



## Espectroscopia e microscopia resolvida no tempo: aplicações no estudo de nanomateriais dielétricos em solução e no estado sólido

Aluna: Isabela Nunes Cavalcante; Orientador: Prof. Dr. René Alfonso Nome Silva<sup>a</sup>; Parceria: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Beatriz C. Barja<sup>b</sup>

Instituto de Química (IQ)- Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

XXVIII Congresso de Iniciação Científica da Unicamp - 30 de novembro a 03 de dezembro de 2020

Programa de Bolsas de Iniciação Científica - PIBIC 2019/2020

Este projeto propôs o estudo das propriedades óticas não-lineares e propriedades dinâmicas de nanopartículas exibindo o fenômeno de conversão não-linear ascendente (UCNPs) através de espectroscopia de femtossegundos e espectroscopia de onda contínua. Foi realizado um estudo de efeito de solvente e de sonicação sobre a dispersão das UCNPs. Inicialmente, foi realizado o preparo de amostras contendo estes nanomateriais dielétricos, bem como a caracterização destas amostras em solução por espectroscopia eletrônica e vibracional, além da realização de estudos de espectroscopia de femtossegundos resolvida no tempo e na frequência e pinça ótica.

### 1 Métodos

Os materiais utilizados no projeto foram:

- UCNPs
- Balança analítica (5 casas decimais);
- Dimetilformamida;
- Dimetilsulfóxido;
- Hexano;
- Analisador de tamanho de partículas e potencial zeta - *Malvern Panalytical, Modelo ZetasizerNano Zs-Zen3600*;
- Espectrofluorímetro – *Varian, Modelo Cary Eclipse*;
- Banho Ultrassom – *Quimis, Modelo Q3350*;
- Sonicador de Ponteira Ultrassônico – *EcoSonic, Modelo Desruptor*;
- Pinça ótica acoplada a micro-espectroscopia não-linear de fluorescência;
- Espectrômetro não linear de fluorescência de onda contínua e com laser de femtossegundos.

#### 1.1 Preparo das UCNPs

Foram disponibilizadas cinco amostras de nanopartículas sintetizadas por diferentes mecanismos com a mesma matriz,  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$  (2%),  $\text{Yb}^{3+}$  (20%), nomeadas de acordo com sua síntese, da seguinte maneira:

- Murray 2 (M2);
- Murray 4 (M4);
- Jiang 2 (J2);
- Jiang 4 (J4);
- Chow 2 (C2).

Nessas sínteses, os materiais de partida são 0,78 mmol de sal de ítrio, 0,20 mmol de sal precursor de itérbio e 0,02 mmol de sal de érbio. Os sais de partida eram trifluoroacetato e/ou cloreto. As partículas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

#### 1.2 Preparo das Amostras

Para o preparo das amostras foi utilizado uma balança analítica com precisão de 5 casas decimais, a massa diluída em 2mL ou 3mL de dimetilformamida (DMF) com um pipetador automático com capacidade de 5mL. As amostras foram levadas ao sonicador de ponteira para garantir a dispersão das partículas, que foi checada por meio de medida de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz (DLS, do inglês “Dynamic Light Scattering”).

#### 1.3 Caracterização por Espectroscopia Eletrônica

Essa caracterização foi realizada em espectrofluorímetro de maneira a obter o espectro de excitação das amostras com emissão fixa em 560nm.

#### 1.4 Caracterização por Espectroscopia de Femtossegundos

Foi utilizado um espectrômetro não linear de fluorescência com laser no infravermelho próximo (980nm) em modo de onda contínua e pulsada com variações na potência do laser.

#### 1.5 Caracterização por Microscopia Ótica

Para essa caracterização foi utilizado pinça ótica empregando microscopia ótica não-linear por conversão ascendente.

## 2 Resultados

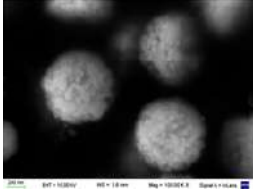

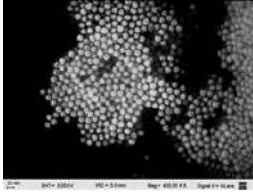
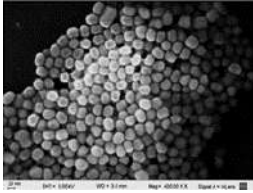

### 2.1 Preparo das UCNPs

As nanopartículas foram previamente analisadas no estado sólido por microscopia eletrônica de varredura (Tabela 1) pelas Profas Dra. Beatriz C. Barja e Dra. M. Claudia Marchi para caracterização da forma e obtenção do tamanho da partícula.

<sup>a</sup>Instituto de Química; Universidade Estadual de Campinas; Email: nome@unicamp.br; Endereço: Sala I-132, R. Josué de Castro, 126, Cidade Universitária "Zeferino Vaz", Barão Geraldo - Campinas - SP - CEP 13083-970. Tel.: +55 (19) 35213144

<sup>b</sup>DQIAyQF- Facultad de Cs. Exactas y Naturales; Universidad de Buenos Aires; INQUIMA- CONICET Ciudad Universitaria, Pab.II, 1er Piso. (C1428EHA) Ciudad de Buenos Aires ARGENTINA

**Tabela 1** Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) das Amostras.

	Imagem SEM	Width (nm)	Thickness (nm)
M2		814±36	363±18
M4		100±6	55±4
J2		18±1	15±1
J4		33±2	25±2
C2		25±3	27±2

## 2.2 Preparo das Amostras

As nanopartículas M2 e M4 foram diluídas em diversos solventes, a fim de determinar qual traria uma melhor dispersão das moléculas. Algumas dessas amostras foram submetidas a sonicação em US de ponteira e analisadas em DLS.

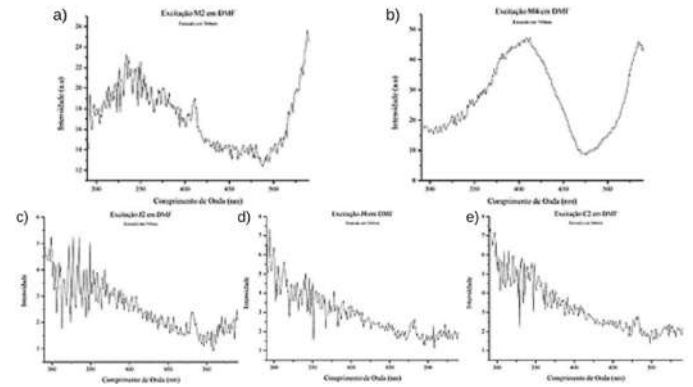
De acordo com estes resultados e as imagens observadas na microscopia óptica (vide seção 2.5), pôde-se concluir que as partículas tinham um melhor comportamento em dimetilformamida (DMF), portanto este foi o solvente escolhido para ser utilizado em todas as amostras restantes, que foram pesadas e diluídas (Tabela 2) a fim de obter uma concentração próxima de 1mg/mL.

**Tabela 2** Concentração das Amostras.

	Massa (mg)	Volume de DMF (mL)	Conc (mg/mL)
M2	2,7	2,0	1,35
M4	3,5	2,0	1,75
J2	2,73	3,0	0,91
J4	4,06	3,0	1,35
C2	2,32	3,0	0,77

## 2.3 Caracterização Espectroscópica

A caracterização espectroscópica (Figura 1) foi necessária para que se conhecesse as características das amostras, identificar as faixas de melhor excitação da partícula para que a análise por espectroscopia de femtossegundos seja otimizada, pois como essas partículas apresentam o fenômeno de conversão ascendente, o equipamento convencional de espectroscopia eletrônica não é capaz de traduzir corretamente esse comportamento.

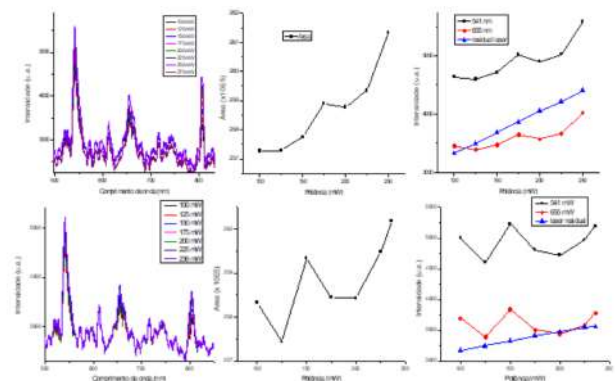


**Fig. 1** Espectros de excitação das amostras com emissão em 560nm, sendo de "a" a "e" as amostras M2, M4, J2, J4 e C2, respectivamente

Nessa análise, pôde-se notar também a diferença de excitação das amostras onde M2 e M4 apresentam maior intensidade do que as restantes. Com essa informação, foi definido que as análises iniciais de espectroscopia de femtossegundos seriam feitas com a amostra M2.

## 2.4 Caracterização por Espectroscopia de Femtossegundos

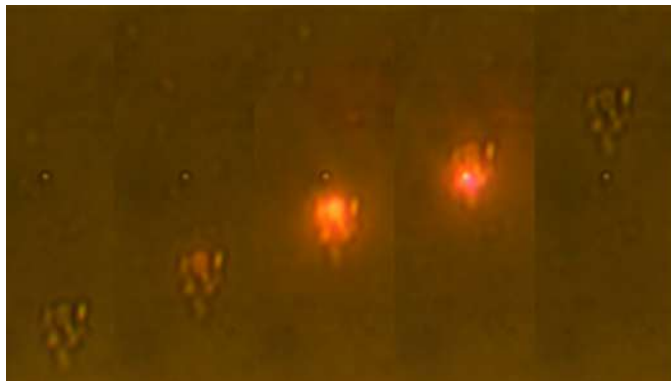
As medidas de espectroscopia de emissão por conversão ascendente de energia foram realizadas empregando lasers no infravermelho próximo em modo de onda contínua e pulsada, conforme descrito na dissertação de mestrado do aluno Guilherme Oliveira (2019). Os resultados abaixo (Figura 2) resumizam o sinal das UCNPs na faixa de 500 a 850, onde se observam as bandas características das UCNPs bem como o sinal residual do laser incidente.



**Fig. 2** Espectros de emissão por conversão ascendente das amostras de UCNPs para excitação com onda contínua (acima) e onda pulsada (abaixo).

## 2.5 Caracterização por Microscopia Ótica

Nas análises de microscopia ótica foi utilizado um laser em 980nm para excitação da amostra. Inicialmente, foi estudada a amostra M2 em hexano (Figura 3) onde foi possível observar o movimento browniano das partículas e a emissão por conversão ascendente das mesmas, além de também pinçar aglomerados da amostra com o laser.



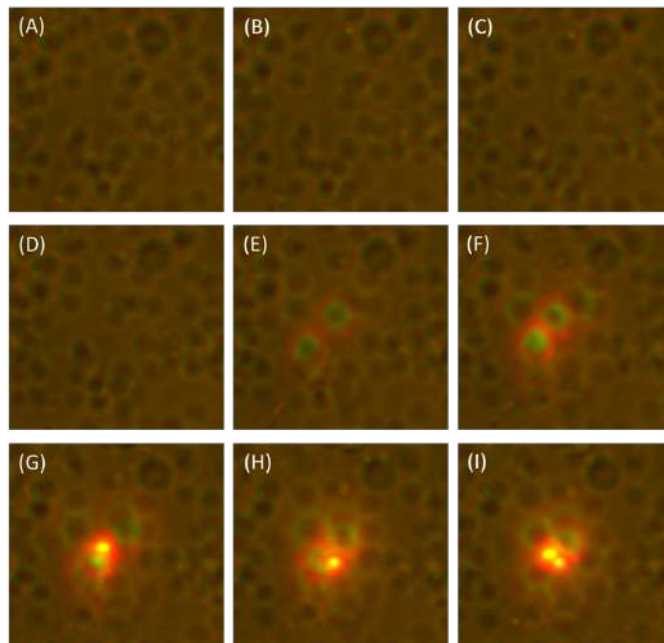
**Fig. 3** Imagens de emissão por conversão ascendente de amostras de UCNPs em hexano na pinça ótica. Da esquerda para a direita, o tempo entre imagens é de 30 ms.

Em seguida a amostra M2 em DMF também apresentou resultados satisfatórios (Figura 4), sendo possível visualizar um aglomerado de partículas com uma emissão muito intensa que também pôde ser pinçado e com a amostra mais diluída também foi possível pinçar a nanopartículas individuais. Para fins comparativos, foi realizada análise da amostra M2 com DMSO, que não apresentou resultados muito satisfatórios, provavelmente em decorrência da concentração mais baixa da solução ou da alta viscosidade do solvente.

## 3 Discussão

As amostras analisadas são todas de fase hexagonal pura, ou seja,  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>, dopadas com Er<sup>3+</sup> (2%) e Yb<sup>3+</sup> (20%). Para se explicar a origem das emissões observadas, pode-se analisar um mecanismo simplificado de processos de upconversion (Figura 5) em  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> UCNPs sobre comprimento de onda de excitação de 980nm. O esquema mostra os níveis de energia dos íons Yb<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> e os processos radiativos verde e vermelho como resultado dos processos radiativos  $^4S_{3/2}, ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e as  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  transições intra f-f, respectivamente.

Esse processo é chamado de fenômeno de conversão não-linear ascendente, onde, ao contrário de mecanismos de fluorescência convencionais, a energia emitida pelo material é maior do que a energia de excitação incidida no mesmo, o que é chamado de emissão antiStokes. Isso ocorre pois os íons de Terras Raras da série de Lantanídeos como o Itérbio e Érbio são capazes de combinar fótons de energias inferiores e emitir luz com energia superior, sendo assim capazes de absorverem radiação na faixa do infravermelho próximo e emitir na faixa de luz visível, graças a sua característica de terem longos tempos de vida dos estados excitados e um arranjo em forma de escada dos níveis de energia com espaçamentos semelhantes, possibilitando a transferência de



**Fig. 4** Imagens de emissão por conversão ascendente de amostras de UCNPs em DMF na pinça ótica. De (A) até (I), o tempo entre imagens é de 30 ms.

energia.

Em outras palavras, esse mecanismo é baseado na absorção sequencial de dois ou mais fótons por estados de energia metaestáveis e de longa duração. Esta absorção sequencial leva o material a um estado altamente excitado a partir do qual a emissão ocorre. Esse fenômeno de transferência de energia entre dois íons, ambos em estados excitados que leva à emissão em comprimentos de ondas curtas foi mencionado pela primeira vez por Auzel em 1966. Esses processos podem ser observados visualmente também, ao direcionar o feixe de um laser de 980 nm (infravermelho próximo) numa cubeta com uma alíquota da amostra, é possível enxergar um feixe de cor verde no percurso do laser (Figura 6) correspondente as transições  $^4S_{3/2}, ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  apresentadas no esquema anterior.

## 4 Desdobramento do Trabalho

No decorrer do desenvolvimento do projeto que propõe o estudo de nanopartículas UCNPs obtidas em parceria com a Profa. Beatriz Barja as amostras foram submetidas a um estudo sistemático de dispersão das amostras em solventes distintos. No estudo da diluição em dimetilformamida (DMF), foi possível realizar diversas análises: espectroscopia eletrônica UV-visível e fluorescência, espalhamento dinâmico de luz, microscopia de fluorescência, pinça ótica e espectroscopia não-linear de fluorescência, conforme descrito no presente relatório científico. No estudo dos demais solventes investigados, a maior dificuldade encontrada foi a dispersão dessas partículas, resultando em baixa razão sinal/ruído e os diferentes comportamentos nos equipamentos citados, que comprometia principalmente a análise de espalhamento dinâmico de luz e de microscopia ótica.

Com isso, foram levantadas hipóteses a respeito da influência dos

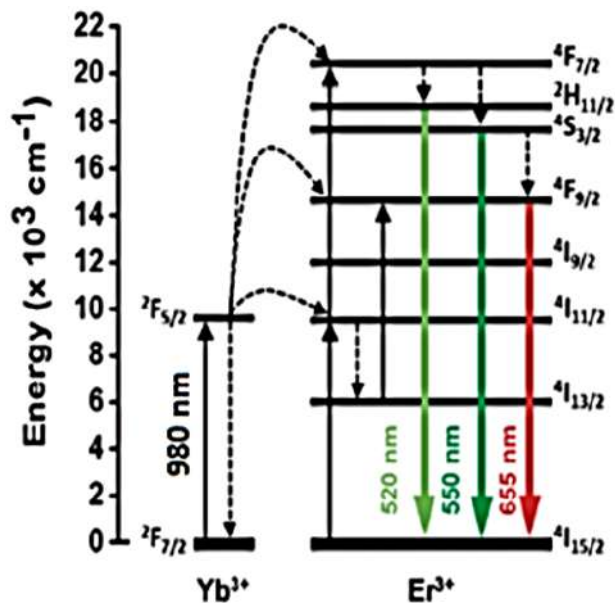


Fig. 5 Mecanismo de Energia Simplificado dos processos UpConversion das amostras

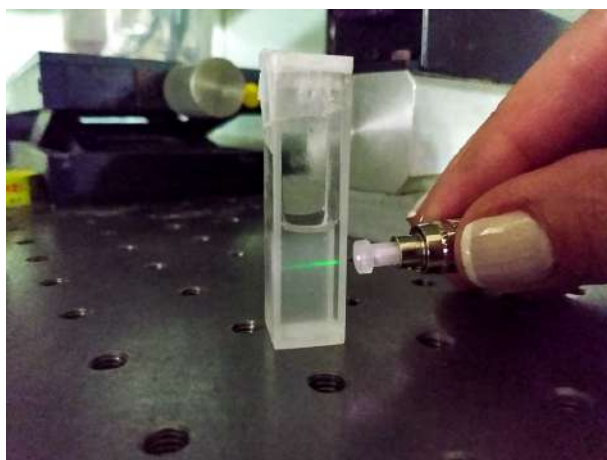


Fig. 6 Amostra M2 com Excitação por Laser em 980nm e Emissão no Visível

solventes nessas análises, propriedades que poderiam interferir na confiabilidade e reprodutibilidade das análises, como: volatilidade, diferença de índice de refração, necessidade de utilização de sonificador de ponteira ultrassônico para a dispersão das partículas, absorção da energia emitida pelas UCNPs, entre outros. Neste sentido, foi submetido um segundo projeto, contemplado em 1ª Chamada do PIBIC 2020/2021 onde propõe-se a continuação do estudo por espectroscopia de femtossegundos, pinças óticas e microscopia ótica das amostras de UCNPs no conjunto completo de solventes testados no primeiro ano de projeto, sob o título de “*Influência de Solventes no Estudo de Nanomateriais de Conversão Ascendente por Espectroscopia e Microscopia Resolvida no Tempo*”, com esse conjunto de resultados pretende-se submeter um artigo para publicação em parceria com a Profa. Dra. Beatriz C. Barja da Universidade de Buenos Aires (UBA).

## 5 Apoio

Profa. Beatriz C. Barja da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais da Universidade de Buenos Aires (UBA), Laboratório de Espectroscopia UV-Vis-NIR (D-176) do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

## 6 Agradecimentos

Agradeço a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), ao Instituto de Química (IQ) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) que fomenta o Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) pela grandiosíssima oportunidade. Agradecimentos especiais ao Prof. Dr. René Alfonso Nome Silva pela orientação e compartilhamento de seus conhecimentos para a formação deste projeto, à Profa. Dra. Beatriz C. Barja pelas amostras sintetizadas e cedidas e pelo auxílio na construção do projeto e aos técnicos de laboratório e companheiros de pesquisa por auxiliar no andamento do projeto.

## 7 BIBLIOGRAFIA

- R.A. Nome, C. Sorbello, M. Jobbagy, B.C. Barja, V. Sanches, J.S. Cruz, V.F. Aguiar “**Rich stochastic dynamics of co-doped Er:Yb fluorescence upconversion nanoparticles in the presence of thermal, non-conservative, harmonic and optical forces**”, *Methods and Applications in Fluorescence*, 5, 014005, (2017).
- G.H. Oliveira, A. Honorato, R.A. Nome; “**Passive circular Brownian motion of asymmetric particles weakly bound to a planar surface**” <https://arxiv.org/abs/1710.03175>, (2017).
- G.H. Oliveira; “**Espectroscopia de femtossegundos e dinâmica estocásticas aplicada ao estudo de sistemas químicos e nanomateriais**”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 2019.
- M. Haase; H. Schäfer; “**Upconverting Nanoparticles. Angewandte Chemie International Edition**”; *Angewandte Chemie International Edition*; 50; 5808–5829; (2011).
- L. Jauffred, A. Samadi, H. Klingberg, P.M. Bendix, L.B. Oddershede; “**Plasmonic Heating of Nanostructures**”, *Chemical Reviews*; 119; 8087-8130; (2019)
- F. Auzel; P. Gibart; J. C. Guillaume; K. Zahraman; “**Below Band-Gap IR Response of Substrate-Free GaAs Solar Cells Using Two-Photon Up-Conversion**”. *Japanese Journal of Applied Physics*; 35 (Part 1, Nº 8), 4401–4402; (1996)