

Estudo Sistemático do Comportamento de Diferentes Nanomateriais de Conversão Ascendente em Solução por Microscopia Ótica

Palavras-Chave: Nanopartículas, Pinças Óticas, UCNP.

Autores/as:

Isabela Nunes Cavalcante – IQ/Unicamp

Prof. Dr. René Alfonso Nome Silva (orientador) – DFQ/IQ/Unicamp

INTRODUÇÃO:

O estudo de nanopartículas é uma área cada vez mais explorada, sendo uma vertente o estudo de nanopartículas de conversão ascendente, que 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].

Essas nanopartículas chamadas de UCNPs (do inglês, *Up Converting NanoParticles*) são nanopartículas dopadas com lantanídeos que apresentam uma absorção sequencial de fótons seguida da emissão de um comprimento de onda menor ao de excitação, chamado de emissão anti Stokes, levando à um fenômeno que leva à conversão ascendente de radiação infravermelha (baixa energia, alta penetração) à radiação visível (alta energia). 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].

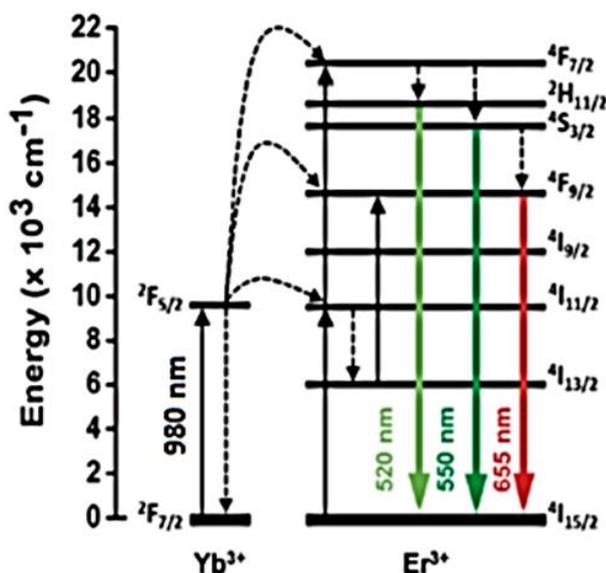


Figura 1. Mecanismo de Energia Simplificado dos processos de conversão ascendente das amostras.

METODOLOGIA:

A amostra de nanopartículas de conversão ascendente, sintetizada pela Prof.^a Dr.^a Beatriz Barja (Universidade de Buenos Aires) conforme descrito nas referências [7;8] com a matriz $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{\text{III}}(2\%),\text{Yb}^{\text{III}}(20\%)$ foi nomeada com Murray 2 (M2), caracterizada por microscopia eletrônica de varredura de

alta resolução (Figura 2) que caracterizou seu tamanho como $814 \pm 36 \text{ nm}$ e luminescência de conversão ascendente e descendente.

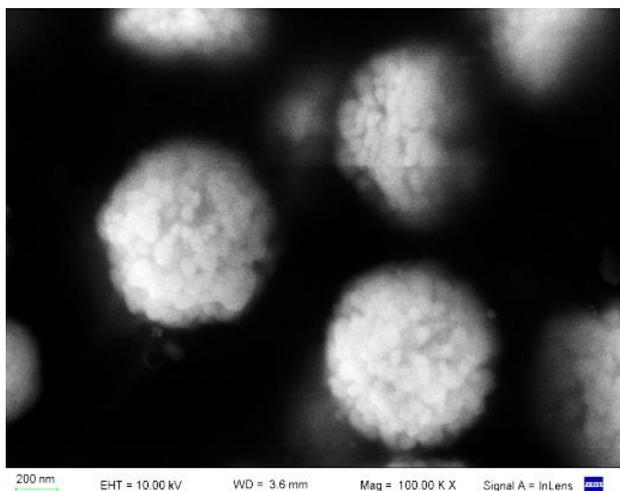


Figura 2. Imagem da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da M2.

Para as medidas de pinça ótica e microscopia (Figura 3 e 5), as amostras foram diluídas em uma série de solventes a uma concentração média de $1,5 \text{ mg/mL}$ para determinar qual daria uma melhor dispersão das nanopartículas. Antes das medidas serem realizadas, as amostras foram levadas a um sonicador 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].

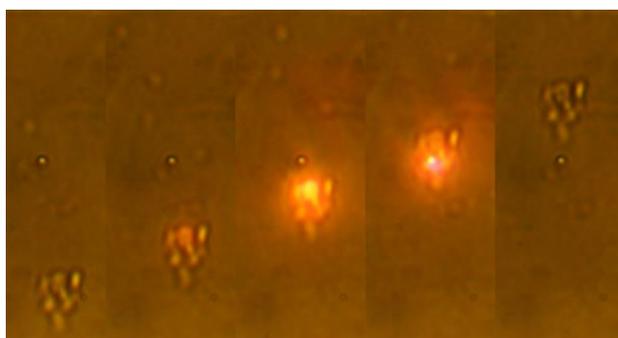


Figura 3. Imagens de emissão por conversão ascendente de amostras de UCNPs em hexano na pinça ótica. Da esquerda para a direita, o tempo entre imagens é de 30ms.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

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 (DMF)**. Inicialmente a nanopartícula foi analisada em hexano (Figura 2) 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.

Com essas imagens, utilizando o software de processamento de imagens ImageJ, identificou-se o perfil bidimensional do laser, bem como a dissipação da emissão do aglomerado (Figura 3). Para isto foram adicionadas marcações numeradas de 1 a 20, conforme indicadas na Figura 3-(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.

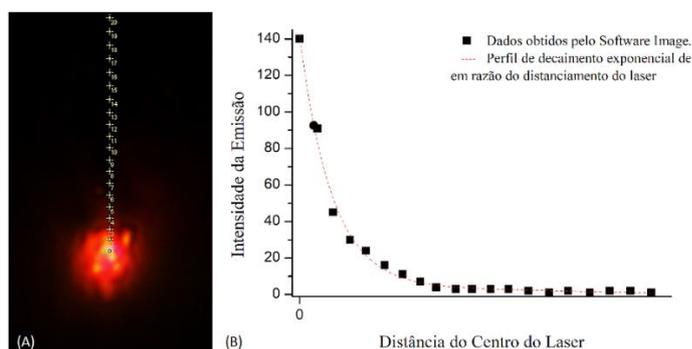


Figura 4. (A) Marcações co-lineares, utilizadas para medição da intensidade da emissão do aglomerado de nanopartículas; (B) Gráfico de intensidade da emissão do aglomerado em função da distância do centro do laser, de potência máxima.

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. Com essas imagens obteve-se outras informações: como as partículas estavam dispersas, não em aglomerados, foi possível visualizar o movimento browniano das partículas e com isso identificar as trajetórias delas, com e sem o feixe de laser.

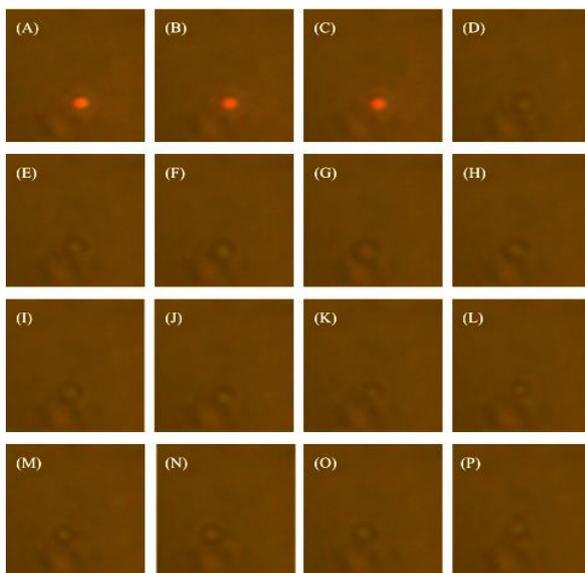


Figura 6. Imagens de emissão por conversão ascendente de amostras de UCNP em DMF na pinça ótica. De (A) a (P), o tempo entre imagens é de 30 ms.

Estudando 3 casos observados nas análises de microscopia ótica e integrando com os perfis de trajetória de partículas e decaimento do feixe conseguimos executar simulações¹ espectroscópicas da dinâmica estocástica de uma partícula browniana UCNP. Sendo os 3 casos os seguintes:

- A. Partícula UCNP movendo-se em direção ao feixe ótico;
- B. Partícula UCNP aprisionada opticamente;
- C. Partículas UCNPs com livre difusão, sem influência do feixe.

Essa simulação (Figura 6-A, B e C) é capaz de nos mostrar a trajetória das nanopartículas em cada um desses casos quando sobrepostas á um diagrama correspondente ao perfil de decaimento de intensidade do feixe como pinça ótica. Com essas informações, normalizando a ação da intensidade do laser, podemos estimar a lei de potência dessas partículas UCNPs (Figura 6-D, E e F) nos casos A, B e C, respectivamente.

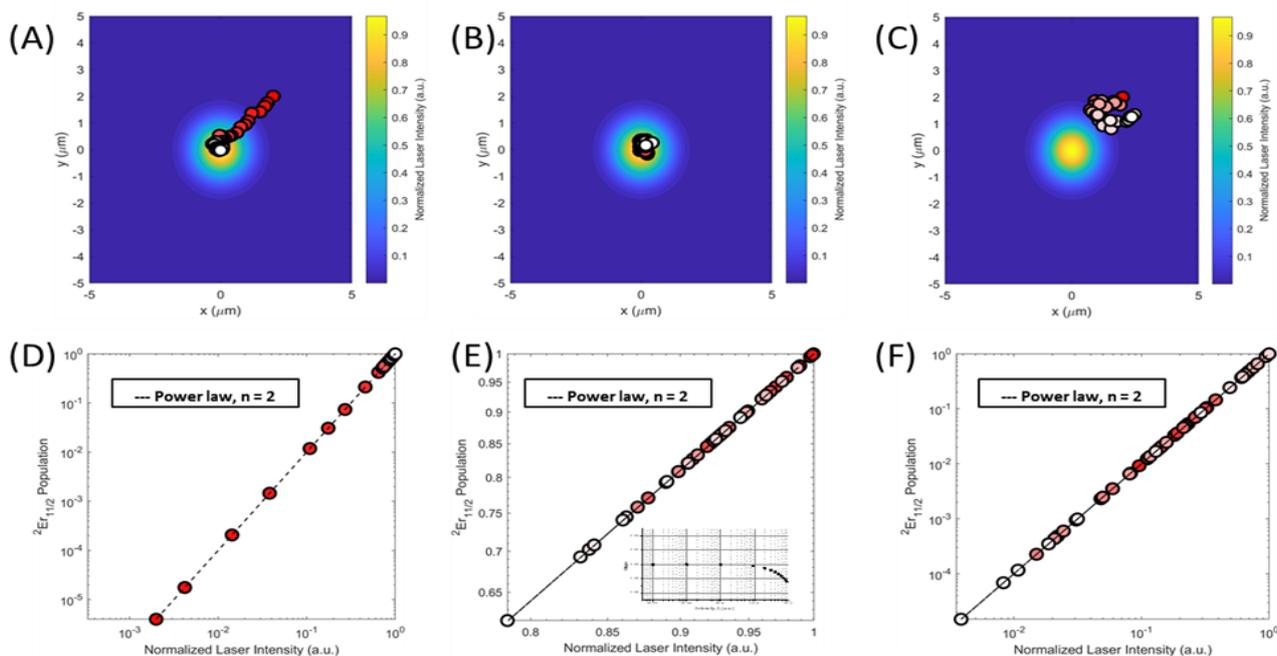


Figura 5. Simulações espectroscópico-estocásticas.

¹ Simulações efetuadas e disponibilizadas pelo Prof. Dr. René Nome, orientador dessa pesquisa.

Muitas são as possíveis interpretações a respeito do comportamento das UCNPs e 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.

Estudos com nanopartículas de composição similar à estudada nesse projeto [9] mostraram uma diferença significativa na intensidade e na energia de emissão de UCNPs, atribuídas à absorção de solventes na região de excitação e emissão das nanopartículas. Outras mudanças foram observadas e relacionadas ao composto presente no solvente, como a concentração de íons hidroxila que atenuam os relaxamentos não radiativos dos estados excitados dos íons Er^{3+} alterando, portanto, a energia da transição para o estado fundamental observada na região do visível.

CONCLUSÕES:

É evidente o potencial de utilização das UCNPs em diversas aplicações, levando em consideração as diversas possibilidades de combinações de solventes, criando meios variados com variações de temperatura, umidade, exposição à luz e entre outras condições e observando novos fenômenos nessas nanopartículas, é esperado que cada vez mais esse ramo de estudo esteja em pauta. A utilização de simulações de luz-matéria para a compreensão dessas partículas também é uma ótima maneira de se abordar essa área.

BIBLIOGRAFIA

- [1] 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).
- [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. Jobbagy 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).
- [9] Cong, T., Ding, Y., Xin, S., Hong, X., Zhang, H., & Liu, Y. (2016). **Solvent-Induced Luminescence Variation of Upconversion Nanoparticles**. *Langmuir*, 32(49), 13200–13206 (2016).