



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

SARAH MORAIS BEZERRA

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE E
ÓXIDO DE COBRE COM COMPLEXO QUIRAL DE PIRIDINA E EURÓPIO(III)**

Recife
2021

SARAH MORAIS BEZERRA

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE E
ÓXIDO DE COBRE COM COMPLEXO QUIRAL DE PIRIDINA E EURÓPIO(III)**

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

Orientador (a): Prof. Dr. Oscar Manoel Malta

Coorientador (a): Ricardo Luiz Longo

Recife

2021

Catalogação na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB15-861

B574e Bezerra, Sarah Morais
Estudo teórico da interação de nanopartículas de cobre e óxido de cobre com complexo quiral de piridina e európio(III) / Sarah Morais Bezerra. – 2021.
75 f.: il., fig.

Orientador: Oscar Manoel Loureiro Malta.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2021.
Inclui referências.

1. Química inorgânica. 2. Lantanídeos. 3. Nanopartículas metálicas. 4. Cobre. I. Malta, Oscar Manoel Loureiro (orientador). II. Título.

546 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2021 - 130

SARAH MORAIS BEZERRA

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
COBRE E ÓXIDO DE COBRE COM COMPLEXO QUIRAL DE
PIRIDINA E EURÓPIO(III)

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação no
Departamento de Química
Fundamental da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Aprovada em: 05/08/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Oscar Manoel Loureiro Malta (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. André Galembeck
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Universidade Federal Rural de Pernambuco

*Dedico essa dissertação para mainha,
Sandra Roberta Moraes dos Santos.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por sempre me guiar e abençoar.

Agradeço a minha mãe, Sandra Roberta, por sempre lutar e trabalhar para conseguir dar o melhor para mim e minha irmã. A minha irmã, Rebeka por sempre estar do meu lado (mesmo que às vezes na marra, risos) e por me dar o presente que é minha sobrinha, Luísa que tem me ensinado muito sobre paciência. Agradeço aos meus avôs, vovó Débora, vovô Ezequiel e vovó Maria e minha tia Cássia, por me apoiarem tanto nessa jornada que foi fazer um mestrado em outro estado, sem vocês eu não teria nem começado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Oscar Malta, pelos ensinamentos, a paciência e todas as conversas e conselhos.

A minha família de Recife, que em todos os momentos estavam lá para me acolher, tia Doca, tio Naldo e as meninas, Laura e Larissa, desde a primeira prova que eu fiz até o dia que eu fui embora. Eu amo muito vocês.

As minhas amigas, Maryana Shining, Lillia Iamar e Ana Íris, que lidam com a minha personalidade forte desde o início da graduação (risos) e aguentaram ser chamadas de Sarah e grupo até hoje.

Aos meus amigos que vieram um pouco depois, mas que dividem o mesmo espaço no meu coração e que foram tão importantes durante essa pandemia com nossas festas online, fofocas e destilação de veneno, Claudia Calado, Victória Costa, Antonio Feitosa, Douglas Rozendo, Fabiana Albuquerque e não esquecendo do Lucas Rafael que teve a coragem de seguir minha loucura de fazer mestrado longe e ainda mais morar comigo e aguentar meus pitis.

Aos amigos que fiz durante o mestrado, Luísa Almeida, Hélder Vinícius, Maria Clara, Monica de Sá e Matheus Ferraz, porque olhe, se passamos por certas matérias e a amizade não acabou então tenho certeza que vai ser pra sempre.

Aos amigos de laboratório que ouviram meus dramas semanais, me aceitaram no grupo e que sempre estão disponíveis para todo tipo de discussão e ajuda, Jorge Adriano, Luanda Alves e Mauro Ernesto.

Aos professores, técnicos e corpo administrativo do dQF, principalmente Patrícia.

A CNPq pela bolsa.

“The risk I took was calculated / but man / am I bad at math.” (ADRIAN, 2012, p.54)

RESUMO

O estudo da interação entre nanopartículas metálicas e íons lantanídeos tem sido de interesse em diversas pesquisas nos últimos anos por conta de suas propriedades ópticas utilizadas em conjunto que são capazes de influenciar a intensidade de emissão de lantanídeos. Trabalhos experimentais mostram um aumento ou uma diminuição na intensidade da emissão de certos lantanídeos quando em proximidade com nanopartículas plasmônicas, por conta da interação entre a ressonância de plasmon de superfície e os níveis de energia do lantanídeo. Este comportamento pode ser explicado pelo balanço de três mecanismos: aumento de campo local, transferência de energia não radiativa e decaimentos não radiativos. Mesmo assim, ainda existe uma lacuna de estudos com relação as abordagens teóricas. Desta forma, neste trabalho a partir de resultados experimentais obtidos pelo grupo da Professora Renata Reisfeld foram desenvolvidos três sistemas teóricos de interação entre nanopartículas: i) nanopartículas de cobre (CuNPs) interagindo com o íon Eu(III) ii) nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs) interagindo com o íon Eu(III) e iii) CuNPs e CuONPs interagindo em conjunto com o íon Eu(III). Estes sistemas foram baseados em parte em trabalhos consolidados pelo grupo, com nanopartículas de prata e o íon Eu(III). A partir de equações de taxa desenvolvidas para os diferentes sistemas, foi observado em conjunto com os resultados experimentais que o aumento da luminescência é dependente tanto dos três fatores mencionados anteriormente, quanto do comprimento de onda de excitação utilizado, se este está em ressonância com o plasmon da NP e também da distância do íon lantanídeo à NP. O primeiro sistema foi descartado como possibilidade de estar representando os dados experimentais de forma correta, pois não teve aumento nas razões das intensidades. O segundo sistema, tivemos aumento na intensidade de cerca de 22 vezes, algo muito maior que os resultados experimentais. O terceiro sistema foi o que mais se aproximou dos dados experimentais, indicando a possibilidade de existirem dois tipos de nanopartículas de cobre presentes.

Palavras-chave: lantanídeos; nanopartículas metálicas; cobre; óxido de cobre; európio.

ABSTRACT

The study of the interaction between metallic nanoparticles and lanthanide ions has been of interest in several researches in recent years because of their optical properties, which are capable of influencing the intensity of lanthanide emission. Experimental work shows an increase or decrease in the emission intensity of certain lanthanides when in proximity to plasmonic nanoparticles, due to the interaction between surface plasmon resonance and lanthanide energy levels. This behavior can be explained by the balance of three mechanisms: local field increase, non-radiative energy transfer and non-radiative decays. Even so, there is still a gap in studies regarding theoretical approaches. Thus, in this work, based on experimental results obtained by Professor Renata Reisfeld's group, three theoretical systems of interaction between nanoparticles were developed: i) copper nanoparticles (CuNPs) interacting with the Eu(III) ion ii) copper oxide nanoparticles (CuONPs) interacting with the Eu(III) ion and iii) CuNPs and CuONPs interacting together with the Eu(III) ion. These systems were based in part on work consolidated by the group, with silver nanoparticles and the Eu(III) ion. From rate equations developed for the different systems, it was observed together with the experimental results that the increase in luminescence is dependent both on the three factors mentioned above, and on the excitation wavelength used, if this is in resonance with the plasmon of the NP and also the distance of the lanthanide ion to the NP. The first system was discarded as a possibility of representing the experimental data correctly, since there was no increase in intensity ratios. In the second system, we had an increase in intensity of about 22 times, something much higher than the experimental results. The third system was the closest to the experimental data, indicating the possibility that there are two types of copper nanoparticles present.

Keywords: lanthanides; metallic nanoparticles; copper; copper oxide; europium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 1 – | Tabela periódica com lantanídeos destacados. | 15 |
| Figura 2 – | Quadrado das funções de onda radial para os níveis de energia 4f, 5s, 5p e 6s de Hartree-Fock e a imagem mostra esquematicamente que o orbital 4f está dentro dos níveis 6s, 5p e 5s. | 18 |
| Figura 3 – | Níveis de energia observados dos íons Ln ³⁺ com termos espectroscópicos. | 21 |
| Figura 4 – | Exemplificação do processo de transferência de energia não radiativo entre o doador (esquerda) e aceitador (direita). | 24 |
| Figura 5 – | A sobreposição espectral entre a emissão do doador e a absorção do aceitador. | 25 |
| Figura 6 – | Efeito das nanopartículas nas cores dos vitrais de catedrais. | 28 |
| Figura 7 – | (a) Ilustração da excitação LSPR para AuNSs e (c) AuNRs e (b) espectro de absorção das AuNSs, (d) espectro de absorção dos AuNRs. | 30 |
| Figura 8 – | Extinção calculada teoricamente de uma nanosfera sólida (curvas sólidas pretas) e uma nanoconcha (curvas sólidas azuis) feito de (A) Ag, (B) Au e (C) Cu. As funções dielétricas (curvas vermelhas) de (A) Ag, (B) Au e (C) Cu também são mostradas e ϵ' e ϵ'' são as partes reais e imaginárias das constantes dielétricas, respectivamente. As áreas sombreadas em verde indicam as regiões de comprimento de onda onde ocorrem as transições de interbanda dos metais. | 31 |
| Figura 9 – | Eficiência de extinção simulada para um Cu@Cu ₂ O. Os espectros mostrados em (a) correspondem aos pontos marcados com linhas tracejadas em (b). O gráfico inserido em (a) é referente a intensidade do pico ressonância de plasmon de superfície versus tCu ₂ O/Rt. | 32 |

- Figura 10 – Espectros de UV-Vis (A) e imagens de TEM (B, C, D, E) do 33
processo de automontagem de nanoesferas de Au em
solução de amônia.
- Figura 11 – Modelos dos mecanismos de intensificação da 34
fluorescência auxiliados por nanopartículas metálicas. (a)
sobreposição da banda da NP com a excitação, (b)
sobreposição com a emissão (c) sobreposição entre a
excitação e a emissão e (d) sobreposição com a excitação
e a emissão.
- Figura 12 – (a) e (b) Espectros de emissão dos vidros TZNSAg e 35
TZNSAu sob uma excitação de 407 nm.
- Figura 13 – (a) O complexo de [N, N'-bis (2-piridilmetil) -1,2- 37
(R,R+S,S)ciclohexanodiamina e (b) 1 - solução CuNPs1 e
2 - solução CuNPs2.
- Figura 14 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) 38
das CuNPs (b) espectro de extinção das CuNPs (c) espectros
de absorção óptica de: 1) matriz polimérica, 2) matriz
polimérica dopada por complexo Eu³⁺, 3) matriz polimérica
dopada por complexo Eu³⁺ e CuNPs e (d) espectros de
fotoluminescência (excitação e emissão) do complexo Eu³⁺
com CuNPs (vermelho e azul) e sem CuNPs (verde e
marrom).
- Figura 15 – Representação do sistema, onde o ponto de referência está 41
no centro do íon, (r_j) \vec{r} é a posição do j-ésimo elétron no
local do emissor e R \vec{r} é a posição da nanopartícula em
relação ao íon lantanídeo.
- Figura 16 – Modelo de distribuição das nanopartículas numa rede 42
cristalina onde R_0 é a distância do centro na NP para o
lantanídeo e a é o raio da NP.
- Figura 17 – Diagrama do esquema utilizado para descrever as 43
equações de taxa. Onde $|m\rangle$ é o estado fundamental da NP,
e o retângulo com CuNPs representa a banda de plasmon
das NPs, τ_p é o tempo de vida do plasmon, W_{T1} e W_{T2} são

as diferentes transferências de energia, as setas em roxo são referentes a absorção e as vermelhas a emissão. As setas pontilhadas azuis são os decaimentos não-radiativos referentes de cada nível e as ondas que saem das CuNPs representam o gradiente de campo local por conta da excitação do plasmon.

- Figura 18 – Diagrama do esquema utilizado para descrever as 48 equações de taxa do modelo 2. Onde $|m\rangle$ é o estado fundamental da NP, e o retângulo com CuONPs representa a banda das NPs, τ_b é o tempo de vida, W_T é referente a transferência de energia.
- Figura 19 – Diagrama do esquema utilizado para descrever as 50 equações de taxa do modelo 3. Onde $|m\rangle$ é o estado fundamental da NP, e o retângulo com CuNPs representa a banda de plasmon das NPs e o retângulo com CuONPs representa a banda dessas NPs, τ_p e τ_b é o tempo de vida do plasmon e da interbanda, respectivamente, W_{T1} e W_T são as diferentes transferências de energia.
- Figura 20 – Gráfico da razão entre as intensidades de acordo com o 55 sistema 1.
- Figura 21 – Gráfico da razão entre as intensidades de acordo com o 56 sistema 1, com a população de plasmon igual a 10-11.
- Figura 22 – Espectro de absorção do ligante titulado com $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 57
- Figura 23 – Espectros de absorção de Tm^{3+} e vidros de germanato 58 dopado com íons de cobre.
- Figura 24 – Espectros de emissão de vidro sob a excitação e emissão 58 em diferentes comprimentos de onda.
- Figura 25 – (a) Espectros de UV-Vis de nanopartículas de CuO (b) 59 padrões de DRX das CuONPs.
- Figura 26 – Banda de ressonância de plasmon de superfície sem 60 considerar a parte referente ao espalhamento (abs) e considerando o espalhamento das NPs de Cu@Cu₂O.

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 27 – | a) Soluções referentes aos diferentes tipos de nanopartículas de cobre presentes, b) espectros de absorbância das diferentes NPs e c) deposição de NPs e Cu e Cu ₂ O em vidros. | 60 |
| Figura 28 – | Razões entre as intensidades do sistema modificando B23 (a) Ro: 40 nm e (b) 20 nm | 62 |
| Figura 29 – | Gráfico mostrando a influência do valor de A03 no sistema. | 64 |
| Figura 30 – | Variação do cR quando a taxa A01 é modificada em a) $2 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ e em b) $3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ | 66 |
| Figura 31 – | Variação do cR com a mudança do valor da distância Ro. | 68 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------|---|
| AgNPs | Nanopartículas de prata |
| AgNRs | Nanobastões de prata |
| AuNPs | Nanopartículas de ouro |
| CuNPs | Nanopartículas de cobre |
| CuONPs | Nanopartículas de óxido de cobre |
| DRX | Difração de raio-x |
| HECA | Hidroxietilcelulose |
| J | Momento angular |
| L | Momento angular total |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| MI | Momento angular orbital magnético total |
| Ms | Spin magnético total |
| NP | Nanopartículas |
| PVA | Álcool polivinílico |
| RPSL | Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado |
| S | Momento angular total de spin |
| Uv-Vis | Espectroscopia UV/visível |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 18 |
| 2.1 | CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS LANTANÍDEOS | 18 |
| 2.2 | INTENSIDADES DE TRANSIÇÕES $f-f$ | 22 |
| 2.3 | TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NÃO-RADIATIVA | 24 |
| 2.4 | REGRA DE OURO DE FERMI | 26 |
| 2.5 | NANOPARTÍCULAS METÁLICAS | 27 |
| 2.6 | NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E SUAS INTERAÇÕES COM LANTANÍDEOS | 33 |
| 3 | MODELO | 37 |
| 3.1 | SISTEMA 1 | 42 |
| 3.2 | SISTEMA 2 | 47 |
| 3.3 | SISTEMA 3 | 50 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 55 |
| 4.1 | SISTEMA 1 | 55 |
| 4.2 | SISTEMA 2 | 61 |
| 4.3 | SISTEMA 3 | 64 |
| 5 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 70 |
| | REFERÊNCIAS | 72 |

1 INTRODUÇÃO

Lantanídeos são os elementos que estão no sexto período da tabela periódica, iniciando com lantânio ($Z=57$) e terminando com lutécio ($Z=71$). Apesar de também serem chamados de terras raras – estas que incluem o escândio e ítrio por conta de suas propriedades similares – alguns elementos como cério, lantânio e neodímio são mais abundantes que metais bem conhecidos como chumbo, níquel e cobalto e os que são considerados mais raros, como promécio e túlio, tem abundância maior que metais como irídio, ósmio, prata e rutênio. Esses elementos são predominantes no estado trivalente e são conhecidos principalmente por sua luminescência e seus espectros semelhantes a linhas (por conta da blindagem que ocorre nos orbitais 4f), o que os difere dos metais do bloco d, que têm espectros com bandas mais largas, além de outras características provenientes da sua configuração eletrônica. Estas propriedades dão a possibilidade de utilizar esses elementos em diversas aplicações químicas, quânticas, ópticas, magnéticas e mecânicas. Devido a essas inúmeras aplicações, estes elementos são colocados em um patamar de importante valor comercial. (CHEISSON; SCHELTER, 2019; GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1998; LIU; JACQUIER, 2005; SOUSA FILHO; SERRA, 2014)

Figura 1 – Tabela periódica com lantanídeos destacados.

Lanthanides

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|---|---|--|--|---|---|--|--|---|---|--|--|--|---|--|---|
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 |
| 1 ¹ H Hydrogen (1.008) | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 ⁴ He Helium (4.003) |
| 3 ⁷ Li Lithium (6.941) | 4 ⁹ Be Beryllium (9.012) | | | | | | | | | | | | | | | 10 ²⁰ Ne Neon (20.180) | |
| 11 ²³ Na Sodium (22.990) | 12 ²⁴ Mg Magnesium (24.305) | | | | | | | | | | | | | | | 18 ⁴⁰ Ar Argon (39.948) | |
| 19 ³⁹ K Potassium (39.098) | 20 ⁴⁰ Ca Calcium (40.078) | 21 ⁴⁵ Sc Scandium (44.956) | 22 ⁴⁸ Ti Titanium (47.883) | 23 ⁵¹ V Vanadium (50.942) | 24 ⁵² Cr Chromium (51.996) | 25 ⁵⁵ Mn Manganese (54.938) | 26 ⁵⁶ Fe Iron (55.845) | 27 ⁵⁹ Co Cobalt (58.933) | 28 ⁵⁹ Ni Nickel (58.693) | 29 ⁶⁴ Cu Copper (63.546) | 30 ⁶⁵ Zn Zinc (65.380) | 31 ⁶⁹ Ga Gallium (69.723) | 32 ⁷² Ge Germanium (72.630) | 33 ⁷⁵ As Arsenic (74.922) | 34 ⁷⁸ Se Selenium (78.960) | 35 ⁸⁰ Br Bromine (79.904) | 36 ⁸⁴ Kr Krypton (83.801) |
| 37 ⁸⁵ Rb Rubidium (85.468) | 38 ⁸⁸ Sr Strontium (87.62) | 39 ⁸⁹ Y Yttrium (88.906) | 40 ⁹¹ Zr Zirconium (91.224) | 41 ⁹³ Nb Niobium (92.906) | 42 ⁹⁵ Mo Molybdenum (95.94) | 43 ⁹⁸ Tc Technetium (98.906) | 44 ¹⁰¹ Ru Ruthenium (101.07) | 45 ¹⁰³ Rh Rhodium (102.91) | 46 ¹⁰⁶ Pd Palladium (106.90) | 47 ¹⁰⁸ Ag Silver (107.87) | 48 ¹¹² Cd Cadmium (112.41) | 49 ¹¹⁵ In Indium (114.82) | 50 ¹¹⁸ Sn Tin (118.71) | 51 ¹²² Sb Antimony (121.76) | 52 ¹²⁷ Te Tellurium (127.60) | 53 ¹²⁷ I Iodine (126.91) | 54 ¹³¹ Xe Xenon (131.29) |
| 55 ¹³³ Cs Cesium (132.91) | 56 ¹³⁷ Ba Barium (137.33) | 57-71 * Lanthanides (138.91) | 72 ¹⁷³ Hf Hafnium (178.49) | 73 ¹⁸¹ Ta Tantalum (180.95) | 74 ¹⁸³ W Tungsten (183.84) | 75 ¹⁸⁶ Re Rhenium (186.21) | 76 ¹⁹⁰ Os Osmium (190.23) | 77 ¹⁹² Ir Iridium (192.22) | 78 ¹⁹⁷ Pt Platinum (195.08) | 79 ¹⁹⁷ Au Gold (196.97) | 80 ²⁰¹ Hg Mercury (200.59) | 81 ²⁰⁴ Tl Thallium (204.38) | 82 ²⁰⁷ Pb Lead (207.2) | 83 ²⁰⁹ Bi Bismuth (208.98) | 84 ²⁰⁹ Po Polonium (209) | 85 ²¹⁰ At Astatine (210) | 86 ²²² Rn Radon (222) |
| 87 ²²³ Fr Francium (223) | 88 ²²⁶ Ra Radium (226) | 89-103 ** Actinides (227) | 104 ²⁶¹ Rf Rutherfordium (261) | 105 ²⁶² Db Dubnium (262) | 106 ²⁶³ Sg Seaborgium (263) | 107 ²⁶⁹ Bh Bohrium (269) | 108 ²⁷¹ Hs Hassium (271) | 109 ²⁷² Mt Meitnerium (272) | 110 ²⁷⁷ Ds Darmstadtium (277) | 111 ²⁷⁸ Rg Roentgenium (278) | 112 ²⁸⁵ Cn Copernicium (285) | 113 ²⁸⁴ Nh Nihonium (284) | 114 ²⁸⁹ Fl Flerovium (289) | 115 ²⁸⁸ Mc Moscovium (288) | 116 ²⁹³ Lv Livermorium (293) | 117 ²⁹⁴ Ts Tennessine (294) | 118 ²⁹⁴ Og Oganesson (294) |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---|---|--|---|--|---|---|--|---|---|---|--|--|---|---|
| Lanthanide Series* | 57 ¹³⁹ La Lanthanum (138.91) | 58 ¹⁴⁰ Ce Cerium (140.12) | 59 ¹⁴¹ Pr Praseodymium (140.91) | 60 ¹⁴⁴ Nd Neodymium (144.24) | 61 ¹⁴⁵ Pm Promethium (144.91) | 62 ¹⁵⁰ Sm Samarium (150.36) | 63 ¹⁵² Eu Europium (151.96) | 64 ¹⁵⁷ Gd Gadolinium (157.25) | 65 ¹⁵⁹ Tb Terbium (158.93) | 66 ¹⁶³ Dy Dysprosium (162.50) | 67 ¹⁶³ Ho Holmium (164.93) | 68 ¹⁶⁷ Er Erbium (167.26) | 69 ¹⁶⁹ Tm Thulium (168.93) | 70 ¹⁷³ Yb Ytterbium (173.05) | 71 ¹⁷⁵ Lu Lutetium (174.97) |
| Actinide Series** | 89 ²²⁷ Ac Actinium (227) | 90 ²³² Th Thorium (232.04) | 91 ²³¹ Pa Protactinium (231.04) | 92 ²³⁸ U Uranium (238.03) | 93 ²³⁷ Np Neptunium (237.05) | 94 ²⁴⁴ Pu Plutonium (244.06) | 95 ²⁴⁷ Am Americium (247.07) | 96 ²⁵¹ Cm Curium (251.08) | 97 ²⁵² Bk Berkelium (252.08) | 98 ²⁵⁷ Cf Californium (257.10) | 99 ²⁶¹ Es Einsteinium (261.10) | 100 ²⁶⁷ Fm Fermium (267.10) | 101 ²⁷¹ Md Mendelevium (271.10) | 102 ²⁷⁰ No Nobelium (270.10) | 103 ²⁷⁰ Lr Lawrencium (270.10) |

ChemistryLearner.com

Fonte: Chemistry Learner (2017).

A história dos lantanídeos teve início em 1794, quando o primeiro óxido (Y_2O_3) foi descoberto por Johann Gadolin. Entretanto, a pesquisa científica demorou a ser desenvolvida. Uma das maiores razões dessa demora no estudo ocorreu, pois, suas propriedades não eram bem conhecidas e as poucas que eram, para os cientistas da época, não eram consideradas valiosas. O estudo desses elementos teve uma evolução durante a época da segunda guerra mundial, principalmente por causa do Projeto Manhattan, pois alguns lantanídeos eram produto das reações de fissão do urânio ^{235}U , o que fez com que mais estudos fossem desenvolvidos em busca de conhecer melhor esses elementos e suas características. (BÜNZLI, 2014; CHEISSON; SCHELTER, 2019; COTTON, 2006)

Através desses estudos e com o advento de novos métodos de análises foi possível descobrir diversas propriedades dos lantanídeos, como por exemplo: ter reatividade maior que os metais de transição, os diversos números de coordenação que podem ter (6-12), o fato de não serem afetados pelo ligante por conta dos orbitais 5s e 5p que estão blindando o orbital 4f (os orbitais 4f penetram consideravelmente no núcleo de xenônio) e ter muita facilidade de formar complexos hidratados, algo que foi uma das causas de tantos problemas na classificação e organização destes na tabela periódica. (ATWOOD, 2012; COTTON, 2006)

Das aplicações que podem ser feitas com esses elementos, muitas delas são voltadas para suas propriedades ópticas. Diferentes materiais podem ser utilizados em conjunto com os lantanídeos para melhorar suas propriedades e aprimorar suas aplicações como por exemplo, nanopartículas, metais de transição, óxidos, entre outros. Destes, nanopartículas metálicas se tornam materiais interessantes para o estudo em conjunto com esses elementos por conta de suas diferentes propriedades ópticas, como por exemplo alta sensibilidade ao ambiente dielétrico, seções transversais de absorção e espalhamento largas e campo eletromagnético aprimorados, estas que podem ser incrementadas com a adição dos lantanídeos (CARNEIRO NETO et al., 2018; ESTEBAN; LAROCHE; GREFFET, 2009; MARIN; JAQUE; BENAYAS, 2021; VAN WIJNGAARDEN et al., 2011).

A junção desses materiais se tornou assunto de pesquisas, com a evolução das diversas técnicas de caracterização e síntese, o que proporcionou o entendimento de como moléculas se comportavam quando adicionadas a uma superfície metálica, através da Espectroscopia Raman (do inglês *Surface enhanced Raman spectroscopy*)

amplificada por superfície um dos fatores que mais impulsionou essas pesquisas (MALTA, 1986; MALTA et al., 1985).

A partir destes estudos foi possível evoluir para investigação do que poderia ocorrer com a interação de nanopartículas e lantanídeos, principalmente por causa do fenômeno que ocorre em nanopartículas metálicas chamado Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (do inglês *localized surface plasmon resonance*) que acontece quando uma luz incidente excita os elétrons da banda de condução, fazendo com que eles oscilem em conjunto de forma coerente.(CAO; SUN; GRATTAN, 2014; MALTA et al., 1985; MALTA; COUTO DOS SANTOS, 1990).

Como a ocorrência desse fenômeno resulta em uma forte absorção de luz, são obtidos espectros de absorção característicos para cada metal, seus tamanhos e suas diferentes morfologias. (CAO; SUN; GRATTAN, 2014). Foi descoberto que esse fenômeno, utilizado em conjunto com a absorção ou emissão dos lantanídeos serve de estratégia para aumentar ou diminuir a intensidade de emissão desses elementos. Esse resultado é dependente de alguns fatores como: a ressonância entre os níveis de energia do lantanídeo com a banda do plasmon da nanopartícula ou processos de transferência de energia não radiativos que podem ocorrer nesse sistema (CARNEIRO NETO et al., 2018; MALTA, 1986; MALTA; COUTO DOS SANTOS, 1990).

Nesse contexto, o presente trabalho visa desenvolver um modelo para criar um sistema de equações que possa explicar a interação entre nanopartículas de cobre e óxido de cobre com íons de európio trivalente de forma que este possa ser utilizado para compreender como ocorre o aumento ou diminuição da intensidade das transições observados em estudos experimentais.

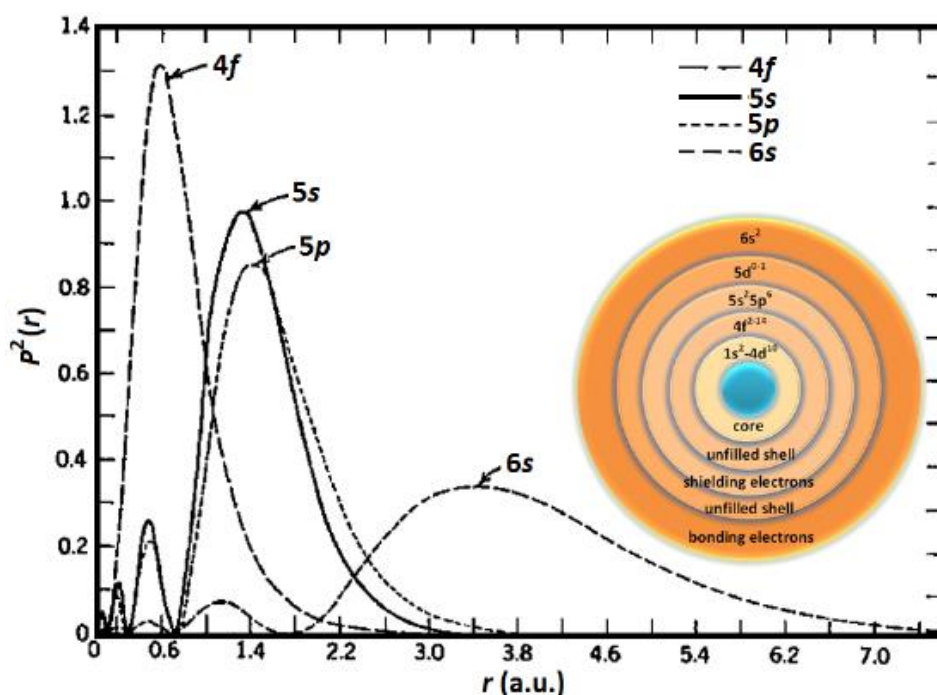
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS LANTANÍDEOS

A configuração eletrônica dos lantanídeos é tipicamente $[\text{Xe}]4f^n6s^2$, por conta da diminuição da energia dos orbitais atômicos 4f com a adição de elétrons pelo aumento do número atômico, tendo suas exceções, como lantânio, cério, gadolínio e lutécio que tem a configuração do tipo $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$ que acontece por causa do menor valor de energia da subcamada 5d nesses elementos, como pode ser visto na Figura 2. (BÜNZLI, 2013; DE BETTENCOURT-DIAS, 2014)

São elementos altamente eletropositivos e por isso são encontrados na natureza em forma de óxidos. Quando há formação dos íons, os primeiros elétrons a serem retirados são os dos orbitais 6s e 5d. O estado de oxidação mais comum é +3, entretanto alguns elementos como európio, samário, itérbio, cério, térbio e praseodímio podem variar entre valores de +2 ou +4. De acordo com Pearson, são considerados cátions duros por terem os elétrons do orbital 4f blindados pelas subcamadas 5s e 5p e por isso estão mais envolvidos em ligações predominantemente iônicas. (BÜNZLI, 2013; DE BETTENCOURT-DIAS, 2014)

Figura 2 – Quadrado das funções de onda radial para os níveis de energia 4f, 5s, 5p e 6s de Hartree-Fock e a imagem mostra esquematicamente que o orbital 4f está dentro dos níveis 6s, 5p e 5s.



Fonte: (RIVERA; FERRI; MAREGA, 2012)

Como a interação com ligantes é fraca, é possível utilizar a teoria de campo ligante para descrever suas propriedades eletrônicas. Lantanídeos são elementos pesados e além dos números quânticos L, S, M_L , M_S , de momento angular total (L), de momento angular total de spin (S), e suas projeções no eixo z, o momento angular orbital magnético total (M_L) e o spin magnético total (M_S), devemos considerar nos cálculos o acoplamento spin-orbita (J), este também conhecido como número quântico de Russel-Saunders. A partir desses números quânticos é possível representar os termos espectroscópicos desses elementos, dados pelo $^{2S+1}L_J$ e onde J é igual a $L+S, ..., |L-S|$. Os termos espectroscópicos dos níveis fundamentais de cada lantanídeo podem ser consultados na Tabela 1. (BÜNZLI, 2013; DE BETTENCOURT-DIAS, 2012, 2014)

Tabela 1 – Configurações eletrônicas, termos espectroscópicos e multiplicidades dos lantanídeos (Ln) em seu estado fundamental e de oxidação mais comum (Ln^{3+}).

| Ln | f^n (para Ln) | Termo espectroscópico para Ln. | f^n (para Ln^{3+}) | Termo espectroscópico para Ln^{3+} . | Multiplicidade |
|----|--|--------------------------------------|----------------------------|--|----------------|
| La | [Xe]5d ¹ 6s ² | ² D _{3/2} | [Xe]4f ⁰ | ¹ S ₀ | 1 |
| Ce | [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ² | ³ H ₄ | [Xe]4f ¹ | ² F _{5/2} | 14 |
| Pr | [Xe]4f ³ 6s ² | ⁴ I _{9/2} | [Xe]4f ² | ³ H ₄ | 91 |
| Nd | [Xe]4f ⁴ 6s ² | ⁵ I ₄ | [Xe]4f ³ | ⁴ I _{9/2} | 364 |
| Pm | [Xe]4f ⁵ 6s ² | ⁶ H _{5/2} | [Xe]4f ⁴ | ⁵ I ₄ | 1001 |
| Sm | [Xe]4f ⁶ 6s ² | ⁷ F ₀ | [Xe]4f ⁵ | ⁶ H _{5/2} | 2002 |
| Eu | [Xe]4f ⁷ 6s ² | ⁸ S _{7/2} | [Xe]4f ⁶ | ⁷ F ₀ | 3003 |
| Gd | [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² | ⁹ D ₂ | [Xe]4f ⁷ | ⁸ S _{7/2} | 3432 |
| Tb | [Xe]4f ⁹ 6s ² | ⁶ H _{15/2} | [Xe]4f ⁸ | ⁷ F ₆ | 3003 |
| Dy | [Xe]4f ¹⁰ 6s ² | ⁵ I ₈ | [Xe]4f ⁹ | ⁶ H _{15/2} | 2002 |
| Ho | [Xe]4f ¹¹ 6s ² | ⁴ I _{15/2} | [Xe]4f ¹⁰ | ⁵ I ₈ | 1001 |
| Er | [Xe]4f ¹² 6s ² | ³ H ₆ | [Xe]4f ¹¹ | ⁴ I _{15/2} | 364 |
| Tm | [Xe]4f ¹³ 6s ² | ⁸ F _{7/2} | [Xe]4f ¹² | ³ H ₆ | 91 |
| Yb | [Xe]4f ¹⁴ 6s ² | ¹ S ₀ | [Xe]4f ¹³ | ² F _{7/2} | 14 |
| Lu | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² | ² D _{5/2} | [Xe]4f ¹⁴ | ¹ S ₀ | 1 |

Fonte: Adaptado de (BÜNZLI, 2013; DE BETTENCOURT-DIAS, 2012)

Além dos termos espectroscópicos dos níveis fundamentais, também é possível calcular a multiplicidade dos níveis que surgem em seus estados excitados, a partir da equação 1:

$$M = \frac{(4l + 2)!}{(4l + 2 - n)! n!} \quad (1)$$

Onde l para os lantanídeos é igual a 3, e n é o número de elétrons na camada de valência. Esses valores são normalmente altos e as quantidades de termos podem ser vistas na Tabela 1. (BÜNZLI, 2013; DE BETTENCOURT-DIAS, 2012; VAN DER ENDE; AARTS; MEIJERINK, 2009).

Tendo em vista esses resultados tornou possível tabular e criar um diagrama com os níveis de energia dos lantanídeos, inicialmente feito por Dieke em 1968 e posteriormente atualizado por Carnall em 1989 com as informações que faltavam na época. Com a evolução dos estudos e aplicações dos íons, foram necessárias outras atualizações para comprimentos de onda como UV, por causa da necessidade de materiais que operem em diferentes faixas do espectro. (CARNALL et al., 1989; OGASAWARA et al., 2007; VAN DER ENDE; AARTS; MEIJERINK, 2009).

O diagrama (Figura 3) mostra os níveis de energia dos íons livres quando estes também são dopados com outros tipos de materiais, dividindo ainda mais os níveis de energia, com ordem de cerca de 10^2 cm^{-1} , valores muito menores quando comparados aos dos elementos de transição, que chegam a ter energias de 10^3 cm^{-1} . (DE BETTENCOURT-DIAS, 2012; LIU; JACQUIER, 2005; VAN DER ENDE; AARTS; MEIJERINK, 2009)

Carnall, após calcular os valores de energia do íon livre a partir de um modelo paramétrico e aplicando a teoria atômica, chegou à conclusão que não existe uma diferença significativa nas bandas de absorção dos íons livres – calculados por seu modelo – e dos resultados experimentais dos íons em água (BEITZ, 1994; CARNALL, 1979).

As únicas transições f-f permitidas nos lantanídeos são as de dipolo magnético. Transições de dipolo elétrico são proibidas tanto pela regra de Laporte quanto por regras de seleção de spin, portanto as intensidades das transições dos lantanídeos são fracas. Mas, essa regra pode ser parcialmente permitida, quando ocorrem as

Fonte: (ATWOOD, 2012)

2.2 INTENSIDADES DE TRANSIÇÕES f-f

As intensidades de transição podem ser calculadas a partir do modelo parametrizado de Judd-Ofelt que é dado pela equação da força de oscilador de uma transição f-f:

$$P = \frac{8\pi^2 mc\sigma}{3he^2(2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} \bar{F}^2 + n\bar{M}^2 \right] \quad (2)$$

E

$$\bar{F}^2 = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle \Psi_J | U^{(k)} | \Psi'_{J'} \rangle^2 \quad (3)$$

Onde m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, σ é a energia de transição, h é a constante de Planck, e é a carga do elétron, \bar{M} é o elemento de matriz do dipolo magnético que normalmente tem valores baixos e podem ser encontrados em tabelas na literatura e \bar{F} é o elemento de matriz do dipolo elétrico. (BEITZ, 1994; JUDD, 1962; OFELT, 1962).

A relevância dessa teoria aumenta quando existe a necessidade de compreender transições que são mais difíceis de serem observadas ou até para esclarecer a atribuição de bandas que estão sobrepostas nos espectros. Além disso, é capaz de mostrar certos comportamentos que acontecem em alguns tipos de transições, como aquelas que são hipersensíveis ao ambiente químico. Judd, observou que valores altos de $\langle \Psi_J | U^{(k)} | \Psi'_{J'} \rangle^2$ tinham correlação com bandas de lantanídeos que mudavam de intensidade quando estavam em ambientes com diferentes soluções (nitrato e cloreto). Diversos mecanismos podem causar esse tipo de hipersensibilidade em algumas transições. Outros cientistas, baseados na teoria de Judd sugeriram um mecanismo que envolvia a covalência do metal-ligante por níveis de transferência de carga após observarem uma correlação linear entre a basicidade do ligante com a força do oscilador. (BEITZ, 1994; HENRIE; FELLOWS; CHOPPIN, 1976; PEACOCK, 1975).

Para o estudo dos lantanídeos seus espectros de emissão são de extrema importância, pois muitos dos elementos da família apresentam luminescência, graças

as suas emissões f-f, que vão do ultravioleta – para alguns elementos – até o infravermelho próximo. As características apresentadas por esse tipo de espectro são de linhas finas e pequenos deslocamentos Stokes, tudo devido à baixa covalência dos lantanídeos por conta de seus orbitais blindados.(BEITZ, 1994; BÜNZLI, 2013)

Não sendo possível realizar uma coleta de todos os fótons emitidos, a intensidade (em termos de potência emitida) dos espectros de emissão calculada é relativa. Esta é dada pela equação 4 (MALTA, 2010a):

$$I_{ml} = \hbar\omega_{ml}A_{ml}N_l \quad (4)$$

A Eq.(4) se refere à transição de l para m , onde $\hbar\omega_{ml}$ é a energia, A_{ml} é o coeficiente de emissão espontânea e N_l é a população do estado, também pode ser representada pelo produto da população normalizada (η_l) pelo número total de emissores (N). (CARNEIRO NETO et al., 2018, 2019; MALTA, 2010a)

A população normalizada tem a seguinte forma:

$$\eta_l = \frac{\sum_{j \neq l} P_{lj} \eta_j}{\sum_{i \neq l} P_{il}} \quad (5)$$

Onde P_{lj} é a taxa de transição de j para l e P_{il} segue o mesmo raciocínio. Estes termos são provenientes das equações de taxas utilizadas para definir as populações dos níveis de energia do sistema, levando em consideração que estas estão no regime estacionário onde (CARNEIRO NETO et al., 2019; MALTA, 2010a):

$$\frac{d\eta_l}{dt} = 0 \quad (6)$$

Presentes nessas equações de taxa também estão os tempos de vida dessas emissões. O conceito de decaimento de taxas radiativas e não radiativas é importante nesse caso. Este é expresso pela soma de todos os estados abaixo do estado de luminescência e a partir dele é possível calcular o tempo de vida radiativo, que é o inverso deste (BEITZ, 1994; GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1998):

$$\tau_r(\Psi J) = \frac{1}{\sum_{\Psi' J'} A(\Psi J, \Psi' J')} \quad (7)$$

Existe uma pequena diferença entre o tempo de vida radiativo calculado teoricamente e o tempo de vida observado experimentalmente. Isso se dá pois o

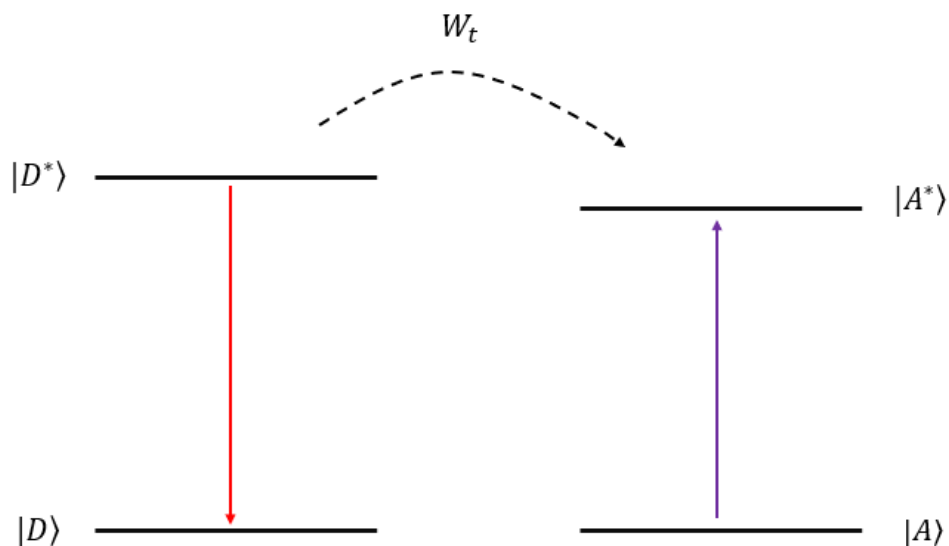
tempo de vida observado é a soma de todos os processos, radiativos e não radiativos. E seu inverso é dado pela equação, onde $B_T(\Psi J)$ é a taxa total de decaimento não radiativo (BEITZ, 1994; GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1998):

$$\frac{1}{\tau_{obs}(\Psi J)} = \sum_{\Psi' J'} [A(\Psi J) + B_T(\Psi J)] \quad (8)$$

2.3 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NÃO-RADIATIVA

Diferente da transferência de energia radiativa, esta ocorre sem a emissão de fótons, ou seja, quando há uma interação entre um doador (D), que transfere energia, para um aceitador (A) (Figura 4). Esse tipo de transferência de energia pode acontecer por diversos meios, como por exemplo por interação coulombiana. Nesse caso, o aceitador e o doador tentam se estabilizar por meio de uma troca de energia entre os estados, quando sentem a presença um do outro. É possível utilizar a regra de ouro de Fermi para descrever cada etapa desse mecanismo.

Figura 4 – Exemplificação do processo de transferência de energia não radiativo entre o doador (esquerda) e aceitador (direita).



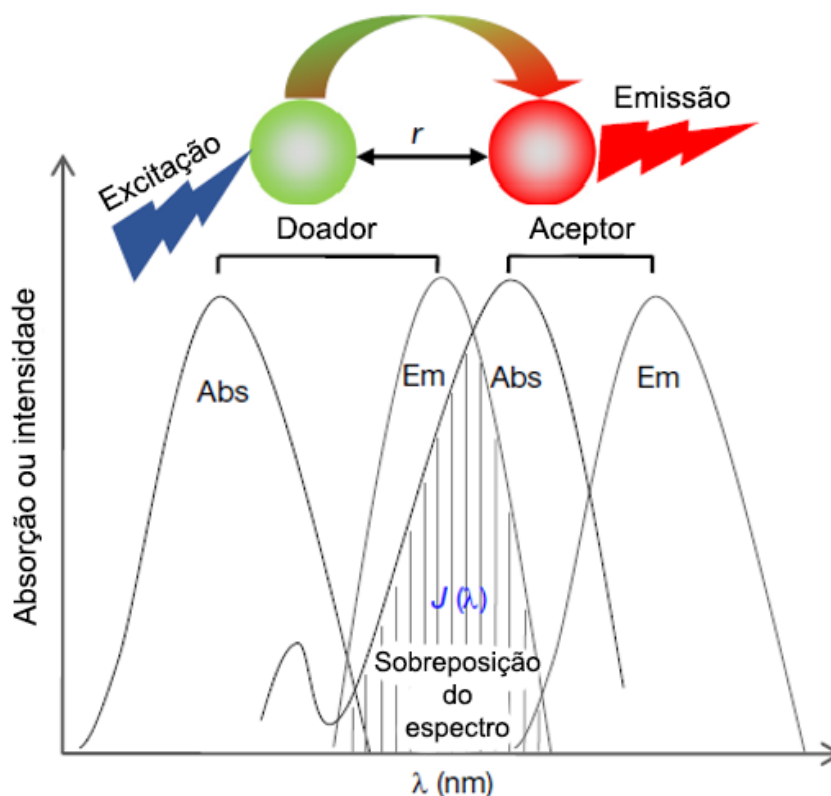
Fonte: (MALTA, 2010b)

Para o caso dos lantanídeos existem três tipos de transferência de energia possíveis: íon-íon, intramolecular (entre os lantanídeos e os ligantes de complexos,

por exemplo) e entre lantanídeos e defeitos em sólidos. A diferença no tratamento do processo vai depender do tipo de doador e aceitador presente (MALTA, 2010b).

Para que a transferência de energia ocorra, é necessário que as bandas de emissão e absorção de D e A estejam em ressonância, ou seja que ocorra algum tipo de sobreposição como pode ser visto na Figura 5 (CHEN; YU, 2019).

Figura 5 – A sobreposição espectral entre a emissão do doador e a absorção do aceitador.



Fonte: Adaptado de (CHEN; YU, 2019)

Apesar disso, a diferença entre os estados fundamental e excitado do doador não é exatamente igual a diferença entre os estados do aceitador, pois parte dessa energia pode ser perdida em forma de vibrações, é isso que define a condição de ressonância entre D e A (PEIXOTO DE ALMEIDA et al., 2014). Outro ponto importante é o fato de que a condição de ressonância não deve ser 100%, ou seja a sobreposição das bandas não deve ser total, pois se isso ocorrer, existe a possibilidade de uma retro transferência de energia, o que na maioria dos casos não é algo interessante para o sistema – exceto para sistemas em que há interesse na diminuição da intensidade da luminescência – em especial, sistemas com lantanídeos nos quais há

possibilidade de diminuição de sua luminescência, se a retro transferência ocorrer. (MALTA, 2010b).

A transferência de energia é confirmada quando é observado uma diminuição no tempo de vida do doador e como consequência o aumento da população do nível excitado do aceitador. Diversos processos podem afetar a transferência de energia, desde a densidade dos estados óticos até a agregação de moléculas (ZHONG et al., 2016).

2.4 REGRA DE OURO DE FERMI

Mesmo sendo chamada de Regra de Ouro de Fermi, a pessoa responsável por introduzir esse termo foi Dirac, em seu trabalho no ano de 1927. É definida como a probabilidade por unidade de tempo de um sistema quântico, que está em seu estado inicial e devido a uma perturbação, ir para um outro estado de energia após um certo tempo. Essa taxa de transição é independente do tempo (BRANSDEN; JOACHAIN, 2012; MALTA, 2010a).

Por ser considerada uma regra importante, Fermi a nomeou de regra de ouro. Com ela é possível calcular a taxa de transição de um estado para o outro e é uma maneira de conectar o que é medido experimentalmente com o que acontece no nível quântico e é dada pela equação 9. (BRANSDEN; JOACHAIN, 2012; DIRAC, 1927; FERMI, 1974)

$$w = \frac{dP}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |g(E_n)|^2 \rho(E_b) \quad (9)$$

Esta equação pode ser desenvolvida a partir do seguinte caso genérico: quando uma perturbação ocorre em um sistema que tem um autoestado $|b\rangle$ e um quase-continuum $\{|n\rangle\}$ - ambos de um Hamiltoniano não perturbado H_0 e que apresenta, respectivamente autoenergias E_b e $\{E_n\}$. Com isso é assumido que E_n é não-degenerada e que seu aumento é proporcional ao aumento de n e que $a < E_b < b$, ou seja, o quasi-continuum cobre este intervalo que E_b pertence. Quando ocorre uma perturbação V em $t = 0$, o autoestado $|b\rangle$ e $\{|n\rangle\}$ acoplam com força $g_n = \langle n|V|b\rangle$ e por causa desse acoplamento, o sistema vai para o quase-continuum. Como g_n é uma função que varia de forma lenta, é possível introduzir uma função contínua tal que $g_n = g(E_n)$.

A regra de ouro de Fermi mostra que a taxa de transição é dada pela equação 9, pois a probabilidade P de encontrar o sistema no continuum cresce com o tempo, linearmente, no caso da teoria de perturbação de 1ª ordem.

Esta equação pode ser ajustada as condições de cada sistema e aplicada em diversos campos, como na microscopia de varredura por tunelamento, no experimento de Drexhage e até no caso de semicondutores onde é possível calcular a taxa de probabilidade de transição para um elétron que é excitado da banda de valência para a banda de condução (DREXHAGE, 1970; YU; CARDONA, 2010).

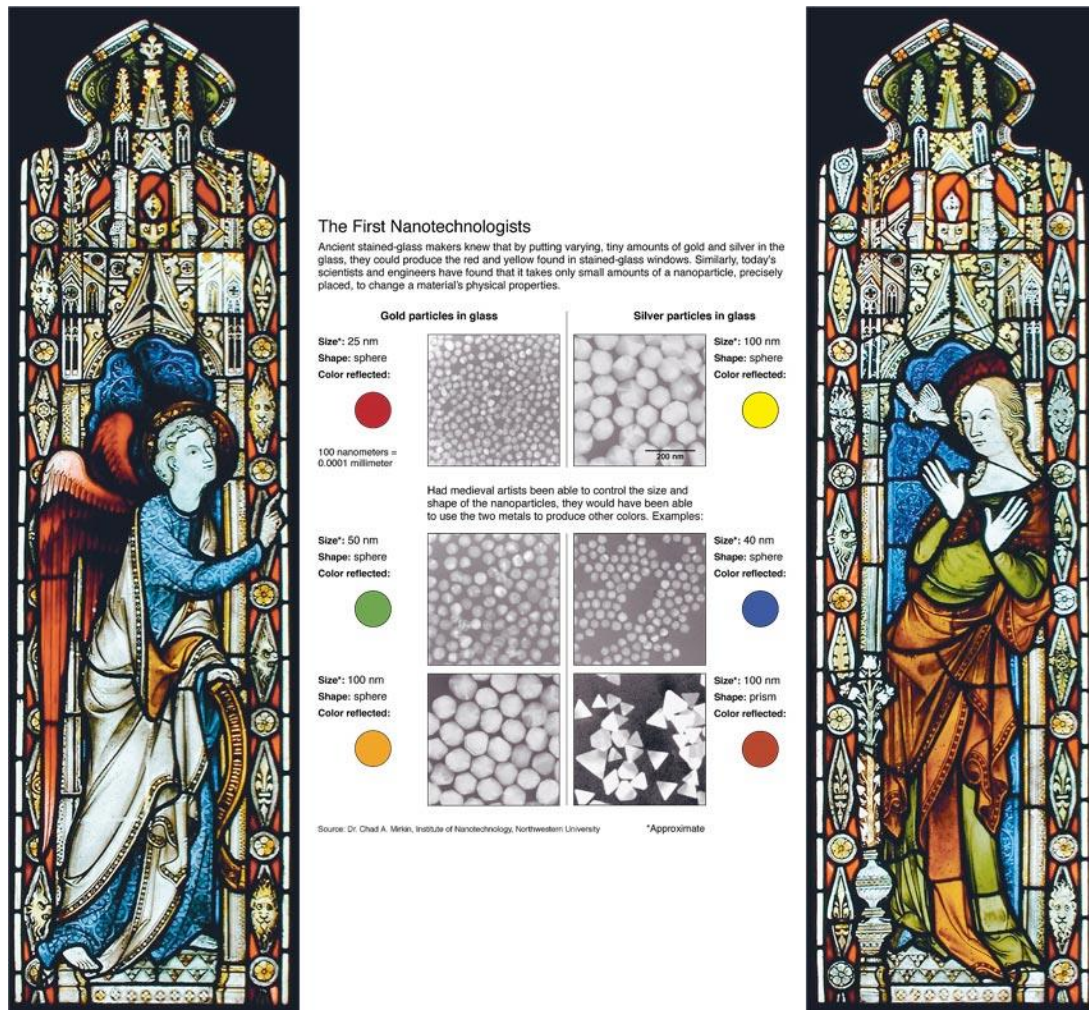
2.5 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Metais em sua forma mássica tem propriedades que já são bem conhecidas, como por exemplo: condutividade térmica e elétrica, maleabilidade e ductibilidade. Mas quando esses metais são diminuídos para um tamanho nanométrico, suas propriedades acabam sendo modificadas, abrindo um leque de possibilidades e novas aplicações (CAO; SUN; GRATTAN, 2014; LOOS, 2015; OLIVEIRA et al., 2020; PARVEEN et al., 2016).

Nanopartículas (NPs) são definidas geralmente como partículas que apresentam uma dimensão maior que 1 nm e menor que 100 nm. Esse tipo de material tem sido utilizado há muitos anos para decoração de peças antigas, por conta de suas diferentes colorações sendo exemplos: a taça de Licurgo e os vitrais de certas catedrais, como pode ser visto na Figura 6. No campo da ciência, Faraday foi um dos pioneiros a discutir e mostrar exemplos de como nanopartículas metálicas poderiam ser um área interessante para síntese de novos materiais para estudo. (BUZEA; PACHECO; ROBBIE, 2007; “Nanomaterials definition matters”, 2019)

Sínteses de nanopartículas metálicas, principalmente feitas de metais nobres (Au, Ag e Cu) são facilmente encontradas na literatura. Esse tipo de metal é mais empregado por conta das propriedades que eles conseguem adquirir quando estão na escala nanométrica. Cada um desses metais tem vantagens em certas aplicações, como por exemplo a descoberta que nanopartículas de prata fornecem proteção contra bactérias, nanopartículas de ouro com suas excelentes propriedades ópticas e eletrônicas e nanopartículas de cobre com capacidade de ser um catalisador eficiente para diversas reações e para aplicações em energia solar. (LEE; EL-SAYED, 2006; PARVEEN et al., 2016).

Figura 6 – Efeito das nanopartículas nas cores dos vitrais de catedrais.



Fonte: (MIRKIN, C. A., 2012)

Um dos primeiros a fazer estudos teóricos para a explicação desse comportamento de nanopartículas foi Gustav Mie, em 1908 que utilizando as equações de Maxwell pode explicar a partir de conceitos da eletrodinâmica o que acontecia quando a radiação eletromagnética interagia com uma nanopartícula esférica (MIE, 1908; OLIVEIRA et al., 2020). A ideia principal desse estudo é da utilização da expansão infinita em série de campos eletromagnéticos em contribuições multipolares – estes que são ortogonais à superfície esférica – e que para encontrar os coeficientes de expansão é necessário aplicar condições de contorno para campos na interface da nanopartícula e seu meio (CHOWDHURY; RAY; LAKOWICZ, 2019; METWALLY; MENSAH; BAFFOU, 2015; RIVERA; FERRI; MAREGA, 2012).

As equações encontradas para a extinção, espalhamento e absorção desse sistema são, respectivamente:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \text{Re}(a_j + b_j) \quad (10)$$

$$\sigma_{esp} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) (|a_j|^2 + |b_j|^2) \quad (11)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{esp} \quad (12)$$

Em que os parâmetros a_j e b_j são dados por:

$$a_j = \frac{m\psi_j(w)\psi'_j(v) - \psi_j(v)\psi'_j(w)}{m\psi_j(w)\xi'_j(v) - \xi_j(v)\psi'_j(w)} \quad (13)$$

$$b_j = \frac{\psi_j(w)\psi'_j(v) - m\psi_j(v)\psi'_j(w)}{\psi_j(w)\xi'_j(v) - m\xi_j(v)\psi'_j(w)} \quad (14)$$

E que ψ_j e ξ_j são funções de Ricatti–Bessel definidas como:

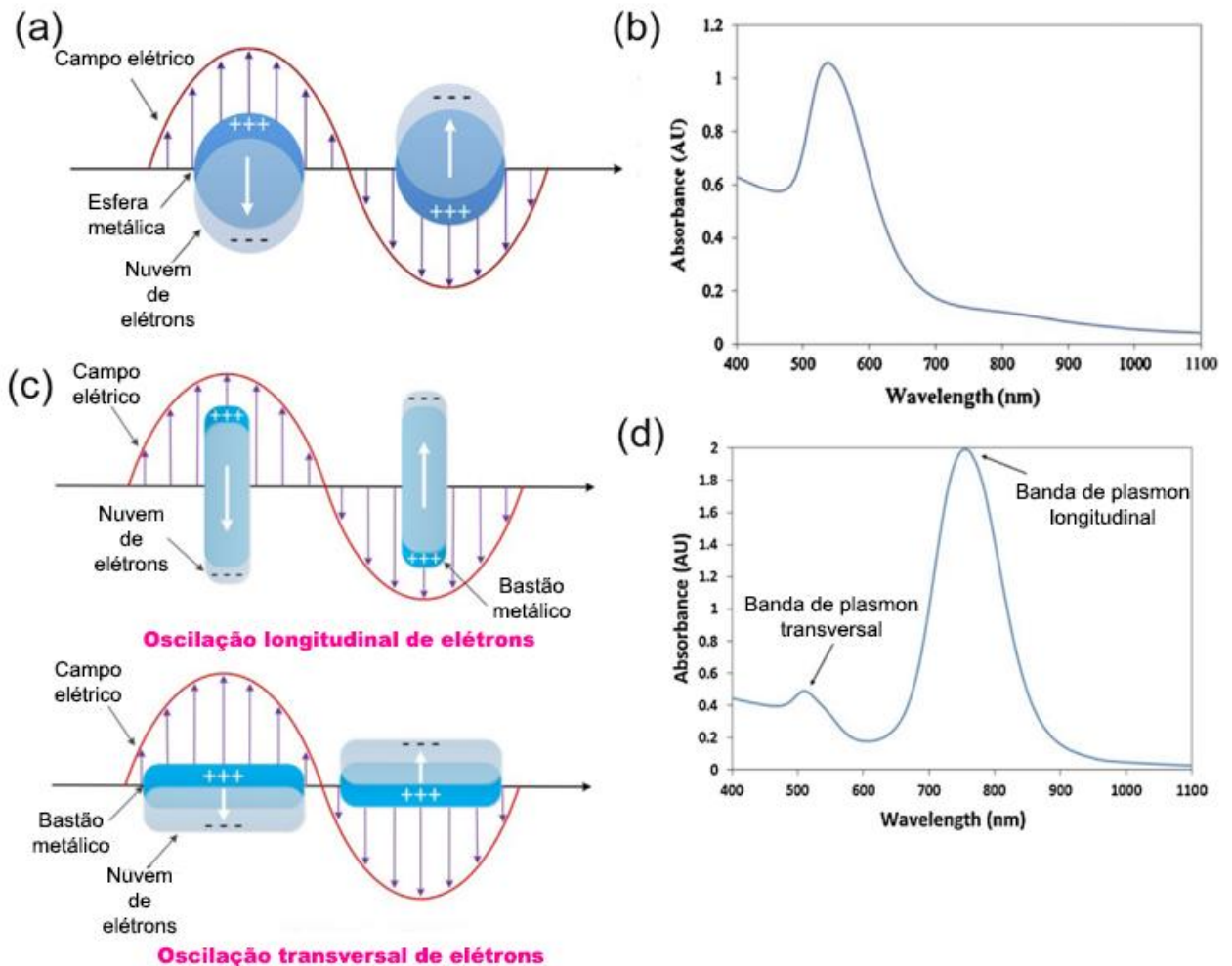
$$\psi_j(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{j+\frac{1}{2}}(x) \quad (15)$$

$$\xi_j(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} \left[J_{j+\frac{1}{2}}(x) + iY_{j+\frac{1}{2}}(x) \right] \quad (16)$$

Onde J_v e Y_v são funções de Bessel de primeira e segunda ordem, respectivamente. Estas podem ser utilizadas de diversas formas para descrever os resultados de Mie.

Nanopartículas de ouro, prata ou cobre tem um espectro de UV-Vis característico, totalmente dependente do metal que está sendo utilizado, sua morfologia e tamanho. No caso de nanoesferas, normalmente apenas uma banda de maior absorção é observada em diferentes comprimentos de onda (Figura 7a), por exemplo para o ouro usualmente esta banda aparece em $\lambda \cong 520$ nm, para a prata $\lambda \cong 400$ nm e para o cobre $\lambda \cong 600$ nm, além disso estes valores podem ser modificados dependendo do meio em que a nanopartícula se encontra ou de seu tamanho. Para morfologias diferentes de esferas, como por exemplo, nanobastões, duas bandas são observadas (Figura 7c) referentes a oscilação na coletiva nas orientações longitudinal e transversal do bastão. (BARNES, 2016; CAO; SUN; GRATTAN, 2014; KHAN; SAEED; KHAN, 2017; KLAR et al., 1998; PEÑA-RODRÍGUEZ; PAL, 2011)

Figura 7 - (a) Ilustração da excitação LSPR para AuNSs e (c) AuNRs e (b) espectro de absorção das AuNSs, (d) espectro de absorção dos AuNRs.



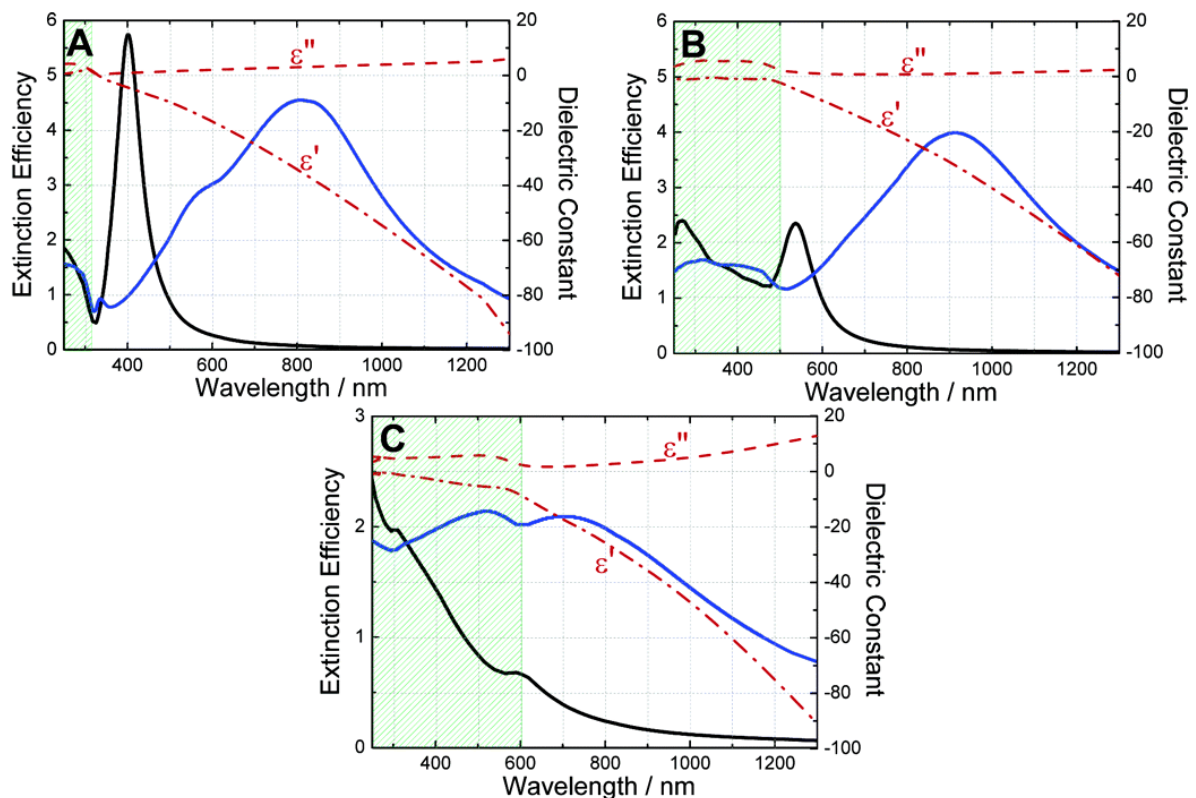
Fonte: Adaptada (CAO; SUN; GRATTAN, 2014)

Além disso, o espectro característico é dependente também da excitação das transições de interbanda dos metais, por isso é importante destacar a influência desses efeitos. No caso da prata e do ouro, como pode ser visto na Figura 8 suas transições de interbanda estão em comprimentos de onda longe da ressonância de plasmon das nanopartículas e por isso eles podem ser tratados levando em consideração apenas os elétrons da banda de condução, enquanto que o cobre – por ter suas transições de interbanda tão próximas da ressonância de plasmon (Figura 8), deve ser tratado de forma diferente (WANG et al., 2005).

Se observamos a Figura 8, notamos que dentre os três metais, a prata tem o melhor valores de extinção quando se trata de ressonância de plasmon, pois suas

transições de interbanda estão fora de ressonância com o plasmon da mesma, seguido do ouro e por último o cobre. Neste último, a ressonância do plasmon com suas transições de interbanda resulta em uma banda de plasmon de menor magnitude quando comparado aos outros metais nobres. (WANG et al., 2005).

Figura 8 – Extinção calculada teoricamente de uma nanoesfera sólida (curvas sólidas pretas) e uma nanocasca (curvas sólidas azuis) feito de (A) Ag, (B) Au e (C) Cu. As funções dielétricas (curvas vermelhas) de (A) Ag, (B) Au e (C) Cu também são mostradas e ϵ' e ϵ'' são as partes reais e imaginárias das constantes dielétricas, respectivamente. As áreas sombreadas em verde indicam as regiões de comprimento de onda onde ocorrem as transições de interbanda dos metais.



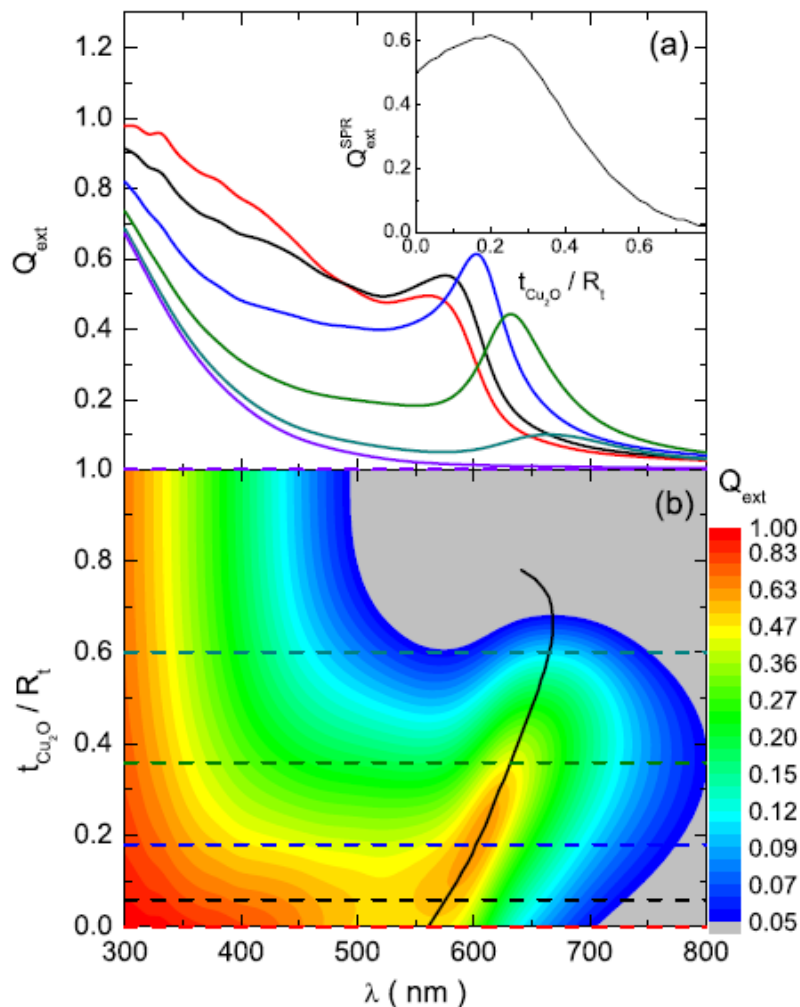
Fonte: (WANG et al., 2005)

Além das transições de interbanda, existem outros fatores que podem afetar o espectro de extinção. Duas coisas podem ser modificadas nesse caso: a intensidade e a posição da banda. A intensidade modifica-se de acordo com a concentração de nanopartículas, adquirindo valores proporcionais ao seu aumento ou diminuição, de modo que alguns autores utilizam desta característica como estratégia para cálculos de concentração NPs em medidas experimentais. Além disso, essa intensidade também pode ser modificada se o sistema com as NPs não for homogêneo ou se elas

estão aglomeradas de alguma forma – o que resulta em uma banda um pouco mais larga (AMENDOLA; MENEGHETTI, 2009; LEE; EL-SAYED, 2006).

O deslocamento na banda pode ocorrer por outros fatores, como aumento do tamanho da NP, o qual resulta em maior espalhamento e consequentemente modifica o espectro de extinção, ou por conta de alguma mudança na superfície da mesma, como a adição de uma casca, por exemplo de sílica, e com o aumento do tamanho da casca é usualmente observado um deslocamento para comprimentos de onda maiores. O. Peña e colaboradores (2011) observaram este deslocamento para comprimentos de onda maiores quando a superfície de CuNPs foi oxidada para formar um sistema Cu@CuONPs, como pode ser visto na Figura 9 (JAIN et al., 2006; PEÑA-RODRÍGUEZ; PAL, 2011).

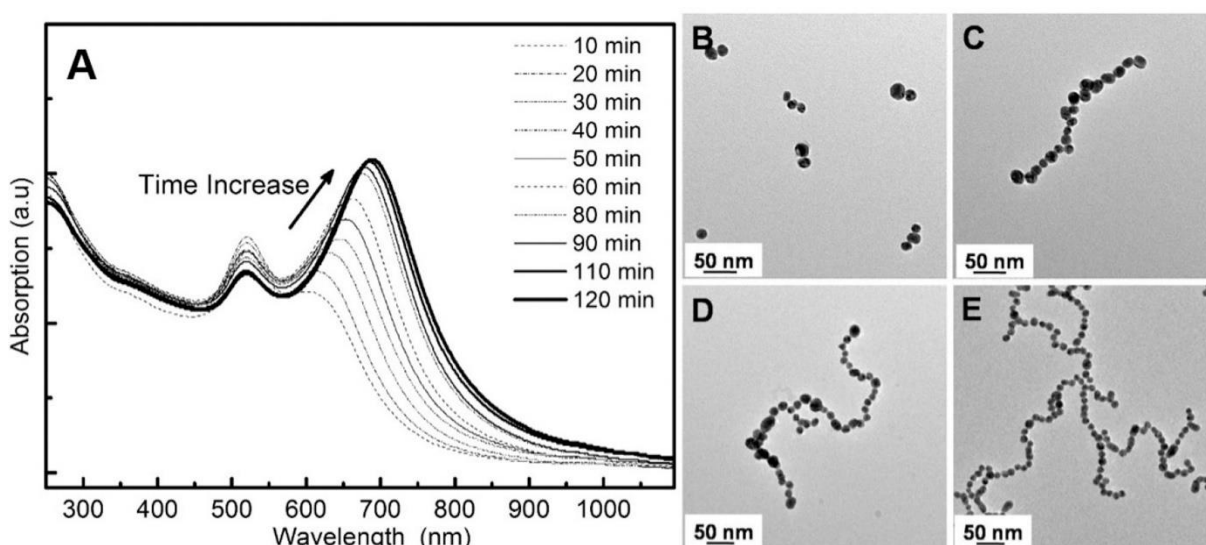
Figura 9 - Eficiência de extinção simulada para um Cu@Cu₂O. Os espectros mostrados em (a) correspondem aos pontos marcados com linhas tracejadas em (b). O gráfico inserido em (a) é referente a intensidade do pico ressonância de plasmon de superfície versus $t_{\text{Cu}_2\text{O}}/R_t$



FONTE: (PEÑA-RODRÍGUEZ; PAL, 2011)

A adição de ligantes na superfície da NP também pode causar deslocamentos na banda de extinção. Já o aparecimento de novas bandas pode ser causado pela adição de novas espécies no meio, como íons ou até por processos de automontagem entre NPs, como por ser visto na Figura 10. (JAIN et al., 2006; NORMAN et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2020; YIN et al., 2014)

Figura 10 – Espectros de UV-Vis (A) e imagens de MET (B, C, D, E) do processo de automontagem de nanoesferas de Au em solução de amônia com o passar do tempo.



Fonte: (YIN et al., 2014)

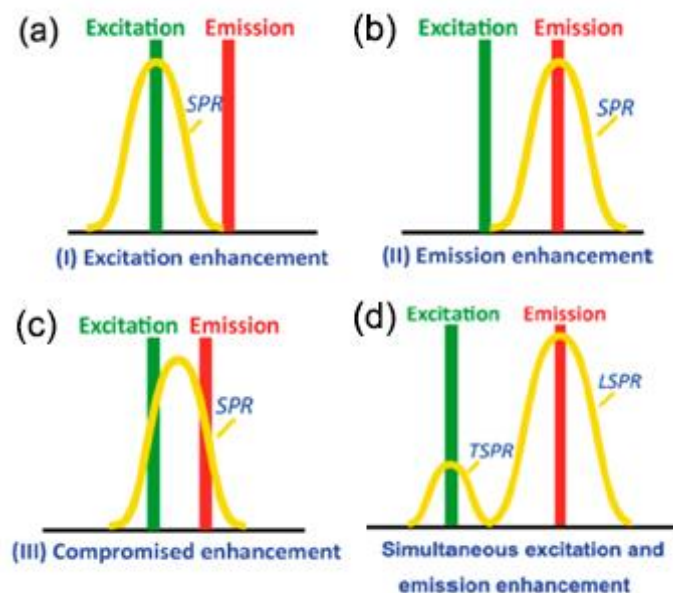
2.6 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E SUAS INTERAÇÕES COM LANTANÍDEOS

Como mencionado anteriormente, a interação entre nanopartículas e íons lantanídeos pode apresentar resultados interessantes na intensidade das emissões de lantanídeos. Esse tipo de comportamento ocorre por conta da ressonância entre absorção das nanopartículas com a emissão ou a excitação dos lantanídeos. Podemos ter quatro tipos de sistemas de lantanídeos e nanopartículas em conjunto sendo eles (Figura 11): i) onde a banda de plasmon da NP se sobrepõe a excitação; ii) onde a banda de plasmon se sobrepõe a emissão; iii) onde a banda de plasmon fica entre a emissão e a excitação, sendo este o tipo de sistema menos comum; iv) onde a banda da NP se sobrepõe com a excitação e a emissão do lantanídeo em

simultâneo – nesse caso, normalmente ocorre com NPs que tem morfologia onde existem duas ou mais bandas de plasmon.

O primeiro caso, onde a banda de plasmon da NP se sobrepõe a excitação, pode ser observada no trabalho de Saad e colaboradores (2019) onde foi estudado o efeito da excitação no comprimento de onda da ressonância de nanopartículas de prata (AgNPs) e do Eu^{3+} e Dy^{3+} - em 397 nm. Foi observado que com o aumento da intensidade, o tempo de vida também aumentava, isso por conta da transferência de energia entre o Dy e o Eu. Ao testar o sistema sem o Dy^{3+} , notou-se que o papel da excitação na banda da prata é o de aumentar a quantidade de fótons, tanto absorvidos quanto detectados pelo Eu^{3+} , o que aumenta a intensidade da luminescência. Neste caso, a transferência de energia NP para o Eu^{3+} também é considerada por conta do comprimento de onda onde ocorre a excitação, o que causa um aumento na intensidade da emissão (SAAD; ELHOUCHE, 2019).

Figura 11 – Modelos dos mecanismos de intensificação da fluorescência auxiliados por nanopartículas metálicas. (a) sobreposição da banda da NP com a excitação, (b) sobreposição com a emissão (c) sobreposição entre a excitação e a emissão e (d) sobreposição com a excitação e a emissão.



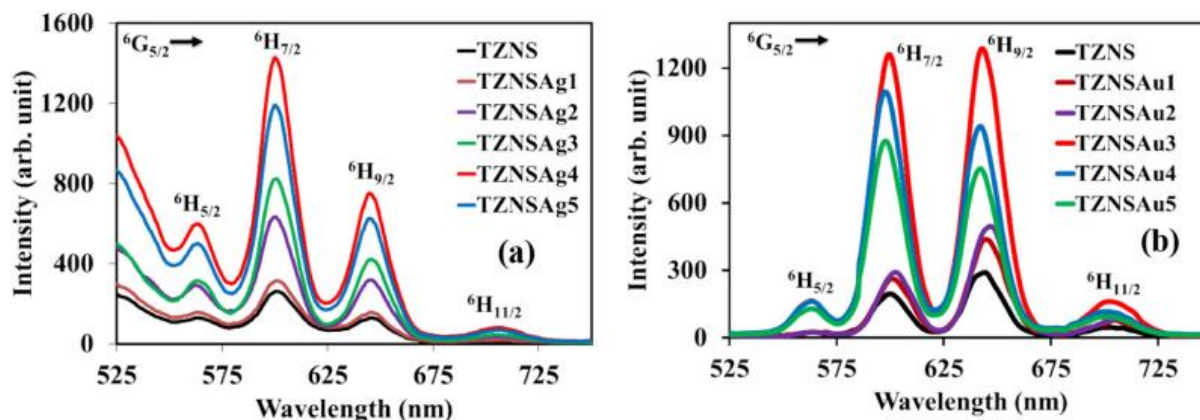
Fonte: (LIU et al., 2013)

No caso em que a banda da NP se sobrepõe com a emissão do lantanídeo, temos usualmente um aumento da razão entre as intensidades, pois esse tipo de interação melhora a eficiência da luminescência e o decaimento radiativo. Isso ocorre uma vez que os íons excitados podem transferir energia para as NPs, excitando a

banda do plasmon. A partir disso, essa energia pode seguir em dois caminhos: o mais comum é que ela seja perdida em sua forma não-radiativa, por conta do tempo de vida do plasmon que é curto, ou em alguns casos pode tomar a forma radiativa e aumentar esse decaimento (LIU et al., 2021).

Mawlud (2019) mostrou esse comportamento ao utilizar diferentes vidros com Sm^{3+} , AgNPs e AuNPs. Foi observado que as bandas de absorção das NPs podiam se sobrepor com a emissão do Sm^{3+} , a banda das AgNPs no vidro ficou próxima de 565 nm e das AuNPs em torno de 545 nm, e essa sobreposição causava um aumento na intensidade das emissões do material (Figura 12). Também foi notado que como a banda da AgNPs se sobrepõe de forma mais próxima com uma das emissões do Ln, essa intensidade é aumentada de forma diferente pois em uma delas pode ocorrer a transferência de energia de maneira inversa, já que o nível da NP e no Ln estão em ressonância, o que não é favorável ao sistema. Isso não é observado no caso do ouro pois a sua banda não está totalmente em ressonância com a do Ln (MAWLUD, 2019).

Figura 12 – (a) e (b) Espectros de emissão dos vidros TZNSAg e TZNSAu sob uma excitação de 407 nm



Fonte: (MAWLUD, 2019)

Para o terceiro caso, temos como exemplo o trabalho desenvolvido por Liu e colaboradores (2013) usaram a tática de combinar as bandas dos nanobastões de prata (AgNRs) utilizados com a excitação e a emissão de Oxazine-725, de forma que a eficiência da emissão e excitação fosse máxima, onde eles definem a eficiência de emissão como o produto das duas. Foi observado um aumento significativo de cerca de 20 vezes na intensidade da emissão quando utilizado AgNRs, sendo este possível, de acordo com os autores, por conta do aumento do campo local causado pelas

nanopartículas e da ressonância que causa um aumento das densidades dos estados óticos, aumentando a intensidade da emissão.

Além da ressonância que pode ocorrer entre os níveis da NP e o Ln, outros fatores também podem influenciar a luminescência desses sistemas. Um destes é a concentração de nanopartículas no sistema. Como Kassab e colaboradores (2010) observaram, com o aumento da concentração de nanopartículas no meio, a luminescência tende a diminuir. Isso ocorre, pois, a distância entre o lantanídeo e a nanopartícula diminui, o que pode causar transferência de energia do lantanídeo para a nanopartícula e, como o tempo de vida do plasmon é curto, não ocorre a retro transferência e essa energia é perdida em de forma térmica (KASSAB; DA SILVA; DE ARAÚJO, 2010).

Outros estudos também chegaram a esta conclusão, consolidando essa interpretação dos resultados (CARNEIRO NETO et al., 2019; QIN et al., 2021; SAAD; ELHOUIHET, 2019). Isso mostra que a distância entre Ln-NP, e conseqüentemente o tamanho dessas NPs – quanto maiores, mais próximas do Ln se considerarmos que a amostra continua do mesmo tamanho – também é um ponto importante no processo de aumento ou diminuição da luminescência desses elementos. Sendo assim, dependendo do sistema, diferentes tipos de mecanismos podem estar acontecendo para causar essas mudanças na intensidade da luminescência.

3 MODELO

Este trabalho foi baseado no artigo do grupo da professora Dra. Renata Reisfeld em conjunto com o grupo do professor Dr. Marco Bettinelli. Nesse artigo, os autores sintetizaram nanopartículas de cobre e adicionaram a uma matriz polimérica contendo um complexo de európio e observaram um aumento na luminescência de trezentos por cento.

O complexo utilizado nesse estudo foi o Eu^{3+} trifluorometanossulfonato (CF_3SO_3^-) com ligante racêmico a base de piridina [N, N'-bis (2-piridilmetil) -1,2- (R,R+S,S)ciclohexanodiamina. Esse complexo foi adicionado a uma solução de 4:1 de 5% de PVA (álcool polivinílico) e 5% de HECA (hidroxietilcelulose) e o filme foi preparado. A uma dessas amostras, adicionaram à solução de nanopartículas de cobre, as quais foram preparadas a partir do método de Magdassi et. al. (2010) e modificadas com a adição de uma solução de HECA com a intenção de diminuir a probabilidade de oxidação dessas nanopartículas. Quando as duas foram misturadas a solução de CuNPs teve sua coloração modificada de marrom avermelhado para semi-transparente amarelo como pode ser visto na Figura 13. (MAGDASSI; GROUCHKO; KAMYSHNY, 2010; REISFELD et al., 2016)

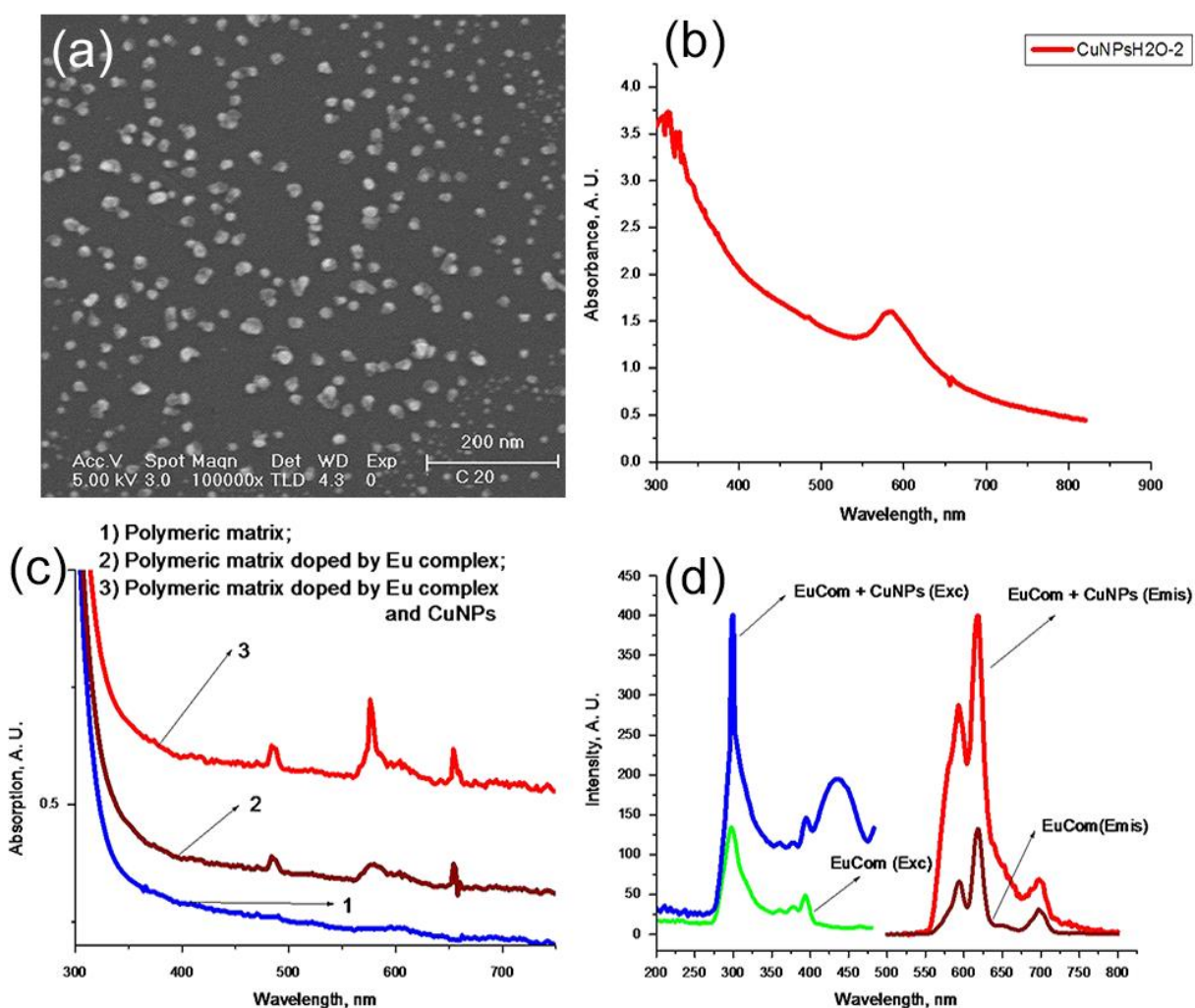
Figura 13 – (a) O complexo de [N, N'-bis (2-piridilmetil) -1,2- (R,R+S,S)ciclohexanodiamina e (b) 1 - solução CuNPs1 (Sem HECA) e 2 - solução CuNps2 (Com HECA).



Fonte: (REISFELD et al., 2016)

Essas nanopartículas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia UV-vis (Figura 14 a e b). As amostras dos filmes com e sem nanopartículas foram caracterizadas por espectro de absorção óptica e espectro de fotoluminescência (Figura 14 b e c). Foi observado um aumento na luminescência quando esse filme foi excitado em 265 nm. A partir desses resultados, podemos desenvolver um modelo para explicar como ocorreu esse tipo de aumento (REISFELD et al., 2016).

Figura 14 – (a) imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das CuNPs (b) espectro de extinção das CuNPs (c) espectros de absorção óptica de: 1) matriz polimérica, 2) matriz polimérica dopada por complexo Eu³⁺, 3) matriz polimérica dopada por complexo Eu³⁺ e CuNPs e (d) espectros de fotoluminescência (excitação e emissão) do complexo Eu³⁺ com CuNPs (vermelho e azul) e sem CuNPs (verde e marrom).



Fonte: (REISFELD et al., 2016)

A seguir temos o modelo para a interpretação dos dados e construção das equações necessárias, inicialmente desenvolvido por Malta et. al em 1985 e revisitado para incluir novos resultados nos anos de 1990 e 2018.(CARNEIRO NETO et al., 2018; MALTA et al., 1985)

O campo efetivo oscilante é dado pela soma do campo modificado pelo meio – referente a primeira parte da equação – com a polarização induzida também pelo meio – referente a segunda parte da equação:

$$E_{eff}e^{i\omega t} = \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3}\right)E_0e^{i\omega t} + \frac{4\pi}{3\varepsilon_0}P \quad (17)$$

Onde E_{eff} é o campo efetivo, ε_0 é a constante dielétrica do meio em que as nanopartículas se encontram e E_0 é a amplitude do campo eletromagnético externo. A segunda parte da equação é relacionada a polarização que é dada pelo produto do fator de preenchimento com a densidade dos elétrons de condução, a carga dos elétrons e finalmente a coordenada dos elétrons presentes em cada nanopartícula metálica, que obedece a equação do movimento:

$$\frac{d^2}{dt^2}x + \gamma \frac{d}{dt}x + \frac{\omega_p^2}{3\varepsilon_0}x = \frac{e}{m} \left(\left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3}\right)E_0e^{i\omega t} + \frac{4\pi}{3\varepsilon_0}P \right) \quad (18)$$

Onde γ é referente a largura de banda a meia altura da absorção do plasmon e ω_p é a frequência da ressonância de plasmon do metal.

Tomando $x = x_0e^{i\omega t}$ como uma solução da equação do movimento, temos que:

$$E_{eff} = \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3}\right) \left(1 + \frac{q\omega_p^2}{3\varepsilon_0[(1-q)\left(\frac{\omega_p^2}{3\varepsilon_0}\right) - \omega^2 + i\gamma\omega]} \right) E_0 \quad (19)$$

A constante dielétrica do meio total é igual a ε_0 mais a polarização das nanopartículas, podendo ser escrita da seguinte forma:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (20)$$

Em que,

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_0 + \frac{q\omega_P^2(\omega_R^2 - \omega^2)}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (21)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{q\omega_P^2\gamma\omega}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (22)$$

$$\omega_R^2 = \frac{\omega_P^2(1 - q)}{3\epsilon_0} \quad (23)$$

Onde ω_R é a frequência de Mie.

Mudanças causadas nas transições ressonantes dependentes da frequência do E_{eff} acontecem por causa da adição das nanopartículas ao meio, onde é possível notar o efeito do índice de refração com * e sem nanopartículas.

$$\frac{A^*}{A} = \left| \frac{E_{eff}}{E_V} \right|^2 \left(\frac{n^*}{n} \right)^3 \left\{ \frac{n^*}{n} \right\} \quad (24)$$

E

$$\frac{n^*}{n} = \frac{Re\sqrt{\epsilon}}{Re\sqrt{\epsilon_0}} = \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1} \quad (25)$$

Parênteses indicam a absorção, chaves indicam a emissão e E_V é a primeira parte da equação 17, e é referente a correção de campo local de Lorentz.

Quando as nanopartículas são adicionadas ao meio as intensidades das transições 4f-4f mudam. Para calcular como isso acontece é necessário levar em consideração o campo multipolar induzido pela participação das nanopartículas no ambiente químico. Este campo, gera um campo elétrico que é dependente da distância do centro da nanopartícula. A soma desses dois campos afeta o Hamiltoniano do campo multipolar e conseqüentemente a luminescência. Este Hamiltoniano é igual a:

$$H_{MP} = -e \sum_{kqq'q''} (-1)^{k+q+q''} \sqrt{4\pi(k+1)(2k+1)} \frac{Y_{q'}^{k+1}}{R_\mu^{k+2}} \quad (26)$$

$$\times \begin{pmatrix} k & 1 & k+1 \\ q & q'' & -q' \end{pmatrix} P_{q''}^{(1)}(\mu) r_j^k C_q^{(k)}(j)$$

Nesse caso, $C_q^{(k)}$ é o operador tensorial de Racah, Y_q^k são harmônicos esféricos, $P(\mu)$ é o momento de dipolo em uma posição R_μ e α_μ é a polarizabilidade.

A partir dos métodos tensoriais de Racah é possível calcular a correção para as taxas de transição, relacionando com a transição de dipolo-elétrico:

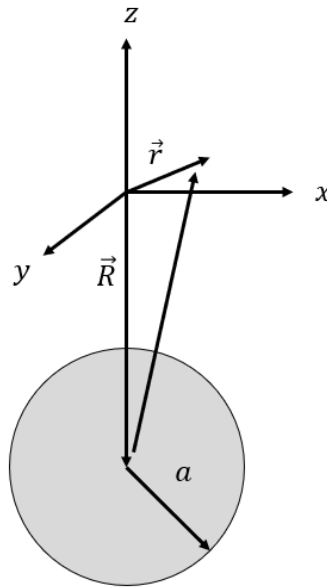
$$A^*(R) = \left(1 + \frac{2\alpha^2}{R^6}\right) A^* \quad (27)$$

A taxa da transferência de energia pode então ser calculada a partir da regra de ouro de Fermi, onde a molécula vai do estado excitado $|D\rangle$ para o estado $|C\rangle$, criando um plasmon na direção m' , e o valor de ω ($\omega\hbar$) é próximo da banda de absorção do plasmon resultando em:

$$W_T = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle C, m' | H_{ET} | D \rangle|^2 \delta(E_D + \hbar\omega - E_C) \quad (28)$$

Nesse caso, H_{ET} é o Hamiltoniano de interação íon-plasmon, quando considerado apenas a contribuição de dipolo elétrico, e é descrito pelo seguinte sistema representado na Figura 15.

Figura 15 – representação do sistema, onde o ponto de referência está no centro do íon, \vec{r}_j é a posição do j-ésimo elétron no local do emissor e \vec{R} é a posição da nanopartícula em relação ao íon lantanídeo



Fonte: (MALTA, 1986)

$$H_{ET} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3} \pi e^2 \hbar \omega_R a^3} \sum_j \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_j|^3} \left[r_j \sum_m Y_m^1 (b_m + b_m^\dagger) + \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R (b_0 + b_0^\dagger) \right] \quad (29)$$

+ complexo conjugado

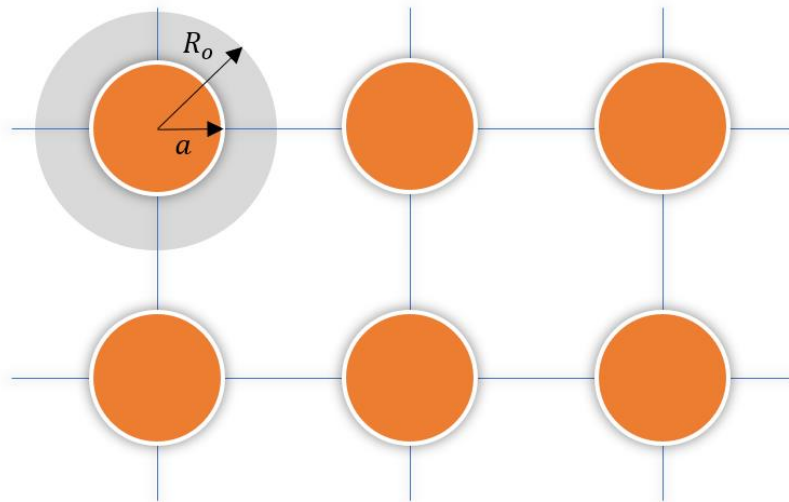
E b_m e b_m^\dagger são os operadores de aniquilação e criação, respectivamente, na direção de m e Y_m^1 são os esféricos harmônicos normalizados, de rank 1.

Resolvendo a equação 29 utilizando os métodos de Racah, temos que:

$$W_{ET} = \frac{4\pi^{\frac{3}{2}}}{3} \omega_R \mu^2 \frac{a^3}{R^6} \frac{\sqrt{\ln 2}}{\hbar \gamma} e^{-\left[\frac{\Delta^2}{(\hbar \gamma)^2}\right] \ln 2} = \frac{k}{R^6} \quad (30)$$

Onde é possível observar a dependência da distância entre doador e aceitador igual a o inverso da sexta potência. A partir dessas equações foi possível desenvolver dois modelos para interpretação dos resultados do artigo de Reisfeld et. al. em 2016. Para ambos modelos, as nanopartículas esféricas, são consideradas em uma rede onde o raio da nanopartícula é igual a a e a distância entre o centro da nanopartícula e o íon lantanídeo é igual a R_o . Este modelo está representado na Figura 16.

Figura 16 – Modelo de distribuição das nanopartículas numa rede cristalina onde R_o é a distância do centro na NP para o lantanídeo e a é o raio da NP.

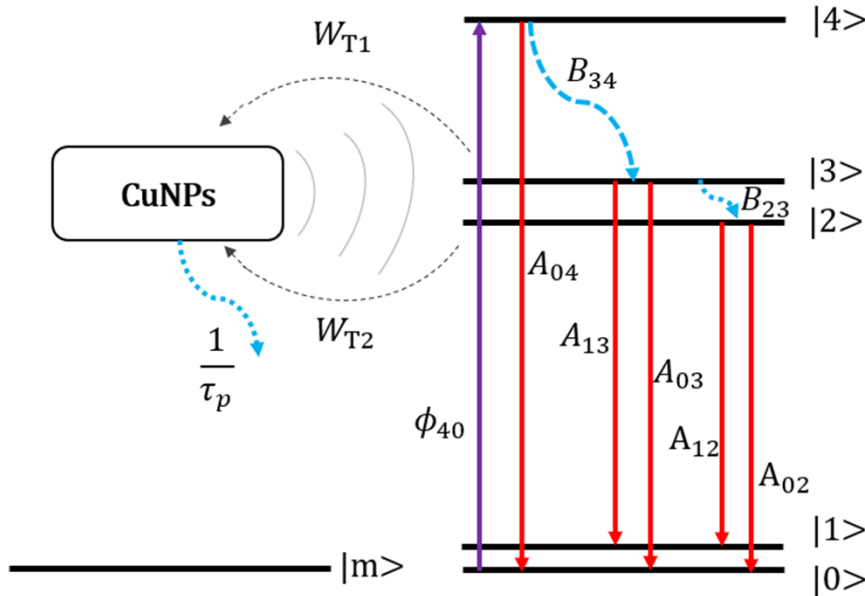


Fonte: Autora (2021)

3.1 SISTEMA 1

Levando em consideração a interação entre o plasmon da NP e o íon lantanídeo, podemos idealizar o seguinte sistema exemplificado na Figura 17. Neste, do lado esquerdo temos a representação das nanopartículas e do lado direito os níveis de energia do lantanídeo. O sistema é composto de 5 níveis de energia para o lantanídeo e dois níveis de energia para a nanopartícula.

Figura 17 – Diagrama do esquema utilizado para descrever as equações de taxa. Onde $|m\rangle$ é o estado fundamental da NP, e o retângulo com CuNPs representa a banda de plasmon das NPs, τ_p é o tempo de vida do plasmon, W_{T1} e W_{T2} são as diferentes transferências de energia, as setas em roxo são referentes a absorção e as vermelhas a emissão. As setas pontilhadas azuis são os decaimentos não-radiativos referentes de cada nível e as ondas que saem das CuNPs representam o gradiente de campo local por conta da excitação do plasmon.



Fonte: Autora (2021)

A partir deste é possível descrever equações de taxa considerando as transições e a relação das nanopartículas com o lantanídeo. Inicialmente, para o sistema com apenas o lantanídeo focamos apenas o lado direito do diagrama, de onde podemos escrever as seguintes equações:

$$\text{Nível 4: } \phi_{40}\eta_0 - \left(\frac{1}{\tau_4}\right)\eta_4 = \frac{d\eta_4}{dt} = 0 \quad 31$$

$$\text{Nível 3: } B_{34}\eta_4 - \left(\frac{1}{\tau_3}\right)\eta_3 = \frac{d\eta_3}{dt} = 0 \quad 32$$

$$\text{Nível 2: } B_{23}\eta_3 - \left(\frac{1}{\tau_2}\right)\eta_2 = \frac{d\eta_2}{dt} = 0 \quad 33$$

Sabendo que:

$$\frac{1}{\tau_4} = A_{04} + B_{34} \quad 34$$

E

$$\frac{1}{\tau_3} = A_{03} + A_{13} + B_{23} \quad 35$$

Tome que $\eta_0 \cong 1$ já que a radiação incidente não tem valores altos de intensidade, a população normalizada do estado fundamental é aproximadamente 1.

E que B_{34} e B_{23} já estão inclusos em $\tau_3\tau_4$ como mostrado nas equações acima, portanto resolvendo o sistema de equações, temos que:

$$\eta_2 = B_{23}B_{34}\phi_{40}\tau_2\tau_3\tau_4 \quad 36$$

Portanto, a equação para a intensidade (sem nanopartículas):

$$I_{12} = \hbar\omega_{12}A_{12}\eta_2 \quad 37$$

Sabendo que,

$$N = C \frac{4\pi}{3} R_o^3 \quad 38$$

Reescrevendo com a equação de η_2

$$I_{12} = \hbar\omega_{12}C \frac{4\pi}{3} R_o^3 A_{12}B_{23}B_{34}\phi_{40}\tau_2\tau_3\tau_4 \quad 39$$

Levando em consideração a interação entre as nanopartículas e o lantanídeo, podemos utilizar o modelo completo e as equações de taxa dessa vez serão modificadas por conta da transferência de energia que ocorre entre o lantanídeo e a nanopartícula. Portanto além das equações dos níveis, é necessário adicionar a equação referente ao plasmon de superfície da CuNP, estas são:

$$\textbf{Plasmon: } W_{T1}(R)\eta_3^*(R) + W_{T2}(R)\eta_2^*(R) - \left(\frac{1}{\tau_p} + W_T\right)\eta_p = \frac{d\eta_p}{dx} = 0 \quad 40$$

$$\textbf{Nível 4: } \phi_{40}\eta_0 - \left(\frac{1}{\tau_4}\right)\eta_4 = \frac{d\eta_4}{dt} = 0 \quad 41$$

$$\textbf{Nível 3: } B_{34}^*\eta_4 - \left(\frac{1}{\tau_3^*(R)} + W_{T1}(R)\right)\eta_3^*(R) = \frac{d\eta_3}{dt} = 0 \quad 42$$

$$\text{Nível 2: } B_{23}^* \eta_3^*(R) - \left(\frac{1}{\tau_2^*(R)} + W_{T2}(R) \right) \eta_2^*(R) = \frac{d\eta_2}{dt} = 0 \quad 43$$

Lembrando que os valores com * indicam o sistema com nanopartículas. Considerando que o caminho partícula-lantanídeo não é um canal eficiente de transferência de energia, por conta do tempo de vida do plasmon ser muito curto (cerca de 10^{-14} s^{-1} de acordo com a literatura), temos:

$$W_T = 0 \quad 44$$

$$\eta_0 \approx 1 \quad 45$$

Na presença de nanopartículas, as taxas ressonantes com o plasmon dependem a distância íon-NP, por isso é calculada pela integração de a a R_0 . Nesse caso, B_{23} e B_{34} não estão em ressonância com o plasmon.

Resolvendo o sistema, considerando que W_T é desprezível, temos:

$$\eta_2^*(R) = - \frac{B_{23}^* \tau_2^*(R) (\tau_3^*(R) \eta_p - B_{34}^* \tau_3^*(R) \tau_4 \tau_p \phi_{40})}{\tau_p (W_{T2}(R) \tau_2^*(R) - B_{23}^* W_{T2}(R) \tau_2^*(R) \tau_3^*(R) + 1)} \quad 46$$

E por isso,

$$dI_{12}^* = \hbar \omega_{12} A_{12}^*(R) \left(- \frac{B_{23}^* \tau_2^*(R) (\tau_3^*(R) \eta_p - B_{34}^* \tau_3^*(R) \tau_4 \tau_p \phi_{40})}{\tau_p (W_{T2}(R) \tau_2^*(R) - B_{23}^* W_{T2}(R) \tau_2^*(R) \tau_3^*(R) + 1)} \right) dN \quad 47$$

Sabendo que

$$dN = C^* 4\pi R^2 dR \quad 48$$

Temos

$$\begin{aligned} dI_{12}^* &= \hbar \omega_{12} A_{12}^*(R) \left(- \frac{B_{23}^* \tau_2^*(R) (\tau_3^*(R) \eta_p - B_{34}^* \tau_3^*(R) \tau_4 \tau_p \phi_{40})}{\tau_p (W_{T2}(R) \tau_2^*(R) - B_{23}^* W_{T2}(R) \tau_2^*(R) \tau_3^*(R) + 1)} \right) C^* 4\pi R^2 dR \end{aligned} \quad 49$$

E

$$I_{12}^* = \hbar \omega_{12} C^* 4\pi \int_a^{R_0} A_{12}^*(R) \left(- \frac{B_{23}^* \tau_2^*(R) (\tau_3^*(R) \eta_p - B_{34}^* \tau_3^*(R) \tau_4 \tau_p \phi_{40})}{\tau_p (W_{T2}(R) \tau_2^*(R) - B_{23}^* W_{T2}(R) \tau_2^*(R) \tau_3^*(R) + 1)} \right) R^2 dR \quad 50$$

Resolvendo a integral, temos:

$$\int_a^{R_0} A_{12}^*(R) \left(-\frac{B_{23}^* \tau_2^*(R) (\tau_3^*(R) \eta_p - B_{34}^* \tau_3^*(R) \tau_4 \tau_p \phi_{40})}{\tau_p (W_{T2}(R) \tau_2^*(R) - B_{23}^* W_{T2}(R) \tau_2^*(R) \tau_3^*(R) + 1)} \right) R^2 dR \quad 51$$

Onde,

$$\tau_4 = \frac{1}{A_{04} + B_{34}} \quad 52$$

$$\tau_3^*(R) = \frac{1}{A_{13}^*(R) + A_{03}^*(R) + B_{23}^*} \quad 53$$

$$\tau_2^*(R) = \frac{1}{A_{12}^*(R) + A_{02}^*(R)} \quad 54$$

$$A^*(R) = \left(1 + \frac{2\alpha^2}{R^6} \right) A^* \quad 55$$

$$W_{T2}(R) = \frac{4}{3} \pi^{3/2} \omega_R \frac{a^3}{R^6} \mu^2 \frac{\sqrt{\ln 2}}{\hbar \gamma} \exp \left(-\frac{\Delta^2}{(\hbar \gamma)^2} \ln 2 \right) = \frac{k}{R^6} \quad 56$$

A integral tem resultado igual a:

$$\left(R_o^3 - \frac{M \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{O} R_o^3}{\sqrt{M}} \right)}{\sqrt{O} \sqrt{M}} \right) - \left(a^3 - \frac{M \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{O} a^3}{\sqrt{M}} \right)}{\sqrt{O} \sqrt{M}} \right) \quad 57$$

Onde $O = (A_{12}^* + A_{02}^*)(A_{13}^* + A_{03}^* + B_{23}^*)$ e $M = (A_{13}^* + A_{03}^*)(k + 2(A_{12}^* + A_{02}^*)\alpha^2)$

Portanto,

$$I_{12}^* = \hbar \omega_{12} C^* 4\pi \frac{A_{12}^* B_{23}^* (\eta_p - B_{34}^* \tau_4 \tau_p \phi_{40})}{3\tau_p O} \left(\left(R_o^3 - \frac{M \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{O} R_o^3}{\sqrt{M}} \right)}{\sqrt{O} \sqrt{M}} \right) - \left(a^3 - \frac{M \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{O} a^3}{\sqrt{M}} \right)}{\sqrt{O} \sqrt{M}} \right) \right) \quad 58$$

A partir desse resultado podemos assumir certos comportamentos. Já que B_{34}^* está fora da ressonância com o plasmon das nanopartículas, podemos supor que

$B_{34}^* = B_{34}$. O mesmo pode ser feito com $B_{23}^* = B_{23}$. Podemos também inferir que $B_{23} * \tau_3 = 1$ e $B_{34}^* * \tau_4 = 1$ pois o tempo de vida é dominado pelo decaimento não-radiativo.

Se assumirmos que o índice de refração do sistema com e sem nanopartícula não vai ter uma diferença significativa nos resultados, temos que $(A_{12}^* + A_{02}^*) = (A_{12} + A_{02})$ e que $(A_{12} + A_{02}) * \tau_2 \cong 1$ e que $B_{23} \gg A_{13}^* + A_{03}^*$.

E sabendo que:

$$\frac{C^*}{C} = \frac{R_0^3}{(R_0^3 - a^3)} \quad 59$$

Por fim, a razão entre I_{12}^* e I_{12} , é igual a:

$$cR = \frac{I_{12}^*}{I_{12}} = \frac{(\eta_p - \tau_p \phi_{40})}{(R_0^3 - a^3) \tau_p \phi_{40}} \left(\left(R_0^3 - \frac{M \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{O} R_0^3}{\sqrt{M}} \right)}{\sqrt{O} \sqrt{M}} \right) - \left(a^3 - \frac{M \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{O} a^3}{\sqrt{M}} \right)}{\sqrt{O} \sqrt{M}} \right) \right) \quad 60$$

3.2 SISTEMA 2

Um segundo modelo foi desenvolvido para melhorar a comparação entre os dados experimentais e os dados teóricos, uma vez que as nanopartículas de cobre possuem uma facilidade em ser oxidadas. Portanto um modelo contendo apenas CuONPs foi desenvolvido. Além disso, o nível do 5D_1 foi extinto do sistema, deixando assim o sistema com quatro níveis para o lantanídeo e dois níveis das CuONPs, já que a adição deste deixaria o sistema sobrecarregado (Figura 18).

Da mesma maneira que o sistema anterior, inicialmente as equações de taxa para o sistema com apenas o lantanídeo foram feitas e depois para o sistema com as nanopartículas.

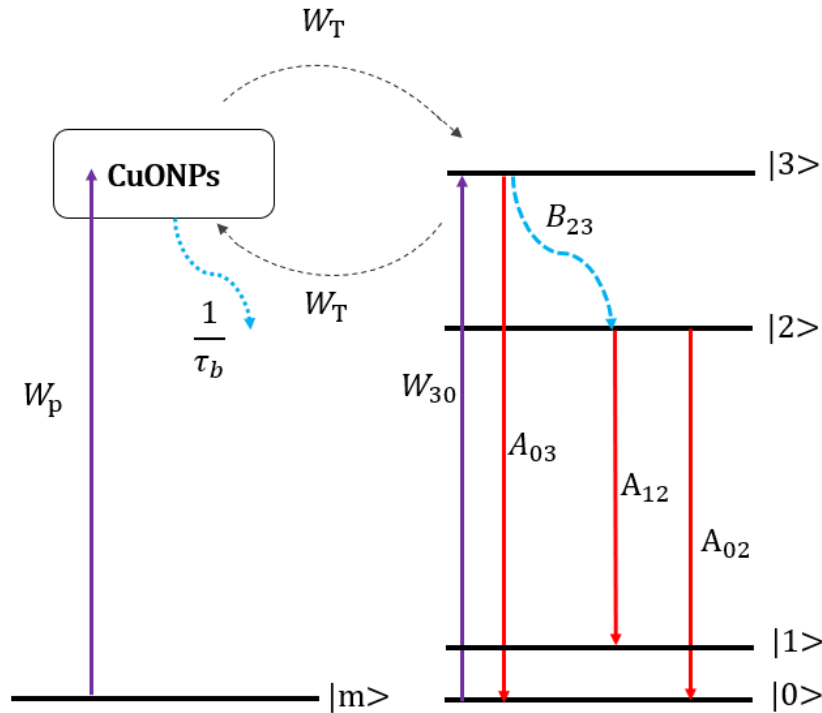
Equações de taxas para o sistema com apenas o lantanídeo:

$$\text{Nível } |3\rangle: W_{30} \eta_0 - \left(\frac{1}{\tau_3} \right) \eta_3 = \frac{d\eta_3}{dt} = 0 \quad 61$$

Nível |2>: $B_{23}\eta_3 - \left(\frac{1}{\tau_2}\right)\eta_2 = \frac{d\eta_2}{dt} = 0$

62

Figura 18 – Diagrama do esquema utilizado para descrever as equações de taxa do modelo 2. Onde $|m\rangle$ é o estado fundamental da NP, e o retângulo com CuONPs representa a banda das NPs, τ_b é o tempo de vida, W_T é referente a transferência de energia.



Fonte: Autora (2021)

Resolvendo esse sistema e substituindo o valor de η_2 na equação da intensidade, temos:

$$\eta_2 = B_{23}W_{30}\tau_3\tau_2 \quad 63$$

E

$$I_{12} = \hbar\omega_{12}C \frac{4\pi}{3}R_o^3 A_{12}B_{23}W_{30}\tau_3\tau_2 \quad 64$$

E para o sistema com as nanopartículas, temos a adição da equação referente às CuONPs – denominada de interbanda – e na equação do nível 3, a parte referente a transferência de energia que ocorre entre o lantanídeo e a nanopartícula.

$$\text{Interbanda: } W_p \eta_0 + W_T \eta_3^*(R) - \left(\frac{1}{\tau_b} + W_T \right) \eta_b = \frac{d\eta_b}{dt} = 0 \quad 65$$

$$\text{Nível |3>: } W_{30}(R) \eta_0 + W_T \eta_b - \left(\frac{1}{\tau_3^*(R)} + W_T \right) \eta_3^*(R) = \frac{d\eta_3}{dt} = 0 \quad 66$$

$$\text{Nível |2>: } B_{23}^* \eta_3^*(R) - \left(\frac{1}{\tau_2^*} \right) \eta_2^* = \frac{d\eta_2}{dt} = 0 \quad 67$$

Resolvendo em função da população do nível 2, temos:

$$\eta_2 = \frac{B_{23}^* \tau_3^*(R) \tau_2^* (\eta_b + W_{30} \tau_b - W_p \tau_b + 2W_T \tau_b \eta_b)}{\tau_b (2W_T \tau_3^*(R) + 1)} \quad 68$$

E a intensidade fica como:

$$I_{12}^* \quad 69$$

$$= \hbar \omega_{12} A_{12}^* C^* 4\pi \int_a^{R_0} \left(\frac{B_{23}^* \tau_3^*(R) \tau_2^* (\eta_b + W_{30} \tau_b - W_p \tau_b + 2W_T \tau_b \eta_b)}{\tau_b (2W_T \tau_3^*(R) + 1)} \right) R^2 dR$$

Sabendo que:

$$\frac{1}{\tau_3^*(R)} = A_{03}^*(R) + B_{23}^* \quad 70$$

E

$$\frac{1}{\tau_2^*} = A_{02} + A_{12} \quad 71$$

Resolvendo essa integral e substituindo na equação da intensidade, fazendo a razão entre eles, e tomando que as taxas que estão fora de ressonância podem ser consideradas iguais ao sistema sem nanopartículas, tomando $U = B_{23}^* + A_{03}^*$ e $L = 2k + 2A_{03}^* \alpha^2$ temos:

$$cR = \frac{1}{(R_0^3 - a^3) W_{30} \tau_3 \tau_b} * \quad 72$$

$$\left(\frac{(\alpha^2 (2B_{23}^* \tau_b W_{30} + A_{03}^* (2W_p \tau_b - 2\eta_b)) + k(-2\tau_b W_{30} + 2W_p \tau_b + 2B_{23}^* \eta_b \tau_b + 2A_{03}^* \eta_b \tau_b - 2\eta_b)) \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{U} R_0^3}{\sqrt{L}} \right)}{(U)^{\frac{3}{2}} \sqrt{L}} + \frac{(\tau_b W_{30} - W_p \tau_b + \eta_b) R_0^3}{(U)} \right) -$$

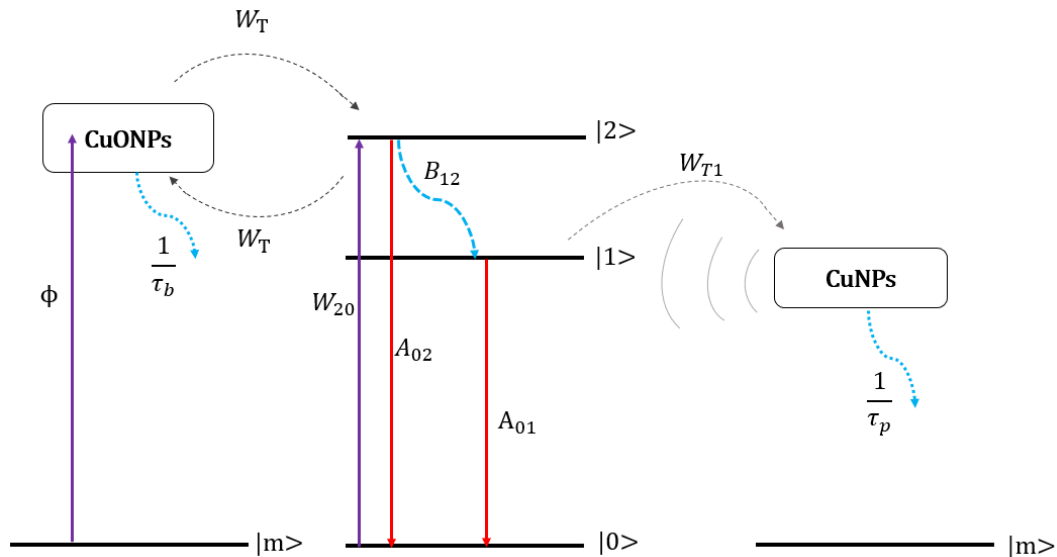
$$\left(\frac{(\alpha^2 (2B_{23}^* \tau_b W_{30} + A_{03}^* (2W_p \tau_b - 2\eta_b)) + k(-2\tau_b W_{30} + 2W_p \tau_b + 2B_{23}^* \eta_b \tau_b + 2A_{03}^* \eta_b \tau_b - 2\eta_b) \tan^{-1}(\frac{\sqrt{U} a^3}{\sqrt{L}}))}{(U)^{\frac{3}{2}} \sqrt{L}} + \frac{(\tau_b W_{30} - W_p \tau_b + \eta_b) a^3}{(U)} \right)$$

3.3 SISTEMA 3

Um terceiro modelo, levando em consideração todas as possíveis espécies presentes no sistema foi desenvolvido. Neste, foi considerada tanto a presença de nanopartículas de cobre puro, quanto de óxido de cobre (CuONPs), estas que têm espectros de absorção em comprimentos de onda mais energéticos que as CuNPs. Da mesma maneira que o modelo 2, o nível do 5D_1 foi extinto do sistema para melhor visualização dos dados.

Nesse sistema que pode ser visto na figura 7, temos que considerar que no caso da transferência de energia o caminho CuONP-ion é válido, visto que seu tempo de vida, difere das CuNPs, tem valor suficiente para que o processo de volta da transferência de energia seja possível. Para o caso das CuNPs, este continua sendo um caminho inviável.

Figura 19 – Diagrama do esquema utilizado para descrever as equações de taxa do modelo 3. Onde $|m\rangle$ é o estado fundamental da NP, e o retângulo com CuNPs representa a banda de plasmon das NPs e o retângulo com CuONPs representa a banda dessas NPs, τ_p e τ_b é o tempo de vida do plasmon e da interbanda, respectivamente, W_{T1} e W_T são as diferentes transferências de energia.



Fonte: Autora (2021)

A suas equações de taxas são representadas como:

$$\textbf{Nível 2: } W_{20}\eta_0 - \left(\frac{1}{\tau_3}\right)\eta_2 = \frac{d\eta_2}{dt} = 0 \quad 73$$

$$\textbf{Nível 1: } B_{12}\eta_2 - \left(\frac{1}{\tau_1}\right)\eta_1 = \frac{d\eta_1}{dt} = 0 \quad 74$$

Sabendo que:

$$\frac{1}{\tau_2} = A_{02} + B_{12} \quad 75$$

E

$$\frac{1}{\tau_2} = A_{01} \quad 76$$

Tome que $\eta_0 \cong 1$

$$\eta_1 = B_{12}W_{20}\tau_1\tau_2 \quad 77$$

Portanto, a equação para a intensidade (sem nanopartículas):

$$I_{01} = \hbar\omega_{01}A_{01}\eta_1N \quad 78$$

Reescrevendo com a equação de η_1 :

$$I_{01} = \hbar\omega_{01}C \frac{4\pi}{3} R_o^3 A_{01}B_{12}W_{20}\tau_1\tau_2 \quad 79$$

Agora, levando em consideração a transferência de energia que ocorre quando é adicionado ao sistema os dois tipos de nanopartículas, temos, nesse caso, a adição de duas equações uma referente ao plasmon das CuNPs e outra referente a transição de interbanda das CuONPs.

$$\textbf{Interbanda: } \phi\eta_0 + W_T(R)\eta_2^*(R) - \left(\frac{1}{\tau_b} + W_T(R)\right)\eta_b = 0 \quad 80$$

$$\textbf{Plasmon: } W_{T1}(R)\eta_1^*(R) - \left(\frac{1}{\tau_p^*}\right)\eta_p = 0 \quad 81$$

$$\textbf{Nível 2: } W_{20}^*\eta_0 + W_T(R)\eta_b^* - \left(\frac{1}{\tau_2^*} + W_T(R)\right)\eta_2^*(R) = 0 \quad 82$$

$$\text{Nível 1: } B_{12}^* \eta_2^*(R) - \left(\frac{1}{\tau_1^*(R)} + W_{T1}(R) \right) \eta_1^*(R) = 0 \quad 83$$

Resolvendo o sistema,

$$\eta_1^*(R) = \frac{\tau_1^*(R)(\eta_p + W_T(R)\eta_p + W_T(R)\eta_p\tau_b - B_{12}^*W_{20}^*\tau_2^*\tau_p^* - B_{12}^*W_{20}^*W_T(R)\tau_2^*\tau_p^*\tau_b - B_{12}^*W_T(R)\phi\tau_2^*\tau_p^*\tau_b)}{\tau_p^* + W_T(R)\tau_2^*\tau_p^* + W_T(R)\tau_p^*\tau_b} \quad 84$$

Da mesma maneira que no modelo 1, a presença das nanopartículas faz com que as taxas ressonantes com o plasmon dependam da distância entre o íon e a nanopartícula. Nesse caso, B_{12}^*, τ_2^* não estão em ressonância com o plasmon.

$$dI_{01}^* = \hbar\omega_{01}A_{01}^*(R) * \left(- \frac{\tau_1^*(R)(\eta_p + W_T(R)\eta_p + W_T(R)\eta_p\tau_b - B_{12}^*W_{20}^*\tau_2^*\tau_p^* - B_{12}^*W_{20}^*W_T(R)\tau_2^*\tau_p^*\tau_b - B_{12}^*W_T(R)\phi\tau_2^*\tau_p^*\tau_b)}{\tau_p^* + W_T(R)\tau_2^*\tau_p^* + W_T(R)\tau_p^*\tau_b} \right) dN \quad 85$$

Sabendo que

$$dN = C^* 4\pi R^2 dR \quad 86$$

Temos

$$dI_{01}^* = \hbar\omega_{01}A_{01}^*(R) * \left(- \frac{\tau_1^*(R)(\eta_p + W_T(R)\eta_p + W_T(R)\eta_p\tau_b - B_{12}^*W_{20}^*\tau_2^*\tau_p^* - B_{12}^*W_{20}^*W_T(R)\tau_2^*\tau_p^*\tau_b - B_{12}^*W_T(R)\phi\tau_2^*\tau_p^*\tau_b)}{\tau_p^* + W_T(R)\tau_2^*\tau_p^* + W_T(R)\tau_p^*\tau_b} \right) * C^* 4\pi R^2 dR \quad 87$$

E

$$I_{01}^* = \hbar\omega_{01}C^* 4\pi \int_a^{R_0} A_{01}^*(R) * \left(- \frac{\tau_1^*(R)(\eta_p + W_T(R)\eta_p + W_T(R)\eta_p\tau_b - B_{12}^*W_{20}^*\tau_2^*\tau_p^* - B_{12}^*W_{20}^*W_T(R)\tau_2^*\tau_p^*\tau_b - B_{12}^*W_T(R)\phi\tau_2^*\tau_p^*\tau_b)}{\tau_p^* + W_T(R)\tau_2^*\tau_p^* + W_T(R)\tau_p^*\tau_b} \right) * R^2 dR \quad 88$$

Resolvendo a integral, temos:

$$\int_a^{R_0} A_{01}^*(R) * \left(- \frac{\tau_1^*(R) \left(\eta_p + W_T(R) \eta_p + W_T(R) \eta_p \tau_b - B_{12}^* W_{20}^* \tau_2^* \tau_p^* - B_{12}^* W_{20}^* W_T(R) \tau_2^* \tau_p^* \tau_b - B_{12}^* W_T(R) \phi \tau_2^* \tau_p^* \tau_b \right)}{\tau_p^* + W_T(R) \tau_2^* \tau_p^* + W_T(R) \tau_p^* \tau_b} \right) * R^2 dR \quad 89$$

Onde,

$$\tau_2 = \frac{1}{A_{02} + B_{12}} \quad 90$$

$$\tau_1^*(R) = \frac{1}{\left(1 + \frac{2\alpha^2}{R^6} \right) A_{01}^*} \quad 91$$

Substituindo os valores, tomando $Z = \left(1 + \frac{2\alpha^2}{R^6} \right)$ temos:

$$\int_a^{R_0} \left(1 + \frac{2\alpha^2}{R^6} \right) A_{01}^* * \left(- \frac{\left(\frac{1}{ZA_{01}^*} \right) \left(\eta_p + \frac{k}{R^6} \eta_p + \frac{k}{R^6} \eta_p \tau_b - B_{12}^* W_{20}^* \tau_2^* \tau_p^* - B_{12}^* W_{20}^* \frac{k}{R^6} \tau_2^* \tau_p^* \tau_b - B_{12}^* \frac{k}{R^6} \phi \tau_2^* \tau_p^* \tau_b \right)}{\tau_p^* + \frac{k}{R^6} \tau_2^* \tau_p^* + \frac{k}{R^6} \tau_p^* \tau_b} \right) * R^2 dR \quad 92$$

Simplificando,

$$\int_a^{R_0} - \frac{B_{12}^* W_{20}^* R^2 k \tau_2^{*2} - B_{12}^* R^2 \phi k \tau_2^* \tau_b}{R^6 + k \tau_2^* + k \tau_b} - \frac{R^2 (\eta_p - B_{12}^* W_{20}^* \tau_2^* \tau_p^*)}{\tau_p^*} dR \quad 93$$

A integral acima tem resultado igual a:

$$- \frac{B_{12}^* \tau_2^* \left[\tan^{-1} \left(\frac{R_0^3}{\sqrt{k(\tau_2^* + \tau_b)}} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{a^3}{\sqrt{k(\tau_2^* + \tau_b)}} \right) \right] (W_{20}^* \tau_2^* - \phi \tau_b) \sqrt{k(\tau_2^* + \tau_b)}}{(\tau_2^* + \tau_b)} - \left[\frac{(R_0^3 - a^3) (\eta_p - B_{12}^* W_{20}^* \tau_2^* \tau_b)}{\tau_p^*} \right] \quad 94$$

Portanto,

$$I_{01}^* = \hbar \omega_{01} C^* 4\pi \left[\frac{B_{12}^* \tau_2^* \left[\tan^{-1} \left(\frac{R_0^3}{\sqrt{k(\tau_2^* + \tau_b)}} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{a^3}{\sqrt{k(\tau_2^* + \tau_b)}} \right) \right] (W_{20}^* \tau_2^* - \phi \tau_b) \sqrt{k(\tau_2^* + \tau_b)}}{(\tau_2^* + \tau_b)} - \left[\frac{(R_0^3 - a^3)(\eta_p - B_{12}^* W_{20}^* \tau_2^* \tau_b)}{\tau_p^*} \right] \right] \quad 95$$

E a razão entre as intensidades, logo vai ser representada pela equação:

$$cR = \frac{I_{01}^*}{I_{01}} = \frac{1}{(R_0^3 - a^3) A_{01} B_{12} \phi \tau_1 \tau_2} * \left[\frac{B_{12}^* \tau_2^* \left[\tan^{-1} \left(\frac{R_0^3}{\sqrt{k(\tau_2^* + \tau_b)}} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{a^3}{\sqrt{k(\tau_2^* + \tau_b)}} \right) \right] (W_{20}^* \tau_2^* - \phi \tau_b) \sqrt{k(\tau_2^* + \tau_b)}}{(\tau_2^* + \tau_b)} - \left[\frac{(R_0^3 - a^3)(\eta_p - B_{12}^* W_{20}^* \tau_2^* \tau_b)}{\tau_p^*} \right] \right] \quad 96$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

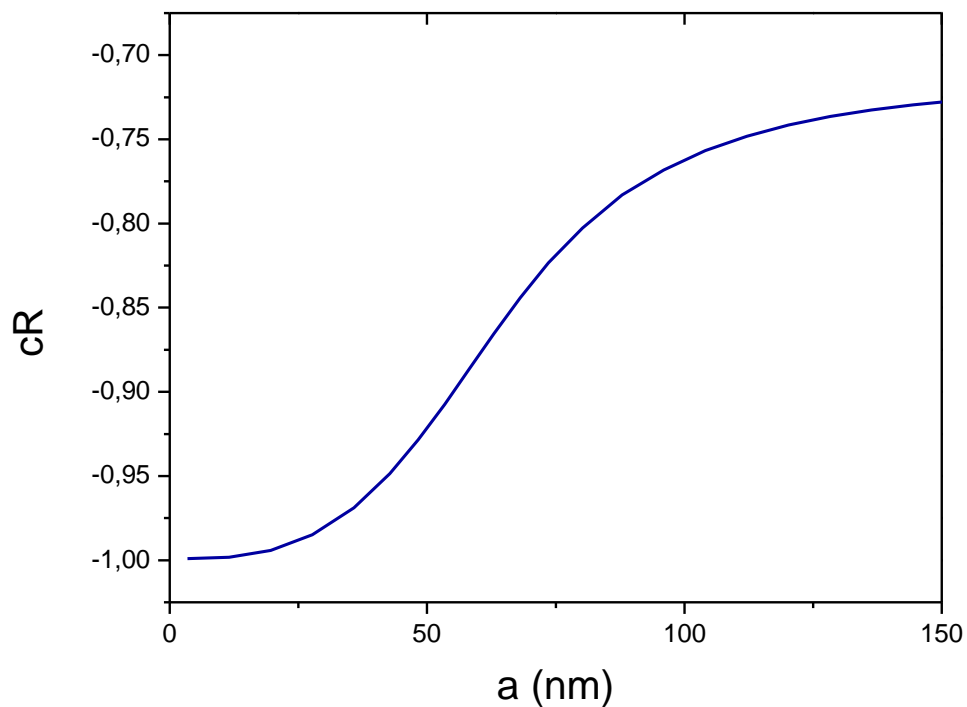
4.1 SISTEMA 1

A partir da Equação 60 foi possível desenvolver gráficos para entender melhor como o sistema se comporta. Como valores das variáveis sendo:

$$\eta_p \cong 0; \tau_p = 10^{-14} s^{-1}; \phi_{40} = 10^2 s^{-1}; \tau_4^* = 10^{-4} s^{-1}; \tau_3^* = 10^{-6} s^{-1}; \\ \tau_2^* = 10^{-3} s^{-1}$$

Resultando na figura 20,

Figura 20 – gráfico da razão entre as intensidades de acordo com o sistema 1.



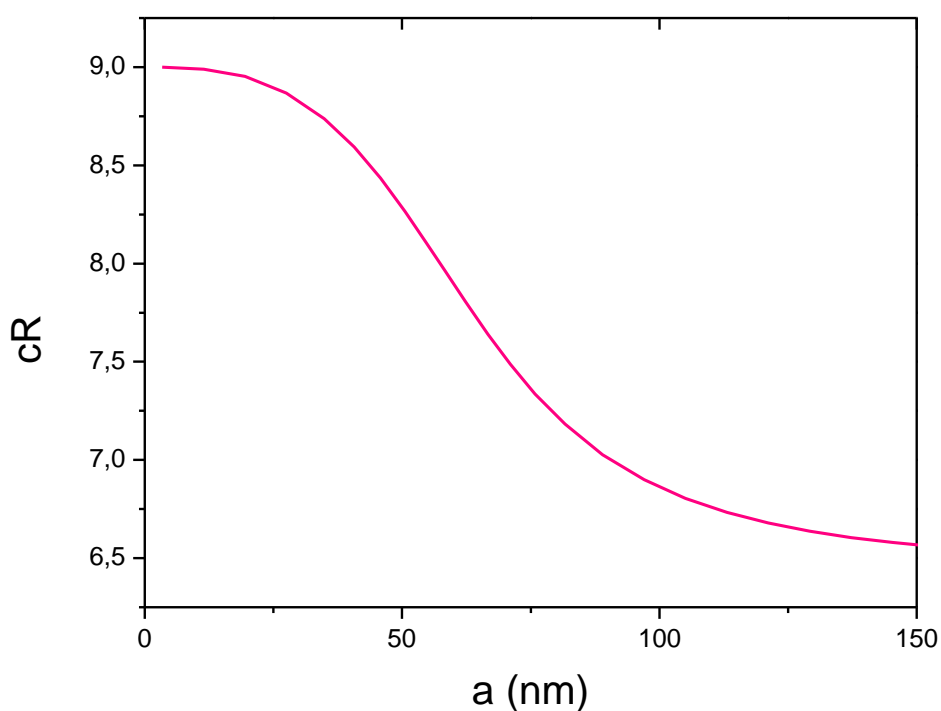
Fonte: Autora (2021).

Onde mesmo com o aumento do raio da nanopartícula, o resultado final da razão entre as intensidades é negativo, um resultado que não é ideal, já que para que ocorra um aumento na intensidade o resultado dessas razões deve ser positivo. Mesmo variando alguns parâmetros, de forma que os valores ainda assim fossem condizentes com o sistema, como taxas ou distância entre a nanopartícula e o íon lantanídeo não foram suficientes para modificar esse resultado para valores positivos.

Isso acontece porque a população do plasmon é considerada zero, já que a excitação está fora de ressonância com plasmon, o que faz com que o primeiro termo da Equação 60 se torne negativo, influenciando o valor do cR a seguir o mesmo caminho.

Se o valor da população do plasmon for modificado, por exemplo para valores que sejam maiores que $B_{34}^* \tau_4 \tau_p \phi_{40}$ é observado um cR positivo e que decresce com o aumento do raio da nanopartícula. Mas esse tipo de tratamento não pode ser empregado, pois a população do plasmon tem que ser aproximadamente zero já que a excitação do Eu^{3+} ocorre em um comprimento de onda muito distante da ressonância de plasmon de superfície das CuNPs. Além disso, esse gráfico da Figura 21 mostra também um resultado não ideal, já que o que é esperado quando o tamanho da nanopartícula aumenta, é que esse cR aumente também e que nanopartículas de menor tamanho influenciam mais na supressão da luminescência e não o contrário.

Figura 21 – gráfico da razão entre as intensidades de acordo com o sistema 1, com a população de plasmon igual a 10^{-11} .

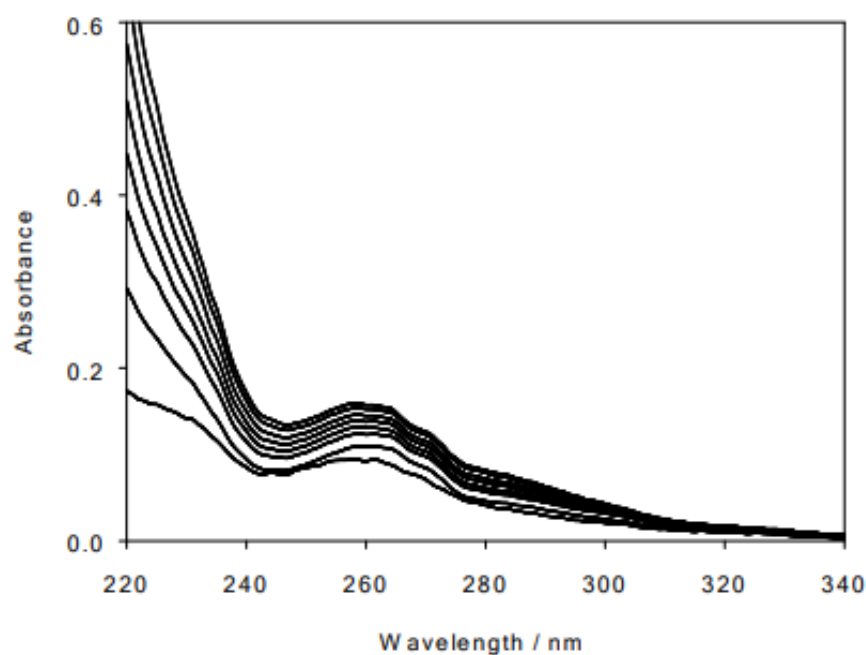


Fonte: Autora (2021)

Portanto, a partir desses resultados notamos que nosso sistema não estava representando observado nos dados experimentais, já que nestes, houve um aumento de cerca de 300% na intensidade do íon lantanídeo. Para que isso fosse resolvido foi necessário voltar a analisar os dados experimentais e tentar construir um novo sistema, que fosse capaz de representar o resultado experimental corretamente.

Ao observar os dados experimentais novamente, notamos que além da banda de plasmon das nanopartículas de cobre presente no espectro de absorção, havia indícios de outra banda, muito mais larga e de maior intensidade próxima de 300 nm. Como não poderia ser do ligante, já que ele não absorve nesse comprimento de onda, como pode ser visto na Figura 22, foi necessário pesquisar quais outras espécies poderiam estar presentes no sistema.

Figura 22 - Espectro de absorção do ligante titulado com $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

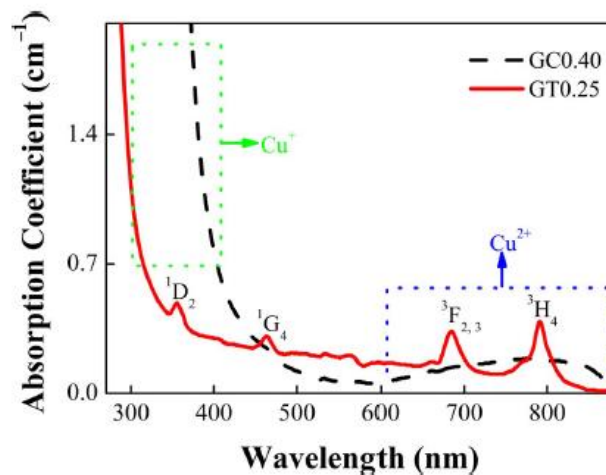


Fonte: (PICCINELLI et al., 2015)

De acordo com a literatura, esse comprimento de onda é característico de outra forma de cobre presente no sistema. Podendo ser resquícios de Cu^+ presente no sistema ou indicando a presença de nanopartículas de óxido de cobre (tanto CuO quanto CuO_2) presentes na solução. No caso de outras espécies de cobre, como por exemplo íons de Cu^{2+} , a banda característica destes, aparece em comprimentos de onda próximos de 800 nm, o que não é observado no caso em questão. (BLOSI et al., 2011; JIMÉNEZ; HOCKENBURY, 2013; ZHANG et al., 2021)

Qualquer uma dessas possibilidades pode causar essa mudança no espectro de absorção e diminuir a intensidade da banda em 580nm. Para o primeiro caso, de acordo com Zhang e colaboradores (2021), íons de Cu^+ podem ser observados quando ocorre um aumento na intensidade próximo de 400 nm (Figura 23) (ZHANG et al., 2021).

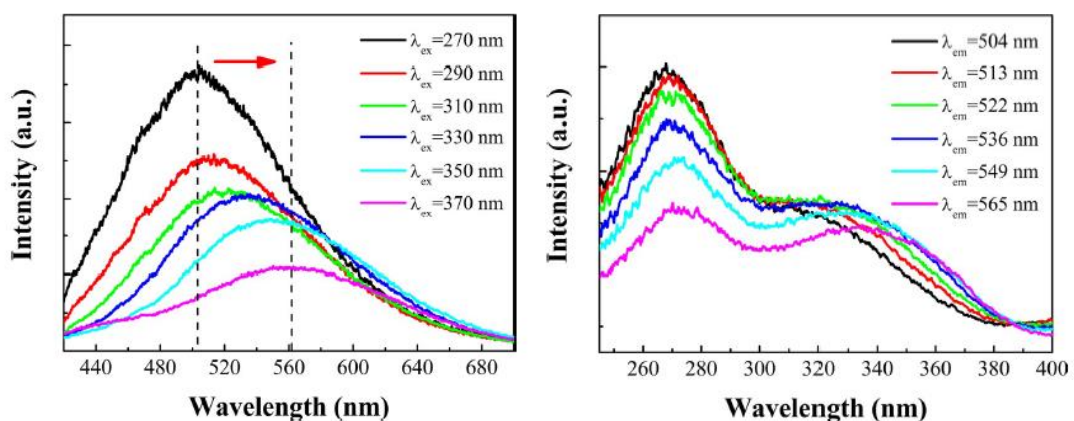
Figura 23 - Espectros de absorção de Tm^{3+} e vidros de germanato dopado com íons de cobre.



Fonte: (ZHANG et al., 2021)

Esses mesmos autores, testaram excitar vidros em diferentes comprimentos de onda (270-370 nm) e observaram que duas bandas apareciam no espectro de excitação próximas de 240-300 nm e a outra banda em 300-390 nm (Figura 24), estas estão presentes por causa da mesma transição que vem do estado fundamental ($3d^{10}$) para o estado excitado $3d^9 4s^1$ do cobre (ZHANG et al., 2021).

Figura 24 - Espectros de emissão de vidro sob a excitação e emissão em diferentes comprimentos de onda.



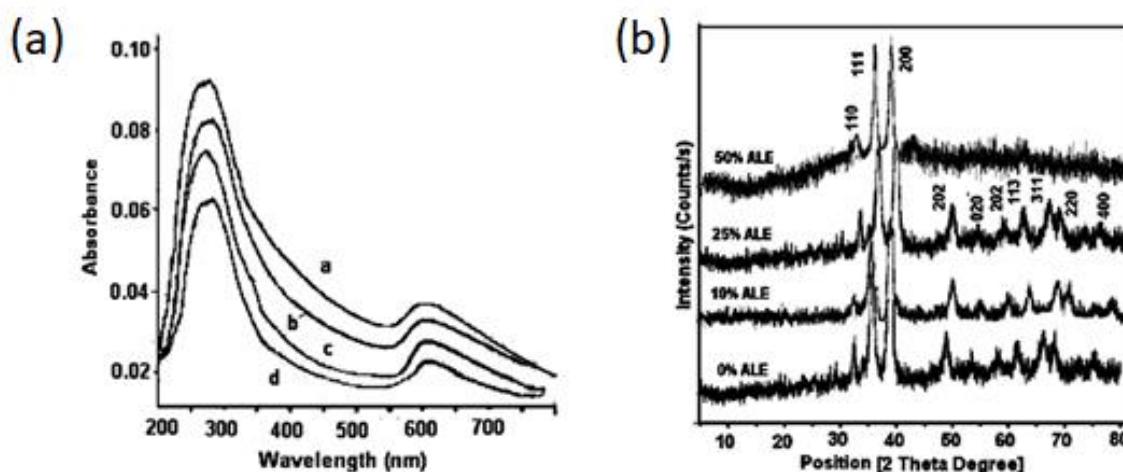
Fonte: (ZHANG et al., 2021)

No caso dos resultados de Reisfeld et.al 2016, essas duas bandas não aparecem nem no espectro de excitação e nem no espectro de emissão, o que sugere que não são íons de Cu^+ que estão modificando o espectro de absorção. A banda que inicialmente aparece no espectro de excitação, quando adicionado as CuNPs, é próxima de 440 nm.

Como foi mencionado anteriormente, além do Cu^+ existe a possibilidade da presença de CuONPs no meio se levarmos em consideração o espectro de absorção. Esse tipo de partícula apresenta esta banda característica próxima de 270 nm.

Gunalan e colaboradores (2012) ao sintetizar CuONPs apresentou um espectro de absorção contendo duas bandas - uma próxima a 300 nm e a outra 600 nm - que o grupo sugeriu serem bandas referentes ao óxido de cobre, confirmando com o uso de difração de raios-X (DRX) este que mostra claramente os picos característicos entre 30 e 40 graus de óxido de cobre (Figura 25a e b).

Figura 25 – (a) Espectros de UV-Vis de nanopartículas de CuO (b) padrões de DRX das CuONPs.

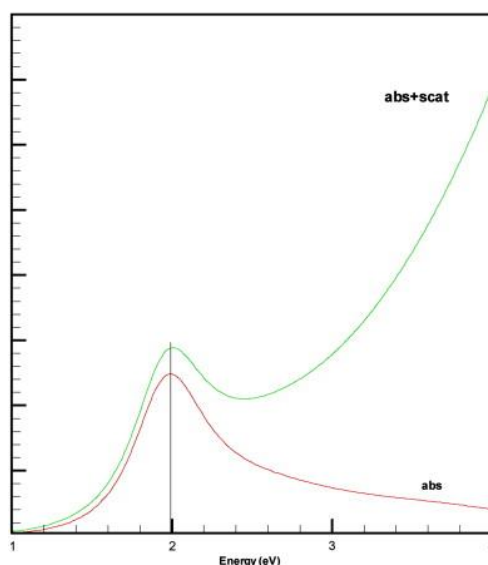


Fonte: (GUNALAN; SIVARAJ; VENCKATESH, 2012)

Esse comportamento é claramente observado no espectro de absorção feito por Reisfeld e colaboradores, indicando que é bem provável a presença de CuONPs no meio. Outra característica muito comum a CuNPs é a facilidade de ocorrer uma oxidação na superfície da nanopartícula, criando assim uma situação onde uma casca de óxido de cobre é criada na nanopartícula. Ghodselahi e colaboradores (2011)

estudaram como essa camada de Cu_2O poderia afetar os espectros de UV-Vis de nanopartículas de cobre e descobriram que essa banda em torno de 300 nm aparece devido ao espalhamento que acontece quando existem óxidos de cobre no meio, como um núcleo-casca de $\text{Cu}@\text{Cu}_2\text{O}$, como pode ser visto na Figura 26.

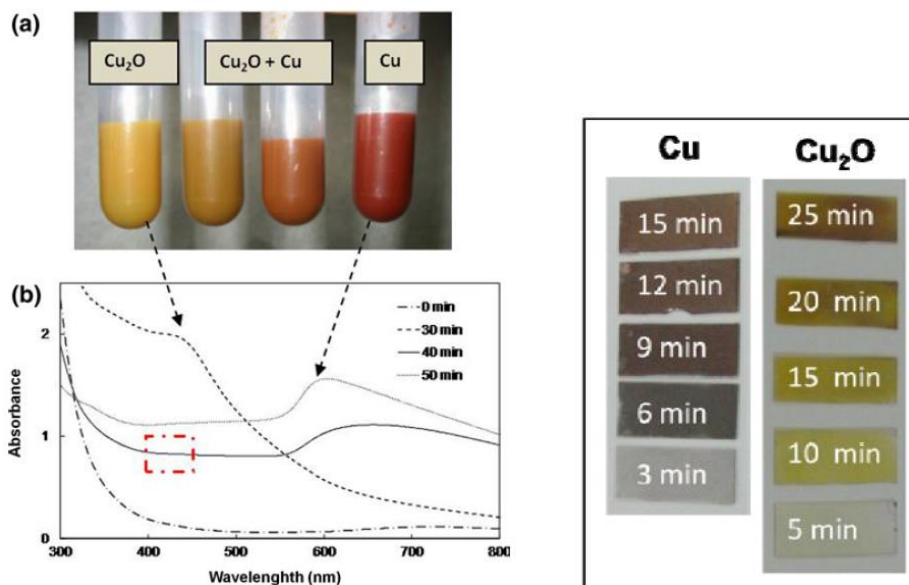
Figura 26 – banda de ressonância de plasmon de superfície sem considerar a parte referente ao espalhamento (abs) e considerando o espalhamento das NPs de $\text{Cu}@\text{Cu}_2\text{O}$.



Fonte: (GHODSELAHI; VESAGHI, 2011)

Outra indicação de que existiam óxidos de cobre no meio foi a coloração da solução das nanopartículas após o tratamento com HECA no artigo original. De acordo com Susman et al. (2012) a deposição de nanopartículas de óxido de cobre (Cu_2O) indica que essas partículas apresentam uma cor amarelada característica (Figura 27), enquanto as nanopartículas de cobre apresentam uma cor marrom avermelhada. No artigo de Reisfeld após a adição HECA as CuNPs que eram marrom avermelhadas se tornaram amareladas. O mesmo comportamento é observado quando Blosi (2011) sintetiza CuNPs e observa as diferentes colorações referentes as diferentes espécies de cobre em solução (BLOSI et al., 2011).

Figura 27 – a) soluções referentes aos diferentes tipos de nanopartículas de cobre presentes, b) espectros de absorvância das diferentes NPs e c) deposição de NPs e Cu e Cu_2O em vidros.



Fonte: (BLOSI et al., 2011; SUSMAN et al., 2012)

Além disso, os espectros de UV-Vis de BloSI mostram o aumento na absorção em comprimentos de onda próximos de 400 nm para CuONPs e como isso não é observado se existirem apenas CuNPs no meio. O. Peña e colaboradores em 2011 estudaram o efeito da oxidação na superfície de nanopartículas de cobre e chegaram a conclusão de que quando o semiconductor – CuO – é adicionado ao meio, a banda de plasmon da nanopartícula diminui sua absorção por causa da menor concentração de CuNPs puras no meio e que também é observado uma modificação da posição dessa banda. Além disso eles também estudam o campo elétrico interno dessas nanopartículas e descobriram que apesar das Cu@CuONPs terem campo elétrico interno 1,5 vezes mais intenso que as CuNPs, o campo elétrico fora das nanopartículas não é afetado (BLOSI et al., 2011; PEÑA-RODRÍGUEZ; PAL, 2011).

Portanto, sugerimos que este sistema de Reisfeld pode conter CuONPs, e isso pode ser estudado a partir do sistema 2, onde temos apenas CuONPs no meio. E como ainda existe a banda de plasmon em 580 nm – mesmo que de baixa absorção – é possível que também existam CuNPs no sistema. Por isso, houve a necessidade de criar o sistema 3 onde temos a presença de CuONPs e CuNPs ao mesmo tempo.

4.2 SISTEMA 2

Para o sistema 2, levamos em consideração que as nanopartículas presentes eram totalmente CuONPs, visto que o espectro de absorbância e a coloração da solução indicavam a oxidação dessas partículas.

Apesar de não estar em ressonância com a nanopartícula, esse sistema é dependente do valor da taxa de decaimento não radiativo (B_{23}). Quando aumentamos o valor de B_{23} , aumentamos também o cR. Esse aumento no valor da taxa pode acontecer, por conta da transferência de energia que está ocorrendo no sentido de Ln-NP e NP-Ln. Esta, e o aumento do campo local influenciam a população deste nível, o que consequentemente influencia o valor da taxa de decaimento não radiativa.

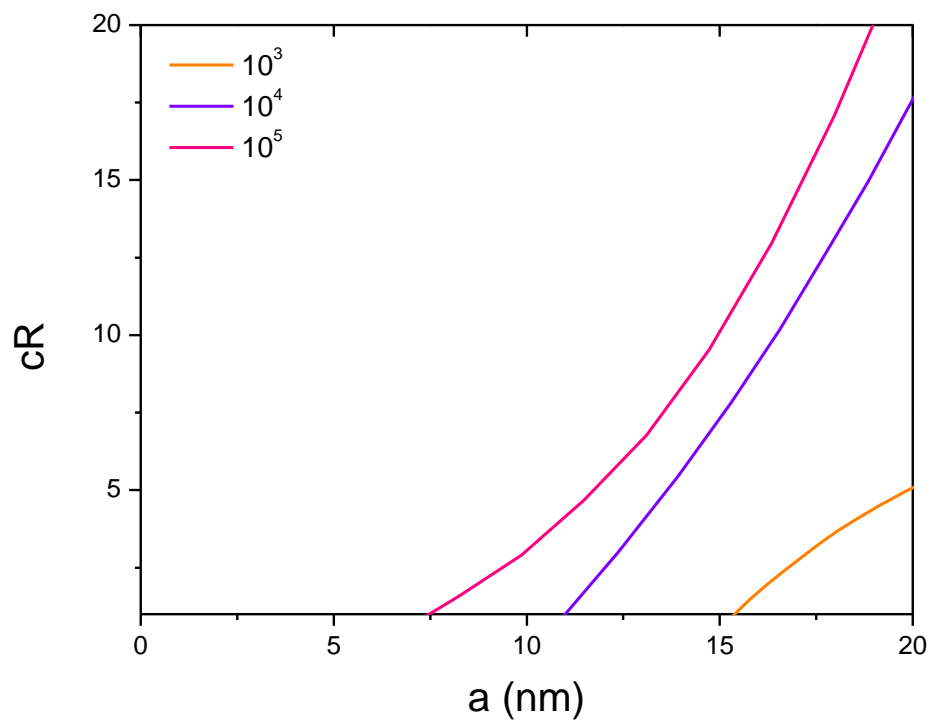
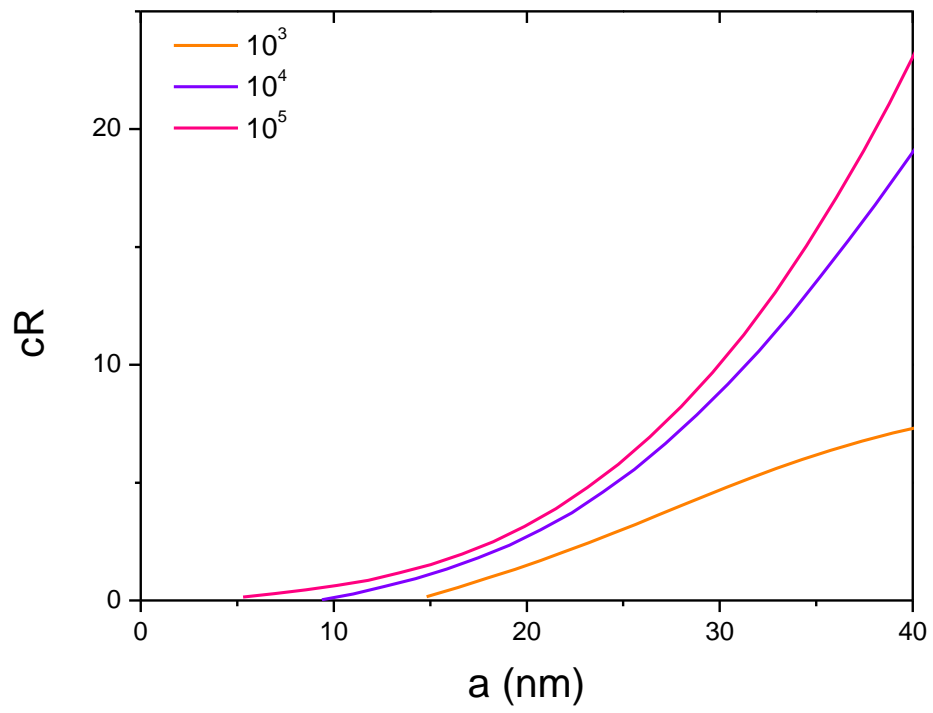
Como a excitação ocorre exatamente no comprimento de onda da banda da nanopartícula, a população não pode ser zero, como era o caso do sistema 1, mas também não é um valor muito alto, ficando entre $10^{-8} \sim 10^{-9}$. Valores maiores que estes fazem com que o sistema não se comporte de forma adequada – resultando em valores negativos de cR.

Com a diminuição da distância entre a NP e o Ln, de 40 nm para 20 nm, existe uma mudança significativa nos resultados. Com a menor distancia (20 nm), tem-se um aumento de luminescência com nanopartículas de menores tamanhos. Mas é notável que as nanopartículas devem ter no caso da $d = 40$ nm um raio maior que 5 nm e no caso de $d = 20$ nm, um raio maior que 7 nm, pois para valores menores que estes, o resultado do cR é negativo. Além disso, quanto menor o valor de B_{23} , maior deve ser a nanopartícula para um aumento significativo da luminescência. Isso acontece pois com nanopartículas muito pequenas o aumento do campo local é menor, o que interfere nos valores da intensidade.

É notável que em ambas as distâncias, temos no final ao mesmo cR (Equação 72) (aumento de cerca de 22 vezes) e que os sistemas apresentam melhores resultados com os valores mais altos de B_{23} – não tendo uma mudança grande no caso de 10^4 e 10^5 , quando comparado ao caso de 10^3 .

Dados utilizados: $\eta_b \cong 10^{-8}$; $\tau_b = 10^{-9} s^{-1}$; $W_{30} = 10^2 s^{-1}$; $W_p = 10^2 s^{-1}$; $A_{03}^* = 10^2 s^{-1}$

Figura 28 – razões entre as intensidades do sistema modificando B_{23} (a) R_0 : 40 nm e (b) 20 nm



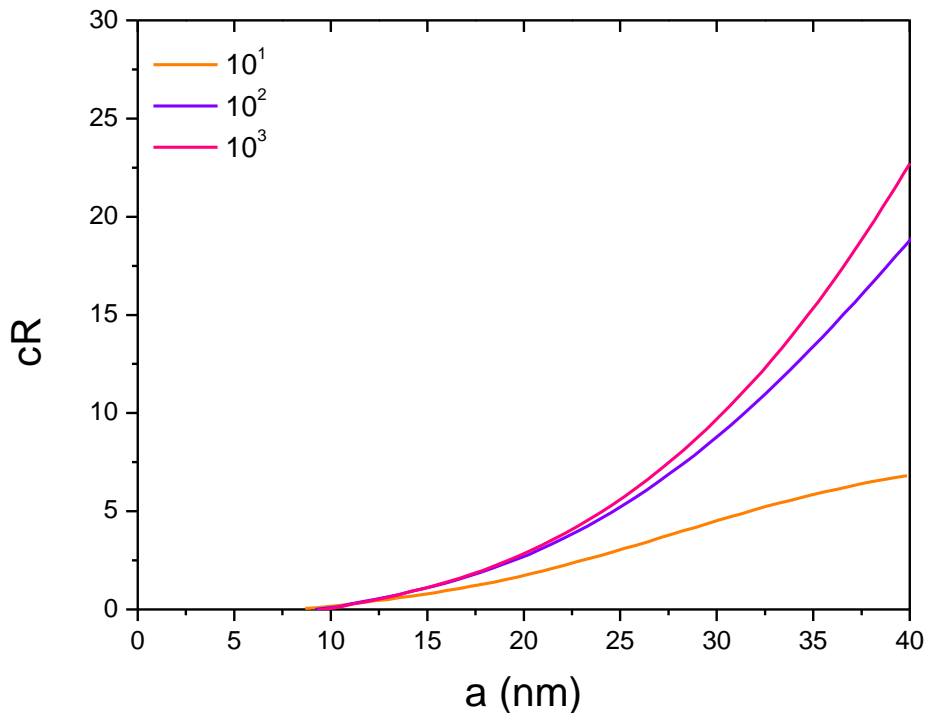
Fonte: Autora (2021)

Outro valor importante nesse sistema é o da taxa A_{03} . Por conta da proximidade com o nível da NP, a população do nível 3 é afetada e em consequência A_{03} também. Quanto maior o valor de A_{03} , menor o tempo de vida daquele nível e maior será o cR, como pode ser visto na Figura 29. Sendo, portanto, as taxas B_{23} e A_{03} ambas significativas para resultados positivos do sistema.

Pela excitação estar em ressonância com o nível da NP, era de se esperar que o resultado fosse positivo, pois caímos no caso onde a excitação se encontra em ressonância com a banda das CuONPs. Como foi discutido na introdução, esse tipo de aumento de intensidade é proveniente principalmente do aumento do campo local e também por conta da excitação nesse comprimento de onda, mais íons são levados para o estado excitado, aumentando a eficiência de excitação e também a luminescência. Um dos problemas deste tipo de aumento de intensidade ocorre com a possibilidade de supressão quando as NPs absorvem a luz incidente e transformam em energia térmica. (LIU et al., 2021) Este efeito não pode ser desconsiderado nesse caso, já que a excitação ocorre em comprimentos de onda de menor valor.

Portanto, para ter esse aumento é necessário encontrar a melhor distância entre Ln e NP de forma que essa luz incidente não seja absorvida causando a liberação de energia térmica pelas NPs e diminuindo a intensidade e como notamos nos resultados da Figura 28 a distância entre Ln e NP é de fundamental importância para esse sistema.

Figura 29 – gráfico mostrando a influência do valor de A_{03} no sistema.



Fonte: Autora (2021)

4.3 SISTEMA 3

Neste modelo, temos dois canais de transferência de energia do lantanídeo um para i) CuONPs e o outro para ii) CuNPs. A transferência de energia de volta para o lantanídeo só é possível no caso das CuONPs, pois seu tempo de vida é maior que o tempo de vida do plasmon das CuNPs. Por ter mais do que um canal de transferência de energia, é notável que após organização dos cálculos, um dos termos acaba desaparecendo das equações, sendo ele a polarizabilidade.

Sabendo que, de acordo com Couto e colaboradores (2016), k e α estão relacionados à transferência de energia proveniente do balanço do efeito do gradiente do campo local e do íon lantanídeo, mas isso ocorre apenas se não existirem canais adicionais de transferência de energia. No momento em que existem esses canais adicionais o α , nesse caso, desaparece das equações sendo essa uma das maiores diferenças entre os três modelos – se não levarmos em consideração os termos que aparecem por conta das transições de interbanda como por exemplo τ_b .

No caso do trabalho estudado, temos que levar em consideração que a excitação está em ressonância com as transições de interbanda presentes no sistema.

Apesar da excitação não estar em ressonância com o plasmon de superfície das CuNPs, ainda é possível que o aumento na luminescência que ocorra, seja proveniente dessa interação da ressonância entre CuNPs e o 5D_0 do európio, dado que a banda em 580 nm ainda está presente, mesmo que com uma baixa intensidade, ou até da interação entre o outro tipo de nanopartícula presente nesse ambiente, como discutimos no caso do sistema 2.

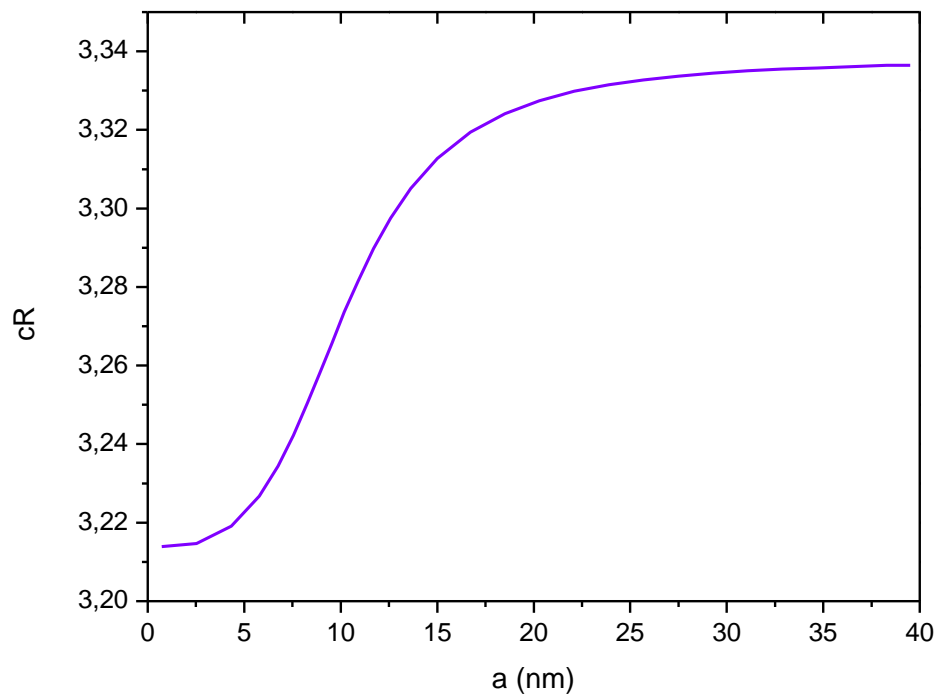
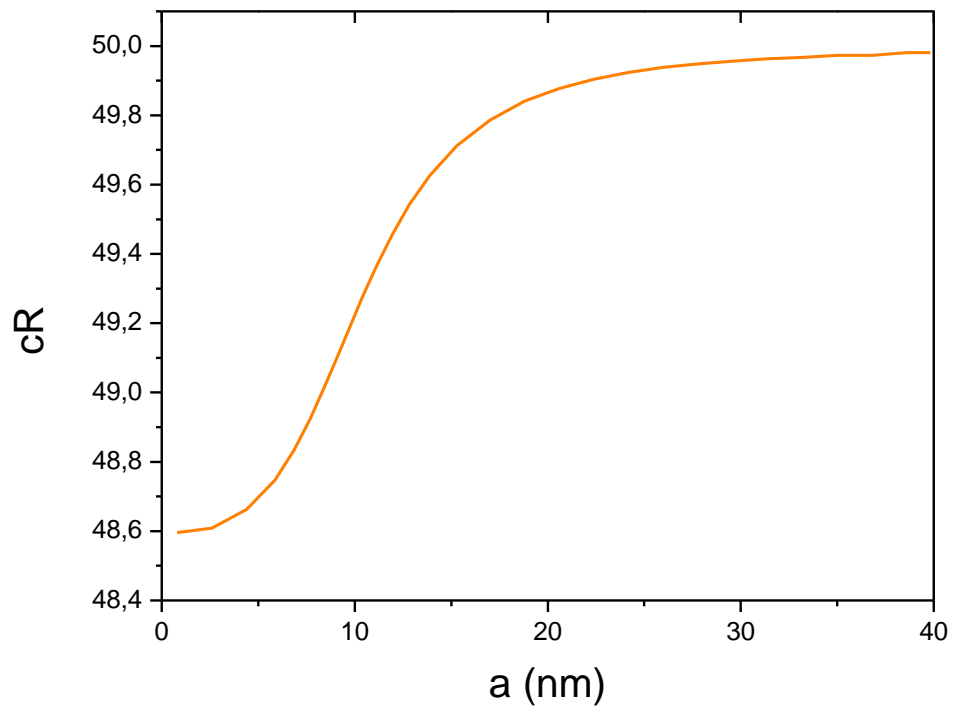
Ambos os casos podem causar aumento do campo local, o que consequentemente pode aumentar a intensidade da emissão. Outras consequências da excitação estar em ressonância com as transições de interbanda é que a transferência de energia entre CuONP-Ln é favorecida e que a população desse nível também é afetada por causa disso.

Como a emissão do Eu^{3+} está em ressonância com a banda do plasmon da CuNP, temos então o terceiro caso comentado na fundamentação teórica. Notamos que os poucos casos que existem na literatura onde a banda do plasmon está em ressonância com a emissão e a excitação está em ressonância com a banda de absorção da outra nanopartícula, a intensidade da luminescência não aumenta tanto quanto o esperado. Isso se deve por conta da transferência de energia que ocorre quando o nível da CuNP e do lantanídeo são próximos, o que resulta em energia perdida de forma térmica, diferente da transferência energia que ocorre com as CuONPs e o Ln, esta que pode ocorrer no sentido contrário e não ser perdida como acontece com as CuNPs.

De acordo com os dados experimentais as transições que saem do 5D_0 são afetadas com a adição das nanopartículas, sendo a transição puramente magnética $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ a que tem um maior aumento, de cerca de 400%, seguido da $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com cerca de 300% de aumento nos dados experimentais. Esses mesmos resultados são alcançados nesse sistema teórico quando os seguintes dados são inseridos nas equações.

Dados utilizados: $\eta_p \cong 0$; $\tau_b = 10^{-9} s^{-1}$; $W_{20} = 10^2 s^{-1}$; $\phi = 10^2 s^{-1}$; $A_{01}^* = 3 * 10^2 s^{-1}$

Figura 30 – variação do cR quando a taxa A01 é modificada em a) $2 \times 10^1 s^{-1}$ e em b) $3 \times 10^2 s^{-1}$



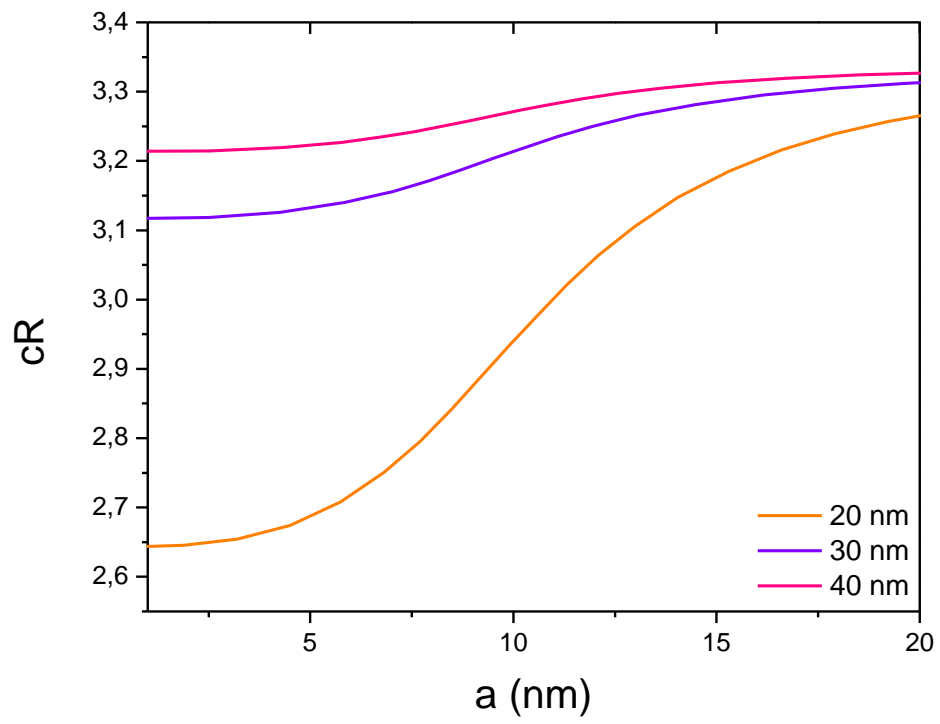
Fonte: Autora (2021)

Portanto, utilizando o sistema 3, é possível notar que o cR é diretamente dependente do valor da taxa A_{01} (Figura 30). Como essa taxa é dependente da distância do campo local – este que tem um impacto na população desse nível e lembrando que essa população também é influenciada pela transferência de energia ion-NP, com o aumento dos valores dessa taxa, ocorre a diminuição dos valores do cR por causa da competição entre esses canais que acabam diminuindo a intensidade da luminescência do meio.

Como a ressonância entre a excitação e a banda da CuNP não existe, esse aumento na luminescência é proveniente quase que completamente da sobreposição da banda de plasmon em 580 nm e da emissão do európio próximo desse comprimento de onda. Como a intensidade da banda da NP é baixa, esse aumento não é tão intenso. É notável a partir dos dados experimentais que as emissões não aumentam de forma igual, indicado que em uma delas a possibilidade da transferência de energia ion-NP estar acontecendo é grande, e por isso elas não aumentam no mesmo fator, como ocorreu no caso de Mawlud (2019) que também observou esse tipo de comportamento quando a banda das NPs estava muito próxima da banda de emissão do Ln.

Como a taxa B_{12} não está em ressonância com o plasmon da CuNP, esta não afetará o resultado dos valores de cR. Mostrando que realmente o cR é diretamente dependente dos valores da taxa A_{01} . Como o valor da mesma é influenciado pela distância do Ln para a NP, quando mudamos os valores dessa distância, modificamos também o comportamento da intensidade (Figura 31). Quanto menor a distância, menor o valor de cR encontrado, confirmando que existe essa transferência de energia e que quanto mais próxima, mais eficiente ela será, fazendo com que a diminuição da luminescência ocorra, uma vez que ela é perdida em forma térmica.

Figura 31 – variação do cR com a mudança do valor da distância R_0 .



Fonte: Autora (2021)

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O objetivo deste trabalho inicialmente foi discutir e formular um modelo teórico, a partir de equações de taxas e estudos de população dos níveis de energia, que pudesse explicar o comportamento de complexos de Eu^{3+} na presença de nanopartículas de cobre. Durante o desenvolvimento do trabalho, foi possível notar que os dados experimentais indicavam que exista a possibilidade de outro tipo de nanopartícula de cobre presente no sistema, nesse caso, nanopartículas de óxido de cobre.

Por isso se tornou necessário considerar três sistemas, um com apenas CuNPs, outro com apenas CuONPs e o terceiro com ambas as nanopartículas. A partir dos sistemas feitos e com os resultados referentes aos dados experimentais, foi notável que existia mais do que apenas CuNPs no meio. O caso do sistema 2 com apenas CuONPs teve os melhores resultados das razões de intensidade, seguido do caso do sistema 3. Sendo também este último o que mais se aproximou dos resultados experimentais.

O sistema 3 se adequa mais aos resultados experimentais pois conta com dois canais de transferência de energia, sendo um deles (Ln-CuNP) não favorável para o aumento da luminescência, causando resultado menor nos valores do aumento da intensidade. Ainda assim, o sistema 2 pode ser adequado para os resultados experimentais, mas como o aumento nos dados experimentais foi de apenas 300%, a probabilidade é que realmente esteja ocorrendo transferência de energia e esta esteja sendo perdida na forma de energia térmica, como acontece no sistema 3. Além disso, como o aumento da intensidade não ocorre no mesmo fator para ambas as transições, este é outro indicativo que existem mais do que um tipo de nanopartícula no meio.

De acordo com os sistemas, o aumento das nanopartículas aumenta o cR, pois este aumento é proporcional ao aumento do campo local. Além disso, a distância da NP para o Ln é importante para os resultados, se estiverem próximos demais, pode aumentar a taxa da transferência de energia e esta pode ser perdida para o meio, diminuindo a intensidade. Mas a distância não pode ser grande, pois é necessário que tenha algum tipo de interação entre as NPs e o Ln. Também é notável que os sistemas

que têm a excitação próxima da banda de ressonância da NP têm melhores resultados, como foi o caso do sistema 2.

Não podemos deixar de discutir também as limitações desse sistema. Como utilizamos um sistema distribuído em uma rede cristalina com distância fixa de R_0 , alguns problemas nos resultados podem aparecer por conta disso já que isso não reflete o sistema experimental de forma correta. Uma maneira de tentar contornar esse problema seria utilizar posicionamentos diferentes de tal forma que R_0 pudesse ser variado para se aproximar mais do processo experimental.

Portanto, com estes resultados é possível sugerir que um sistema com apenas CuONPs utilizando essa mesma excitação (265 nm) é mais favorável para o aumento da luminescência, podendo ter valores de cerca de 22 vezes mais intensos. Além disso, CuONPs são mais estáveis que CuNPs, pois a oxidação que poderia acontecer, ocorreu. Para sistemas com CuNPs apenas, é necessário que a excitação esteja próxima da banda de ressonância da CuNP para que esse aumento seja significativo. É importante levar em consideração a distância entre as NPs e o Ln, portanto a utilização de espaçadores, como camadas de sílica, pode ser vantajosa.

REFERÊNCIAS

- ADRIAN, M. **The Mincing Mockingbird Guide to Troubled Birds**. v.1, p. 54. The Mincing Mockingbird, Inc. 2012.
- AMENDOLA, V.; MENEGHETTI, M. Size evaluation of gold nanoparticles by UV-vis spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 11, p. 4277–4285, 2009.
- ATWOOD, D. A. **The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications**. 1st. ed. [s.l.] Wiley, 2012.
- BARNES, W. L. Particle plasmons: Why shape matters. **American Journal of Physics**, v. 84, n. 8, p. 593–601, 2016.
- BEITZ, J. V. Chapter 120 Similarities and differences in trivalent lanthanide- and actinide-ion solution absorption spectra and luminescence studies. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [s.l.: s.n.]. v. 18p. 159–195.
- BLOSI, M. et al. Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 1, p. 127–138, 2011.
- BRANSDEN, B. H.; JOACHAIN, C. J. **Quantum Mechanics**. 2nd. ed. [s.l.] PEARSON INDIA, 2012.
- BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanides. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013. p. 1–43.
- BÜNZLI, J.-C. G. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 67, n. 23–24, p. 3706–3733, 17 dez. 2014.
- BUZEA, C.; PACHECO, I. I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. **Biointerphases**, v. 2, n. 4, p. MR17–MR71, 2007.
- CAO, J.; SUN, T.; GRATAN, K. T. V. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 195, p. 332–351, 2014.
- CARNALL, W. T. Chapter 24 The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [s.l.: s.n.]. p. 171–208.
- CARNALL, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1989.
- CARNEIRO NETO, A. N. et al. **Effects of spherical metallic nanoparticle plasmon on 4f-4f luminescence: A theoretical approach**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2018.
- CARNEIRO NETO, A. N. et al. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [s.l.: s.n.]. v. 56p. 55–162.
- CHEISSON, T.; SCHELTER, E. J. Rare earth elements: Mendeleev's bane, modern marvels. **Science**, v. 363, n. 6426, p. 489–493, 2019.
- CHEN, S.; YU, Y. L. **Fluorescence resonance energy transfer (FRET) spectroscopy**. Third Edit ed. [s.l.] Elsevier, 2019. v. 3
- CHOWDHURY, M. H.; RAY, K.; LAKOWICZ, J. R. **The use of aluminum nanostructures in plasmon-controlled fluorescence applications in the ultraviolet toward the label-free detection of biomolecules**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2019. v. 1–5
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- DE BETTENCOURT-DIAS, A. Lanthanides: Electronic Structure. **Encyclopedia of**

Inorganic and Bioinorganic Chemistry, 2012.

DE BETTENCOURT-DIAS, A. **Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials**. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2014. v. 9781119950

DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the emission and absorption of radiation.

Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, v. 114, n. 767, p. 243–265, mar. 1927.

DREXHAGE, K. H. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time.

Journal of Luminescence, v. 1–2, n. C, p. 693–701, 1970.

ESTEBAN, R.; LAROCHE, M.; GREFFET, J. J. Influence of metallic nanoparticles on upconversion processes. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 3, 2009.

FERMI, E. **Nuclear Physics: A Course Given by Enrico Fermi at the University of Chicago**. 2nd. ed. [s.l.] University of Chicago Press, 1974.

GHODSELAHI, T.; VESAGHI, M. A. Localized surface plasmon resonance of Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles: Absorption, scattering and luminescence.

Physica B: Condensed Matter, v. 406, n. 13, p. 2678–2683, 2011.

GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K. Chapter 167 Spectral intensities of f-f transitions. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [s.l.] Elsevier, 1998. v. 25p. 101–264.

GUNALAN, S.; SIVARAJ, R.; VENCKATESH, R. Aloe barbadensis Miller mediated green synthesis of mono-disperse copper oxide nanoparticles: Optical properties.

Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 97, p. 1140–1144, 2012.

HENRIE, D. E.; FELLOWS, R. L.; CHOPPIN, G. R. Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 18, n. 2, p. 199–224, fev. 1976.

JAIN, P. K. et al. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 14, p. 7238–7248, 2006.

JIMÉNEZ, J. A.; HOCKENBURY, J. B. Spectroscopic properties of CuO, SnO, and Dy₂O₃ co-doped phosphate glass: From luminescent material to plasmonic nanocomposite. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 20, p. 6921–6928, 2013.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.

KASSAB, L. R. P.; DA SILVA, D. S.; DE ARAÚJO, C. B. Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of Eu³⁺ doped germanate glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 11, p. 3–8, 2010.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.

KLAR, T. et al. Surface-plasmon resonances in single metallic nanoparticles.

Physical Review Letters, v. 80, n. 19, p. 4249–4252, 1998.

LEE, K. S.; EL-SAYED, M. A. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, p. 19220–19225, 2006.

LIU, G.; JACQUIER, B. **Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials**. 1st. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. v. 83

LIU, J. et al. Modulated luminescence of lanthanide materials by local surface plasmon resonance effect. **Nanomaterials**, v. 11, n. 4, 2021.

LIU, S. Y. et al. Simultaneous excitation and emission enhancement of fluorescence

- assisted by double plasmon modes of gold nanorods. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 20, p. 10636–10642, 2013.
- LOOS, M. Nanoscience and Nanotechnology. In: **Carbon Nanotube Reinforced Composites**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 1–36.
- MAGDASSI, S.; GROUCHKO, M.; KAMYSHNY, A. Copper nanoparticles for printed electronics: Routes towards achieving oxidation stability. **Materials**, v. 3, n. 9, p. 4626–4638, 2010.
- MALTA, O. L. et al. Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu³⁺ doped materials. **Journal of Luminescence**, v. 33, n. 3, p. 261–272, maio 1985.
- MALTA, O. L. Energy transfer between molecules and small metallic particles. **Physics Letters A**, v. 114, n. 4, p. 195–197, 1986.
- MALTA, O. L. **Notas de Aula: Regra de Ouro de Fermi**. [s.l.: s.n.].
- MALTA, O. L. Notas de Aula: Transferência de energia não radiativa. v. 1, 2010b.
- MALTA, O. L.; COUTO DOS SANTOS, M. A. Theoretical analysis of the fluorescence yield of rare earth ions in glasses containing small metallic particles. **Chemical Physics Letters**, v. 174, n. 1, p. 13–18, 1990.
- MARIN, R.; JAQUE, D.; BENAYAS, A. Switching to the brighter lane: pathways to boost the absorption of lanthanide-doped nanoparticles. **Nanoscale Horizons**, p. 209–230, 2021.
- MAWLUD, S. Q. A comparative enhancement of Au and Ag NPs role on radiative properties in Sm³⁺ doped zinc-sodium tellurite glass: Judd-Ofelt parameter. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 209, p. 78–84, 2019.
- METWALLY, K.; MENSAH, S.; BAFFOU, G. Fluence Threshold for Photothermal Bubble Generation Using Plasmonic Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 51, p. 28586–28596, 2015.
- MIE, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. **Annalen der Physik**, v. 330, n. 3, p. 377–445, 1908.
- Nanomaterials definition matters. **Nature Nanotechnology**, v. 14, n. 3, p. 193–193, 5 mar. 2019.
- NORMAN, T. J. et al. Near infrared optical absorption of gold nanoparticle aggregates. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 28, p. 7005–7012, 2002.
- OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, ago. 1962.
- OGASAWARA, K. et al. Chapter 231 First-principles calculations of transition spectra. In: GSCHNEIDNER, K. A. J.; BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. (Eds.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. 1st. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2007. p. 1–59.
- OLIVEIRA, Í. M. et al. Self-assembly of metal nanoparticles, an important process to the development of new nanostructured materials and devices. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 1, p. 99–119, 2020.
- PARVEEN, F. et al. Copper nanoparticles: Synthesis methods and its light harvesting performance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 144, p. 371–382, 2016.
- PEACOCK, R. D. The intensities of lanthanide f ↔ f transitions. In: **Rare Earths**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1975. v. 22p. 83–122.
- PEIXOTO DE ALMEIDA, M. et al. **Gold Nanoparticles as (Bio)Chemical Sensors**. [s.l.: s.n.]. v. 66
- PEÑA-RODRÍGUEZ, O.; PAL, U. Effects of surface oxidation on the linear optical properties of Cu nanoparticles. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 28,

n. 11, p. 2735, 2011.

PICCINELLI, F. et al. Structural, optical and sensing properties of novel Eu(III) complexes with furan- and pyridine-based ligands. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 1, p. 182–192, 2015.

QIN, X. et al. Surface Plasmon–Photon Coupling in Lanthanide-Doped Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, n. 5, p. 1520–1541, 11 fev. 2021.

REISFELD, R. et al. Amplification of light emission of chiral pyridine Eu(III) complex by copper nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 820–824, 2016.

RIVERA, V. A. G.; FERRI, F. A.; MAREGA, E. Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions.

Plasmonics - Principles and Applications, n. August 2014, 2012.

SAAD, M.; ELHOUICHET, H. Good optical performances of Eu³⁺/ Dy³⁺ / Ag nanoparticles co-doped phosphate glasses induced by plasmonic effects. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 806, p. 1403–1409, 2019.

SOUSA FILHO, P. C. DE; SERRA, O. A. Rare Earths in Brazil: Historical Aspects, Production, and Perspectives. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014.

SUSMAN, M. D. et al. Chemical deposition and stabilization of plasmonic copper nanoparticle films on transparent substrates. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 13, p. 2501–2508, 2012.

VAN DER ENDE, B. M.; AARTS, L.; MEIJERINK, A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 47, p. 11081–11095, 2009.

VAN WIJNGAARDEN, J. T. et al. Enhancement of the decay rate by plasmon coupling for Eu³⁺ in an Au nanoparticle model system. **Epl**, v. 93, n. 5, 2011.

WANG, H. et al. Cu nanoshells: Effects of interband transitions on the nanoparticle plasmon resonance. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 39, p. 18218–18222, 2005.

YIN, Z. et al. Construction of stable chainlike Au nanostructures via silica coating and exploration for potential photothermal therapy. **Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 10, n. 18, p. 3619–3624, 2014.

YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. v. 28

ZHANG, Y. et al. Full color white light, temperature self-monitor, and thermochromatic effect of Cu⁺ and Tm³⁺ codoped germanate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, n. 1, p. 350–360, 2021.

ZHONG, X. et al. Non-radiative energy transfer mediated by hybrid light-matter states. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 21, p. 6202–6206, 2016.