

APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE CHAPMAN-KOLMOGOROV NA DESCRIÇÃO DO FENÔMENO DE LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE

Miguel Paneczko

Lucas Carvalho Veloso Rodrigues

Instituto de Química/USP

miguelpaneczko@usp.br

Objetivos

O principal objetivo de tal estudo é entender matematicamente o fenômeno de luminescência persistente, utilizando como base estudos ligados a processos estocásticos e de maneira mais enfática, processos Markovianos. Com uma compreensão matemática mais completa sobre o fenômeno a síntese de matrizes poderá futuramente ser otimizada, a fim de encontrar matrizes que apresentem o fenômeno por tempos e intensidades que sejam úteis para diferentes usos, como por exemplo sinalização, obtenção de energia, dentre outros.

A luminescência persistente intriga muitos há anos, mais precisamente, desde o século XVII, com a descoberta da pedra de Bolonha, por Vincenzo Cascariolo. A ideia de uma pedra que a partir do momento que recebe energia poderia armazená-la e liberá-la gradualmente desde o primeiro segundo interessou quem a viu, seja por sua utilidade ou simplesmente sua beleza, sendo assim, o fenômeno de luminescência persistente vem sendo amplamente estudado, difundido e aprimorado por mais de quatro séculos, de tal forma que uma teoria foi desenvolvida para explicar o fenômeno de forma completa. Apesar de muito bem desenvolvida, um olhar diferente pode além de aprimorar o conhecimento atual sobre tal teoria, explicar o fenômeno de forma ainda mais completa.

Partindo disso surge a ideia de observar o fenômeno de luminescência persistente sob

uma diferente lente, a da matemática, processos estocásticos e probabilidade, sem nem por um instante deixar de lado os conhecimentos físicos e químicos já obtidos, a fim de propor um conhecimento ainda mais completo sobre tais.

Métodos e Procedimentos

Para concluir tais objetivos o principal procedimento tem de ser buscar conhecimento para primeiramente entender o modelo atual de forma mais do que satisfatória, só assim, buscar conhecimento na área matemática e por último unir todo conhecimento obtido a fim de propor um complemento entre tais. Tendo isso em mente, a aplicação de estudos desenvolvidos matematicamente foram aplicados na luminescência persistente e seu modelo atual. Após isso, como uma teoria não pode ser simplesmente ser levantada sem a necessidade de uma futura comprovação, ou negação seguida de ajustes, planejar experimentos para tal é de suma importância, então assim foi feito, tais planos serão discutidos em seções futuras.

Resultados

Como deveria ser esperado, os resultados do projeto foram majoritariamente teóricos, sendo assim, uma breve introdução sobre os conceitos matemáticos utilizados e o modelo de luminescência persistente são fundamentais. Sobre o modelo químico, ele toma como base defeitos, intrínsecos ou induzidos no material

como armadilhas, seja para elétrons, ou a falta deles (normalmente tais armadilhas são chamadas de armadilhas de elétron e armadilhas de buraco), tais armadilhas nada mais são do que os defeitos no material, que acabam 'prendendo' elétron ou buracos, e os liberando somente sob certo custo energético, e tais transições do elétron na matriz são o principal motivo para que o fenômeno de luminescência persistente ocorra. Algumas simples equações podem descrever de forma mais completa. Segue:

$$I(t) = \frac{Cn}{\tau} \quad (1)$$

$$\tau = s^{-1} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Na equação (2) τ é chamado de mean-lifetime

do elétron e nada mais é do que o tempo que o elétron fica armadilhado, numa dada armadilha de profundidade (ou também conhecida como energia) E , s é uma 'constante' que varia de material para material, chamada de fator pré-exponencial, K a constante de Boltzmann e T a temperatura. Na equação (1) a intensidade, em função do tempo é dada por uma constante C multiplicada pelo número de elétrons armadilhados e o mean-lifetime do elétron segue com a mesma definição. Com tais equações é possível ver que algumas constantes não muito bem explicadas têm papel fundamental na descrição do fenômeno, então uma abordagem matemática pode ser aplicada, buscando uma explicação para tais.

Matematicamente, primeiro consideramos uma matriz qualquer que apresenta o fenômeno de luminescência persistente como uma cadeia de Markov, nomeada após o matemático russo Andrei Markov, por definição uma cadeia de Markov, ou mais precisamente um processo markoviano é um caso específico de processo estocástico em que o próximo estado do sistema depende apenas do estado atual, não dos passados, uma conclusão lógica sobre a luminescência persistente e as transições

eletrônicas e suas capturas em armadilhas. Partindo disso, estudando a fundo processos estocásticos e Markovianos, relações simples podem ser feitas com a luminescência persistente, dentre elas, a mais admirável pode ser vista como uma possível definição matemática para o fator pré exponencial, utilizando o teorema ergódico para cadeias de Markov, onde por definição a fração de tempo que o sistema passa num estado é dado por:

$$\sum_{t=0}^n \frac{I(X_t = j)}{n} \rightarrow \pi_j \quad (3)$$

Onde I é uma função indicadora para saber qual o tempo que o sistema passou em dado estado. Partindo disso, uma hipótese a ser estudada experimentalmente é a relação entre:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P_{ij}^{(n)} = \pi_j \text{ e } \tau = s^{-1} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)$$

Onde P_{ij} é a probabilidade de transição entre os estados i e j do sistema.

Conclusões

O modelo parece promissor e pode ser muito útil para o melhor entendimento do fenômeno de luminescência persistente. Assim, ele poderá ser comprovado, ou refutado e aprimorado num próximo projeto, novamente apoiado pela CNPq, IQ-USP e Universidade de São Paulo. Onde serão feitos testes e medições com diferentes matrizes persistentes.

Referências Bibliográficas

[1] BRITO, Hermi F. HÖLSÄ, Jorma. MALKAMÄKI, Marja. RODRIGUES, Lucas C.V. Persistent luminescence: human imagination at work. Optical Materials Express, volume 2, 2012, 371-381.

[2] CORRERA, Thiago Carita. FRANK, André de Carvalho. A equação-mestra: atingindo o equilíbrio. Química Nova, 2011, 34, 346-353.