

ESTUDO DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INTERFACIAL E MIGRAÇÃO DE ENERGIA EM NANOPARTÍCULAS HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADAS DE ÍONS LANTANÍDEOS

Palavras-Chave: LANTANÍDEOS, NANOPARTÍCULAS, LUMINESCÊNCIA

Autores/as:

BRUNA FÁBIO FERREIRA DA SILVA [UNICAMP]

Prof.^a Dr.^a FERNANDO APARECIDO SIGOLI [UNICAMP]

INTRODUÇÃO

As terras raras (TR) consistem nos elementos pertencentes à família dos Lantanídeos da Tabela Periódica, desde o lantânio (La, $Z = 57$) até o lutécio (Lu, $Z = 71$), incluindo o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$), pois possuem propriedades químicas similares. O interesse científico dos íons terras raras está em expansão devido a suas aplicações nos campos da biomedicina, biotecnologia, sensores ópticos químicos e físicos, magnetismo molecular, iluminação (LEDs) entre outros.¹

Considerando que a maioria dos íons terras raras apresenta estado de oxidação $3+$ (TR^{III}), as propriedades ópticas em compostos contendo íons TR^{III} estão diretamente relacionadas aos elétrons localizados nos orbitais $4f$, onde transições intraconfiguracionais dão origem à luminescência. Este fenômeno está relacionado com a capacidade de alguns materiais em converter certos tipos de energia em emissão de luz, na região do ultravioleta (UV), visível (Vis) e infravermelho próximo (NIR).^{2,3,4,5,6,7} Como os elétrons nos orbitais $4f$ são blindados do potencial eletrostático advindo dos ligantes, pelos orbitais mais externos ($5s$ e $5p$), as energias das transições

dos íons TR^{III} sofrem pouca influência do campo cristalino. As transições eletrônicas $4f-4f$ são formalmente proibidas pelas regras de seleção de Laporte, porém se manifestam devido à mistura de estados oriundos configurações com paridades opostas.^{4,6} Portanto, a maioria dos materiais dopados com íons TR^{III} exibem bandas finas de absorção e emissão e bem definidas, em ampla faixa do espectro eletromagnético. Parte dos materiais a base de TR^{III} apresentam resistência à degradação fotoquímica e, principalmente, permitem excitação em comprimentos de onda de baixa energia, o que proporciona grandes vantagens quanto às aplicações na área biológica. Comprimentos de onda na região do NIR, possuem alta penetração nos tecidos biológicos, são menos prejudiciais aos substratos quando comparados à luz na região do UV-Vis e minimizam a autofluorescência do meio.^{7,8,9,10}

Uma das características espectroscópicas importantes apresentadas pelos íons TR^{III} é o chamado fenômeno de conversão ascendente de energia (do inglês: upconversion - UC). Nanopartículas com conversão ascendente de energia podem ser utilizadas, principalmente, em bioimagem e em terapias fotodinâmicas, uma vez que possuem longos tempos de vida de emissão e a excitação se

situa em comprimentos de onda menos energéticos, portanto, menos prejudicial a organismos vivos.^{11,12} Nos materiais luminescentes inorgânicos caracterizados pela presença do fenômeno upconversion, o íon terra rara pode ser utilizado tanto como íon ativador, sendo excitado e convertendo energia em luminescência, quanto como íon sensibilizador, sendo capaz de absorver e transferir a energia para o íon ativador vizinho.^{5,13}

Quando a matriz hospedeira possui alta energia de fônon de rede, isso faz com que ocorra uma diminuição na eficiência da luminescência por decaimentos não radiativos.^{15,16} Em busca de melhorar a eficiência de emissão, é possível incorporar íons TR^{III} em matrizes transparentes na região de emissão desejada, com baixa frequência de fônon. Entre as matrizes mais promissoras estão os tetrafluoretos de terras raras e sódio, NaTRF₄, pois apresentam baixo fônon de rede (< 400 cm⁻¹), alto índice de refração (1.430-1470) e eficiência relevante em processos UC.^{5,14,15} Para proteger os íons TR^{III} presentes na matriz das rotas de decaimento não-radiativos, que ocorrem quando as nanopartículas estão dispersas em solventes ou mesmo em meio biológico, pode-se optar pela utilização de nanopartículas constituídas por um sistema caroço-casca.¹⁵ A proteção conferida pela casca aos íons sensibilizadores e ativadores, presentes no caroço, é normalmente capaz de diminuir as taxas de decaimentos não-radiativos decorrentes de condições fornecidas pelo ambiente químico onde está localizada a nanopartícula.¹⁵ A **Figura 1 ilustra esquematicamente** um sistema caroço-casca.

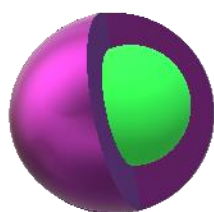


Figura 1 - Representação de um sistema caroço-casca.

A possibilidade de estruturar os íons TR^{III} em uma hierarquia caroço-casca permite a obtenção de emissões UC através dos processos de migração mediada de energia (do inglês: energy migration - EM), caracterizado por ser um processo óptico que envolve a interação de troca de energia entre os íons terras-raras, e de transferência de energia através da interface caroço-casca (do inglês: interfacial energy transfer - IET), caracterizado pela transferência de energia de um íon doador (M) para um íon ativador (D), inseridos em camadas diferentes (**Figura 2**). Embora a EM não seja exclusiva das nanopartículas do tipo caroço-casca, o confinamento espacial de diferentes íons dopantes dentro de regiões específicas é fundamental para que a migração de energia e a transferência de energia interfacial gerem emissões do tipo UC eficientes e, possibilite diversas aplicações para esses materiais.¹⁶

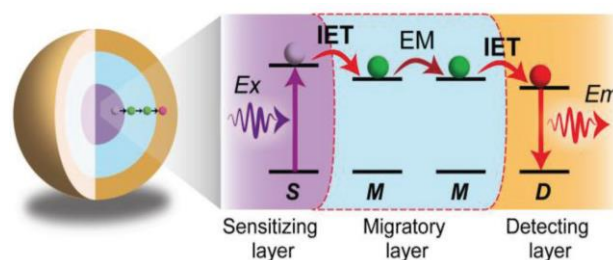


Figura 2 - Representação de um sistema caroço-casca em que são evidenciados os processos de transferência de energia interfacial (IET) e migração de energia (EM) que geram emissões do tipo upconversion (Em). Adaptado de ¹⁶

LUMINESCÊNCIA EM TERRAS RARAS

A luminescência é um fenômeno onde há conversão de energia, seja ela elétrica, eletromagnética, química, etc, em emissão de luz. Materiais luminescentes possuem essa capacidade de conversão e podem ser sólidos inorgânicos, consistindo em uma matriz hospedeira, um ativador (centro luminescente), e também pode ter um sensibilizador que transfere a energia para o

ativador quando a absorção dele é pouco eficiente.⁵ Geralmente, todos os compostos que emitem luz seguem o princípio da lei de Stokes, em que a energia do fóton de excitação do sistema é mais alta do que a energia do fóton de emissão.

Como citado anteriormente, um dos mecanismos de emissão é o fenômeno de conversão ascendente de energia (**Figura 3**), identificado por Auzel em 1966, que consiste em uma absorção sucessiva de dois, ou mais fótons, em estados intermediários de energias, seguida de emissão de radiação na região do UV-Vis, ou seja em menor comprimento de onda, portanto mais energético que o da excitação.^{19,20} Nos processos de *upconversion* a emissão excede as energias de excitação em 10 -100 vezes kT , onde a conversão acontece dos fótons de menor energia para fótons de maior energia, o que vai contra a lei de Stokes e, por isso, podem ser chamados de emissões anti-Stokes.

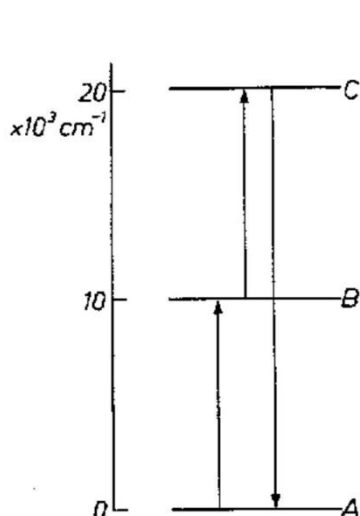


Figura 3 - Representação esquemática do princípio de *upconversion*. Adaptado de ⁵

A **Figura 3** mostra que a excitação do íon ocorre com a radiação cuja energia corresponde a diferença de energia entre os níveis A e B, que é equivalente a diferença entre os níveis B e C. Dessa forma, o íon é excitado de A para B e, se o tempo de vida do

nível excitado B não for muito curto, a mesma radiação excitará este íon do nível B para o C.

Os processos de *upconversion* podem ocorrer a partir de 3 mecanismos principais (**Figura 4**), (i): por transferência de energia (do inglês: *energy transfer upconversion* – ETU ou do francês: *addition de photons par transfers d'energie* - APTE), (ii): por absorção no estado excitado (do inglês: *excited state absorption* - ESA) e (iii) mecanismos cooperativos, tais como sensibilização cooperativa e luminescência cooperativa. Todos estes processos possuem diferentes eficiências de emissão. O primeiro (**Figura 4a**) contempla dois íons, um atua como sensibilizador e outro como ativador. O íon sensibilizador, após absorver um fóton, se encontra no estado excitado E1, para assim transferir energia para os estados excitados E1 e E2 do íon ativador, que por sua vez promove a emissão *upconversion* do nível excitado mais energético E2.^{5,20}

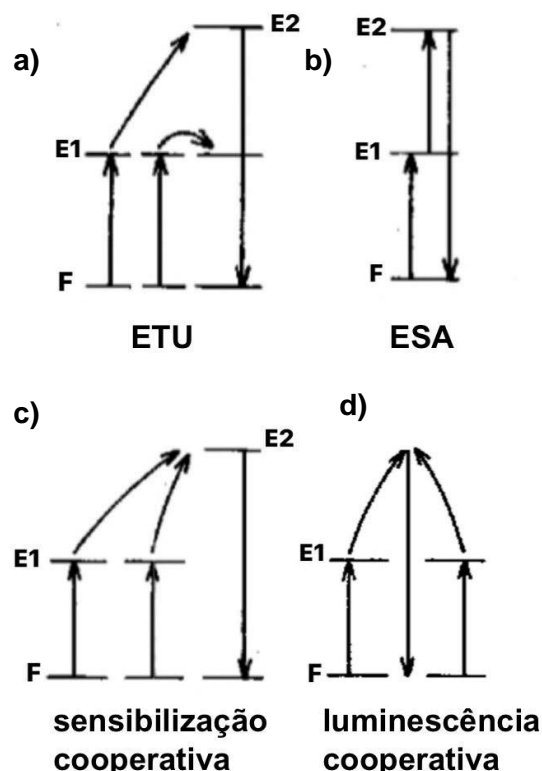


Figura 4 – Representação esquemática de alguns dos exemplos de processos de *upconversion*. Adaptado de ⁵

O mecanismo ETU é o mais eficiente dentre os citados (**Tabela 1**), justamente por pertencer à uma condição mais próxima de uma ressonância total.²¹ O segundo mecanismo ESA (**Figura 4b**), no entanto, não necessita de dois íons, mas sim de apenas um que absorve dois fótons sequenciais. Assim, um fóton ocupa o estado excitado E1 enquanto o outro ocupa o estado excitado E2, promovendo a emissão *upconversion*.^{5,20}

Os mecanismos de *upconversion* cooperativos podem ocorrer ou entre um par de íons transferindo energia para um terceiro, ou entre dois íons apenas. Esquemáticamente, pode-se dizer que o processo é bem similar ao do mecanismo de *upconversion* por transferência de energia (ETU), entretanto a eficiência da *upconversion* cooperativa é geralmente muito menor pois, nesses casos, tem-se níveis virtuais.²¹

Analisando a **Figura 4c**, é possível descrever o mecanismo por sensibilização cooperativa da seguinte maneira: dois íons iguais transferem energia sincronicamente para um outro íon, que emite do seu estado excitado. Este último não possui estado de energia no mesmo nível que o estado excitado E1 dos dois primeiros íons. Já o mecanismo por luminescência cooperativa (**Figura 4d**) compreende a junção de energia de dois íons para obtenção de somente um *quantum*, e assim promover a emissão *upconversion*. É importante ressaltar que, nesse caso, não há um nível de energia propriamente dito do qual o quantum está sendo emitido.

Mecanismos de Upconversion	Eficiência*	Exemplos
Transferência de energia (ETU)	10 ⁻³	YF ₃ : Yb ³⁺ , Er ³⁺
Absorção no estado excitado (ESA)	10 ⁻⁵	SrF ₂ : Er ³⁺
Sensibilização cooperativa	10 ⁻⁶	YF ₃ : Yb ³⁺ , Tb ³⁺
Luminescência cooperativa	10 ⁻⁸	YbPO ₄

*Excitação com densidade de potencia a 1.W cm⁻²

Tabela 1 – Mecanismos, eficiências e alguns exemplos dos processos de *upconversion*. Adaptado de ⁵

CONCLUSÃO

Os íons terras raras têm uma grande importância devido à abrangência de suas aplicações, que se dá pelo fato de possuírem muitas propriedades ópticas e magnéticas. Assim, são muito utilizados nas indústrias, na biomedicina, entre outros.

Os compostos que contêm esses íons podem ser utilizados como, por exemplo, marcadores biológicos, que indicam processos e/ou alterações nas células, enzimas, anticorpos, etc. Podem ser utilizados como sondas luminescentes, e também em terapias fotodinâmicas para tratar câncer, pois são capazes de absorver na região do infravermelho (região menos prejudicial à pele e com alta penetração pelo tecido biológico). Ademais, os materiais de tetrafluoretos de terras raras e sódio, por exemplo, apresentam potencial aplicações na área biológica, pois a superfície das nanopartículas podem ser funcionalizadas. Dessa forma, é possível observar a vasta utilização desses compostos, e também sua importância para a ciência.

BIBLIOGRAFIA

1. Gautam, A.; Veggel, F. C. J. M. Synthesis of nanoparticles, their biocompatibility, and toxicity behavior for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry*. 1, 5186-5200 (2013).
2. Altavilla, Claudia Upconverting nanomaterials: perspectives, synthesis, and applications *Taylor & Francis*, 6 (2016).
3. Martins, T. S.; Isolani, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Quím. Nova* [online] .28, n.1,111-117 (2005)
4. Filho, P.C. S., Serra, O. A. Terras raras no brasil: Histórico, produção e perspectivas. *Quim. Nov.* 37, 753–760 (2014).
5. Blasse, G.; Grabmaier, B. C. Luminescent Materials. (Springer-Verlag:Berlin, 1994).
6. Serra, O. A.; Lima, J. F.; de Sousa Filho, P. C. A luz e as terras raras. *Rev. Virtual Quim.* 7 (1), 242-264 (2015).
7. Auzel, F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids. *Chem. Rev.* 104, 139–73 (2004).
8. Wang, C., Cheng, L. & Liu, Z. Upconversion Nanoparticles for Photodynamic Therapy and Other Cancer Therapeutics. *Theranostics* 3, 317–330 (2013).
9. Wang, S., Bi, A. & Cheng, Z. Upconversion nanocomposites for photo-based cancer theranostics. *J. Mater. Chem. B* 4, 5331–5348 (2016).
10. Dong H, Du SR, Zheng XY, Lyu GM, Sun LD, Li LD, et al. Lanthanide Nanoparticles: From Design toward Bioimaging and Therapy. *Chem Rev.* 115(19), 10725–815 (2015).
11. Liu, Q., Feng, W. & Li, F. Water-soluble lanthanide upconversion nanophosphors: Synthesis and bioimaging applications in vivo. *Coord. Chem. Rev.* 273–274, 100–110 (2014).
12. DaCosta, M. V, Doughan, S., Han, Y. & Krull, U. J. Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: A review. *Anal. Chim. Acta* 832, 1–33 (2014).
13. DeLuca, J. A. An Introduction to Luminescence in Inorganic Solids. *Journal of Chemical Education*. 57 (1980).
14. Renero-Lecuna, C.; Martín-Rodríguez, R.; Valiente, R.; González, J.; Rodríguez, F.; Krämer, K. W.; Güdel, H. U. Chemistry of Materials 2011, 23, 3442.
15. Johnson, N. J. J.; Veggel, F. C. J. M. Sodium lanthanide fluoride core-shell nanocrystals: A general perspective on epitaxial shell growth. *Nano Research* 6, 547–561 (2013).
16. Zhang, Q. et al. Probing energy migration through precise control of interfacial energy transfer in nanostructure. *Adv. Mater.* 31, 1806308 (2019).
17. Wang, F. & Liu, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* 38, 976 (2009).
18. Mai, H. et al. High-Quality Sodium Rare-Earth Fluoride Nanocrystals: Controlled Synthesis and Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 6426–6436 (2006).
19. Wang, F. & Liu, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* 38, 976 (2009).
20. Mai, H. et al. High-Quality Sodium Rare-Earth Fluoride Nanocrystals: Controlled Synthesis and Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 6426–6436 (2006).
21. Auzel, F. Multiphonon processes, cross-relaxation and upconversion in ion activated solids, exemplified by minilaser materials. In *Radiationless Processes*; DiBartolo, B., Goldberg, V., Eds.; Plenum Publishing Co.: New York, 1980.