

Influência de Solventes no Estudo de Nanomateriais de Conversão Ascendente em Solução

Palavras-Chave: UCNPs, Pinças óticas, Microscopia ótica

Autores/as:

Isabela Nunes Cavalcante

Prof. Dr. René Alfonso Nome Silva (orientador) [Instituto de Química - Unicamp]
Prof.^a Dr.^a Beatriz Barja [Facultad de Cs. Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires]

1. INTRODUÇÃO:

Nanopartículas de conversão ascendente combinam as propriedades espectroscópicas especiais de materiais dopados com elementos de terras raras com a geração de respostas óticas sensíveis e controláveis em nanoescala, o que as torna ferramentas extremamente atraentes para aplicações em biologia, indústria, meio ambiente e segurança [4]. A compreensão fundamental dos mecanismos de interação de luz-matéria e a dependência da potência de conversão ascendente são essenciais para a melhoria do desempenho dessas partículas [5].

Este projeto propôs o estudo da influência de solventes na observação de nanopartículas que exibem o fenômeno de conversão não-linear ascendente (UCNPs, abreviação do inglês de Up-Converting NanoParticles) em análises de microscopia ótica, pinça ótica e espalhamento dinâmico de luz. Realizando estas análises em diferentes solventes, tem-se a finalidade de entender as interações dos solventes com as nanopartículas e sua interferência no processo de emissão Anti-Stokes (Figura 1), a fim de também facilitar a caracterização dessas amostras.

Pinça ótica integrada, dinâmica estocástica, experimentos e simulações de interações de matéria-luz são usados para avaliar a dependência de energia de nanopartículas de conversão ascendente Yb:Er co-dopadas simples a partir de suas trajetórias individuais e do comportamento de emissão de aglomerados.

O sistema de estudo são nanopartículas dielétricas exibindo o fenômeno de conversão ascendente de energia (UCNP), com síntese e caracterização, previamente publicadas pelo grupo em parceria com a Profa. Dra. Beatriz C. Barja da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais da Universidade de Buenos Aires (UBA) [1-3]. Na referência [1], a influência do meio sobre as propriedades dinâmicas das UCNPs foi investigada por pinças óticas e microscopia quantitativa, juntamente com

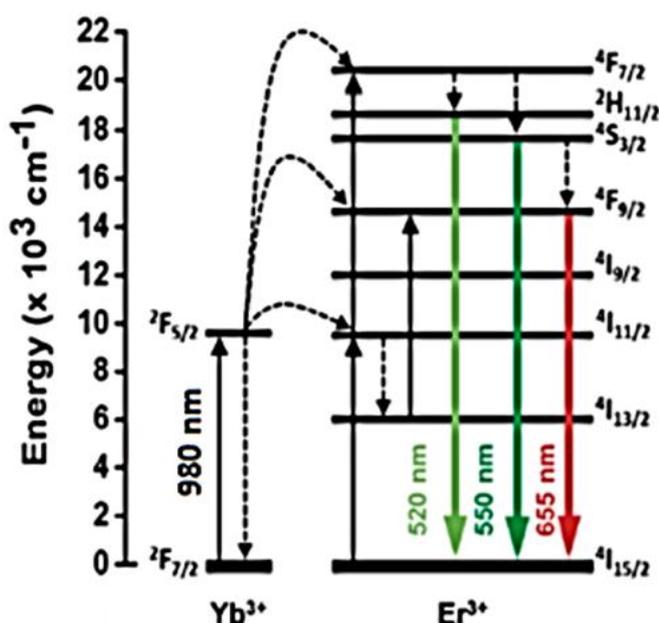


Figura 1. Mecanismo de Energia Simplificado dos processos de conversão ascendente das amostras, Fonte: Arquivo Pessoal

simulações. Nas referências [2] e [3], UCNPs no estado sólido, fornecidas pelo grupo do Prof. Dr. Fernando Sigoli do Instituto de Química da UNICAMP, foram investigadas utilizando espectroscopia de femtossegundos e comparando-se os resultados com medidas de ótica não-linear com laser de onda contínua. Neste contexto, no projeto de Iniciação Científica da aluna Isabela Nunes Cavalcante realizado na quota PIBIC-2019/2020, iniciou-se o estudo de nanopartículas UCNP obtidas em parceria com a Prof^a. Beatriz Barja. Inicialmente, 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. Já em 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 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, dentre outros. Neste sentido, no presente projeto propôs-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.

Recentemente, medições de pinças óticas de UCNPs foram relatadas [6], permitindo a caracterização das propriedades óticas não lineares de nanopartículas individuais e comparação com medições de conjunto. No trabalho citado, os autores variaram a

intensidade do feixe de laser de captura enquanto monitoravam a emissão de UCNP para registrar sua dependência de energia. Aqui, empregamos microscopia ótica e pinça ótica em uma única potência de feixe de laser nominal e usamos o perfil de feixe bidimensional junto com o movimento registrado de partículas e aglomerados de UCNPs em diferentes solventes para determinar a dependência de energia de trajetórias individuais de partículas emissoras.

2. MATERIAIS E MÉTODOS:

Síntese e caracterização das UCNPs

A amostra de nanopartículas de conversão ascendente, sintetizada conforme descrito nas referências [7;8] com a matriz β -NaYF₄:Er^{III}(2%),Yb^{III}(20%) foi nomeada com Murray 2 (M2), caracterizada por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (Figura 2) que caracterizou seu tamanho como 814±36nm e luminescência de conversão ascendente e descendente. Para as medidas de pinça ótica e microscopia, as amostras foram diluídas em uma série de solventes a uma concentração média de 1,5 mg/mL para determinar qual daria uma melhor dispersão das nanopartículas. Antes das medidas serem realizadas, as amostras foram levadas a um sonificador de ponteira para garantir a dispersão das partículas, que foi verificada por medição de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz (DLS). Microscopia de conversão ascendente e medições de pinças óticas foram realizadas conforme descrito anteriormente [1].

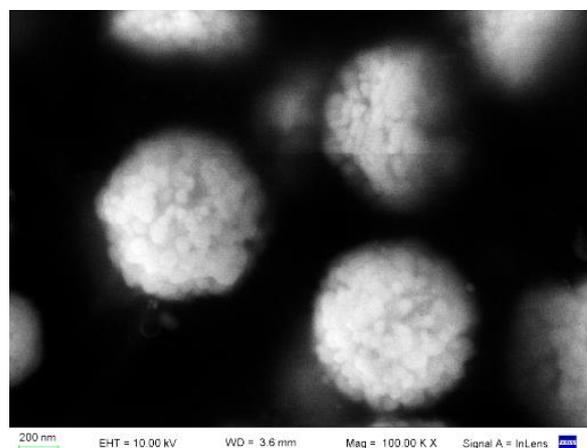


Figura 2. Imagem da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da amostra M2. Fonte: Arquivo Pessoal.

3. DISCUSSÃO DE RESULTADOS:

Microscopia de conversão ascendente, medições de pinças óticas e tratamento de imagens com software

Nas análises de microscopia ótica foi utilizado um laser em 980 nm excitando a amostra M2 diluída em dois solventes que viabilizaram diferentes análises: hexano e dimetilformamida. Inicialmente a nanopartícula foi analisada em hexano (Figura 3) onde não foi possível traçar a trajetória nem visualizar o movimento browniano das partículas individuais, uma vez que elas se apresentavam em aglomerados, porém pôde-se observar a emissão do aglomerado de nanopartículas e pinçar o mesmo com o laser.

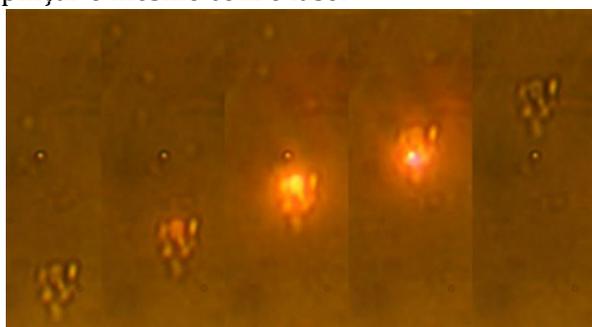


Figura 3. Imagens de emissão por conversão ascendente de amostras de UCNP em hexano na pinça ótica. Da esquerda para a direita, o tempo entre imagens é de 30ms. Fonte: Arquivo Pessoal.

Com essas imagens, utilizando o software de processamento de imagens ImageJ, identificou-se o perfil bidimensional do laser, bem como a estrutura do perfil da emissão do aglomerado (Figura 4). Para isto foram adicionadas marcações numeradas de 1 a 20, conforme indicadas na Figura 4-(A), co-lineares entre si, cada vez mais distantes para a medição da intensidade da emissão da partícula em razão da potência decrescente do feixe.

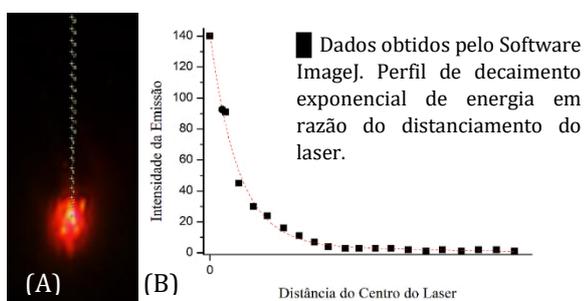


Figura 4. (A) Marcações co-lineares, utilizadas para medição da intensidade da emissão do aglomerado de nanopartículas; (B) Gráfico de intensidade da emissão do aglomerado em função da distância do centro do laser, de potência máxima. Fonte: Arquivo Pessoal.

Em seguida a amostra M2 em dimetilformamida (DMF) apresentou resultados ainda mais satisfatórios, sendo possível visualizar (Figura 5) e pinçar a partícula individual, de maneira a possibilitar a observação do movimento browniano de várias partículas e de suas trajetórias.

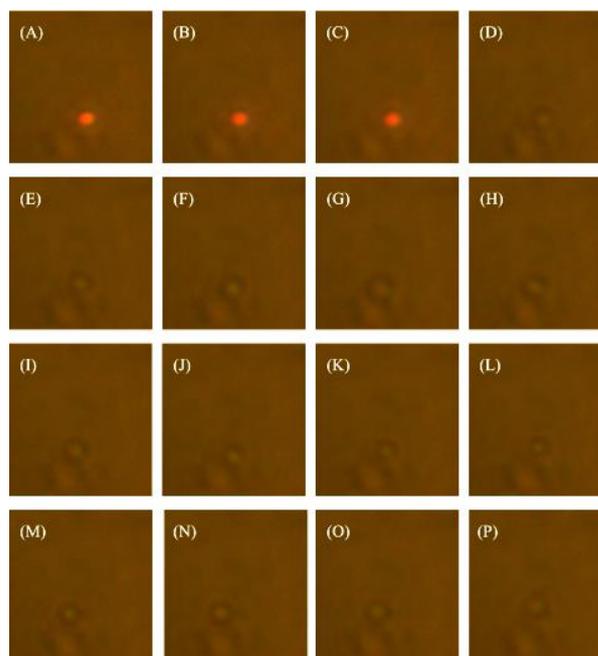


Figura 5. Imagens de emissão por conversão ascendente de amostras de UCNP em DMF na pinça ótica. De (A) a (P), o tempo entre imagens é de 30 ms. Fonte: Arquivo Pessoal.

Com essas imagens, obtiveram-se outras informações. Por exemplo, como as partículas estavam dispersas, não em aglomerados, foi possível visualizar o movimento browniano das partículas e com isso identificar as trajetórias individuais das UCNPs (Figura 6), com e sem o feixe de laser.

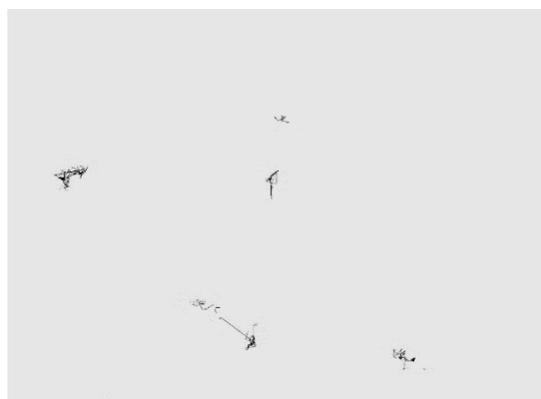


Figura 6. Trajetória de nanopartículas em DMF na pinça ótica. Fonte: Arquivo Pessoal

Muitas são as possíveis interpretações a respeito da influência dos solventes nas

observações e caracterizações destas nanopartículas, como viscosidade do solvente, diferença dos índices de refração da nanopartícula e do solvente, absorção da energia emitida da UCNP pelo solvente, dentre outros. Por isso, é necessário integrar os resultados experimentais com simulações de sistemas modelo. A investigação desses fatores continuará sendo realizada, bem como o aprimoramento da técnica de microscopia ótica como ferramenta de caracterização das nanopartículas.

4. CONCLUSÃO:

Em conclusão, a captura ótica, análise de perfil de emissões e trajetórias de partículas em movimento Browniano são técnicas efetivas para avaliar a dependência de energia de UCNPs $\text{Yb}^{\text{III}}:\text{Er}^{\text{III}}$, quando combinada com experimentos e simulações de interações luz-matéria pode ser útil para caracterização de nanopartículas individuais que apresentam resposta ótica não-lineares sem a necessidade de caracterização com variações na potência de excitação entre medições. O presente trabalho contribui de maneira relevante para a crescente literatura sobre estudos teóricos, computacionais e experimentais na área de Nanopartículas de Conversão Ascendente.

Além disso, em continuação a linha de pesquisa, foi submetido ao PIBIC 2021/2022 o projeto *“Estudo Sistemático do Comportamento de Diferentes Nanomateriais de Conversão Ascendente em Solução por Microscopia Ótica”*, visando ter as análises apresentadas neste projeto de uma maneira mais esquemática, possibilitando a obtenção de informações sobre a trajetória das partículas isoladas, lei de potência de suas emissões, movimento browniano das partículas e estudo da estabilidade dos agregados formados por algumas partículas em determinados solventes, com a finalidade de facilitar a caracterização dessas nanopartículas a partir da observação do processo de emissão Anti-Stokes e caracterização “em voo” das nanopartículas.

5. PRODUÇÃO CIENTÍFICA:

Juntamente com técnicas de dinâmica estocástica integrada e simulações de interações luz-matéria de uma partícula

browniana UCNP em uma armadilha ótica, apresentou-se um o trabalho **“On the fly’ evaluation of upconversion nanoparticle power dependence from individual stochastic trajectories”** no *OSA Biophotonics Congress: Optics in the Life Sciences*. Os mesmos dados foram submetidos a revista *Journal of Luminescence* e a publicação do artigo está em etapa de aprovação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R.A. Nome, C. Sorbello, M. Jobbágy, 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).
- [2] 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).
- [3] 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.
- [4] M. Haase, H. Schäfer **Upconverting Nanoparticles**. *Angew. Chem. Int. Ed* 2011, 50, 5808–5829 (2011).
- [5] M. Pollnau, M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Luthi, H.U. Gudel, M. P. Hehlen, **“Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems”**, *Physical Review B*, 61, 3337-3346 (2000).
- [6] P.C. de Sousa Filho, J. Alain, G. Leménager, E. Larquet, J. Fick, O.A. Serra, T. Gacoinde **“Colloidal rare earth vanadate single crystalline particles as ratiometric luminescent thermometers”** *Journal of Physical Chemistry C*, 123, 2441-2450 (2019).
- [7] X. Ye, J.E. Collins, Y. Kang, J. Chen, D.T. N. Chen, A.G. Yodh, C.B. Murray, **“Morphologically controlled synthesis of colloidal upconversion nanophosphors and their shape-directed self-assembly”** *PNAS*, 107, 22430-22435 (2010).
- [8] C. Sorbello, P. Gross, C.A. Strassert, M. Jobbágy B.C. Barja **“Ce(IV)-Gd(III) oxide hosts for Yb(III)-sensitized Er(III) phosphors: synthesis of monodispersed particles and their luminescent properties”** *ChemPhysChem*, 18, 1407-1414 (2017).