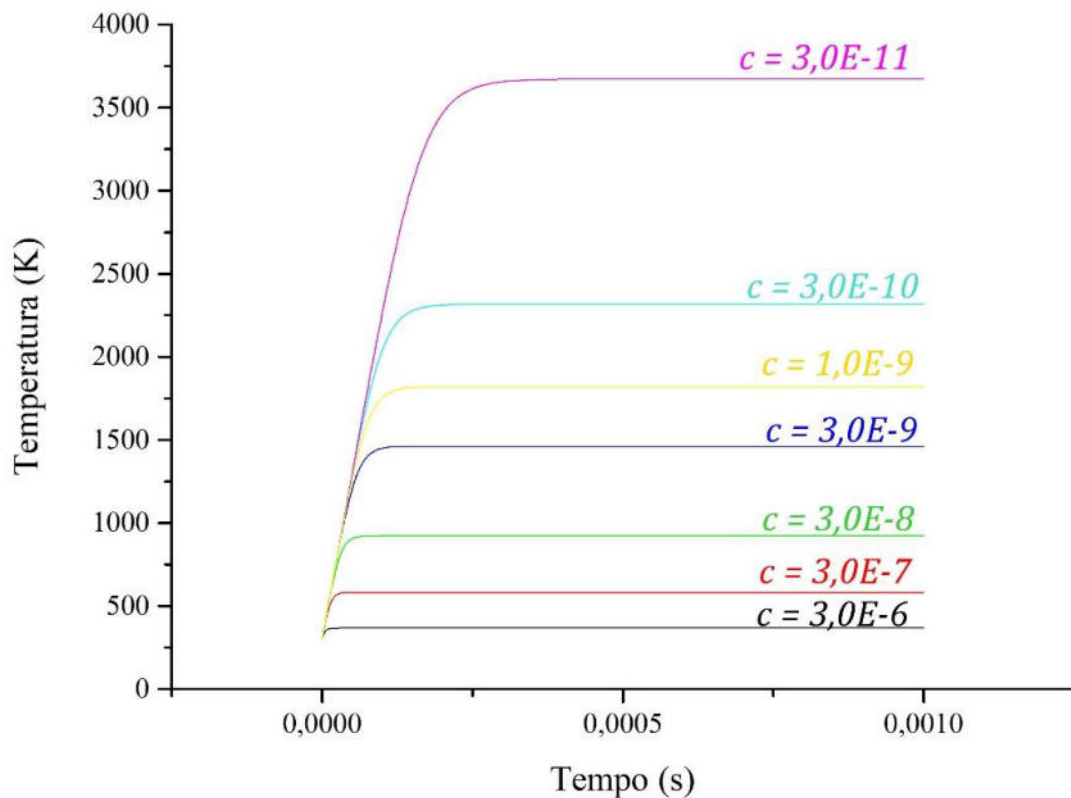
A variação do parâmetro b entre $1-1000 \text{ s}^{-1}$ não influencia de forma significativa o comportamento das etapas 1, 2 e 3 do modelo. Também, observa-se que o decaimento da temperatura na etapa 4 (fonte desligada) não é afetado por estas variações no valor de b até temperaturas em que a emissão térmica é significativa ($> 900 \text{ K}$). Para temperaturas menores, a perda de energia por condução começa a ser relevante e as curvas de decaimento da temperatura apresentam dependência com b , apesar que tal dependência não deve afetar o tempo de vida de emissão.

7.2 AVALIAÇÃO DA EMITÂNCIA ESPECTRAL, DOS EXPOENTES DE EMISSIVIDADE E DA INFLUÊNCIA DO PARÂMETRO C

Foram realizadas diversas simulações com diferentes expoentes de emissividade, ξ , $\xi = [0, 2]$, ou seja, $n = [4, 6]$, e os valores do parâmetro $c = A_p \sigma_n b_3^{(n)} / \rho V_p c_p$ utilizados nas simulações variam consideravelmente para a correta

descrição do fenômeno. De fato, estimativas para o parâmetro c baseados em dados da literatura, conforme discutido no capítulo 6, corroboram com os valores utilizados para a obtenção de temperaturas de estado estacionário $T_{ss} \geq 1400$ K para emissão de luz branca. A Figura 40 apresenta a dependência temporal da temperatura quando o parâmetro c é variado para $n = 5,0$.

Figura 40. Dependência temporal da temperatura quando da variação do parâmetro c para $n = 5,0$, $a = 2,0E7$ K s⁻¹ e $b = 1,0E0$ s⁻¹.

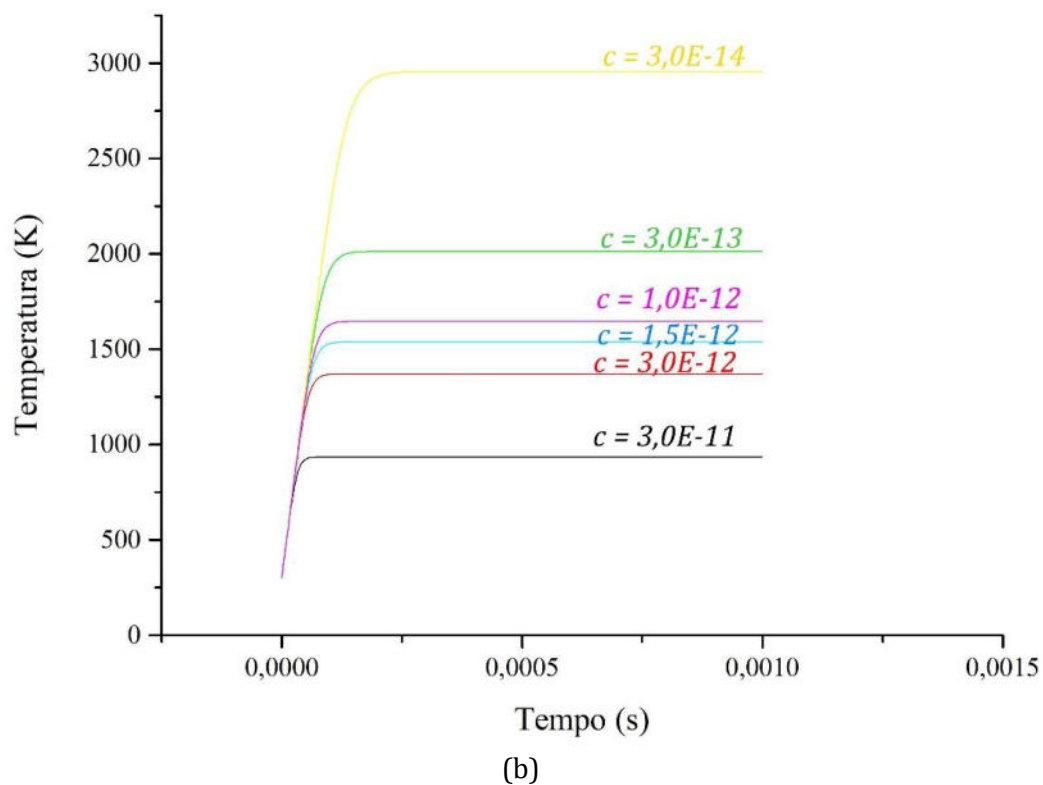
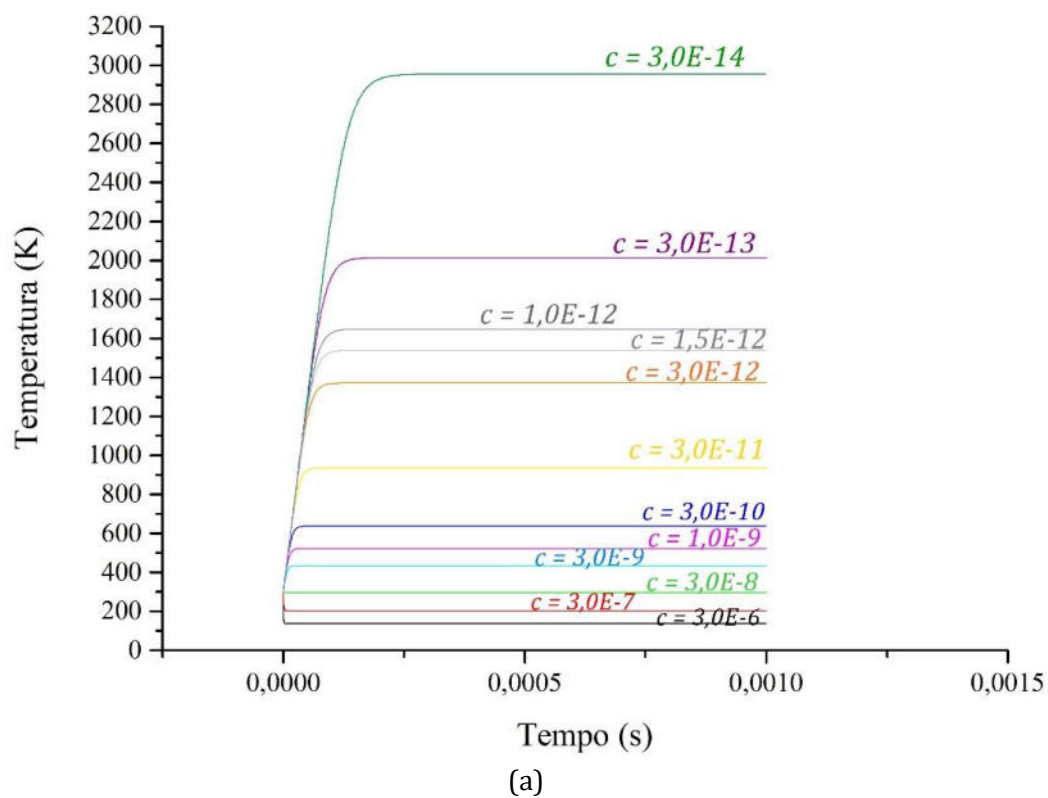


Fonte: própria (2021).

Assim, para se alcançar $T_{ss} \cong 1400$ K, o melhor valor de $c \cong 3,0 \times 10^{-9}$. Além disso, pode-se inferir que, quanto menor o valor de c , mais altos são os valores da temperatura de estado estacionário, isto é, trata-se de uma dependência inversamente proporcional, de acordo com as estimativas discutidas no capítulo 6, Eq. 88, em que quanto menor σ_n e, portanto, c_n , maior T_{ss} .

Também foram feitas simulações da dependência temporal da temperatura quando da variação do parâmetro c para $n = 6,0$, conforme Figura 41.

Figura 41. Dependência temporal da temperatura quando da variação do parâmetro c para $n = 6,0$, $a = 2,0E7 \text{ K s}^{-1}$ e $b = 1,0E0 \text{ s}^{-1}$.



Fonte: própria (2021).

Para $n = 6$, são obtidas temperaturas de aproximadamente 1400-1600 K com valores de c entre $[1-3] \times 10^{-12}$. Dessa forma, temos que para $n = 4$, é necessário que

$c = 3,0 \times 10^{-6}$; para $n = 5$, $c = 3,0 \times 10^{-9}$; e, para $n = 6$, $c = 3,0 \times 10^{-12}$. Isto é, quanto maiores os expoentes n 's, menores são os valores de c necessários para se alcançar temperatura de estado estacionário maiores ou iguais a 1400 K.

7.3 ESTIMATIVA DA CONDUÇÃO DE CALOR POR PARTÍCULAS ESFÉRICAS NO REGIME DE TRANSIÇÃO

O cálculo da contribuição da taxa de resfriamento da nanopartícula é essencial para a descrição correta de fenômenos associados ao rápido aquecimento com laser a temperaturas suficientemente maiores que a temperatura inicial, baseado no fato de que a perda por condução de calor para os arredores é o mecanismo dominante de resfriamento após a fonte ser desligada. Dentro da partícula, qualquer gradiente de temperatura decai em picossegundos, o que justifica um tratamento uniforme da temperatura durante o aquecimento e o resfriamento.

Assim, neste trabalho, procurou-se incluir uma análise de métodos mais adequados para a obtenção adequada de tal contribuição para processos UCI², em que estimativas foram obtidas para comparação, bem como está discutida uma proposta para implementação computacional.

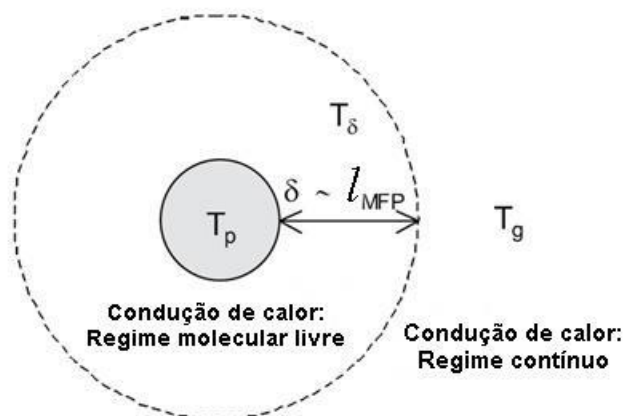
Os métodos utilizados para calcular a condução de calor no regime de transição para LII (métodos analíticos aproximados, aproximação de difusão etc.) geralmente utilizam equações válidas para ΔT 's pequenos, de modo que apresentam precisões questionáveis em aplicações para LII, uma vez que esses processos envolvem ΔT 's elevados (dada a grande diferença de temperatura entre as partículas quentes e o gás portador) (LIU et al., 2006). Além disso, esses métodos costumam não incluir a dependência da condutividade térmica com a temperatura, o que pode subestimar a perda de calor por condução, bem como desconsiderar as características dos gases (se são mono ou poliatômicos, por exemplo — gases monoatômicos, tais como hélio e argônio, apresentam calores específicos constantes com a temperatura, uma vez que não apresentam graus de liberdade internos rotacionais e vibracionais) (LIU et al., 2006). Sendo assim, para uma melhor descrição da contribuição da condutividade de calor para a equação de balanço de potência para processos UCI², que apresentam diversas similaridades com

processos LII, neste trabalho, foram investigadas as possíveis aplicações do método da esfera limite (modelo de Fuchs), por se tratar de uma metodologia aplicável a problemas com grande diferença de temperatura, bem como considerar a dependência do calor específico e da condutividade térmica do gás, considerando as temperaturas do gás e da partícula.

O método da esfera limite, também chamado de método de duas camadas, foi, provavelmente, proposto pela primeira vez por Langmuir, em 1915, para calcular a taxa de condução de calor de um pequeno fio; foi, também, usado pioneiramente por Fuchs para descrição da evaporação de uma pequena gota (LIU et al., 2006). Desde o estudo de Filippov e Rosner (2000), o modelo de Fuchs parece ter sido o único modelo baseado no método da esfera limite a ser empregado em estudos LII (LIU et al., 2006). Ele se baseia na possibilidade de descrever a condução de calor considerando-se que, dentro de uma camada definida por posições radiais até uma distância crítica da superfície da partícula (aproximadamente igual ao livre caminho médio), isto é, $r = R_p + \delta$, em que $\delta \sim l_{MFP}$, tem-se o regime molecular livre e, fora dessa camada, ou seja, $r > R_p + \delta$, regime contínuo.

A Figura 42 apresenta uma representação esquemática do método da esfera limite, que evidencia as regiões de regime molecular livre e regime contínuo. A esfera de linha tracejada representa a esfera limite, que está a uma temperatura T_δ (que pode ser encontrada numericamente). Dentro da camada que compreende a superfície da partícula ($r = R_p$) e a localização crítica ($r = R_p + \delta$), isto é, dentro da esfera limite, o regime molecular livre prevalece na condução de calor (no intervalo de temperatura $[T_p, T_\delta]$) e, fora dessa esfera, regime contínuo (LIU et al., 2006).

Figura 42. Representação esquemática do método da esfera limite (ou de duas camadas).



Fonte: adaptado e traduzido de Liu et al. (2006).

Os modelos baseados no método da esfera limite buscam determinar a temperatura e a espessura da camada de Langmuir ou Knudsen: para a determinação da temperatura da camada, a conservação de energia é uma condição de correspondência necessária (garantida pela ausência de fontes ou absorvedores de calor na região externa à partícula); já no que tange à determinação da espessura da camada, Fuchs não forneceu nenhuma expressão explícita para tal (LIU et al., 2006). Contudo, Springer e Tsai (1965) usaram o método da esfera limite para resolver um problema de condução de calor entre duas esferas, e consideraram que a espessura da camada de Langmuir é aproximadamente igual ao livre caminho médio das moléculas de gás (LIU et al., 2006). Quando aplicado à condução de calor de uma partícula esférica para o gás circundante, sob pequena diferença de temperatura, tem-se a seguinte taxa de condução de calor

$$\frac{\dot{q}}{\dot{q}_c} = \left(\frac{1}{1 + Kn} + \frac{\dot{q}_c}{\dot{q}_{FM}} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 88.}$$

Embora a equação acima seja fácil de ser incorporada a um modelo LII, sua precisão é questionável para aplicações LII, uma vez que envolve grande diferença de temperatura entre as partículas (quentes) e o gás ou atmosfera dos arredores (carreador). Contudo, o método da esfera limite é adequado a problemas com grande diferença de temperatura, contanto que a variação da razão de calor específico e condutividade térmica do gás entre a temperatura do gás e a temperatura da partícula seja considerada.

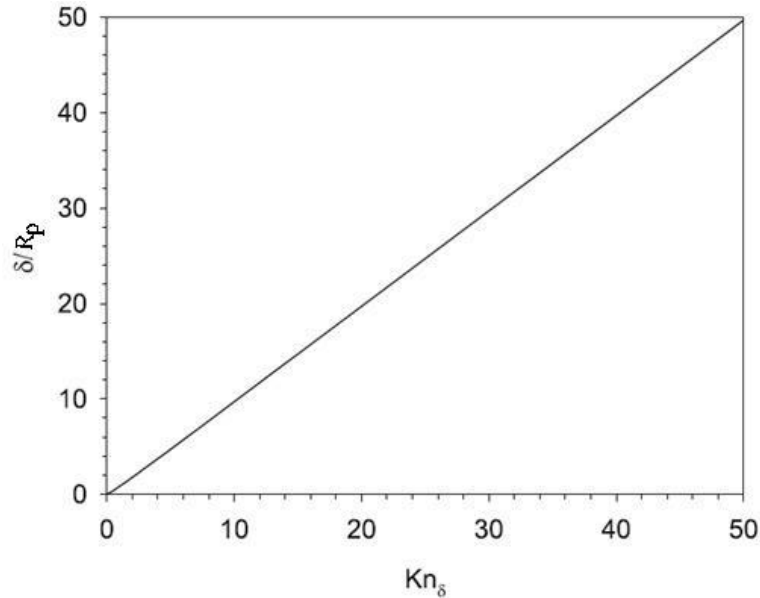
Filippov e Rosner (2000) implementaram, de modo sofisticado, o método da esfera limite (abordagem de Fuchs) para a condução de calor de uma partícula esférica no regime de transição, em um gás monoatômico e uma variação da lei de potência da condutividade térmica do gás com a temperatura; para isso, consideraram a espessura da camada de Langmuir derivada por Wright (1960) e as expressões gerais para a condução de calor nos limites dos regimes molecular livre e contínuo (LIU et al., 2006). De acordo com Wright (1960), a razão entre o raio da esfera limite e o raio da partícula R_p é expressa por

$$\frac{\delta + R_p}{R_p} = \frac{R_p^2}{l_{MFP,\delta}^2} \left(\frac{1}{5} \Lambda_1^5 - \frac{1}{3} \Lambda_2 \Lambda_1^3 + \frac{2}{15} \Lambda_2^{5/2} \right) \quad \text{Eq. 89,}$$

em que $\Lambda_1 = 1 + l_{MFP,\delta}/R_p$ e $\Lambda_2 = 1 + (l_{MFP,\delta}/R_p)^2$.

A Figura 43 apresenta a variação da espessura não-dimensional da camada Langmuir (δ/R_p) de Wright (1960) com o número de Knudsen da esfera limite ($Kn_\delta = l_{MFP,\delta}/R_p$).

Figura 43. Dependência da espessura não-dimensional da camada Langmuir com o número de Knudsen da esfera limite.



Fonte: Liu et al. (2006).

Como pode-se observar, δ/R_p se aproxima de zero à medida que Kn se torna muito pequeno, e aumenta quase linearmente com o aumento de Kn . Isso significa que, para Kn 's pequenos, a camada molecular livre basicamente desaparece e a equação de condução de calor no regime contínuo é válida até a superfície da partícula; ao passo em que, para Kn 's grandes, a camada molecular livre torna-se muito larga, de modo que não há necessidade de se considerar a camada contínua (LIU et al., 2006). Como a espessura não-dimensional da camada de Langmuir varia quase linearmente com o número de Knudsen, a aproximação $\frac{\delta}{R_p} = Kn$ é muito boa, e, junto com a definição $Kn = \frac{l_{MFP,\delta}}{R_p}$, reforça a suposição simples de que $\delta = l_{MFP}$, adotada tanto por Wright quanto por Springer e Tsai (LIU et al., 2006).

A partir da definição de livre caminho médio de McCoy e Cha, pode-se relacionar o livre caminho médio dentro da esfera limite ao do gás circundante (LIU et al., 2006):

$$l_{\text{MFP},\delta} = \frac{k_g(T_\delta) \sqrt{T_\delta [\gamma(T_\delta) - 1] f(T_g) p_g}}{k_g(T_g) \sqrt{T_g [\gamma(T_g) - 1] f(T_\delta) p_\delta}} l_{\text{MFP}} \quad \text{Eq. 90.}$$

Pode-se considerar que a pressão na esfera limite é igual a pressão no gás circundante; e o livre caminho médio pode ser calculado diretamente da definição de McCoy e Cha, usando a temperatura da esfera limite e a pressão do gás ambiente (LIU et al., 2006). No que tange à perda de calor por condução (da partícula), pode-se calcular a condução de calor no regime molecular livre na esfera limite:

$$\dot{q}_{\text{FM}} = \alpha \pi R_p^2 \frac{p_g}{2} \sqrt{\frac{8k_B T_\delta}{\pi m_g}} \frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \left(\frac{T_p}{T_\delta} - 1 \right) = \pi R_p^2 \frac{p_g \bar{c}}{2} \frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \left(\frac{T_p}{T_g} - 1 \right) \quad \text{Eq. 91,}$$

em que a razão média de calor específico é calculada na faixa de temperatura $[T_\delta, T_p]$. A perda de calor por condução pode ser calculada em regime contínuo entre a esfera limitante e o gás circundante como

$$\dot{q}_C = 4\pi(R_p + \delta) \int_{T_p}^{T_\delta} k_g dT = 4\pi R_p \int_{T_g}^{T_p} k_g dT = 4\pi R_p k_g^* (T_p - T_g) \quad \text{Eq. 92,}$$

em que $k_g^* = \int_{T_g}^{T_p} k_g dT / (T_p - T_g)$ é a condutividade térmica média do gás entre a temperatura do gás e a temperatura da partícula.

Uma vez que a variação das propriedades térmicas do gás é considerada, no modelo de Fuchs, tanto para o regime molecular livre quanto para o contínuo, esse modelo é adequado para qualquer valor de Kn (LIU et al., 2006).

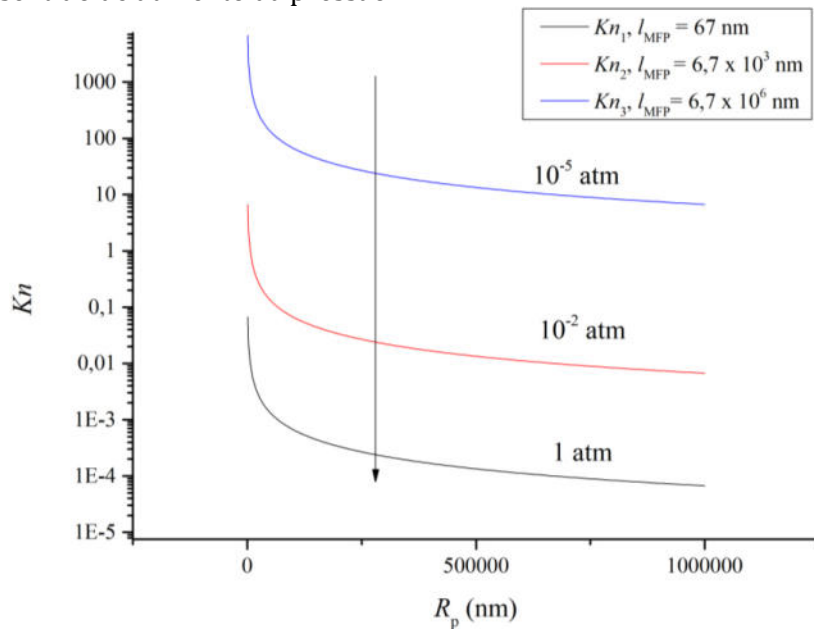
Assim, para sistemas utilizados para emissão de luz branca intensa contínua (UCI²), é importante avaliar como parâmetros intrínsecos aos materiais podem afetar o regime no qual a condução de calor deve ser considerada. De acordo com o material suplementar de Longo et al. (2021), o livre caminho médio no ar seco a uma dada temperatura e pressão pode ser estimado como

$$\begin{aligned} l_{\text{MFP}} &= \frac{k_B T_{\text{ar}}}{\sqrt{2} \sigma_{\text{ar}} p_{\text{ar}}} \cong \frac{(1,380\,6488 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) (T_{\text{ar}}/\text{K})}{\sqrt{2} \times (4,2933 \times 10^{-19} \text{ m}^2) (p_{\text{ar}}/\text{Pa})} \\ &= 2,2739 \times 10^{-5} \frac{(T_{\text{ar}}/\text{K})}{(p_{\text{ar}}/\text{Pa})} \text{ m} \end{aligned} \quad \text{Eq. 93.}$$

Para $T_{\text{ar}} \cong 300 \text{ K}$ e p_{ar} variando de $1 \text{ Pa} = 10^{-2} \text{ mbar} \cong 10^{-5} \text{ atm}$ a $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} \cong 1 \text{ atm}$, o l_{MFP} está no seguinte intervalo $7 \times 10^6 \text{ nm} < l_{\text{MFP}} < 70 \text{ nm}$. Claramente, o limite superior de l_{MFP} não satisfaz a condição $l_{\text{MFP}} \gg R_p$.

Assim, para essa mesma temperatura e pressões selecionadas, $p_{ar} = 1 \text{ atm}$, 10^{-2} atm e 10^{-5} atm , tem-se, respectivamente, $l_{MFP} = 67 \text{ nm}$, $6,8 \times 10^3 \text{ nm}$, $6,8 \times 10^6$, a partir dos quais pode-se avaliar o número de Knudsen $\left(Kn = \frac{l_{MFP,\delta}}{R_p}\right)$ para um intervalo de raio de partícula $R_p = [5 \text{ nm}, 1 \text{ mm}]$. A Figura 44 apresenta as curvas obtidas para a dependência de $\log(Kn)$ com o raio das partículas sob as diferentes pressões.

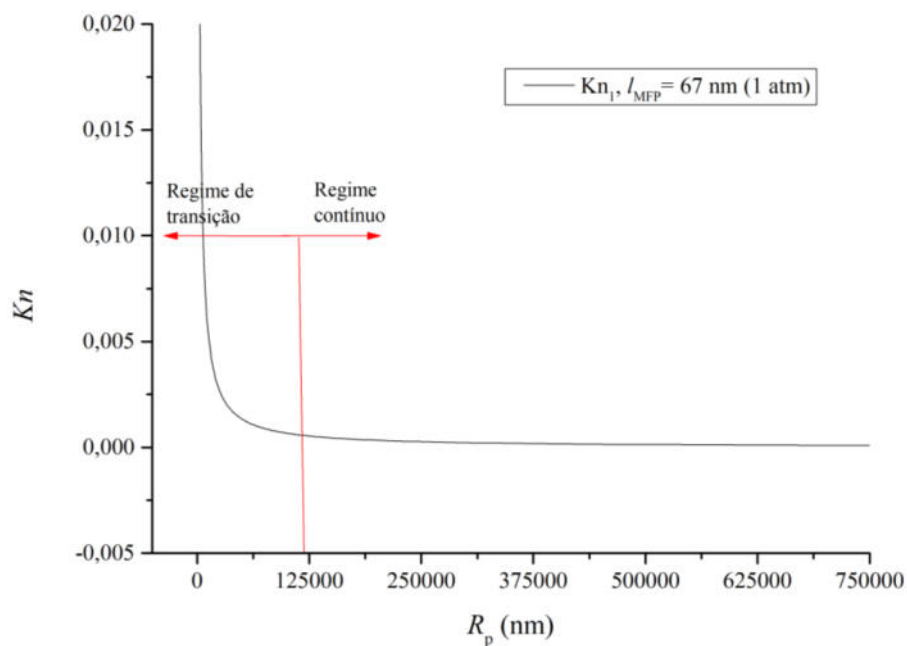
Figura 44. Dependência de Kn (número de Knudsen) com o raio (R_p) de 5 nm até 1 mm em ar nas pressões 1 atm (67 nm), 10^{-2} atm ($6,7 \times 10^3 \text{ nm}$) e 10^{-5} atm ($6,7 \times 10^6 \text{ nm}$). A seta evidencia o sentido de aumento da pressão.



Fonte: própria (2021).

A fim de avaliar o regime para o tratamento adequado da condução de calor para sistemas que envolvem partículas de diferentes tamanhos e sob diferentes pressões, ou seja, se regime contínuo ($Kn < 0,01$), de transição ($0,01 < Kn < 10$) ou molecular-livre ($Kn > 10$), foram plotados gráficos das curvas isoladas, e definidos os limites dos regimes pertinentes a cada situação. Assim, a Figura 45 apresenta a dependência de Kn com o raio das partículas à pressão atmosférica.

Figura 45. Dependência de Kn (número de Knudsen) com o raio (R_p) de 5 nm até 1 mm em ar na pressão de 1 atm (67 nm), com os regimes molecular livre e contínuo evidenciados. Regime molecular livre ($Kn > 10$), regime de transição ($0,01 < Kn < 10$) e regime contínuo ($Kn < 0,01$).

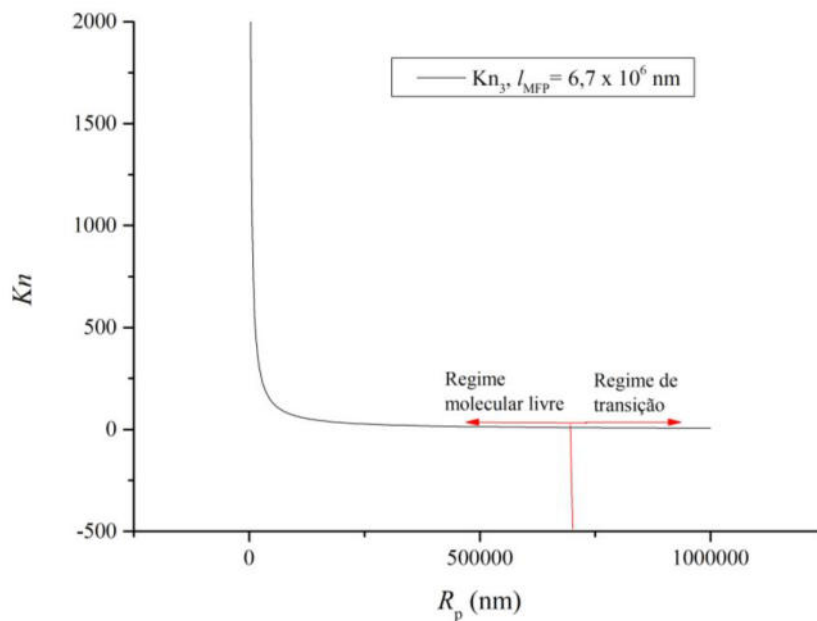


Fonte: própria (2021).

Conforme a Figura 43, tem-se que, à pressão atmosférica (1 atm, 67 nm), partículas menores (com raio de até cerca de 118000 nm $\therefore$ 0,118 mm) podem ser tratadas como regime de transição, ao passo em que as partículas maiores devem obedecer ao regime contínuo.

A Figura 46 apresenta a dependência de Kn com o raio em pressão de 10^{-5} atm, bem como os regimes de tratamento das partículas nessas condições.

Figura 46. Dependência de Kn (número de Knudsen) com o raio (R_p) de 5 nm até 1 mm em ar na pressão de 10^{-5} atm ($6,7 \times 10^6$ nm), com os regimes molecular livre e de transição evidenciados. Regime molecular livre ($Kn > 10$), regime de transição ($0,01 < Kn < 10$) e regime contínuo ($Kn < 0,01$).



Fonte: própria (2021).

Diferentemente do observado para pressão atmosférica, à 10^{-5} atm ($6,7 \times 10^6$ nm), partículas maiores (cujos raios superem $\cong 700000$ nm $\therefore 0,7$ mm) devem ser descritas no regime de transição, ao passo em que as menores obedecem ao regime molecular livre.

A partir desses resultados, viu-se a necessidade de se realizar estimativas do coeficiente de condução (h_{con}) no regime contínuo e regime molecular livre para temperaturas do gás, $T_g = 300$ K e temperatura da partícula, $T_p = 1400$ K.

No modelo proposto por Longo et al. (2021), a potência de perda de energia por condução térmica é dada por

$$W_{con} \equiv \dot{q} = h_{con} A_p (T_p - T_0) \quad \text{Eq. 50,}$$

em que h_{con} é o coeficiente de condução (ou transferência de calor) (em $W m^{-2} K^{-1}$) e A_p é a área superficial ($4\pi R_p^2$) da NP com raio médio R_p . Comparando as equações 91 (regime molecular livre, FM) e 92 (regime contínuo, c) com a equação da potência de perda de energia por condução térmica de Longo et al. (2021) (Eq. 50), podemos identificar h_{con} . Assim, obteve-se as estimativas dos valores dos coeficientes de condutividade térmica para os regimes contínuo e molecular livre (Apêndice C), em que, para nanopartículas com raios entre 5 nm e 1 mm, $60 W m^{-2} K^{-1} < h_{con,C} <$

$12 \times 10^6 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$; e, para pressões de 10^{-5} atm a 1 atm , $1,6 \times 10^{-1} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} < h_{\text{con,FM}} < 1,6 \times 10^4 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, o que justifica a condutividade térmica ser muito maior para o regime contínuo. E, ainda, que, a depender dos valores de raio e da pressão, pode haver grandes variações nos valores de condutividade para ambos os regimes, o que justifica a necessidade de uma descrição adequada do regime de transição.

Com relação às estimativas e simulações realizadas neste trabalho, observa-se que, no regime molecular livre, as estimativas discutidas no capítulo 6 mostram estarmos superestimando o valor de h por várias ordens de grandeza, mas diminuir h significa diminuir o valor do parâmetro b , o que, de fato, produz o comportamento observado nos gráficos das figuras 29 e 30.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um modelo baseado no balanço de potência forneceu a seguinte equação diferencial para descrever o processo de emissão de luz branca intensa com espectro contínuo por conversão ascendente de energia:

$$\frac{dT}{dt} = a + bT_0 - bT - c_n T^n, \quad T \equiv T(t),$$

em que T é a temperatura da amostra no *spot* do laser e

$$a = \frac{\sigma_{\text{abs}}}{A_p} \frac{P_L}{Q_p}, \quad b = \frac{h_{\text{tc}}}{Q_p}, \quad c_n = \frac{\sigma_n}{Q_p}, \quad Q_p = \frac{1}{3} \rho_p R_p c_p,$$

são grandezas associadas com a absorção da radiação do feixe incidente (seção de choque de absorção σ_{abs} e densidade de potência da fonte de excitação P_L), com a transferência de calor por condução ($h_{\text{tc}} \cong h_{\text{con}}$ é o coeficiente de condução térmica), com a emissão térmica de radiação ($n = 4$ - corpo negro e $n = 5$ - emissividade $\propto \lambda^{-1}$) e Q_p pode ser interpretado como o fluxo de calor através da superfície do *spot* do laser, devido ao gradiente de temperatura. Esta equação foi resolvida aproximadamente para as quatro etapas principais do processo:

- 1) aquecimento até temperaturas próximas do ponto de Draper (~ 800 K), em que não há observação da emissão de luz branca;
- 2) aquecimento e aumento abrupto da intensidade de emissão de luz branca (temperaturas acima de ~ 1400 K);
- 3) estado estacionário, caracterizado pela emissão de luz branca intensa com espectro contínuo, intensidade I_{ss} e temperatura T_{ss} constantes; e
- 4) decaimento da emissão de luz branca com o desligamento da fonte de excitação.

A equação também foi resolvida com sucesso utilizando o método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem com passo adaptativo. Esta modelagem numérica tem a vantagem de não empregar aproximações, de fornecer a dependência temporal completa do processo e poder incluir a dependência com a temperatura de várias propriedades, como a seção de choque de absorção, o coeficiente de condução térmica, e a capacidade térmica c_p .

Os resultados analíticos e as simulações numéricas explicaram todas as observações semiquantitativas e qualitativas deste processo de emissão de luz

branca. Em particular, *i*) as inclinações observadas nos gráficos $\log I_{ss}$ versus $\log P_L$, *ii*) tempo de aquecimento curto (da ordem de milissegundos), *iii*) a existência do limiar da densidade de potência da fonte de excitação e histerese na curva de excitação-desligamento-excitação; *iv*) curvas de decaimento da emissão de luz branca não-exponenciais; *v*) dependência da intensidade de emissão com a pressão ambiente, com a temperatura ambiente, com a compactação da amostra e com a dopagem da amostra com íons absorvedores da radiação incidente.

A comparação com os dados experimentais da dependência da intensidade integrada de emissão com a potência do laser, com o tamanho das partículas, com a pressão ambiente, dentre outras, validou o modelo para descrever quantitativamente a emissão de luz branca intensa por conversão ascendente de energia, bem como foi possível explicar as mudanças no limiar do laser para diferentes medições experimentais. Além disso, também foi mostrada a razão da emissão de luz branca obtida por conversão ascendente ser tão brilhante e tão intensa, semelhante aos corpos incandescentes dentre outras.

Quanto ao tamanho da partícula, o modelo não impõe restrições, de modo que pode ser empregado tanto para partículas de dimensões nanométricas quanto maiores. Para isso, as estimativas dos parâmetros a partir do regime de condução de calor podem ser ajustadas. Os resultados obtidos neste trabalho apontam, ainda, que a utilização de íons lantanídeos com absorção na região do infravermelho próximo deverá possibilitar o aumento da seção de choque de absorção das nanopartículas e, assim, produzir materiais eficientes para emissão de luz branca intensa que sejam baratos e de fácil acesso. Além disso, o aumento do número de íons relevantes para a absorção no *spot* do laser, que pode ser obtido, respectivamente, pelo aumento da dopagem e pela compactação das partículas, aumentaria a eficiência desses materiais para emissão de luz branca intensa.

Dessa forma, os resultados obtidos sugerem que o modelo proposto descreve quantitativamente as características mais relevantes dos processos de emissão de luz branca intensa com espectro contínuo por conversão ascendente de energia em nanomateriais, o que possibilita seu uso no *design* de novos materiais mais eficientes e o aprimoramento das condições experimentais. Portanto, espera-se que os resultados obtidos neste trabalho auxiliem a proposição de novos materiais para

emissão de luz branca intensa, com potencial aplicação como concentradores solares e em iluminação ambiente.

As perspectivas são bastante promissoras e de imediato serão realizadas e analisadas simulações numéricas com valores mais diversificados e apropriados da grandeza b , associada à dissipação de energia por transferência de calor, especialmente, seu impacto na intensidade de emissão e no perfil do decaimento temporal da emissão. Pretende-se investigar algumas previsões do modelo, continuar a sua validação pela comparação com dados experimentais, e prever o rendimento máximo que pode ser obtido nesse tipo de processo.

REFERÊNCIAS

- ABU-EISHAH, S. I. Correlations for the Thermal Conductivity of Metals as a Function of Temperature, **International Journal of Thermophysics**, 22, 2001.
- ABU-EISHAH, S. I.; HADDAD, Y.; SOLIEMAN, A.; BAJBOUJ, A. A new correlation for the specific heat of metals, metal oxides and metal fluorides as a function of temperature, **Latin American Applied Research**, 34, 2004.
- AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids, **Chem. Rev.**, 104, 1, 2004.
- BALDA, R.; HAKMEH, N.; BARREDO-ZURIARRAIN, M.; MERDRIGNAC-CONANEC, O.; GARCÍA-REVILLA, S.; ARRIANDIAGA, M. A.; FERNÁNDEZ, J. Influence of Upconversion Processes in the Optically-Induced Inhomogeneous Thermal Behavior of Erbium-Doped Lanthanum Oxsulfide Powders. **Materials**, 8, 353, 2016.
- BASTOS, A. R. N.; BRITES, C. D. S.; ROJAS-GUTIERREZ, P. A.; FERREIRA, R. A. S.; LONGO, R. L.; DEWOLF, C.; CAPOBIANCO, J. A.; CARLOS, L. D. Thermal properties of lipid bilayers derived from the transient heating regime of upconverting nanoparticles, **Nanoscale**, 12, 2020.
- BAYART, A.; SZCZEPANSKI, F.; BLACH, J. F.; ROUSSEAU, J.; KATELNIKOVAS, A.; SAITZEK, S. Upconversion luminescence properties and thermal quenching mechanisms in the layered perovskite $\text{La}_{1.9}\text{Er}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_7$ towards an application as optical temperature sensor. **Journal of Alloys and Compounds**, 744, 2018.
- BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S.; INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentals of heat and mass transfer**. 7ª edição. John Wiley & Sons, Estados Unidos, 2011.
- BI, C.; TANG, G. H.; HU, Z. J. Heat conduction modeling in 3-D ordered structures for prediction of aerogel thermal conductivity, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 73, 2014.
- BILIR, G.; DI BARTOLO, B. Production of bright, wideband white light from Y_2O_3 nano-powders induced by laser diode emission, **Optical Materials**, 36, 2014.
- BILIR, G.; OZEN, G.; BETTINELLI, M.; PICCINELLI, F.; CESARIA, M.; DI BARTOLO, B. Broadband Visible Light Emission From Nominally Undoped and Cr^{3+} Doped Garnet Nanopowders, **IEEE Photonics Journal**, 6, 4, 2014a.
- BILIR, G.; OZEN, G.; COLLINS, J.; CESARIA, M. DI BARTOLO, B. Unconventional Production of Bright White Light Emission by Nd-doped and Nominally Un-doped Y_2O_3 nano-powders, **IEEE Photonics Journal**, 6, 4, 2014b.
- BIRKS, J. B. **Photophysics of Aromatic Molecules**, John Wiley & Sons Ltd.: Nova York, 1970.

BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**, Wiley: Nova York, 1998.

BREHM, J. J.; MULLIN, W. J. **Introduction to the structure of matter**: a course in modern physics. John Wiley & Sons, Massachusetts, 1989.

BRENIER, A. Upconversions lasers. In: GUENTHER, R. D. (Editor). **Encyclopedia of Modern Optics**. Durham: Elsevier, 2005.

BUKATYI, V. I.; KRASNOPEVTSEV, V. N.; SHAIDUK, A. M. Vaporization of a burning carbon particle in an intense optical field, **Combustion, Explosion and Shock Waves**, 24, 37, 1988.

BUKATYI, V. I.; SUTORIKHIN, I. A.; SHAIDUK, A. M. Combustion dynamics of a carbon particle in a CO₂ laser beam, **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, 19, 69, 1983.

BURAKOV, V. S.; KONDRASHOV, N. G.; STAVROV, A. A.; ZAKHAROVA, I. S. Laser heating and sublimation of carbon particles in a flame, **Journal of engineering physics**, 32, 584, 1977.

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials Science and Engineering**: An Introduction. 5^a Edição. John Wiley & Sons, Estados Unidos, 2002.

CHEN, X.; XU, W.; ZHU, Y.; ZHOU, P.; CUI, S.; TAO, L.; XU, L.; SONG, H. Nd₂O₃/Au nanocomposites: upconversion broadband emission and enhancement under near-infrared light excitation, **Journal of Materials Chemistry C**, 2, 29, 2014.

CHEN, Z.; JIA, H.; SHARAFUDEEN, K.; DAI, W.; LIU, Y.; DONG, G.; QIU, J. Up-conversion luminescence from single vanadate through blackbody radiation harvesting broadband near-infrared photons for photovoltaic cells, **Journal of Alloys and Compounds**, 663, 2016.

CINKAYA, H.; ERYUREK, G.; BILIR, G.; COLLINS, J.; DI BARTOLO, B. Spectral characterization and white light generation by yttrium silicate nanopowders undoped and doped with Ytterbium (III) at different concentrations when excited by a laser... **Optical Materials**, 63, 2017a.

CINKAYA, H.; ERYUREK, G.; BILIR, G.; ERDEM, M.; DI BARTOLO, B. Effect of pressure and temperature on the white light produced by Ytterbium (III) doped and undoped Yttrium Silicate nanopowders excited by a laser diode, **Journal of Luminescence**, 181, 2017b.

CINKAYA, H.; ERYUREK, G.; DI BARTOLO, B. The anomalous luminescent behaviors of the Nd³⁺/Yb³⁺ co-doped yttrium silicate at different physical conditions, **Laser Physics**, 29, 6, 2019.

COSTA, J.; ROURA, P.; MORANTE, J. R.; BERTRAN, E. Blackbody emission under laser excitation of silicon nanopowder produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition, **J. Appl. Phys.**, 83, 1998.

CUMINATO, J. A.; MENEGUETTE JUNIOR, M. **Discretização de equações diferenciais parciais**: técnicas de diferenças finitas. Rio de Janeiro: SBM, 2013.

DAS, S.; REDDY, A.; VIJAYA, PRAKASH, G. V. Strong green upconversion emission from Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped KCaBO_3 phosphor, **Chemical Physics Letters**, 504, 4-6, 2011.

DING, M.; CHEN, D. Lanthanide Ions Doped Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Surface Engineering, and Application. In: HOLBAN, A. M.; GRUMEZESCU, A. M. **Nanoarchitectonics for Smart Delivery and Drug Targeting**, Elsevier, 2016.

DORNSIEPEN, E.; DOBENER, F.; CHATTERJEE, S.; DEHNEN, S. Controlling the White-Light Generation of $[(\text{R}\text{Sn})_4\text{E}_6]$: Effects of Substituent and Chalcogenide Variation, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 58, 47, 2019a.

DORNSIEPEN, E.; DOBENER, F.; MENGEL, N.; LENCHUK, O.; DUES, C.; SANNA, S.; MOLLENHAUER, D.; CHATTERJEE, S.; DEHNEN, S. **Adv. Opt. Mater.**, 2019b, 7, 1801793.

ECKBRETH, A. C. Effects of laser-modulated particulate incandescence on Raman scattering diagnostics, **J. Appl. Phys.**, 48, 4473, 1977.

ERDEM, M.; ERYUREK, G.; DI BARTOLO, B. Change of spectral output with pressure and white light generation in nanoscale $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, **Opt. Mater.**, 49, 2015a.

ERDEM, M.; ERYUREK, G.; DI BARTOLO, B. White light emission from sol-gel derived γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ nanoparticles, **Journal of Alloys and Compounds**, 639, 2015b.

ERDEM, M.; SIT, B. Up conversion based white light emission from sol-gel derived α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ nanoparticles activated with Yb^{3+} , Er^{3+} ions, **Optical Materials**, 46, 2015.

ERDEM, M.; TABANLI, S.; ERYUREK, G.; SAMUR, R.; DI BARTOLO, B. Crystalline phase effect on the up-conversion processes and white emission of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ nanocrystals, **Dalton Transactions**, 48, 19, 2019.

ERYUREK, G.; CINKAYA, H.; ERDEM, M.; BILIR, G. Blue cooperative upconversion and white light emission from $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ nanopowders due to 975-nm infrared excitation, **J. of Nanophotonics**, 10, 2, 2016.

FILIPPOV, A. V.; ROSNER, D. E. Energy transfer between an aerosol particle and gas at high temperature ratios in the Knudsen transition regime, **Int. J. Heat Mass Transf.**, 43, 1, 2000.

FÖRSTER, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, **Annalen**

der physik, 6, 2, 1948.

FREITAS, V. T.; FU, L.; COJOCARIU, A. M.; CATTOËN, X.; BARTLETT, J. R.; PARC, R. L.; BANTIGNIES, J.-L.; MAN, M. W. C.; ANDRÉ, P. S.; FERREIRA, R. A. S.; DIAS CARLOS, L. Eu³⁺-Based Bridged Silsesquioxanes for Transparent Luminescent Solar Concentrators, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 7, 16, 2015.

FU, Y.; QU, Z.; ZHOU, L. Prediction of the effective thermal conductivity of aerogel nano-porous materials. **Energy Procedia**, 105, 2017.

GAO, D.; TIAN, D.; ZHANG, X.; GAO, W. Simultaneous quasi-one-dimensional propagation and tuning of upconversion luminescence through waveguide effect. **Scientific Reports**, 6, 22433, 2016.

GILBERT, A.; BAGGOTT, J. **Essentials of Molecular Photochemistry**, Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1991.

GONZÁLEZ, F.; KHADKA, R.; LÓPEZ-JUÁREZ, R.; COLLINS, J.; DI BARTOLO, B. Emission of white-light in cubic Y₄Zr₃O₁₂: Yb³⁺ induced by a continuous infrared laser, **Journal of Luminescence**, 198, 2018.

GOUVEIA, E. A.; ARAUJO, M. T.; GOUVEIA-NETO, A. S. Thermal Effects on Light Emission in Yb³⁺-Sensitized Rare-Earth Doped Optical Glasses. **Brazilian Journal of Physics**, 31, 1, 2001.

HAYNES, W. M. (Editor). **Handbook of Chemistry and Physics**, 97^a Edição, CRC Press, Boca Raton, FL, 2017.

HUANG, D.; JIANG, T.; ZHANG, Y.; SHAN, Y.; FAN, X.; ZHANG, Z.; DAI, Y.; SHI, L.; LIU, K.; ZENG, C.; ZI, J.; LIU, W.-T.; WU, S. Gate Switching of Ultrafast Photoluminescence in Graphene, **Nano Lett.**, 18, 12, 2018.

IBARRA-RUIZ, A. M.; BURBANO, D. C. R.; CAPOBIANCO, J. A. Photoluminescent nanoplateforms in biomedical applications. **Advances in Physics: X**, 1, 2, 2016.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

IVEY, H. F. Candoluminescence and radical-excited luminescence, **Journal of Luminescence**, 8, 4, 1974.

JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**, 2^a Edição, John Wiley & Sons, Inc., 1975.

JØRGENSEN, C. K.; BILL, H.; REISFELD, R. Candoluminescence of rare earths, **Journal of Luminescence**, 24-25, 1, 1981.

KAVIANY, M. **Essentials of Heat Transfer**: Principles, Materials, and Applications. Cambridge University Press, Nova York, 2011.

KAVIANY, M. **Principles of Heat Transfer in Porous Media**, 2^a Edição, Springer, Nova York, 1995.

KHRUSHCHALINA, S. A.; RYABOCHKINA, P. A.; KYASHKIN, V. M.; VANETSEV, A. S.; GAITKO, O. M.; TABACHKOVA, N. YU. Broadband white radiation in Yb³⁺- and Er³⁺-doped nanocrystalline powders of yttrium orthophosphates irradiated by 972-nm laser radiation, **JETP Letters**, 103, 5, 2016.

KHRUSHCHALINA, S. A.; RYABOCHKINA, P. A.; ZHARKOV, M. N.; KYASHKIN, V. N.; TABACHKOVA, N. Y.; YURLOV, Y. A. Broadband emission from Er-contained yttrium orthophosphate and orthovanadate nanopowders excited by near infrared radiation, **J. Lumin.**, 205, 2019.

KIM, S. W.; SHIMOYAMA, T.; HOSONO, H. Solvated electrons in high-temperature melts and glasses of the room-temperature stable electride [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]^{4+·4e⁻}, **Science**, 333, 6038, 2011.

KIM, Y. D.; GAO, Y.; SHIUE, R.-J.; WANG, L.; ASLAN, O. B.; BAE, M.-H.; KIM, H.; SEO, D.; CHOI, H.-J.; KIM, S. H.; NEMILENTSAU, A.; LOW, T.; TAN, C.; EFETOV, D. K.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, K.; SHEPARD, K. L.; HEINZ, T. F.; ENGLUND, D.; HONE, J. Ultrafast graphene light emitters, **Nano Letters**, 18, 2, 2018.

KISELEV, G. O.; KISELEVA, A. P.; ILATOVSKII, D. A.; KOSHEVAYA, E. D.; NAZAROVSKAIA, D. A.; GETS, D. S.; VINOGRADOV, V. V.; KRIVOSHAPKIN, P. V.; KRIVOSHAPKINA, E. F. Upconversion Metal (Zr, Hf, Ta) Oxide Aerogels, **Chem. Commun.**, 55, 2019.

KRAFT, M.; WÜRTH, C.; MUHR, V.; HIRSCH, T.; RESCH-GENGER, U. Particle-size-dependent upconversion luminescence of NaYF₄: Yb, Er nanoparticles in organic solvents and water at different excitation power densities, **Nano Research**, 11, p. 6360-6374, 2018.

KUBAREV, V. V. Features of the drummond light of calcium oxide, **Optics and Spectroscopy**, 106, 242, 2009.

KUNTI, A. K.; GHOSH, L.; SHARMA, S. K.; SWART, H. C. Synthesis and luminescence mechanism of white light emitting Eu³⁺ doped CaZnV₂O₇ phosphors, **J. Lumin.**, 214, 116530, 2019.

KUSHNIRENKO, V. I.; MARKEVICH, I. V.; BULAKH, B. M.; ZASHIVAILO, T. V.; SHAMIS, I. G. Mechanism of light emission excited by Joule heating in ZnO crystals, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 72, 8, 2011.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**, 3^a edição, Springer, 2009.

LANGENBERG, E.; FERREIRO-VILA, E.; LEBORÁN, V.; FUMEGA, A. O.; PARDO, V.; RIVADULLA, F. Analysis of the temperature dependence of the thermal conductivity of insulating single crystal oxides. **Appl. Materials**, 4, 2016.

LI, D.; ÅGREN, H.; CHEN, G. Near Infrared Harvesting Dye-Sensitized Solar Cells Enabled by Rare-Earth Upconversion Materials. **Dalton Transactions**, 47, 2018.

LI, L.-L.; ZHANG, R.; YIN, L.; ZHENG, K.; QIN, W.; SELVIN, P. R.; LU, Y. Biomimetic surface engineering of lanthanide-doped upconversion nanoparticles as versatile bioprobes, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 51, 25, 2012.

LIENHARD IV, J. H.; LIENHARD V, H. H. **A heat transfer textbook**. 4^a edição. Phlogiston Press, Massachusetts, 2011.

LIM, Z. H.; LEE, A.; LIM, K. Y. Y.; ZHU, Y.; SOW, C. H. Systematic investigation of sustained laser-induced incandescence in carbon nanotubes, **J. Appl. Phys.**, 107, 2010.

LIM, Z. H.; LEE, A.; ZHU, Y.; LIM, K.-Y.; SOW, C. H. Sustained laser induced incandescence in carbon nanotubes for rapid localized heating, **Appl. Phys. Lett.**, 94, 2009.

LIMA, F. T. **Estudo Numérico da Biestabilidade Óptica em Filtro Acusto-Óptico Sintonizável Híbrido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Teleinformática) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010.

LIU, F.; DAUN, K. J.; SNELLING, D. R.; SMALLWOOD, G. J. Heat conduction from a spherical nano-particle: status of modeling heat conduction in laser-induced incandescence, **Applied Physics B**, 83, 2006.

LIU, T.; BAI, X.; MIAO, C.; DAI, Q.; XU, W.; YU, Y.; CHEN, Q.; SONG, H. Yb2O3/Au Upconversion Nanocomposites with Broad-Band Excitation for Solar Cells, **J. Phys. Chem. C**, 118, 6, 2014.

LIU, X.; SU, L. T.; KARUTURI, S. L.; LUO, J.; LIU, L.; LIU, X.; GUO, K.; SUM, T. C.; DENG, R.; FAN, H. J.; TOK, A. I. Y. Photon upconversion in hetero-nanostructured photoanodes for enhanced near-infrared light harvesting, **Adv. Mater.**, 25, 11, 2013.

LIU, X.; YAN, C.-H.; CAPOBIANCO, J. A. Photon upconversion nanomaterials. **Chem. Soc. Rev.**, 44, 2015.

LONGO, R. L.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; CARVALHO, L. P.; SILVA, J. A. B., Modeling the Continuous Bright White Light Emission via Upconversion by Powdered Materials, manuscrito em preparação, 2021.

LÜ, Q.; WU, J. LI, A.; WANG, Y.; GAO, Y.; PENG, H.-Y. Local thermal effect at luminescent spot on upconversion luminescence in Y2O3:Er3+,Yb3+ nanoparticles. **Materials Science and Engineering B**, 176, 2011.

ŁUKASZEWICZ, M.; STREK, W. Co-occurrent white emission and photoconductivity in Yb³⁺ doped YAG nanoceramics induced by infrared laser excitation, **Journal of Luminescence**, 199, 2018.

MALLORY, W. S. The distribution of energy in the spectrum of erbium oxide, **Phys. Rev.**, 14, 54, 1919.

MARCINIAK, L.; STREK, W.; BEDNARKIEWICZ, A.; HRENIAK, D.; PUJOL, M. C.; DIAZ, F. Upconversion emission of LiNdP₄O₁₂ and KNdP₄O₁₂ crystals, **Journal of Luminescence**, 133, 2013.

MARCINIAK, L.; STREK, W.; HRENIAK, D.; GUYOT, Y. Temperature of broadband anti-Stokes white emission in LiYbP₄O₁₂: Er nanocrystals, **Appl. Phys. Lett.**, 105, 2014.

MCHALE, J. L. **Molecular Spectroscopy**, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1999.

MELTON, L. A. Soot diagnostics based on laser heating, **Applied Optics**, 23, 13, 1984.

MIAO, C.; LIU, T.; ZHU, Y.; DAI, Q.; XU, W.; XU, L.; XU, S.; ZHAO, Y.; SONG, H. Super-intense white upconversion emission of Yb₂O₃ polycrystals and its application on luminescence converter of dye-sensitized solar cells, **Optics Letters**, 38, 17, 2013.

MICHELSSEN, H. A. Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles, **Journal of Chemical Physics**, 118, 15, 2003.

MOOSMÜLLER, H.; ARNOTT, P. Particle Optics in the Rayleigh Regime, **J. Air & Waste Manage. Assoc.**, 59, 9, 2009.

NIST. **Fundamental Physical Constants**: Stefan-Boltzmann constant, 2021a. Disponível em: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?sigma>. Acesso em: 02 jul 2021.

NIST. **Fundamental Physical Constants**: Planck constant, 2021b. Disponível em: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?h>. Acesso em: 02 jul 2021.

NIST. **Fundamental Physical Constants**: Boltzmann constant, 2021c. Disponível em: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?k>. Acesso em: 02 jul 2021.

NIST. **Fundamental Physical Constants**: speed of light in vacuum, 2021d. Disponível em: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?c>. Acesso em: 02 jul 2021.

NIST. **Fundamental Physical Constants**: Wien wavelength displacement law constant, 2021e. Disponível em: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?bwien>. Acesso em: 02 jul 2021.

OLIVEIRA, M. H. **Resposta óptica de sistemas atômicos no espaço livre ou aprisionados dentro de cavidades ópticas no regime de armadilhamento coerente de populações**. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2018.

ROSEMANN, N. M.; EUSNER, J. P.; BEYER, A.; KOCH, S. W.; VOLTZ, K.; DEHNEN, S.; CHATTERJEE, S. **Science**, 352, 1301, 2016a.

ROSEMANN, N. W.; EUSSNER, J. P.; DORNSIEPEN, E.; CHATTERJEE, S.; DEHNEN, S. **J. Am. Chem. Soc.**, 138, 16224–16227, 2016b.

NIGOGHOSSIAN, K.; SASKA, S.; CHRISTOVAM, L. M.; COELHO, F.; BEATRICE, C. A. G.; LUCAS, A. A.; NETO, P. I.; SILVA, J. V. L.; TERCJAK, A.; BAPTISTA, M. S.; CATALANI, L. H.; SCAREL-CAMINAGA, R. M.; CAPOTE, T. S. O.; RIBEIRO, S. J. L. Upconversion 3D Printed Composite with Multifunctional Applications for Tissue Engineering and Photodynamic Therapy, **J. Braz. Chem. Soc.**, 31, 4, 2020.

ReBLASER. **CW-Laser e Q. Switched**, 2017. Disponível em: <
<https://www.reblaser.com.br/produtos/solid-state-lasers/cw-and-q-switched-laser/>>. Acesso em: 17 mar. 2021.

REDMOND, S.; RAND, S. C. Multiple scattering and nonlinear thermal emission of Yb^{3+} , $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanopowders, **Journal of Applied Physics**, 95, 8, 2004a.

REDMOND, S. M.; RAND, S. C. Bistable emission of a black-body radiator, **Applied Physics Letters**, 85, 23, 2004b.

REISFELD, R.; C. K. JØRGENSEN, C. K. **Lasers and Excited States of Rare Earths**, Springer-Verlag, Berlin, 1977.

RONDÃO, R.; FRIAS, A. R.; CORREIA, S. F. H.; FU, L.; ZEA BERMUDEZ, V. DE; ANDRÉ, P. S.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D. High-Performance Near-Infrared Luminescent Solar Concentrators, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 9, 2017.

ROSEMANN, N. W.; LOCKE, H.; SCHREINER, P. R.; CHATTERJEE, S. White-Light Generation through Nonlinear Optical Response of 1,3,5,7-Tetraphenyladamantane: Amorphous versus Crystalline States, **Advanced Optical Materials**, 6, 12, 2018.

SANTOS, J. D. dos; SILVA, Z. C. da. **Métodos Numéricos**. Recife: Editora Universitária UFPE, 2010.

SCHATZ, G. C.; RATNER, M. A. **Quantum Mechanics in Chemistry**, Dover, Nova York, 2002.

SILVA FILHO, C. I.; OLIVEIRA, A. L.; PEREIRA, S. C. F.; SA, G. F. de; LUZ, L. L. da; ALVES, S. Bright thermal (blackbody) emission of visible light from LnO_2 ($\text{Ln} = \text{Pr}$, Tb), photoinduced by a NIR 980 nm laser, **Dalton Trans.**, 48, 8, 2019.

SINGH, A. K.; SINGH, S.; KUMAR, D.; RAI, D. K.; RAI, S. B.; KUMAR, K. Light-into-heat conversion in $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ phosphor: an incandescent emission, **Optics Letters**, 37, 5, 2012.

SNELLING, D. R.; LIU, F.; SMALLWOOD, G. J.; GÜLDER, Ö. L. Determination of the soot absorption function and thermal accommodation coefficient using low-fluence LII in a laminar coflow ethylene diffusion flame. **Combustion and Flame**, 136, 1-2, 2004.

SOARES, M. R. N.; FERRO, M.; COSTA, F. M.; MONTEIRO, T. Upconversion luminescence and blackbody radiation in tetragonal YSZ co-doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} , **Nanoscale**, 7, 47, 2015.

SPAGNOL, S.; LARTIGUE, B.; TROMBE, A.; GIBIAT, V. Thermal modeling of two-dimensional periodic fractal patterns, an application to nanoporous media, **Europhysics Letters**, 78, 4, 2007.

SPRINGER, G. S.; TSAI, S. W. Method for Calculating Heat Conduction from Spheres in Rarefied Gases, **The Physics of Fluids**, 8, 8, 1965.

STEFANSKI, M.; LUKASZEWICZ, M.; HRENIAK, D.; STREK, W. Impact of the synthesis procedure on the spectroscopic properties of anti-Stokes white emission obtained from Sr_2CeO_4 phosphor, **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, 382, 2019.

STEFANSKI, M.; LUKASZEWICZ, M.; HRENIAK, D.; STREK, W. Laser induced white emission generated by infrared excitation from $\text{Eu}^{3+}\text{:Sr}_2\text{CeO}_4$ nanocrystals, **J. Chem. Phys.**, 146, 10, 2017.

STERZA, R. L.; BRANDI, A. C. Comparação entre métodos numéricos: Runge-Kutta de quarta ordem e previsor-corretor. **Revista Eletrônica Paulista de Matemática**, Bauru, 7, 2016.

STREK, W.; CICHY, B.; RADOSINSKI, L.; GLUCHOWSKI, P.; MARCINIAK, L.; LUKASZEWICKZ, M.; HRENIAK, D. Laser-induced white-light emission from graphene ceramics—opening a band gap in graphene, **Light: Science & Applications**, 4, e237, 2015.

STREK, W.; MARCINIAK, L.; BEDNARKIEWICZ, A.; LUKOWIAK, A.; WIGLUSZ, R.; HRENIAK, D. White emission of lithium ytterbium tetrphosphate nanocrystals, **Optics Express**, 19, 15, 2011.

STREK, W.; MARCINIAK, L.; GLUCHOWSKI, P.; HRENIAK, D. Infrared laser stimulated broadband white emission of $\text{Yb}^{3+}\text{:YAG}$ nanoceramics, **Optical Materials**, 35, 11, 2013.

- STREK, W.; MARCINIAK, L.; HRENIAK, D.; LUKOWIAK, A. Anti-Stokes bright yellowish emission of NdAlO_3 nanocrystals, **Journal of Applied Physics**, 111, 2, 2012.
- STREK, W.; TOMALA, R.; LUKASZEWICZ, M.; CICHY, B.; GERASYMCHUK, Y.; GLUCHOWSKI, P.; MARCINIAK, L.; BEDNARKIEWICZ, A.; HRENIAK, D. Laser induced white lighting of graphene foam, **Sci. Rep.**, 7, 2017.
- STREK, W.; TOMALA, R.; MARCINIAK, L.; LUKASZEWICZ, M.; CICHY, B.; STEFANSKI, M.; HRENIAK, D.; KEDZIORSKI, A.; KROSNICKI, M.; SEIJO, L. Broadband anti-Stokes white emission of Sr_2CeO_4 nanocrystals induced by laser irradiation, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 18, 2016.
- SUSHKO, P. V.; SHLUGER, A. L.; HIRANO, M.; HOSONO, H. From Insulator to Electride: A Theoretical Model of Nanoporous Oxide $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, **J. Am. Chem. Soc.**, 129, 4, 2007.
- SUYVER, J. F.; AEBISCHER, A.; GARCÍA-REVILLA, S.; GERNER, P.; GÜDEL, H. U. Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence. **Physical Review B**, 71, 125123, 2005.
- TABANLI, S.; ERYUREK, G.; DI BARTOLO, B. White light emission from Er_2O_3 nanopowder excited by infrared radiation, **Optical Materials**, 69, 2017.
- TABANLI, S.; YILMAZ, H.; BILIR, G.; ERDEM, M.; ERYUREK, G.; DI BARTOLO, B.; COLLINS, J. Broadband, White Light Emission from Doped and Undoped Insulators, **ECS Journal of Solid Stat Science and Technology**, 7, 1, 2018.
- TESSITORE, G.; MANDL, G. A.; BRIK, M. G.; PARK, W.; CAPOBIANCO, J. A. Recent insights into upconverting nanoparticles: spectroscopy, modeling, and routes to improved luminescence, **Nanoscale**, 11, 12015, 2019.
- TOMALA, R.; HRENIAK, D.; STREK, W. Influence concentration of Nd^{3+} ion on the laser induced white emission of $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Nd}^{3+}$, **Optical Materials**, 74, 2017.
- TOMALA, R.; HRENIAK, D.; STREK, W. Laser induced broadband white emission of $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ nanocrystals, **Journal of Rare Earths**, 37, 11, 2019.
- TOMALA, R.; STREK, W. Emission properties of $\text{Nd}^{3+}\text{:Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ nanocrystals under high excitation power density. **Optical Materials**, 96, 2019.
- TOULOUKIAN, Y. S.; C. Y. HO (EDITORES). **Thermophysical Properties of Matter, Specific Heat-Metallic Elements and Alloys**, 4, Plenum Press, Nova York, 1972.
- TROTT, W. M.; RADER, D. J.; CASTAÑEDA, J. N.; TORCZYNSKI, J. R.; GALLIS, M. A. **Experimental Measurements of Thermal Accommodation Coefficients for Microscale Gas-Phase Heat Transfer**. In: 39th AIAA Thermophysics Conference, Miami, FL, jun. 2007.
- VAN DE HULST, V. H. C. **Light scattering by small particles**. New York: Dover

Publications, Inc. 1981.

VAN SARK, W. G. J. H. M.; MEIJERINK, A.; SCHROPP, R. E. I. Solar Spectrum Conversion for Photovoltaics Using Nanoparticles, Third Generation Photovoltaics, Vasilis Fthenakis, **IntechOpen**, 2012.

VERMA, R. K.; RAI, S. B. Continuum emission in Nd³⁺/Yb³⁺ co-doped Ca₁₂Al₁₄O₃₃ phosphor: Charge transfer state luminescence versus induced optical heating, **Chemical Physics Letters**, 559, 2013.

WANG, J.; HAO, J. H.; TANNER, P. A. Luminous and tunable white-light upconversion for YAG (Yb₃Al₅O₁₂) and (Yb,Y)₂O₃ nanopowders, **Optics Letters**, 35, 23, 2010.

WANG, J.; HAO, J. H.; TANNER, P. A. Persistent luminescence upconversion for Er₂O₃ under 975 nm excitation in vacuum, **Journal of Luminescence**, 164, 2015.

WANG, J.; MING, T.; JIN, Z.; WANG, J.; SUN, L.-D.; YAN, C.-H. Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16%, **Nature Communications**, 28, 5, 2014.

WANG, J.; TANNER, P. A. Upconversion for White Light Generation by a Single Compound, **J. Am. Chem. Soc.**, 132, 3, 2010.

WEBER, W. H.; LAMBE, J. Luminescent greenhouse collector for solar radiation, **Applied Optics**, 15, 10, 1976.

WRIGHT, P. G. On the discontinuity involved in diffusion across an interface (the Δ of Fuchs), **Discussions on the Faraday Society**, 30, 100, 1960.

WRIGHT, J. C. Up-conversion and excited state energy transfer in rare-earth doped materials. In: Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases. **Topics in Applied Physics**, vol. 15. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 239-295, 1976.

WU, J.; ZHENG, G.; LIU, X.; QIU, J. Near-infrared laser driven white light continuum generation: materials, photophysical behaviours and applications, **Chemical Society Reviews**, 49, 11, 2020.

XU, W.; CHEN, B.; YU, W.; YONGSHENG, Z.; LIU, T.; XU, S.; MIN, X.; BAI, X.; SONG, H. The up-conversion luminescent properties and silver-modified luminescent enhancement of YVO₄:Yb³⁺,Er³⁺ NPs, **Dalton Transactions**, 41, 2012.

XU, W.; MIN, X.; CHEN, X.; ZHU, Y.; ZHOU, P.; CUI, S.; XU, S.; TAO, L.; SONG, H. Ag-SiO₂-Er₂O₃ Nanocomposites: Highly Effective Upconversion Luminescence at High Power Excitation and High Temperature, **Sci. Rep.**, 4, 2014.

YE, H.; BOGDANOV, V.; LIU, S.; VAJANDAR, S.; OSIPOWICZ, T.; HERNÁNDEZ, I.; XIONG, Q. Bright Photon Upconversion on Composite Organic Lanthanide Molecules through Localized Thermal Radiation, **J. Phys. Chem. Lett.**, 8, 23, 2017.

ZENG, H.; YANG, C.; DAI, J.; CUI, X. Light-Induced Incandescence of Single-Walled Carbon Nanotubes, **J. Phys. Chem. C.**, 112, 11, 2008.

ZENG, S. Q.; HUNT, A.; GREIF, R. Geometric structure and thermal conductivity of porous medium silica aerogel, **J. Heat Transfer**, 117, 4, 1995.

ZHAO, J.; LI, J.; WANG, Y.; NI, W. Fabrication and Broadband Upconversion Luminescence of Au@TiO₂:Yb, Er Core-Shell Nanostructures, **Chem. Lett.**, 48, 2019.

ZHAO, J.-J.; DUAN, Y.-Y.; WANG, X.-D.; BU-XUAN, W. A 3-D numerical heat transfer model for silica aerogels based on the porous secondary nanoparticle aggregate structure, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 358, 10, 2012.

ZHAO, J.-J.; DUAN, Y.-Y.; WANG, X.-D.; WANG, B.-X. Experimental and analytical analyses of the thermal conductivities and high-temperature characteristics of silica aerogels based on microstructures. **J. Phys. D.**, 46, 2013.

ZHENG, Y.; LÜ, Q.; WANG, J.; ZHANG, G.; GAO, Y.; LIU, Z. Emission behaviors of Yb₂O₃ nanoparticles pumped by 980 nm laser at different power densities. **Optics & Laser Technology**, 63, 2014.

ZHU, Y.; CUI, S.; LIU, M.; LIU, X.; LU, C.; XU, X.; XU, W. Observation of upconversion white light and ultrabroad infrared emission in YbAG:Ln³⁺ (Ln= Nd, Sm, Tb, Er), **Applied Physics Express**, 8, 7, 2015.

ZHU, Y.; XU, W.; LI, C.; ZHANG, H.; DONG, B.; XU, L.; XU, S.; SONG, H. Broad White Light and Infrared Emission Bands in YVO₄:Yb³⁺,Ln³⁺ (Ln³⁺ = Er³⁺, Tm³⁺, or Ho³⁺), **Applied Physics Express**, 5, 2012.

APÊNDICE A – ARTIGOS E DADOS DOS MATERIAIS EMPREGADOS

Tabela 1: Valores de raios de nanopartículas (r_{NP}), potência do laser ou densidade de potência (P_L), condutividade térmica (k) em $W\ m^{-1}\ K^{-1}$, e diâmetro do *spot* do laser (*Spot*) empregado para alguns materiais registrados na literatura.

Artigo	Material	r_{NP}	P_L	<i>Spot</i>
Bilir; Di Bartolo (2014)	Y_2O_3	20 – 40 nm	3 W 76 W/cm ²	--
Bilir et al. (2014a)	$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) e $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG); e GGG:Cr ³⁺	78 nm GGG:Cr 53 nm GGGPech	0,2 W-1,05 W	--
Bilir et al. (2014b)	Y_2O_3 e $Y_2O_3:Nd^{3+}$	20-50 nm	2 W	-
Bisson et al. (2007)	Yb ³⁺ sesquióxid o dopado, Y_2O_3 , e Lu_2O_3	--	4,5 W 14 kW/cm ²	200 μm
Li et al. (2014)	$8Yb_2O_3 +$ $0,3Tm_2O_3 +$ $91,7ZrO_2$	40 nm	4 W	60 μm
Liu et al. (2014)	Yb_2O_3/Au	Diâmetro médio de ~20 nm e comprimento de ~50 nm.	--	
Marciniak et al. (2013)	$LiNdP_4O_{12}$ e $KNdP_4O_{12}$	--	2 W	--
Marciniak et al. (2014)	$LiLa_{1-x}Yb_xP_4O_{12}$ e $LiYb_{0,99}$ $Er_{0,01}P_4O_{12}$	--	--	--
Qin et al. (2011)	Y_2O_3	--	--	--
Redmond et al. (2004a) ¹	$Yb_{31},Er_{31}:Y_2O_3$	30 nm	200 – 500 mW	40 μm
Silva Filho et al. (2019)	(Ln = Pr, Tb) PrO_2 , TbO_2 , Pr_6O_{11} e Tb_4O_7	Diâmetros: 60 nm PrO_2 e 80 nm TbO_2	160 W cm ⁻²	--
Singh et al. (2012)	$La_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$	~ 40 nm tamanho do cristalito	150 mW	~ 0,5 mm
Strek et al. (2011) ²	$LiYbP_4O_{12}$	40 nm diâmetro do grão	1,299 MW/cm ²	140 μm
Strek et al. (2012)	$NdAlO_3$	10 nm (tamanho médio dos nanocristais)	2 W	--
Strek et al. (2013)	YAG:Yb	Tamanho médio do grão ~35 nm	--	--
Strek et al. (2016)	Sr_2CeO_4	Tamanho médio dos cristais 55 nm	1,6 W	área: 0,002 a 0,0069 cm ²
Strek et al. (2017)	Espuma de grafeno	--	1,5 W 4000 W/cm ²	área: 0,05 cm ²

Verma e Rai (2013)	$\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	Tamanho médio do cristalito ~ 45 nm	2 W	2 mm
Wang et al. (2011)	Er_2O_3	--	1 W 50 W/cm ²	1 mm
Wang et al. (2014)	$\text{Yb}^{3+}\text{-ZrO}_2$	Tamanho médio da partícula 150 ± 60 μm	1,6W 760W/cm ²	área: 0,0021 $\pm$ 0,0003 cm ²
Wang; Hao; Tanner (2010)	YAG ($\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) e (Yb;Y) ₂ O ₃	30 e 50 nm	10,256 cm ⁻¹ , 1:27 eV	--
Wang; Tanner (2010)		--	--	--
Xu et al. (2012)	$\text{YVO}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, $\text{YVO}_4\text{:Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}\text{@Ag}$	100 nm e as de prata 8 mm	1,97 eV	--
Xu et al. (2014)	$\text{Ag-SiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$	150–200 nm	1,50 W/mm ²	--
Zhu et al. (2012)	$\text{YVO}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$, Tm^{3+} ou Ho^{3+})	--	$\sim 30\text{mW}$	área: ~ 3 mm ²
Silva Filho (2020)	$\text{PrO}_2\text{:Zr}^{4+}$	9 a 17,7 nm Tamanho médio do cristalito	0,5 a 4,5 W 110 W.cm ⁻²	área: $9,988 \times 10^{-3}$ cm ⁻²

¹Condutividade térmica (k): 50,094 -50,026 W m⁻¹ K⁻¹.

²Condutividade térmica (k): 33 W m⁻¹ K⁻¹.

APÊNDICE B – ESTIMATIVAS DE VALORES DO PARÂMETRO α PARA SISTEMAS DISTINTOS

Tabela 5. Estimativas de valores do parâmetro α para sistemas distintos.

Sistema	Estimativa do parâmetro α
Sistema 1, Wang et al. (2014): $R_p = 0,4 \text{ mm}$ $M_p = 238,41 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho = 5,01 \text{ g cm}^3$ $x = 0,15$ $\sigma_{\text{abs}} \sim [10^{-24} \leftrightarrow 10^{-28}] \text{ m}^2$ $P_L = [5 \leftrightarrow 100] \times 10^5 \text{ W m}^{-2}$ $c_p = 0,2 \leftrightarrow 0,8 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\alpha = 9,47 \times 10^3 \leftrightarrow 4,74 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$
Sistema 2: $R_p \sim 150 \text{ nm}$ $M_p = 238,41 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho_p \sim 6 \text{ g cm}^{-3}$ $x = 0,05$ $\sigma_{\text{abs}} \sim [10^{-24} \leftrightarrow 10^{-28}] \text{ m}^2$ $P_L = 800 \text{ W cm}^{-2} = 8 \times 10^6 \text{ W m}^{-2}$ $c_p = 0,2 \leftrightarrow 0,8 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\alpha = 5,05 \times 10^4 \leftrightarrow 1,26 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$
Sistema 3: $R_p = 60 \text{ nm}$ $M_p \cong 123,2188 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho_p = 5,68 \text{ g cm}^{-3}$ (ZrO₂ puro) $x = 0,1$ $\sigma_{\text{ion}} = 10^{-20} \text{ cm}^2$ $P_L = [50 \leftrightarrow 1000] \text{ J s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ $c_p = 0,2 \leftrightarrow 0,8 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\alpha = [1,0 \leftrightarrow 5,02] \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$.
Sistema 4: $R_p = 20 \text{ nm}$ $M_p = 225,81 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho_p = 5,03 \text{ g cm}^{-3}$ Sem dopagem $c_p = 0,2 \leftrightarrow 0,8 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $P_L = 76 \text{ W cm}^{-2} = 76 \times 10^4 \text{ W m}^{-2}$ $c_p = 0,454 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Y₂O₃ puro)	$\alpha = 4,46 \times 10^4 \leftrightarrow 4,46 \times 10^8 \text{ K s}^{-1}$

Fonte: própria (2021).

APÊNDICE C – APROXIMAÇÃO DA CONSTANTE DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA NOS REGIMES DE CONDUÇÃO CONTÍNUO E MOLECULAR LIVRE

Estimativas dos coeficientes de condutividade nos regimes de condução de calor contínuo e molecular livre

A partir da equação 91, para o regime contínuo,

$$4\pi R_p k_g^* = h_{\text{con},c} A_p,$$

$$h_{\text{con},c} = \frac{4\pi R_p k_g^*}{4\pi R_p^2} = \frac{k_g^*}{R_p}.$$

A condutividade térmica do ar (entre 300 e 4000 K) e a mistura de chama utilizada em processos LII (entre 1000 e 4000 K) foi ajustada a uma equação polinomial de 2ª ordem:

$$k_g(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2,$$

em que os coeficientes de ajuste polinomial são $a_0 = 9,6974968295 \times 10^{-3}$, $a_1 = 6,3285371033 \times 10^{-5}$ e $a_2 = -4,064380813 \times 10^{-9}$.

$$\begin{aligned} \text{Então, } k_g^* &= \frac{1}{(T_p - T_g)} \int_{T_g}^{T_p} (a_0 + a_1 T + a_2 T^2) dT = \\ &= \frac{1}{(T_p - T_g)} \left(a_0 (T_p - T_g) + \frac{1}{2} a_1 (T_p^2 - T_g^2) + \frac{1}{3} a_2 (T_p^3 - T_g^3) \right). \end{aligned}$$

Entre 300 e 1400 K,

$$k_g^* = 60,14372203 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Assim, podemos estimar o valor de $h_{\text{con},c}$ para o intervalo $5 \text{ nm} < R_p < 1 \times 10^6 \text{ nm}$:

$$\begin{aligned} h_{\text{con},c} &= \frac{k_g^*}{R_p} = \frac{60,14372203 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}}{5 \times 10^{-9} \text{ m}} = 12028744,406 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1} \\ &= 12,03 \times 10^6 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} \\ h_{\text{con},c} &= \frac{k_g^*}{R_p} = \frac{60,14372203 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}}{1 \times 10^{-3} \text{ m}} = 60,14 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Assim, $60,14 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} < h_{\text{con},c} < 12,03 \times 10^6 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

Pode-se calcular a condução de calor no regime molecular livre na esfera limite, a partir da Eq. 90,

$$q_{FM} = \alpha \pi R_p^2 \frac{p_g}{2} \sqrt{\frac{8k_B T_\delta}{\pi m_g}} \frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \left(\frac{T_p}{T_\delta} - 1 \right) = \alpha \pi R_p^2 \frac{p_g \bar{c}}{2} \frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \left(\frac{T_p}{T_g} - 1 \right) \quad \text{Eq. 90}$$

$$\left(\frac{T_p}{T_g} - 1\right) = \left(\frac{T_p - T_g}{T_g}\right) = \frac{1}{T_g}(T_p - T_0)$$

em que a razão média de calor específico é calculada na faixa de temperatura $[T_\delta, T_p]$. Na equação 105, α é o coeficiente de acomodação térmico (de 0,28, sem unidades), R_p é o raio da partícula (m), p_g é a pressão do gás (Pa), k_B é a constante de Boltzmann $1,3807 \times 10^{-23}$ J K⁻¹, T_δ é a temperatura da esfera limite (K), T_p é a temperatura da partícula (K), $\bar{c}$ é a velocidade térmica média de moléculas de gás (m s⁻¹).

No modelo proposto por Longo et al. (2021), a potência de perda de energia por condução térmica é dada por

$$W_{\text{con}} \equiv \dot{q} = h_{\text{con}} A_p (T_p - T_0), \quad \text{Eq. 50}$$

em que h_{con} é o coeficiente de condução (ou transferência de calor) (em W m⁻² K⁻¹) e A_p é a área superficial ($4\pi R_p^2$) da NP com raio médio R_p . Comparando as equações 105 (regime molecular livre, FM) e 106 (regime contínuo, c) com a equação da potência de perda de energia por condução térmica de Longo et al. (2021) (Eq. 108), podemos identificar h_{con} .

A partir da equação 105, para o regime molecular livre,

$$\alpha \pi R_p^2 \frac{p_g \bar{c}}{2} \frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \frac{1}{T_g} = h_{\text{con,FM}} A_p$$

$$h_{\text{con,FM}} = \frac{\alpha \pi R_p^2}{4\pi R_p^2} \frac{p_g \bar{c}}{2} \frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \frac{1}{T_g} = \frac{\alpha p_g \bar{c}}{8} \frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \frac{1}{T_g},$$

em que

$$\frac{1}{\gamma^* - 1} = \frac{1}{T_p - T_g} \int_{T_g}^{T_p} \frac{1}{\gamma - 1} dT,$$

e $\frac{1}{\gamma - 1}(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + a_5 T^5 + a_6 T^6 + a_7 T^7$. Os

coeficientes de ajuste polinomial, em função da temperatura (em K) para o ar (300 a 4000 K) e a mistura da chama (1000 a 4000 K), são $a_0 = 1,3815656356$, $a_1 = 2,096493948 \times 10^{-4}$, $a_2 = -6,8122005756 \times 10^{-7}$, $a_3 = 7,0406973672 \times 10^{-10}$, $a_4 = -3,7056207245 \times 10^{-13}$, $a_5 = 1,0685878651 \times 10^{-16}$, $a_6 = -1,6066706534 \times 10^{-20}$, $a_7 = 9,8549838293 \times 10^{-25}$.

Então,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma^*-1} &= \frac{1}{T_p - T_g} \int_{T_g}^{T_p} (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + a_5 T^5 + a_6 T^6 + a_7 T^7) dT = \\ &= \frac{1}{T_p - T_g} \left(\frac{1}{2} a_0 (T_p - T_g) + \frac{1}{2} a_1 (T_p^2 - T_g^2) + \frac{1}{3} a_2 (T_p^3 - T_g^3) + \frac{1}{4} a_3 (T_p^4 - T_g^4) + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{5} a_4 (T_p^5 - T_g^5) + \frac{1}{6} a_5 (T_p^6 - T_g^6) + \frac{1}{7} a_6 (T_p^7 - T_g^7) + \frac{1}{8} a_7 (T_p^8 - T_g^8) \right). \end{aligned}$$

E, entre 300 e 1400 K, obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma^* - 1} &= 0,6438149 \\ 0,6438149 \gamma^* - 0,6438149 &= 1 \\ \gamma^* &= \frac{1 + 0,6438149}{0,6438149} \\ \gamma^* &= 2,55324147. \end{aligned}$$

E, portanto,

$$h_{\text{con,FM}} = \frac{\alpha p_g \bar{c}}{8} \frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \frac{1}{T_g} = \frac{0,28 \times p_g \times 590,6617 \text{ ms}^{-1}}{8} \frac{2,55324147 + 1}{2,55324147 - 1} \frac{1}{300 \text{ K}}.$$

Considerando $p = 1 \text{ atm}$, 10^{-2} atm e 10^{-5} atm ,

$$\begin{aligned} h_{\text{con,FM}}(p = 1 \text{ atm}) &= \frac{\alpha p_g \bar{c}}{8} \frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \frac{1}{T_g} \\ &= \frac{0,28 \times 1 \text{ atm} \times 590,6617 \text{ ms}^{-1}}{8} \frac{2,55324147 + 1}{2,55324147 - 1} \frac{1}{300 \text{ K}} \\ &= 0,1576 \text{ atm. m. s}^{-1} \text{K}^{-1} = 15968,82 \text{ Pa. m. s}^{-1} \text{K}^{-1} \\ &= 15968,82 \text{ kg. m. s}^{-2} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1} = 15968,82 \text{ W. m}^{-2} \text{K}^{-1} \\ &= 1,6 \times 10^4 \text{ W. m}^{-2} \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h_{\text{con,FM}}(p = 10^{-2} \text{ atm}) &= \frac{\alpha p_g \bar{c}}{8} \frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \frac{1}{T_g} = \\ &= \frac{0,28 \times 10^{-2} \text{ atm} \times 590,6617 \text{ ms}^{-1}}{8} \frac{2,55324147 + 1}{2,55324147 - 1} \frac{1}{300 \text{ K}} = 0,0015764 \text{ atm. m. s}^{-1} \text{K}^{-1} = \\ &= 159,72873 \text{ Pa. m. s}^{-1} \text{K}^{-1} = 159,72873 \text{ kg. m. s}^{-2} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1} = \\ &= 159,72873 \text{ W. m}^{-2} \text{K}^{-1} = 1,6 \times 10^2 \text{ W. m}^{-2} \text{K}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h_{\text{con,FM}}(p = 10^{-5} \text{ atm}) &= \frac{\alpha p_g \bar{c}}{8} \frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \frac{1}{T_g} = \\ &= \frac{0,28 \times 10^{-5} \text{ atm} \times 590,6617 \text{ ms}^{-1}}{8} \frac{2,55324147 + 1}{2,55324147 - 1} \frac{1}{300 \text{ K}} = 0,000001576 \text{ atm. m. s}^{-1} \text{K}^{-1} = \\ &= 0,1596882 \text{ Pa. m. s}^{-1} \text{K}^{-1} = 0,1596882 \text{ kg. m. s}^{-2} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1} = \\ &= 0,1596882 \text{ W. m}^{-2} \text{K}^{-1} = 1,6 \times 10^{-1} \text{ W. m}^{-2} \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Para as pressões dadas, tem-se, portanto, que os valores de condutividade para o regime molecular livre estão entre $1,6 \times 10^{-1} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} < h_{\text{con,FM}} <$

$1,6 \times 10^4 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, o que justifica a condutividade ser muito maior para o regime contínuo. E, ainda, que, a depender dos valores de raio e da pressão, pode haver grandes variações nos valores de condutividade para ambos os regimes, o que justifica a necessidade de uma descrição adequada do regime de transição.