



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós Graduação em Química

Síntese e caracterização de nanocristais de LiYF_4 dopados com lantanídeos e suas aplicações em nanotermometria

João Marcos Gonçalves

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

Ribeirão Preto – SP

2020



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós Graduação em Química

Síntese e caracterização de nanocristais de LiYF_4 dopados com lantanídeos e suas aplicações em nanotermometria

Versão corrigida

João Marcos Gonçalves

Orientador: José Maurício Almeida Caiut

Co-orientador: Sidney José Lima Ribeiro

Supervisor do estágio PrInt – Capes: Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André (estágio realizado no CiCECO “Centre for Research in Ceramics and Composite Materials”- Aveiro Institute of Materials, Universidade de Aveiro, Portugal)

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

Ribeirão Preto – SP

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Gonçalves, João Marcos

Síntese e caracterização de nanocristais de LiYF_4 dopados com lantanídeos e suas aplicações em nanotermometria.

Ribeirão Preto, 2020.

166 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientadora: Caiut, José Maurício Almeida.

1. Termometria. 2. Luminescência. 3. Termômetros luminescentes. 4. Lantanídeos. 5. Nanopartículas luminescentes.

AGRADECIMENTOS

Por todo o apoio durante todos esses anos, além de providenciar todo o amor e todas as ferramentas que eu precisei durante essa caminhada, além de serem os maiores exemplos que eu tenho em minha vida, agradeço aos meus pais, Marco Antônio Gonçalves e Zilda Regina de Freitas Gonçalves. Também agradeço a minha irmã, Luana e sua mulher, Tatiane, que apesar da distância sempre me proporcionaram boas conversas, risadas e lembranças.

Agradeço também à minha namorada, Isabelle Floriano Esteves, por todo o apoio que precisei nessa difícil caminhada, pela paciência que demonstrou quando mais precisei, pelo grande amor e companheirismo inabalável nesse tempo. Obrigado pelas risadas, receitas e por fazer parte de tudo e de dividir e compartilhar seus sonhos comigo, agradeço por ter mudado minha visão do mundo e me resgatado para momentos mais felizes e mais leves.

Aos orientadores dessa tese, prof. Caiut e prof. Sidney, além da profa. Rute, por mostrarem o caminho da boa ciência, compartilhar comigo seus conhecimentos e ajudarem em todos os momentos oportunos, seja no âmbito profissional ou pessoal.

Aos meus companheiros de laboratório, Douglas, Roberta, Eloísa, Euzane, Francisco, Luan, Fernandinho, André, Larissa Justino, Caroline, Ana, Letícia, Izabela, Larissa e Renata. Todos vocês tiveram um enorme impacto em minha vida pessoal e profissional, por mais breve que tenhamos tido contato.

Aos companheiros do Phantom-G, em Aveiro. Apesar da breve estadia, foi um prazer imenso conhecê-los e trabalhar com vocês. Em especial, agradeço à profa. Rute pela oportunidade, à Rita Bastos e Alexandre Botas por toda a ajuda e aos amigos Miguel, Justina, Talita, Rodolfo, Zeca, Thiago, Albano, Sofia, Fernando e Joana, sem esquecer do prof. Luis Carlos e prof. Carlos Brites.

Aos laboratórios parceiros MaterLum, Materiais Fotônicos e Sol-Gel pela parceria com equipamentos e também pelas discussões produtivas, em especial ao Fábio Caixeta por toda a ajuda em Aveiro.

E, por fim, aos meus amigos de graduação do grupo da Tartariiga e meus amigos de Overwatch pela distração tão necessária e pelas risadas. Em especial ao Alison por fazer parte desses dois grupos.

*“You need not to climb mountain tops
You need not to cross the sea
You need not to find a cure
For everything that makes you weak*

*You need not to reach for the stars
When life becomes so dark
And when the wind
Does blow against the grain
You must follow your heart”*

Dallas Green

RESUMO

GONÇALVES, João Marcos. **Síntese e caracterização de nanocristais de LiYF₄ dopados com lantanídeos e suas aplicações em nanotermometria.** 2020. 166 p. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2020.

A temperatura é um fator chave para a descrição de diversos fenômenos e sistemas, e a miniaturização de diversos tipos de tecnologia torna necessária sua aferição em escala nanométrica. As atuais técnicas de medição de temperatura possuem a limitação espacial à escala de poucos micrômetros, por esse motivo nanopartículas têm sido abordadas para atingir a leitura de temperatura até a escala nanométrica. Íons lantanídeos possuem estados excitados termicamente acoplados, ou seja, a população relativa destes níveis está diretamente ligada à temperatura em que o sistema se encontra, fazendo com que sejam ideais para termômetros. A matriz utilizada neste trabalho, o LiYF₄, é conhecida por possuir uma baixa energia de fônons que, associada à dopagem com íons lantanídeos, é capaz de gerar propriedades espectroscópicas úteis para a termometria. Neste trabalho foram utilizadas duas dopagens distintas; a primeira com Eu³⁺, cuja emissão oriunda dos estados excitados ⁵D₀ e ⁵D₁ são observáveis nesta matriz e possuem dependência com a temperatura, e a segunda com o par Yb³⁺/Er³⁺ que apresentam emissão na região do visível a partir da excitação no infravermelho. As amostras contendo Eu³⁺ mostraram-se excelentes termômetros luminescentes no estado sólido sob excitação em 392 nm, com sensibilidade relativa $2,789 \pm 0,001 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ a 300 K e incerteza da temperatura de 0,12 K. Já as nanopartículas dopadas com o par Yb³⁺/Er³⁺ se mostraram termômetros tanto em dispersões hidrofóbicas quanto em água, com sensibilidade relativa da ordem de $1,24 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ a 300 K, a depender da concentração de dopantes no sistema, ao analisar a incerteza da temperatura, melhorias no sistema ainda são necessárias. Foi proposta e estudado a inclusão de nanopartículas de ouro a superfície dos fluoretos, com uma possível rota de geração de calor localizada, visando fins de terapia fototérmica, entretanto tal aquecimento não foi observado.

Palavras-chave: Termometria. Luminescência. Termômetros luminescentes. Lantanídeos. Nanopartículas luminescentes.

ABSTRACT

GONÇALVES, João Marcos. **Synthesis and characterization of lanthanide-doped LiYF₄ nanocrystals and their nanothermometry applications.** 2020. 166 p. Thesis (Doctorate in Chemistry) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2020.

Temperature is a key factor to describe several phenomena and systems, and miniaturization of several types of technology makes its measurement needed in the nanoscale. Current techniques to measure the temperature have a scale limitation of a few micrometers, for this reason, nanoparticles have been explored to achieve temperature reading in the nanoscale. Lanthanide ions have thermally coupled excited states, i.e. their population is directly dependent of the temperature in which the system is immersed, making them ideal for thermometers. The host used in this thesis, LiYF₄, is known to possess low phonon energy which, associated with lanthanide doping, is capable of producing useful spectroscopic properties for thermometry. In this work, two different dopings were used; the first being Eu³⁺, in which emissions from the ⁵D₁ and ⁵D₀ are observed in this host and have temperature dependency, and the second the Yb³⁺/Er³⁺ pair which present visible emission through infrared excitation which are temperature dependent. The samples containing Eu³⁺ showed great temperature readout in solid state under 392 nm excitation, with relative thermal sensitivity of $2.789 \pm 0.001 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ at 300 K and temperature uncertainty of 0.12 K. The Yb³⁺/Er³⁺ codoped particles also showed temperature readout in water and organic solvent dispersions, with thermal sensitivity in the $1.24 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ at 300 K range, depending on the dopant concentration and high temperature uncertainty, which shows that this systems needs improvement. Also, it was proposed and studied that the inclusion of gold nanoparticles at the surface of the fluoride particles could be a way to generate localized heating, which was not observed.

Keywords: Thermometry. Luminescence. Luminescent thermometers. Lanthanides. Luminescent nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Esquema de níveis de energia mostrando a excitação de um material para seu estado excitado e possíveis decaimentos, onde A é o estado fundamental, A* o estado excitado e A*' um estado excitado intermediário. A seta preta indica a absorção de energia, as setas ondulada perdas de energia não radiativa e as setas azuis a emissão de energia (luminescência). | 19 |
| Figura 2 - Representação esquemática de um material que contém um sensibilizador e um ativador e dos mecanismos possíveis de emissão, na qual uma delas a excitação e emissão diretamente pela espécie ativadora e a outra em que a excitação ocorre em um sensibilizador que transfere energia para o ativador. | 21 |
| Figura 3 - Distribuição radia quadrática das funções de onda hidrogenóides dos orbitais 4f, 5d e 6s do íon Gd ⁺ | 25 |
| Figura 4 - Quebras de degenerescência observadas em lantanídeos para a repulsão intereletrônica, acoplamento spin-órbita e campo cristalino com suas respectivas energias de desdobramento observadas. | 27 |
| Figura 5 - Diagrama de níveis de energia para os íons lantanídeos trivalentes. | 28 |
| Figura 6 - Figura esquemática do mecanismo do efeito antena, onde hv indica o fóton incidente, hv' indica o fóton emitido, A o estado fundamental do cromóforo que funciona como antena, A* seu estado excitado, Ln o estado fundamental do íon lantanídeo, Ln* seu estado excitado, a seta preta representa a absorção do fóton incidente, a seta vermelha a emissão do fóton hv' e a seta verde a transferência de energia entre os estados excitados da antena e do lantanídeo. | 29 |
| Figura 7 - Mecanismos de conversão ascendente de energia por transferência de energia e absorção do estado excitado. | 33 |
| Figura 8 - Diagrama de níveis de energia dos íons Yb ³⁺ e Er ³⁺ e mecanismos de conversão ascendente de materiais dopados com esses lantanídeos. | 37 |
| Figura 9 – Diagrama de níveis de energia do Eu ³⁺ , evidenciando a diferença de energia entre os estados excitados ⁵ D ₀ e ⁵ D ₁ , e do Er ³⁺ , evidenciando a diferença de energia dos níveis ² H _{11/2} e ⁴ S _{3/2} | 41 |
| Figura 10 - Diagrama de níveis de energia hipotético para um material que servirá de termômetro. | 42 |
| Figura 11 - Geração de uma oscilação na nuvem eletrônica de uma nanopartícula de ouro por meio da incidência de radiação eletromagnética. | 44 |

| | |
|---|----|
| Figura 12 - Desenho esquemático do experimento de geração de plasma de He a partir de um gerador de baixa frequência (LFG), um amplificador de potência e um transformador gerando uma descarga no eletrodo. Esta descarga será responsável pela geração do plasma de He na seringa. | 45 |
| Figura 13 - Micrografias de MET das amostras (a) e (b) Li300; (c) e (d) Eu2; (e) e (f) Yb20Er2. (g) e (h) Micrografias de HRMET da amostra Yb20Er2 e (i) esquema das nanopartículas evidenciando as diagonais que foram medidas. | 67 |
| Figura 14 - Esquema da reação de epoxidação e a abertura do anel epóxico pela cisteína. | 68 |
| Figura 15 - Micrografias de MET das amostras (a) e (b) Li300_cys; (c) e (d) Eu2_cys; (e) e (f) Yb20Er2_cys. (g) e (h) Micrografias de HRMET da amostra Yb20Er2_cys. | 69 |
| Figura 16 - Histograma de distribuição de tamanho para as amostras (a) e (b) Li300, (c) e (d) Eu2, (e) e (f) Yb20Er2, (g) e (h) Li300_cys, (i) e (j) Eu2_cys, (k) e (l) Yb20Er2_cys. Foram medidas 100 partículas para cada amostra. | 71 |
| Figura 17 – (a) Difrátogramas de raios X das amostras sintetizadas, juntamente com o padrão tetragonal de LiYF ₄ (JCPDS 81-2254) e (b) cela unitária de LiYF ₄ tetragonal. | 74 |
| Figura 18 - Espectros de FTIR para as amostras Li300 (em preto), Eu2 (em vermelho) e Yb2Er20 (em verde). | 77 |
| Figura 19 - Espectros de FTIR para as amostras Li300_cys (em cinza), Eu2_cys (em rosa) e Yb2Er20_cys (em azul). | 78 |
| Figura 20 - Espectros de excitação da amostra Eu2 (a) monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (b) monitorando a transição $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$, e (c) espectro de emissão com excitação na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$; todos obtidos a temperatura ambiente. | 87 |
| Figura 21 - Curvas de decaimento em função do tempo para a amostra Eu2 à temperatura ambiente (a) emissão 555 nm (5D_1) e (b) emissão 616 nm (5D_0). As linhas vermelhas apresentam os ajustes monoexponenciais. | 88 |
| Figura 22 - Diagrama de níveis de energia do íon Eu ³⁺ , evidenciando simplificadamente as transições observadas nos espectros. A seta tracejada representa a absorção, as setas onduladas as perdas de energia não radiativas e as setas cheias as transições radiativas. | 89 |
| Figura 23 - Espectros de alta resolução à 12 K da amostra Eu2. (a) toda a região de emissão; (b) ampliação de 522 nm à 529 nm; (c) ampliação de 532 nm à 540 nm; (d) ampliação de 548 nm à 564 nm; (e) ampliação de 580 nm à 600 nm; (f) ampliação de | |

| | |
|---|-----|
| 605 nm à 630 nm; (g) ampliação de 630 nm à 675 nm; (h) ampliação de 685 nm à 705 nm. Atribuições feitas segundo referência (14). | 91 |
| Figura 24 - Curvas de decaimento em função do tempo para a amostra Eu ² à 12 K (a) emissão em 613,5 nm (⁵ D ₀); (b) ampliação da emissão em 613,5 nm evidenciando o rise time, (c) emissão em 554,0 nm (⁵ D ₁); (b) ampliação da emissão em 554,0 nm evidenciando o rise time. As linhas vermelhas apresentam os ajustes monoexponenciais. | 94 |
| Figura 25 - Diagrama de níveis de energia dos íons Yb ³⁺ e Er ³⁺ e proposta de mecanismo para conversão ascendente de energia em materiais dopados com esses lantanídeos. | 96 |
| Figura 26 - Espectros de emissão sob excitação em 980 nm e lei de potência para as amostras (a) Yb ₂₀ Er ₂ , (b) Yb ₃ Er _{0,1} e (c) Yb ₃ Er _{0,025} | 98 |
| Figura 27 - Espectros de emissão sob excitação em 980 nm e lei de potência para as amostras dispersas em ciclohexano (a) Yb ₂₀ Er ₂ , (b) Yb ₃ Er _{0,1} e (c) Yb ₃ Er _{0,025} .. | 99 |
| Figura 28 - Espectros de emissão sob excitação em 980 nm e lei de potência para as amostras dispersas em água (a) Yb ₂₀ Er _{2_cys} , (b) Yb ₃ Er _{0,1_cys} e (c) Yb ₃ Er _{0,025_cys} | 101 |
| Figura 29 - Espectros de emissão das nanopartículas em ciclohexano e suas deconvoluções (a) Yb ₂₀ Er ₂ , (b)Yb ₃ Er _{0,1} e (c)Yb ₃ Er _{0,025} | 109 |
| Figura 30 - Espectros de emissão em função da densidade de potência do laser de excitação e fator de intensidade Δ em função da densidade de potência (a)Yb ₂₀ Er ₂ , (b) Yb ₃ Er _{0,1} e (c) Yb ₃ Er _{0,025} . Amostras dispersas em ciclohexano. | 111 |
| Figura 31 - Espectros de emissão sob excitação com laser 980 nm em função da temperatura para (a) Yb ₂₀ Er ₂ , (b) Yb ₃ Er _{0,1} e (c) Yb ₃ Er _{0,025} . (d) Parâmetro de intensidade em função da temperatura medida com um termopar imerso na dispersão (região sombreada, temperatura calculada com a Equação 11). Amostras dispersas em ciclohexano. | 112 |
| Figura 32 - Gráficos da temperatura calculada em função da temperatura medida com o termopar imerso na dispersão das nanopartículas (a) Yb ₂₀ Er ₂ , (b) Yb ₃ Er _{0,01} e (c) Yb ₃ Er _{0,025} . Amostras dispersas em ciclohexano. | 113 |
| Figura 33 - Variação da sensibilidade relativa (S _r) em função da temperatura para as amostras dispersas em ciclohexano (a) Yb ₂₀ Er ₂ , (b) Yb ₃ Er _{0,1} e (c) Yb ₃ Er _{0,025} . 115 | |
| Figura 34 - Espectros de emissão das nanopartículas em água e suas deconvoluções (a) Yb ₂₀ Er _{2cys} , (b)Yb ₃ Er _{0,1cys} e (c)Yb ₃ Er _{0,025cys} | 116 |

| | |
|--|-----|
| Figura 35 - Espectros de emissão em função da densidade de potência do laser de excitação e fator de intensidade Δ em função da densidade de potência (a) Yb ₂₀ Er ₂ cys, (b) Yb ₃ Er _{0,1} cys e (c) Yb ₃ Er _{0,025} cys. Amostras dispersas em água. | 117 |
| Figura 36 - Espectros de emissão sob excitação com laser 980 nm em função da temperatura para (a) Yb ₂₀ Er ₂ cys, (b) Yb ₃ Er _{0,1} cys e (c) Yb ₃ Er _{0,025} cys. (d) Parâmetro de intensidade em função da temperatura medida com um termopar imerso na dispersão (região sombreada, temperatura calculada com a Equação 11). Amostras dispersas em água. | 118 |
| Figura 37 - Gráficos da temperatura calculada em função da temperatura medida com o termopar imerso na dispersão das nanopartículas (a) Yb ₂₀ Er ₂ cys, (b) Yb ₃ Er _{0,01} cys e (c) Yb ₃ Er _{0,025} cys. Amostras dispersas em água. | 119 |
| Figura 38 - Variação da sensibilidade relativa (S_r) em função da temperatura para as amostras dispersas em água (a) Yb ₂₀ Er ₂ cys, (b) Yb ₃ Er _{0,1} cys e (c) Yb ₃ Er _{0,025} cys. | 120 |
| Figura 39 - Diagrama de níveis de energia do Eu ³⁺ evidenciando a diferença de energia entre os estados excitados ⁵ D ₀ e ⁵ D ₁ | 121 |
| Figura 40 - Espectros de emissão do Eu ³⁺ sob excitação em 393 nm para as transições (a) ⁵ D ₁ → ⁷ F ₁ e (b) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ e suas deconvoluções para cálculo do ΔE | 122 |
| Figura 41 - (a) Espectro de emissão do Eu ³⁺ das transições ⁵ D ₁ → ⁷ F ₁ e ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ em função da temperatura, (b) comportamento do parâmetro de intensidade (Δ) em função da temperatura e (c) $\ln \Delta$ versus $1/T$ seguindo a equação de distribuição de Boltzmann. | 123 |
| Figura 42 - Setup experimental utilizado para determinar a condutividade térmica das dispersões de nanopartículas. | 125 |
| Figura 43 - (a) perfil de aquecimento provocado pelo laser de excitação para ambas as dispersões e (b) aquecimento máximo provocado pelo laser em função da densidade de potência. | 126 |
| Figura 44 - Perfis de aquecimento medidos pelo termopar para todas as potências de (a) Yb ₃ Er _{0,025} e (b) Yb ₃ Er _{0,025_cys} . Perfis de aquecimento para a potência de 247,2 W.cm ⁻² utilizando o termômetro luminescente para (c) Yb ₃ Er _{0,025} e (d) Yb ₃ Er _{0,025_cys} . Aquecimento máximo calculado pelo termômetro luminescente em função da densidade de potência do laser para (e) Yb ₃ Er _{0,025} e (f) Yb ₃ Er _{0,025_cys} | 128 |

| | |
|---|-----|
| Figura 45 – Fotografias para acompanhamento da mudança de colocação na síntese de (a-d) Au-plasma e (e-h) LiYF ₄ -Au-plasma..... | 136 |
| Figura 46 - Espectros de absorção na região do visível para as amostras Au-plasma (em preto) e LiYF ₄ -Au-plasma (em vermelho) | 137 |
| Figura 47 - Micrografias de MET obtidas para a amostras (a-c) Au-plasma e (d-f) LiYF ₄ -Au-plasma..... | 138 |
| Figura 48 - Difratoograma de raios X de (a) LiYF ₄ -Au-plasma (em preto), (b) padrão cúbico de Au (em vermelho) e (c) padrão tetragonal de LiYF ₄ (em azul)..... | 139 |
| Figura 49 - Espectro de absorção da amostra LiYF ₄ -Au-plasma (em vermelho) e o espectro de emissão da amostra Eu ²⁺ (em preto), evidenciando a sobreposição entre elas. | 140 |
| Figura 50 - Espectros de excitação e emissão do Eu ³⁺ para as amostras (a) LiYF ₄ -Au-plasma (em azul), (b) Eu ²⁺ _cys (em preto) e (c) Eu ²⁺ (em vermelho). | 141 |
| Figura 51 - Espectro de absorção de FTIR da amostra Yb ₃ Er _{0,025} _cys (em preto) Yb ₃ Er _{0,025} _cys_Au (em vermelho)..... | 142 |
| Figura 52 - Imagens de MET de alta resolução para a amostra Yb ₃ Er _{0,025} _cys_Au (a) modo escuro, (b) modo contraste Z, (c-d) mapa EDS, onde vermelho simboliza o elemento Au..... | 143 |
| Figura 53 - Espectro de absorção na região do visível da suspensão de nanopartículas de ouro..... | 144 |
| Figura 54 - (a) Sobreposição entre a absorção das nanopartículas de ouro, (b) espectro de emissão das nanopartículas de LiYF ₄ modificadas com cisteína na presença e na ausência das nanopartículas de ouro e (c) perfil do aumento de temperatura induzido pela incidência de um laser de excitação em 980 nm com densidade de potência 247 W.cm ⁻² nas amostras modificadas apenas com cisteína (em azul) e modificadas com cisteína e nanopartículas de ouro (em vermelho)..... | 145 |
| | |
| Figura A 1 - Parâmetros de ajuste monoexponencial para o tempo de vida do estado excitado ⁵ D ₀ para a amostra Eu ²⁺ em temperatura ambiente. $\lambda_{exc} = 392$ nm e $\lambda_{emi} = 612$ nm..... | 155 |
| Figura A 2 - Parâmetros de ajuste monoexponencial para o tempo de vida do estado excitado ⁵ D ₁ para a amostra Eu ²⁺ em temperatura ambiente. $\lambda_{exc} = 392$ nm e $\lambda_{emi} = 555$ nm..... | 155 |

| | |
|--|-----|
| Figura A 3 – (a) Parâmetros de ajuste monoexponencial para o tempo de vida do estado excitado $5D_0$ para a amostra Eu2 à 12K e (b) ajuste do rise time. $\lambda_{exc} = 393$ nm e $\lambda_{emi} = 613,5$ nm. | 156 |
| Figura A 4 - (a) Parâmetros de ajuste monoexponencial para o tempo de vida do estado excitado $5D_1$ para a amostra Eu2 à 12K e (b) ajuste do rise time. $\lambda_{exc} = 393$ nm e $\lambda_{emi} = 554$ nm. | 157 |
| Figura A 5 – Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra Yb20Er2 em função o logaritmo da potência de excitação em estado sólido. | 158 |
| Figura A 6 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra Yb3Er0,1 em função o logaritmo da potência de excitação em estado sólido. | 158 |
| Figura A 7 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra Yb3Er0,025 em função o logaritmo da potência de excitação em estado sólido. | 159 |
| Figura A 8 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra Yb20Er2 em função o logaritmo da densidade de potência de excitação dispersa em ciclohexano..... | 159 |
| Figura A 9 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra Yb3Er0,1 em função o logaritmo da densidade de potência de excitação dispersa em ciclohexano..... | 160 |
| Figura A 10 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra Yb3Er0,025 em função o logaritmo da densidade de potência de excitação dispersa em ciclohexano..... | 160 |
| Figura A 11 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra Yb20Er2_cys em função o logaritmo da densidade de potência de excitação dispersa em água. | 161 |
| Figura A 12 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra Yb3Er0,1_cys em função o logaritmo da densidade de potência de excitação dispersa em água. | 161 |
| Figura A 13 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra Yb3Er0,025_cys em função o logaritmo da densidade de potência de excitação dispersa em água..... | 162 |

| | |
|---|-----|
| Figura A 14 - Deconvolução das bandas de emissão do Er ³⁺ para determinação do ΔE para a amostra Yb ₂₀ Er ₂ dispersa em ciclohexano. | 162 |
| Figura A 15 - Deconvolução das bandas de emissão do Er ³⁺ para determinação do ΔE para a amostra Yb ₃ Er _{0,1} dispersa em ciclohexano. | 163 |
| Figura A 16 - Deconvolução das bandas de emissão do Er ³⁺ para determinação do ΔE para a amostra Yb ₃ Er _{0,025} dispersa em ciclohexano. | 163 |
| Figura A 17 - Deconvolução das bandas de emissão do Er ³⁺ para determinação do ΔE para a amostra Yb ₂₀ Er _{2_cys} dispersa em água. | 164 |
| Figura A 18 - Deconvolução das bandas de emissão do Er ³⁺ para determinação do ΔE para a amostra Yb ₃ Er _{0,1_cys} dispersa em água. | 164 |
| Figura A 19 - Deconvolução das bandas de emissão do Er ³⁺ para determinação do ΔE para a amostra Yb ₃ Er _{0,025_cys} dispersa em água. | 165 |
| Figura A 20 - Deconvolução da transição ⁵ D ₁ → ⁷ F ₁ da amostra Eu ₂ em estado sólido para cálculo do ΔE. | 165 |
| Figura A 21 - Deconvolução da transição ⁵ D ₁ → ⁷ F ₁ da amostra Eu ₂ em estado sólido para cálculo do ΔE. | 166 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Diferentes tipos de luminescência definidas a partir do seu tipo de excitação | 20 |
| Tabela 2 - Distribuição eletrônica dos lantanídeos em seus estados de oxidação 0 e +3, e quando há ocorrência, +2 e +4..... | 24 |
| Tabela 3 - Número de componentes dos subníveis Stark observados em espectros de emissão do íon Eu^{3+} de acordo com o grupo de ponto em que ele se encontra..... | 30 |
| Tabela 4 - Energias de fônon para materiais comumente utilizados para conversão ascendente de energia..... | 34 |
| Tabela 5 - Quantidades em mmol de $\text{Ln}(\text{TFA})_3$ e LiTFA utilizados para o preparo dos diferentes materiais sintetizados | 49 |
| Tabela 6 - Nomes das amostras modificadas com cisteína..... | 50 |
| Tabela 7 - Tamanho médio calculado para as amostras Li300 , Eu2 e Yb20Er2 . Número de partículas = 100 | 66 |
| Tabela 8 - Tamanho médio calculado para as amostras Li300_cys , Eu2_cys e Yb20Er2_cys . Número de partículas = 100..... | 69 |
| Tabela 9 - Valores calculados do tamanho do cristalito para o pico de difração (101) | 75 |
| Tabela 10 - Atribuição das vibrações do ácido oleico e suas posições no espectro de FTIR..... | 77 |
| Tabela 11 - Atribuição das vibrações da cisteína e suas posições no espectro de FTIR | 78 |
| Tabela 12 - Atribuição das bandas presentes no espectro de excitação da amostra Eu2 à temperatura ambiente..... | 86 |
| Tabela 13 – Tempos de vida dos estados excitados $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ obtidos por ajuste monoexponencial da amostra Eu2 à temperatura ambiente..... | 88 |
| Tabela 14 - Atribuição de todas as bandas do espectro de emissão em alta resolução e temperatura de 12 K para as amostras Eu2 , segundo referência (14) | 93 |
| Tabela 15 - Tempos de vida dos estados excitados $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ e rise times obtidos por ajuste monoexponencial da amostra Eu2 à 12 K | 94 |
| Tabela 16 - Valores calculados de ΔE para todas as amostras dispersas em ciclohexano por meio da deconvolução dos espectros de emissão..... | 109 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 17 - Valores calculados de Δ_0 para todas as amostras dispersas em ciclohexano por meio do intercepto no eixo y do gráfico do parâmetro de intensidade Δ em função da potência de excitação..... | 111 |
| Tabela 18 - Valores da sensibilidade relativa das amostras dispersas em ciclohexano e comparações com a literatura | 114 |
| Tabela 19 - Valores calculados de ΔE para todas as amostras dispersas em água por meio da deconvolução dos espectros de emissão | 116 |
| Tabela 20 - Valores calculados de Δ_0 para todas as amostras dispersas em água por meio do intercepto no eixo y do gráfico do parâmetro de intensidade Δ em função da potência de excitação | 117 |
| Tabela 21 - Valores da sensibilidade relativa das amostras Yb ₂₀ Er _{0,2} , Yb ₂₀ Er _{2cys} , Yb ₃ Er _{0,1} , Yb ₃ Er _{0,1cys} , Yb ₃ Er _{0,025} , Yb ₃ Er _{0,025cys} e valores encontrados na literatura..... | 120 |
| Tabela 22 - Valor de S_r calculado para a amostra LiYF ₄ :Eu ³⁺ e valores encontrados na literatura..... | 124 |
| Tabela 23 - Valores de condutividade térmica calculados a partir do aquecimento medido pelo termopar e valores encontrados na literatura | 127 |
| Tabela 24 - Valores de condutividade térmica calculados utilizando o termômetro luminescente e valores encontrados na literatura | 129 |
| Tabela 25 - Tamanho estimado das AuNPs a partir do espectro de absorção no visível | 137 |
| Tabela 26 - Comparação entre o tamanho do cristalito entre as amostras Eu _{2_cys} e LiYF ₄ -Au-plasma | 139 |

Sumário

| | |
|--|----|
| Capítulo 1 – Introdução | 17 |
| 1.1. Luminescência | 18 |
| 1.2. Lantanídeos | 22 |
| 1.3. O íon Eu^{3+} | 30 |
| 1.4. Conversão ascendente de energia | 31 |
| 1.5. Temperatura e termômetros luminescentes | 38 |
| 1.6. Nanopartículas de ouro | 43 |
| 1.7. Objetivos | 47 |
| 1.8. Descrição da parte experimental | 48 |
| 1.8.1. Síntese das nanopartículas de LiYF_4 | 48 |
| 1.8.2. Modificação com cisteína | 49 |
| 1.8.3. Síntese de AuNPs por método Turkevich e modificação de $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}\text{cys}$ com AuNPs | 50 |
| 1.8.4. Síntese de AuNPs e modificação de Eu_2cys com AuNPs por tratamento de plasma | 51 |
| 1.9. Técnicas de caracterização | 51 |
| 1.9.1. Difração de Raios X (DRX) | 51 |
| 1.9.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) | 51 |
| 1.9.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier | 52 |
| 1.9.4. Espectroscopia de luminescência | 52 |
| 1.10. Referências | 53 |
| Capítulo 2 – Caracterização estrutural dos nanocristais de LiYF_4 e sua modificação com cisteína | 65 |
| 2.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) | 66 |
| 2.2. Difração de Raios X (DRX) | 73 |
| 2.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 76 |

| | |
|--|-----|
| 2.3. Conclusão parcial | 79 |
| 2.4. Referências | 81 |
| Capítulo 3 – Propriedades espectroscópicas das nanopartículas de LiYF ₄ dopadas com lantanídeos | 84 |
| 3.1. <i>Downshifting</i> a partir da dopagem com o íon Eu ³⁺ | 85 |
| 3.2. Estudo da conversão ascendente de energia para as partículas codopadas com Yb ³⁺ e Er ³⁺ | 95 |
| 3.2.1. Estado sólido | 95 |
| 3.2.2. Dispersões | 99 |
| 3.3. Conclusões parciais | 102 |
| 3.4. Referências | 103 |
| Capítulo 4 – Nanopartículas de LiYF ₄ como termômetros | 107 |
| 4.1. Conversão ascendente de energia | 108 |
| 4.1.1. Nanopartículas modificadas com cisteína | 115 |
| 4.2. <i>Down shifting</i> | 121 |
| 4.3. Aplicação da termometria luminescente por conversão ascendente de energia no cálculo de condutividade térmica | 124 |
| 4.4. Conclusões parciais | 130 |
| 4.5. Referências | 132 |
| Capítulo 5 – Modificação das nanopartículas de LiYF ₄ com nanopartículas de ouro e estudo de efeito fototérmico | 134 |
| 5.1. Conclusões parciais | 146 |
| 5.2. Referências | 147 |
| ◇ Conclusão geral | 148 |
| ◇ Perspectivas | 152 |
| Apêndice | 154 |

Capítulo 1 – Introdução

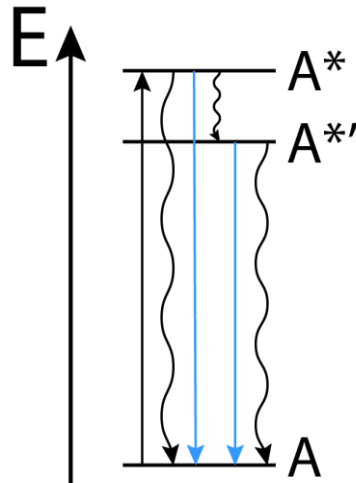
1. INTRODUÇÃO

1.1. Luminescência

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, a definição de luminescência é a emissão espontânea de radiação de uma espécie no estado excitado que não esteja em equilíbrio térmico com seu ambiente (1). Uma definição mais usual é a descrita por Blasse para material luminescente, que é o material que converte certos tipos de radiação em radiação eletromagnética, excluindo a emissão que acontece pela radiação do corpo negro (2).

De maneira geral, podemos definir a luminescência como a emissão de luz feita por um material que absorveu alguma forma de energia; a Figura 1 mostra um esquema de níveis de energia ilustrando esse conceito. Em primeiro lugar, o material absorve uma quantidade de energia suficiente para promovê-lo do estado fundamental para o estado excitado (seta preta, Figura 1); em seguida, ele pode retornar ao estado fundamental de duas maneiras: a primeira, sem populando um estado intermediário, decaindo diretamente do estado excitado A^* para o estado fundamental A de maneira não radiativa na forma de calor, por exemplo, ou ainda de maneira radiativa; a segunda, populando um nível intermediário $A^{*'}$ perdendo energia de maneira não radiativa (seta ondulada, Figura 1) em seguida emitindo radiação (seta azul, Figura 1). Os processos pelos quais há emissão de energia (decaimentos radiativos) chamamos luminescência (2).

Figura 1 - Esquema de níveis de energia mostrando a excitação de um material para seu estado excitado e possíveis decaimentos, onde A é o estado fundamental, A^* o estado excitado e $A^{*'}$ um estado excitado intermediário. A seta preta indica a absorção de energia, as setas ondulada perdas de energia não radiativa e as setas azuis a emissão de energia (luminescência).



Fonte: o autor.

Neste diagrama de níveis de energia, percebe-se que a energia emitida é menor do que a energia absorvida, portanto, ao analisarmos o espectro de excitação e emissão dos materiais luminescentes, a excitação se dá em menores comprimentos de onda (maior energia), enquanto a emissão se dá em maiores comprimentos de onda (menor energia), como mostrado na Figura 1, e se dá o nome de *downshifting* (3) e este processo será explorado nesse trabalho para o íon Eu^{3+} . Para o par de íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ será explorado um outro processo, chamado conversão ascendente de energia (ou *upconversion*), descrito em mais detalhes na seção 1.4. A conversão ascendente é definida como a emissão de um fóton a partir da absorção de dois ou mais fótons (4).

O tipo de excitação do estado fundamental para o estado excitado pode variar; alguns exemplos são a quimiluminescência (excitação a partir de reações químicas), radioluminescência (excitação a partir de radiação ionizante), sonoluminescência (excitação por ondas acústicas), triboluminescência (excitação por atrito) e fotoluminescência (excitação a partir de radiação eletromagnética) (1). A Tabela 1 apresenta um exemplo para cada tipo de excitação citada no texto. O foco deste trabalho se dá na fotoluminescência, portanto, será considerada apenas a luz como fonte de excitação.

Tabela 1 - Diferentes tipos de luminescência definidas a partir do seu tipo de excitação

| Tipo de excitação | Nome | Exemplo | Referência |
|--------------------------|--------------------|-------------------------------------|------------|
| Reações químicas | Quimiluminescência | Luminol | (5) |
| Radiação ionizante | Radioluminescência | CaWO ₄ | (6) |
| Ondas acústicas | Sonoluminescência | Fe(CO) ₅ | (7) |
| Atrito | Triboluminescência | Sacarose | (8) |
| Radiação eletromagnética | Fotoluminescência | LiYF ₄ :Eu ³⁺ | (9) |

Fonte: o autor.

Diferentes tipos de materiais exibem fotoluminescência, como por exemplo, moléculas orgânicas, *quantum dots*, complexos de lantanídeos e materiais inorgânicos dopados com lantanídeos, cujos exemplos serão explorados a seguir.

A Rodamina 800 é uma molécula orgânica que, excitada em 633 nm, apresenta uma banda de emissão de luz com comprimento de onda máximo 708 nm em metanol (10). Um outro exemplo de fotoluminescência em moléculas orgânica são as proteínas fluorescentes verdes, ou do inglês, *green fluorescent proteins* (GFPs), cuja variante extraída da água viva *Aequorea victoria* possui uma banda de emissão centrada em 508 nm quando excitada em 395 nm (11). Os *quantum dots* são nanopartículas de materiais semicondutores, cujo espectro de emissão é diretamente influenciado por seu tamanho, como por exemplo materiais à base de CdS, que possui emissões de 355 à 490 nm com seu diâmetro variando entre 1,9 à 6,7 nm (12).

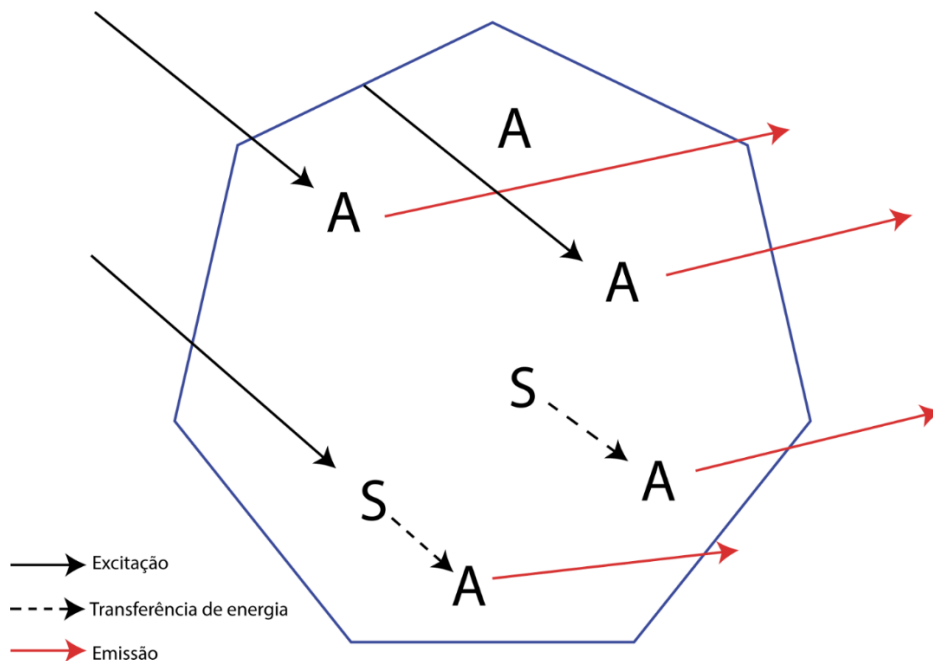
Lantanídeos podem exibir fotoluminescência tanto em complexos quanto quando presentes como dopantes em materiais inorgânicos. Um exemplo de complexo de lantanídeo que apresenta fotoluminescência é o tris(1-fenil-1,3-butanodiona)európio(III), que apresenta emissão típica do íon Eu³⁺ com máximo de emissão em 613 nm quando excitado em 367 nm (13). O íon európio trivalente também pode estar presente como dopante em materiais inorgânicos, como no caso do LiYF₄, e apresentar fotoluminescência com emissão em 613 nm e excitação em 395 nm (9,14).

Cada um dos exemplos de materiais fotoluminescentes dados possui suas particularidades quanto ao mecanismo envolvido em sua emissão, entretanto será

detalhado apenas o último caso, de materiais inorgânicos dopados com lantanídeos, já que ele representa o material estudado nesta tese.

A excitação por fótons pode ocorrer de duas maneiras nesse tipo de material: diretamente na espécie que emite energia, como no já citado caso do LiYF_4 dopado com íons Eu^{3+} (9,14) ou primeiramente em um sensibilizador, que transfere energia para a espécie emissora (chamada ativadora) (2,15), como é o caso do NaYF_4 dopado com íons Yb^{3+} e Er^{3+} , no qual o íon Yb^{3+} atua como sensibilizador do íon Er^{3+} no mecanismo de luminescência via conversão ascendente de energia (16). O uso de sensibilizadores está associada à limitações do ativador, como sua baixa absorção (15). Um esquema mostrando como pode ocorrer a excitação para que haja emissão de energia está apresentado no Figura 2, onde as setas pontilhadas representam a transferência de energia.

Figura 2 - Representação esquemática de um material que contém um sensibilizador e um ativador e dos mecanismos possíveis de emissão, na qual uma delas a excitação e emissão diretamente pela espécie ativadora e a outra em que a excitação ocorre em um sensibilizador que transfere energia para o ativador.



Fonte: adaptado de (2).

Os processos de transferências de energia podem ter uma grande importância em materiais como o NaYF_4 dopado com Yb/Er ou Yb/Tm , já que o sensibilizador está presente no material para aumentar a eficiência de emissão, uma vez que o Yb^{3+} absorve energia de forma mais eficiente que os outros lantanídeos (4,16).

Para que ocorra a transferência de energia, duas condições precisam ser atendidas: o sensibilizador e o ativador necessitam ter uma sobreposição energética de seus níveis excitados e precisam estar em uma distância pequena suficiente para interagirem entre si (2). A distância dependerá do tipo de interação: quando as transições possuem caráter de dipolo elétrico, a interação é do tipo dipolo-dipolo, e a probabilidade da transferência de energia é dada pela equação 1, e é chamada de transferência de energia de Förster (17,18); também é possível a interação dipolo-quadrupolo, que é chamada de transferência de energia de Dexter, cuja probabilidade de transferência é dada pela equação 2 (17–19):

$$P_{dd}(R) = \frac{A}{R^6} \int \frac{f_S(E)f_A(E)}{E^4} dE \quad (1)$$

$$P_{dq}(R) = \frac{B}{R^8} \int \frac{f_S(E)f_A(E)}{E^8} dE \quad (2)$$

Onde P é a probabilidade de transferência de energia, A e B são termos que dependem dos tempos de vida radiativos do sensibilizador e ativador, do índice de refração do material e da seção de choque de absorção do ativador, R a distância entre essas espécies, $f_S(E)f_A(E)$ representa sobreposição espectral entre a emissão do sensibilizador e a absorção do ativador e E é o valor de energia onde ocorre a máxima sobreposição $f_S(E)f_A(E)$ (2,17). Nota-se que a distância entre o sensibilizador e ativador é inversamente proporcional à probabilidade da transferência de energia, portanto, as espécies devem estar próximas uma da outra.

Nesta tese, serão destacados alguns materiais que possuem como base a fotoluminescência de íons lantanídeos; eles possuem características únicas, como a largura de seus picos de emissão, baixa influência do ambiente de coordenação e elevados tempos de vida do estado excitado, que podem ser exploradas para diversas aplicações tecnológicas e, portanto, serão discutidos na seção posterior.

1.2. Lantanídeos

A descoberta dos lantanídeos se deu na Escandinávia, iniciando-se com Johann Gadolin em 1794 com a obtenção da ítria (uma mistura de óxidos de ítrio, itérbio e érbio) e com o último lantanídeo a ser separado sendo o promécio, em 1948 (20,21). A dificuldade da separação dos lantanídeos é o motivo principal para que

tantos anos separassem sua primeira obtenção de sua separação, uma vez que, geralmente, eles são encontrados com o mesmo número de oxidação (+3) e raios atômicos bastante próximos, necessitando de métodos laboriosos para completa separação (20,21). Esses métodos podem ser separados em três: separação química, métodos de troca iônica e extração com solvente.

A separação química pode ser feita tanto por precipitação de sais insolúveis quanto na cristalização. A precipitação implica na mistura de dois ou mais sais solúveis que produzirão outro, menos solúvel, como no caso da precipitação como hidróxidos, por exemplo. Já na cristalização um sal é obtido a partir de uma solução concentrada que, a partir da diminuição do volume do solvente ou variação da temperatura, ocorre a cristalização desse sal que pode ser separado (22). Há também a possibilidade de utilizar-se de estados de oxidação menos comuns, seguidos de precipitação ou cristalização (20,21).

A troca iônica é um método cromatográfico que permite separar os lantanídeos de acordo com sua afinidade em uma resina de troca iônica (fase estacionária), que está relacionado tanto com o tamanho do íon hidratado quanto de sua carga. Como os lantanídeos possuem características similares entre si, sendo necessário ainda um tratamento da fase estacionária com agentes complexantes, a fim de realizar-se a separação ainda de acordo com a estabilidade dos complexos (22).

Por fim, a extração com solventes é um método baseado no coeficiente de partição dos lantanídeos em uma mistura de solventes imiscíveis, isto é, na migração dos lantanídeos de uma fase aquosa para uma fase orgânica. Por exemplo, utilizando-se fosfato de tributila (TBP) e ácido nítrico, é possível realizar a separação dos lantanídeos, bastando variar a concentração do ácido nítrico, que fará com que diferentes lantanídeos estejam presentes na fase orgânica, a partir da formação de diferentes complexos com o TBP (22).

Os lantanídeos são os elementos químicos que se encontram entre o lantânio e o lutécio na tabela periódica, e são caracterizados pela sucessiva ocupação de elétrons na camada 4f (20,23). Como dito anteriormente, o número de oxidação mais comum e estável para os lantanídeos é o +3, embora os estados de oxidação +2 e +4 também sejam observados (20,21,23). A Tabela 2 apresenta a configuração eletrônica

dos lantanídeos em seus estados de oxidação 0 e +3, e, quando observados, o +2 e +4.

Tabela 2 - Distribuição eletrônica dos lantanídeos em seus estados de oxidação 0 e +3, e quando há ocorrência, +2 e +4

| | 0 | +2 | +3 | +4 |
|-------------|---|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| La (Z = 57) | [Xe] 5d ¹ 6s ² | - | [Xe] | - |
| Ce (Z = 58) | [Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ² | - | [Xe] 4f ¹ | [Xe] |
| Pr (Z = 59) | [Xe] 4f ³ 6s ² | - | [Xe] 4f ² | [Xe] 4f ¹ |
| Nd (Z = 60) | [Xe] 4f ⁴ 6s ² | [Xe] 4f ⁴ | [Xe] 4f ³ | [Xe] 4f ² |
| Pm (Z = 61) | [Xe] 4f ⁵ 6s ² | - | [Xe] 4f ⁴ | - |
| Sm (Z = 62) | [Xe] 4f ⁶ 6s ² | [Xe] 4f ⁶ | [Xe] 4f ⁵ | - |
| Eu (Z = 63) | [Xe] 4f ⁷ 6s ² | [Xe] 4f ⁷ | [Xe] 4f ⁶ | - |
| Gd (Z = 64) | [Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² | - | [Xe] 4f ⁷ | - |
| Tb (Z = 65) | [Xe] 4f ⁹ 6s ² | - | [Xe] 4f ⁸ | [Xe] 4f ⁷ |
| Dy (Z = 66) | [Xe] 4f ¹⁰ 6s ² | [Xe] 4f ¹⁰ | [Xe] 4f ⁹ | [Xe] 4f ⁸ |
| Ho (Z = 67) | [Xe] 4f ¹¹ 6s ² | - | [Xe] 4f ¹⁰ | - |
| Er (Z = 68) | [Xe] 4f ¹² 6s ² | - | [Xe] 4f ¹¹ | - |
| Tm (Z = 69) | [Xe] 4f ¹³ 6s ² | [Xe] 4f ¹³ | [Xe] 4f ¹² | - |
| Yb (Z = 70) | [Xe] 4f ¹⁴ 6s ² | [Xe] 4f ¹⁴ | [Xe] 4f ¹³ | - |
| Lu (Z = 71) | [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² | - | [Xe] 4f ¹⁴ | - |

Adaptado de (20).

Em um átomo hidrogenóide, calcula-se a energia dos níveis de um átomo, utiliza-se a equação de Schödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3)$$

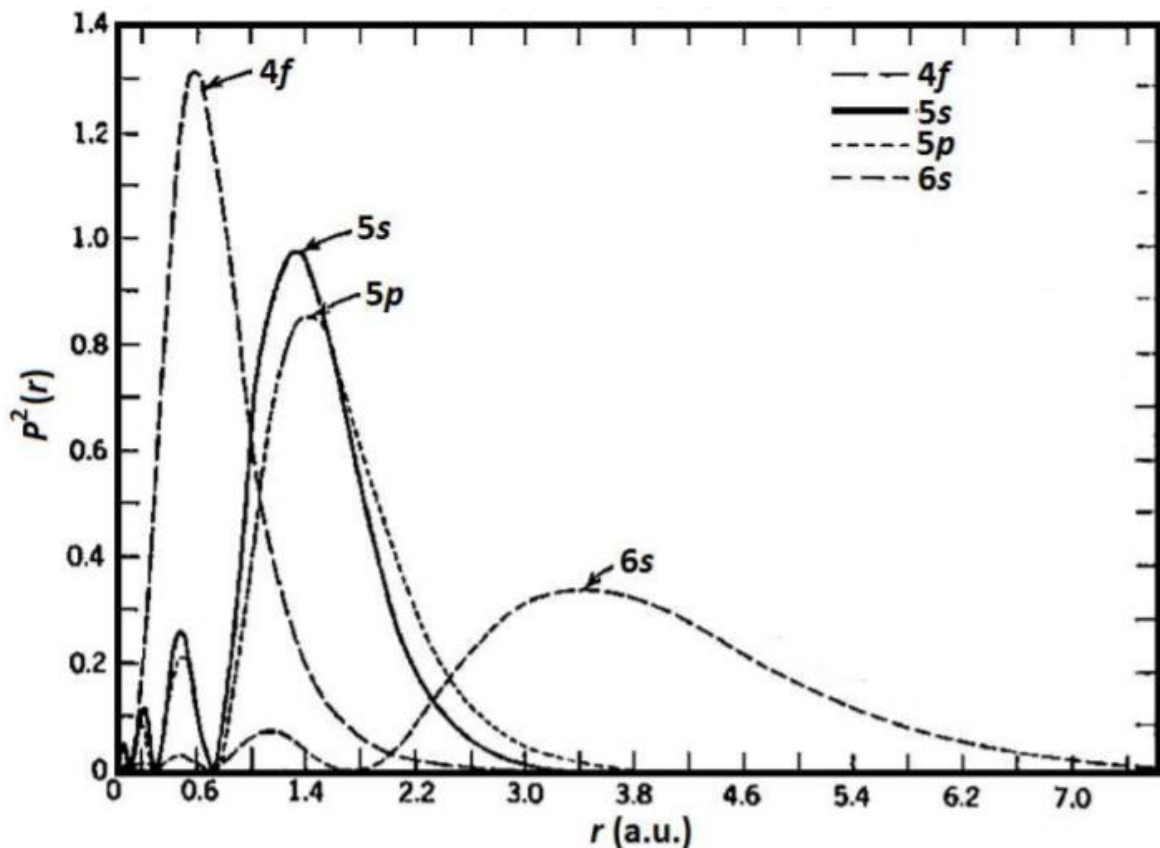
onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano, em que estão incluídos os operadores de energia cinética e potencial para a função de onda (24). A função de onda que descrevem o i -ésimo elétron na aproximação orbital pode ser representada da seguinte forma:

$$\Psi_i(r, \theta, \Phi) = R_i(r)Y_i(\theta, \Phi) \quad (4)$$

Onde $R_i(r)$ representa a função de onda radial do i -ésimo elétron, e $Y_i(\theta, \Phi)$ a função de onda angular dos orbitais hidrogenóides utilizando coordenadas polares (24).

Uma característica importante dos orbitais f , que será crucial para as propriedades espectroscópicas é que eles são mais internos do que os orbitais $5d$ e $6s$ presentes nos lantanídeos. Isso pode ser facilmente observado na distribuição radial de densidade para os elétrons nas camadas $4f$, $5d$ e $6s$ em função da distância do núcleo (Figura 3) (25). Este fato fará com que os elétrons das camadas $4f$ sejam blindados do exterior pelos $5d$, acarretando em uma relativa insensibilidade da emissão dos lantanídeos ao ambiente químico, como será explorado a seguir.

Figura 3 - Distribuição radial quadrática das funções de onda hidrogenóides dos orbitais $4f$, $5d$ e $6s$ do íon Gd^{3+} .



Fonte: adaptado de (26).

Soluções analíticas exatas para a equação 4 só são obtidas para átomos hidrogenóides, ou seja, um átomo que possui apenas um elétron (24). Para átomos multieletrônicos consideram-se aproximações para o cálculo dos níveis de energia, em que uma delas é a Teoria das Perturbações, na qual a função inicial é o produto simples de orbitais hidrogenóides para os elétrons do sistema atômico polieletrônico (27). O lantanídeo, então, é tratado como um sistema atômico isolado que posteriormente é perturbado por um campo cristalino externo, resultando em um hamiltoniano com o formato dado pela equação 5.

$$H = H_{RE} + H_{SO} + H_{CC} \quad (5)$$

onde H_{RE} é a perturbação da repulsão eletrônica entre os elétrons, H_{SO} é o acoplamento spin-órbita e H_{CC} é a perturbação causada pelo campo cristalino (21).

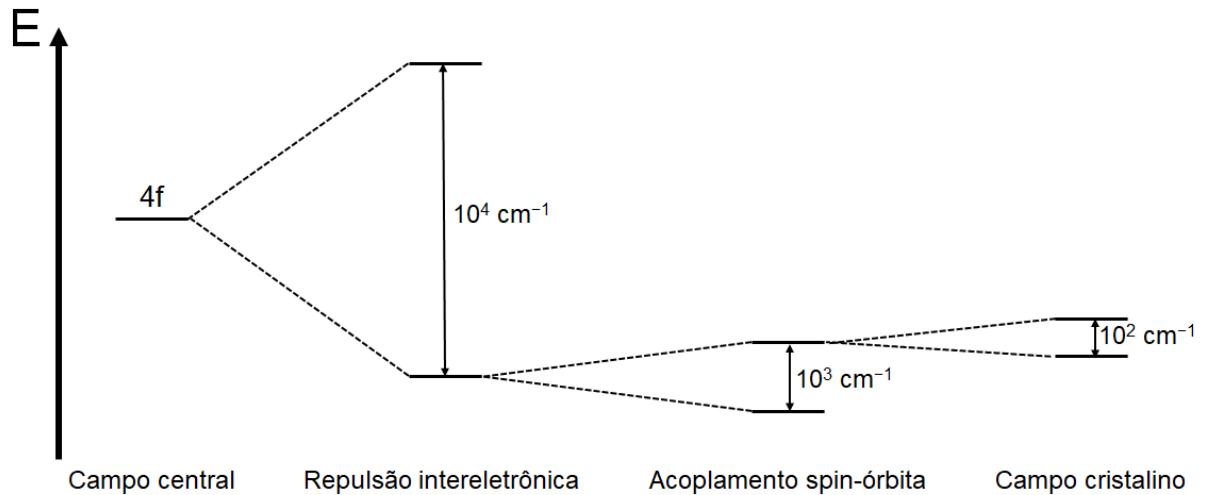
A primeira perturbação a ser considerada é a repulsão coulômbica (H_{RE}) entre os elétrons que estão nos subníveis 4f, que quebra a degenerescência da configuração eletrônica em termos espectroscópicos do tipo ^{2S+1}L , onde S é a soma dos momentos angulares de spin dos elétrons, L a soma dos momentos angulares orbitais e cujo desdobramento está na ordem dos 10000 cm^{-1} (21,28).

A segunda perturbação considerada é o acoplamento spin-órbita (H_{SO}) que leva em conta a interação entre o momento angular da órbita do elétron e seu momento angular de spin, em que cada um dos termos espectroscópicos será desdobrado em níveis $^{2S+1}L_J$, onde J é a soma de S e L, com um desdobramento da ordem de 1000 cm^{-1} (21,28).

A última perturbação a ser considerada neste trabalho é a perturbação causada pelo ambiente externo, ou desdobramento do campo cristalino (H_{CC}), cujo desdobramento está na ordem de apenas 100 cm^{-1} , dando à esses elementos características de emissão atômicas (20,21). Com a influência do campo cristalino (ambiente externo), esses níveis de energia podem ser desdobrados em $2J+1$, que também são chamados subníveis Stark (2,29). A Figura 4 representa como uma dessas perturbações, juntamente com a ordem de grandeza em que quebram a degenerescência dos níveis de energia. O número de subníveis Stark observados em

um espectro de emissão está diretamente relacionado ao grupo de ponto em que o lantanídeo se encontra (20).

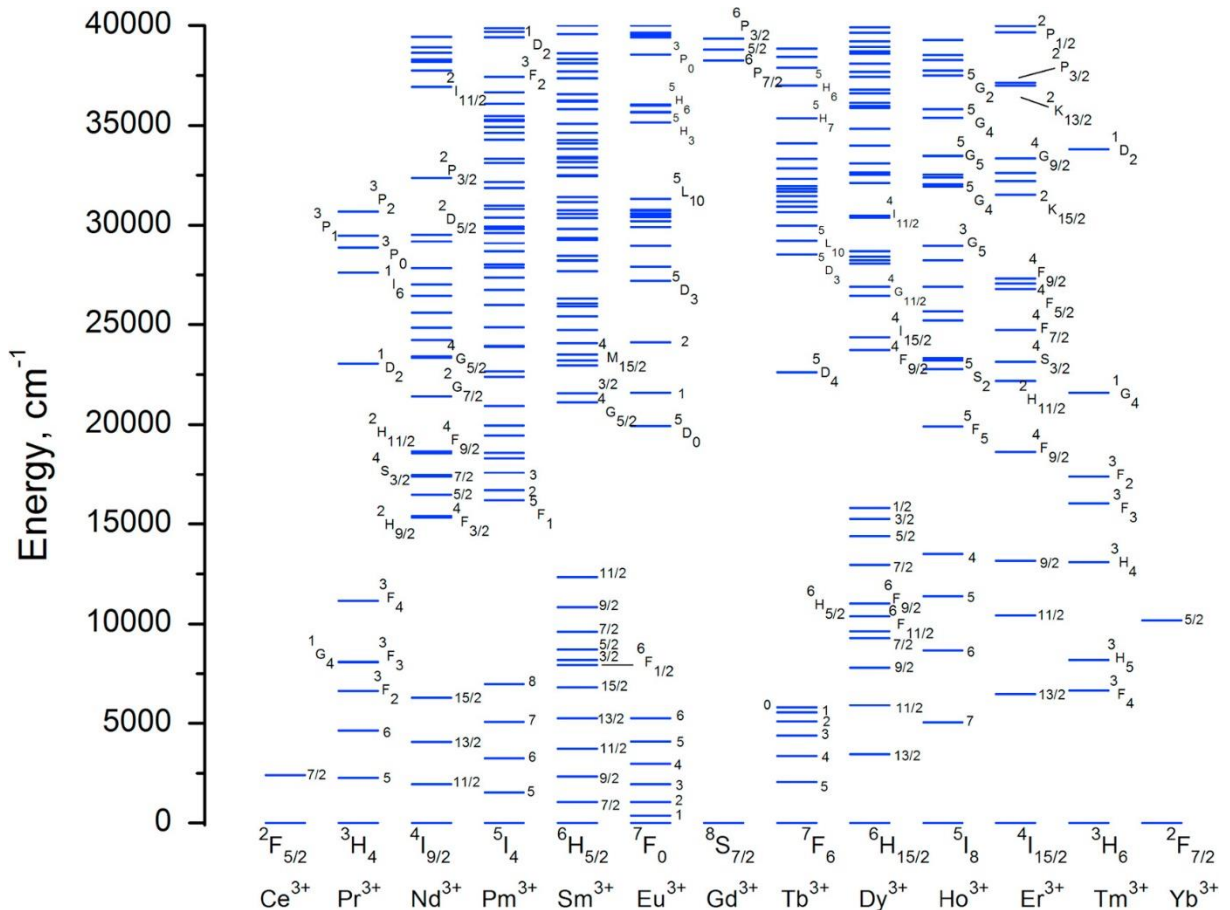
Figura 4 - Quebras de degenerescência observadas em lantanídeos para a repulsão intereletrônica, acoplamento spin-órbita e campo cristalino com suas respectivas energias de desdobramento observadas.



Adaptado de (29).

Desta forma, nota-se que o ambiente de coordenação em que o lantanídeo está inserido tem pouca influência em suas propriedades espectroscópicas. Esta pequena influência é representada pelos diagramas de níveis de energia para os lantanídeos, destacando-se os trabalhos de Dieke (30) e Carnall (31). Na Figura 5 está apresentado o diagrama de níveis de energia de Carnall.

Figura 5 - Diagrama de níveis de energia para os íons lantanídeos trivalentes.

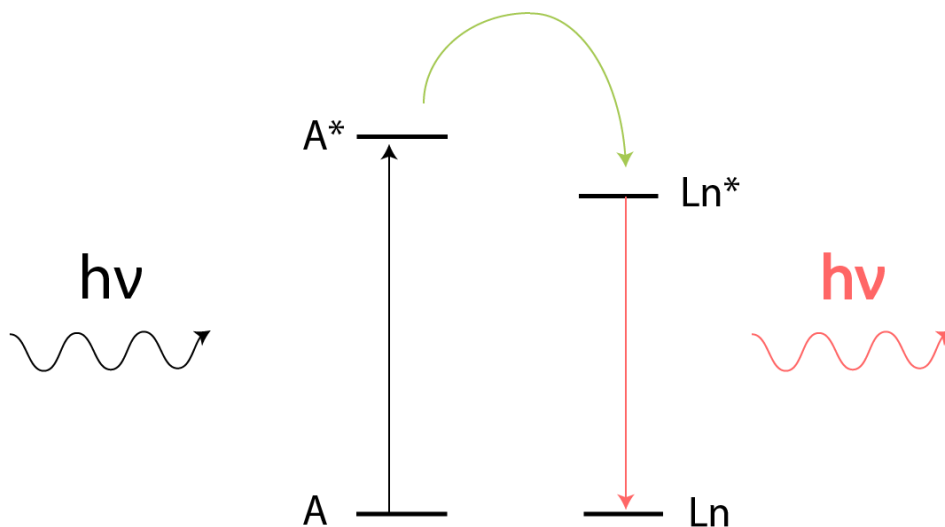


Fonte: (32).

Outra característica essencial para as aplicações dos íons lantanídeos é que suas transições eletrônicas ocorrem nos níveis associados à configuração $4f^N$, e por isso são chamadas de transições $4f-4f$ ou *intra-4f*. Isto faz com que elas sejam permitidas por dipolo magnético (17,29), que permite transições entre orbitais com mesma paridade, porém proibidas pela regra de seleção de Laporte, definida como: em uma espécie centro-simétrica, são permitidas por dipolo elétrico as transições entre orbitais com paridade oposta (20,21,33). Em sistemas não centrossimétricos elas são observadas devido à uma mistura entre configurações com paridade oposta, relaxando essa regra de seleção (21,29). Por serem proibidas essas transições são pouco intensas e, por conta de seu caráter atômico, apresentam picos finos. Outro fator importante que resulta dessas transições proibidas é que o tempo de vida do estado excitado torna-se bastante longo, na ordem de milissegundos (20,21,23), enquanto moléculas orgânica possuem tempos de vida da ordem de nanossegundos (33,34), devido a suas transições serem permitidas.

Uma maneira de contornar a limitação da baixa absorção dos íons lantanídeos é o uso do chamado efeito antena, que consiste na absorção de energia por um cromóforo que transfere energia para o lantanídeo, aumentando assim a eficiência da absorção de luz (20). A Figura 6 apresenta o mecanismo de como o efeito antena pode aumentar a eficiência da emissão; em primeiro lugar, um fóton incide no sistema, sendo absorvido pelo cromóforo, promovendo-o para seu estado excitado, como este estado excitado é ressonante com o estado excitado do íon lantanídeo, há uma transferência de energia não radiativa entre eles, populando o estado excitado Ln^* do íon lantanídeo, que por sua vez retornará ao seu estado fundamental emitindo o fóton $h\nu'$. Como a transição $A^* \leftarrow A$ é uma transição permitida, o número de fótons absorvidos é muito maior do que os absorvidos pelo íon lantanídeo, aumentando assim a eficiência do sistema. Novamente, tomando o íon Eu^{3+} como exemplo, sua absorvidade molar em solução aquosa é da ordem de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (2), enquanto o complexo $Eu(\text{tta})_3\text{bipy}$ possui uma absorvidade molar de $19400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ quando solubilizado em clorofórmio, que consiste na absorção do complexo, em contrapartida da absorvidade molar apenas do Eu^{3+} (35).

Figura 6 - Figura esquemática do mecanismo do efeito antena, onde $h\nu$ indica o fóton incidente, $h\nu'$ indica o fóton emitido, A o estado fundamental do cromóforo que funciona como antena, A^* seu estado excitado, Ln o estado fundamental do íon lantanídeo, Ln^* seu estado excitado, a seta preta representa a absorção do fóton incidente, a seta vermelha a emissão do fóton $h\nu'$ e a seta verde a transferência de energia entre os estados excitados da antena e do lantanídeo.



Fonte: adaptado de (20).

1.3. O íon Eu^{3+}

A luminescência do íon Eu^{3+} possui algumas peculiaridades que o tornam ideal para que ele seja utilizado como uma sonda espectroscopia para a simetria de sua primeira esfera de coordenação (36,37), e tais propriedades serão discutidas nesta seção.

Como já discutido anteriormente, o campo cristalino pode quebrar a degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ dos lantanídeos em $2J+1$ subníveis Stark (2,29), e o número de componentes observadas no espectro de emissão será dependente do grupo de ponto em que o lantanídeo se encontra (20). A Tabela 3 mostra o número de componentes Stark observados em função do número J.

Tabela 3 - Número de componentes dos subníveis Stark observados em espectros de emissão do íon Eu^{3+} de acordo com o grupo de ponto em que ele se encontra

| Grupo de ponto | J=0 | J=1 | J=2 | J=3 | J=4 |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| O_h | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| T_d | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| C_{4v} | 1 | 2 | 2 | 2 | 4 |
| S_4 | 0 | 2 | 3 | 4 | 4 |
| C_3 | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 |
| C_{2v} | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 |

Fonte: (36).

A primeira característica importante a ser observada diz respeito à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Esta transição é observada em baixas simetrias (C_{nv} , C_n ou C_s) não possui uma quebra de degenerescência sob influência de nenhum campo cristalino, com apenas um componente Stark, porém, a ocorrência de mais de um componente Stark indica que o Eu^{3+} está localizado em mais de um sítio com simetrias diferentes, desde que ela esteja presente nessas simetrias (36,37), como por exemplo, a rede metalorgânica $\text{Eu}_3(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4)_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, no qual foram observadas duas componentes para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do Eu^{3+} que foram atribuídos à dois sítios com simetria distintas, e que foram mais tarde determinados por sua estrutura cristalina (38).

Uma outra característica importante da emissão do íon Eu^{3+} é a razão entre a intensidade das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. A transição entre os níveis ${}^5\text{D}_0$ e ${}^7\text{F}_1$ se dá por dipolo magnético, o que a torna sua intensidade fracamente dependente do ambiente químico, enquanto a transição entre os níveis ${}^5\text{D}_0$ e ${}^7\text{F}_2$ é chamada transição hipersensível, cuja intensidade possui grande dependência da simetria local (36). A predominância da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ em detrimento da ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ indica que o ambiente químico em que o Eu^{3+} se encontra possui uma alta simetria, como é o caso do $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$, cuja simetria é D_{4d} e a emissão mais intensa é atribuída à emissão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (36,39).

Um exemplo no qual o európio foi utilizado como sonda espectroscópica foi para determinação da quebra de simetria em estruturas cúbicas e hexagonais de NaYF_4 . Devido à uma pequena diferença entre os raios iônicos do Y^{3+} e do Eu^{3+} , quando há a dopagem com európio a simetria local muda de O_h para C_s na estrutura cúbica do NaYF_4 e de C_{3h} para C_s na estrutura hexagonal do NaYF_4 por conta do alongamento das ligações com o flúor (40).

A matriz estudada neste trabalho também teve o Eu^{3+} utilizado como sonda espectroscópica. O LiYF_4 é um importante material para emissão laser do UV ao infravermelho médio (41), cuja estrutura cristalina é associada à scheelita (CaWO_4), no qual o ítrio encontra-se em um sítio de simetria com número de coordenação igual à 8 e com simetria S_4 (42,43). Materiais com a mesma estrutura tetragonal do tipo scheelita, como o $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Na}^+$ confirmaram a simetria S_4 pelos espectros de fotoluminescência (44). No espectro de luminescência do Eu^{3+} como dopante no LiYF_4 não foi possível observar a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, assim como a intensidade entre as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ serem próximas, evidenciando um alto grau de simetria em seu ambiente químico (14,43). Seu espectro de alta resolução permitiu confirmar que o desdobramento dos níveis Stark são compatíveis com a simetria S_4 (14).

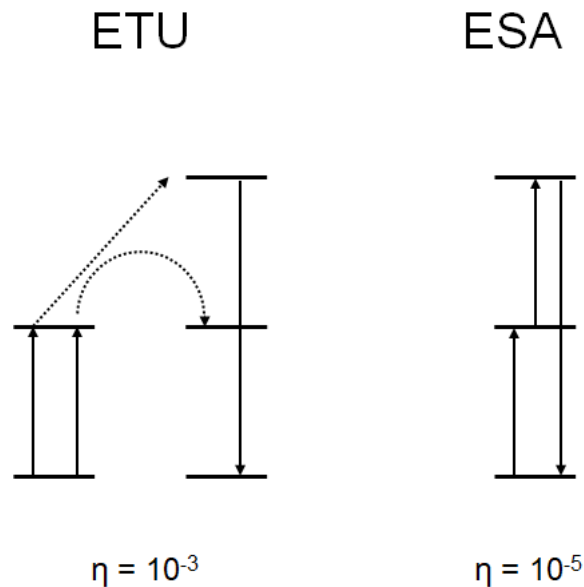
1.4. Conversão ascendente de energia

A conversão ascendente de energia é um mecanismo especial de fotoluminescência, onde temos emissão de energia do tipo anti-Stokes, ou seja, a emissão se dá em maiores energias do que a excitação devido à absorção sequencial

de dois ou mais fótons (2). Esse fenômeno pode ocorrer em sistemas contendo lantanídeos por diferentes mecanismos, que foram descritos por Auzel (45,46), no qual cada um deles possui uma eficiência diferente. Os dois mecanismos mais eficientes são chamados de conversão ascendente de energia por transferência de energia (do inglês, *energy transfer upconversion*, ETU) e absorção do estado excitado (do inglês, *excited state absorption*, ESA). Esses dois mecanismos e suas respectivas eficiências estão apresentados na Figura 7 a seguir. Outros mecanismos, não discutidos aqui, são a sensibilização cooperativa, luminescência cooperativa, geração de segundo harmônico e a excitação por absorção de dois fótons, com eficiências de 10^{-6} , 10^{-8} , 10^{-11} e 10^{-13} (46). Por terem eficiências muito baixas, a geração de segundo harmônico e absorção de dois fótons só podem ser observadas utilizando lasers pulsados e altas densidades de potência ($10^6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), enquanto os mecanismos ESA e ETU podem ser observados com excitações mais brandas, como lasers contínuos, lâmpadas de xenônio ou halogênios e até mesmo com luz solar focalizada (4).

Nota-se pelas eficiências descritas por Auzel, juntamente com a dependência com a distância para a transferência de energia descrita na seção 1.1, que sistemas que contenham íons ativadores próximos à sensibilizadores possuem maior eficiência. No caso de materiais com codopagem de Yb/Er, para maximizar a conversão ascendente de energia, são utilizadas altas concentrações de sensibilizador Yb^{3+} (na faixa de 20% de dopagem) para maximizar o ETU, assim como concentrações relativamente altas de Er^{3+} (próximas de 2%) para que também possa ocorrer o ESA juntamente com o ETU, sem que haja supressão da emissão por concentração (46,47). Comparando-se os rendimentos quânticos (razão entre número de fótons absorvidos e número de fótons emitidos) de compostos de Tm^{3+} , verifica-se que o mecanismo de *downshifting* é muito mais eficiente, com rendimento quântico próximo à 63% para o composto $\text{YVO}_4:\text{Tm}$ (48), enquanto o rendimento quântico de *upconversion* para $\text{LiYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ é de 1,9% para uma potência de excitação de $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (49). Vale notar que, apesar do baixo rendimento quântico, ainda é possível a observação da emissão de UC a olho nu.

Figura 7 - Mecanismos de conversão ascendente de energia por transferência de energia e absorção do estado excitado.



Adaptado de (46).

O mecanismo ETU consiste na absorção de um fóton de energia por um sensibilizador que é promovido ao seu estado excitado, e transfere energia para o ativador; antes que o ativador possa retornar ao seu estado fundamental, o sensibilizador pode absorver mais um fóton e novamente transferir energia para o ativador, populando um estado excitado de maior energia; ao retornar ao estado fundamental do ativador, há a emissão de um fóton com energia igual à soma dos dois fótons absorvidos pelo sensibilizador (4,46).

Já no mecanismo ESA, há a absorção de um fóton por uma espécie ativadora, que é promovida ao estado excitado e, antes de retornar ao estado fundamental, pode absorver outro fóton, populando um nível mais energético. O retorno ao estado fundamental resultará na emissão de um fóton com energia igual à soma dos dois fótons absorvidos (4,46).

Nota-se pela descrição dos dois mecanismos que uma característica importante para ocorrer a conversão ascendente de energia é a necessidade de um longo tempo de vida do estado excitado intermediário para que a incidência de um segundo fóton ocorra, e isso torna os lantanídeos candidatos ideais para a conversão ascendente (15).

Outro fator importante que deve ser apontado é a escolha da matriz em que os lantanídeos serão inseridos de forma a minimizar perdas não radiativas. Materiais com baixa energia de fônon são extensivamente utilizados como matriz para conversão ascendente de energia, uma vez que isso diminui a probabilidade de ocorrer relaxação multifônon (perda de energia não radiativa pela vibração coletiva da matriz), que diminuiria a população dos estados excitados dos lantanídeos (47,50). A Tabela 4 mostra a energia de fônon de algumas matrizes utilizadas para esse propósito.

Tabela 4 - Energias de fônon para materiais comumente utilizados para conversão ascendente de energia

| Material | Energia de fônon (cm ⁻¹) |
|-------------------|--------------------------------------|
| Vidro fosfato | 1200 |
| Vidro silicato | 1100 |
| Vidro fluoreto | 550 |
| Vidro calcogeneto | 400 |
| LaPO ₄ | 1050 |
| YAG | 860 |
| YVO ₄ | 600 |
| LaF ₃ | 300 |
| LaCl ₃ | 240 |

Fonte: (47).

Materiais à base de fluoretos são extensivamente explorados na literatura como matrizes para conversão ascendente de energia (50), sendo o melhor descrito na literatura o NaYF₄, que pode ser sintetizado em duas estruturas cristalinas diferentes; a cúbica (α) e a hexagonal (β), onde a β possui uma intensidade de emissão (quando dopados) maior comparado com a α (51,52). A estrutura da fase cúbica é isomorfa ao CaF₂, em que os íons Y³⁺ possuem uma simetria octaédrica (53), enquanto a fase hexagonal os íons Y³⁺ é C_{3h} (54). Como a estrutura hexagonal não possui um centro de simetria, ao contrário da cúbica, as regras de seleção são mais relaxadas, explicando assim sua maior intensidade de emissão (55).

Mais recentemente, uma outra matriz de fluoreto vem sendo explorada, o LiYF_4 . É reportado na literatura que a intensidade da emissão dos LiYF_4 é 25 vezes mais intensa que do NaYF_4 , atribuída à uma menor distância entre os dopantes promovida pelo menor raio iônico do Li^+ (56). Os métodos mais comuns de obtenção desse fluoreto são a hidrotermal (57–59) e decomposição térmica (60–63). É possível modular o tamanho dessas partículas a partir das condições experimentais tanto na decomposição térmica, quanto na síntese por meio hidrotermal. Na decomposição térmica, é reportado que modulando a quantidade de ácido oleico e oleilamina é possível obter nanopartículas de LiYF_4 de 5 à 90 nm (64), enquanto em síntese hidrotermal, a variação na quantidade de NaF inicialmente colocada no tratamento hidrotermal foi capaz de alterar o tamanho das partículas de 53 nm até 77 nm (65).

Um dos grandes desafios para algumas possíveis aplicações, principalmente as biológicas, dessas partículas é que, na síntese por decomposição térmica, as partículas obtidas são hidrofóbicas (16,52,61), e, para circunvir essa limitação, algumas estratégias são a retirada ou substituição de seus ligantes que o tornam hidrofóbico, como tratamento com ácido seguido de adição de ácido poliacrílico (66,67), dendrímetros do tipo PAMAM (68,69), modificação com sílica (70–73) ou ainda sua modificação com cisteína por epoxidação do ácido oleico e posterior abertura do anel epóxido (74). Neste trabalho a modificação com cisteína foi escolhida para posterior modificação com nanopartículas de ouro, como será explorado no capítulo 5.

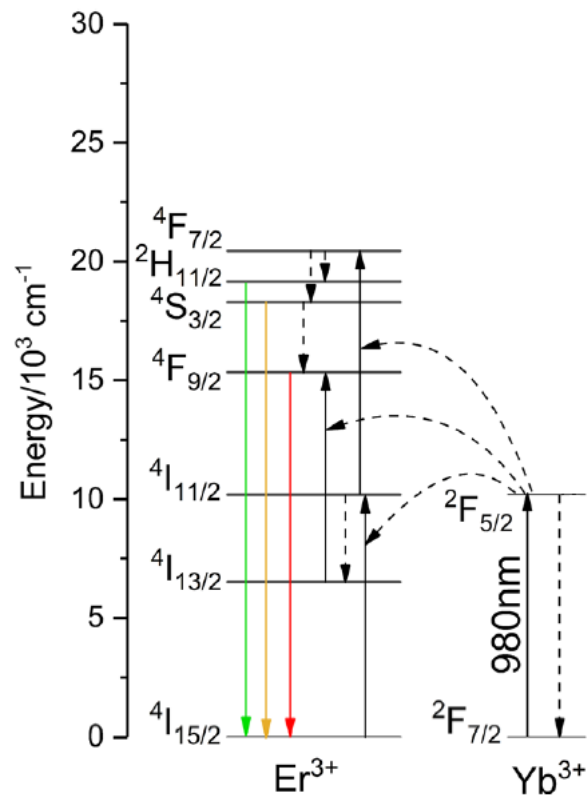
Aplicações para essas partículas já foram exploradas, como plataformas de teranóstico (terapia e diagnóstico simultâneos) *in vitro*: uma estrutura do tipo núcleo-casca-casca (core-shell-shell) de $\text{LiYF}_4:\text{Yb,Tm-LiYF}_4\text{-LiYF}_4:\text{Nd}$ foi sintetizada, na qual a emissão do Nd^{3+} pode ser utilizada para diagnóstico e a emissão do Tm^{3+} como terapia em células de câncer de mama (75). Os LiYF_4 também foram utilizados para estimar a condutividade térmica de membranas celulares o que permitirá descrever com maior precisão os processos de transferência de calor em processos biológicos e de terapia, uma vez que os métodos convencionais de determinação de condutividade térmica se baseiam em contato elétrico e não seriam capazes de estimar com precisão em sistemas micrométricos (76).

A escolha dos íons lantanídeos na matriz também é essencial para que haja conversão ascendente de energia, já que, além do tempo de vida do estado excitado

ser suficientemente alto para a incidência de um segundo fóton, é necessário que os estados excitados tenham energia compatível para a transferência de energia ou para a absorção de dois fótons. Alguns dos lantanídeos que apresentam conversão ascendente são o Ho^{3+} (62,77), Pr^{3+} (78), Tm^{3+} (79,80) e Er^{3+} (16,63). Um sensibilizador muito comum é o íon Yb^{3+} ; sua seção de choque é maior que dos ativadores mencionados anteriormente, o que aumenta a sua eficiência de absorção, além disso, sua transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ possui uma energia quase ressonante com transições dos ativadores mais comuns, como ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} e o 3H_5 do Tm^{3+} (4). Ainda é possível fazer uma mistura entre os lantanídeos, alterando os que estão presentes no material ou ainda apenas mudar a proporção entre os dopantes para se alcançar diferentes perfis de cor emitida (81–84). Por exemplo, a emissão do $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ apresenta a coloração azul, porém, a presença e concentração de Er^{3+} foi capaz de gradualmente alterar a coloração do azul para o branco (82).

Neste trabalho, foi escolhido o par de íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, por isso, seu mecanismo de conversão ascendente será explorado em maiores detalhes (Figura 8). O mecanismo predominante é o ETU do Yb^{3+} para o Er^{3+} , porém vale destacar que o ETU $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e o ESA do Er^{3+} também são mecanismos possíveis. Em primeiro lugar, uma excitação em 980 nm utilizando um laser contínuo incide sobre o material, fazendo com que o Yb^{3+} passe do estado fundamental ${}^2F_{7/2}$ para o estado excitado ${}^2F_{5/2}$ e, em seguida, transfere energia para o Er^{3+} , populando o nível ${}^4I_{11/2}$. Após um segundo fóton ser absorvido pelo Yb^{3+} , há uma segunda transferência de energia para o Er^{3+} , que pode popular o estado ${}^4F_{7/2}$, no qual ocorrerão decaimentos não radiativos até os estados emissores ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ e ${}^4F_{9/2}$, gerando emissões na região do verde e do vermelho (4,16,59,85).

Figura 8 - Diagrama de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} e mecanismos de conversão ascendente de materiais dopados com esses lantanídeos.



Fonte: adaptado de (86).

Emissões com um número de fótons maior do que 2 também podem ser observadas, como no caso do $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$, no qual foram observados processos envolvendo 3 fótons e uma emissão no UV que pode ser atribuída à um processo de 5 fótons (61). O par de íons Yb/Er também pode apresentar processos de 3 fótons, como observado para o $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Yb},\text{Er}$, com a emissão $2H_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ observada em 405 nm (87). Para calcular o número de fótons envolvidos em um processo de conversão ascendente de energia, se utiliza o fato de a intensidade variar em função da potência de acordo com a equação 6 (88,89):

$$I \propto P^n \quad (6)$$

onde I é a intensidade de emissão, P a potência do laser de excitação utilizado e n o número de fótons envolvidos no processo. Portanto, ao se fazer o gráfico do logarítmico da intensidade em função do logaritmo da potência utilizada para a excitação, o número de fótons envolvidos no processo de conversão ascendente será dado pelo coeficiente linear da reta obtida (46,61,89,90).

1.5. Temperatura e termômetros luminescentes

A temperatura é uma propriedade termodinâmica fundamental, e uma variável de extrema importância para a descrição de qualquer sistema, seja ele natural ou não (91,92). O funcionamento de termômetros depende de manifestações físicas ou efeitos moleculares reproduzíveis, que se relacionam com a mudança de temperatura (91).

Os termômetros podem ser classificados dependendo da natureza do contato entre o sensor e o objeto da análise (93), sendo eles:

- Termômetros invasivos (ou termômetros de contato): O sensor encontra-se em contato direto com o meio a ser analisado. Exemplo: termopares
- Termômetros semi-invasivos: O sensor modifica o meio de interesse para análise remota de sua temperatura. Exemplo: tintas térmicas
- Termômetros não invasivos: a temperatura do meio a ser analisado é observada remotamente. Exemplo: termometria de radiação de corpo negro.

Há, ainda, uma segunda maneira de classificá-los, sendo em primários ou secundários. Termômetros secundários são aqueles que necessitam de uma calibração feita comparando com uma referência, enquanto os primários seguem uma equação de estado para medir a temperatura absoluta diretamente de uma medida (94–96).

É sabido que algumas características luminescentes podem mudar em função da temperatura, como intensidade e tempo de vida, por exemplo (97). A utilização da luminescência como sensor de temperatura inicia-se com Paul Neubert, em 1932, no qual um material composto de ZnS e Cu tinha sua emissão suprimida em função da temperatura (97). Com o advento de novas tecnologias, avanço das existentes e miniaturização dos sistemas, os termômetros convencionais, como os à base da expansão do mercúrio e termopares não foram capazes de atender às demandas, uma vez que suas resoluções espaciais são da ordem de 10 μm (91,93). Por esse motivo, a luminescência de moléculas e nanopartículas vem atraído atenção por não apresentar essa limitação, uma vez que suas dimensões são inferiores à limitação imposta pelos termopares e termômetros convencionais.

Diversos tipos de nanomateriais luminescentes já foram explorados para diferentes tipos de aplicação. A GFP extraída de *Aequorea victoria* foi utilizada para medir diferenças de temperatura em mitocôndrias de células *in vitro* (98), quantum dots comerciais foram para detecção de gradientes de temperatura em células neurais, também *in vitro* (99), ambos baseados na razão de intensidade entre dois comprimentos de onda diferentes. Polímeros também foram explorados para bioimageamento e medidas de temperatura simultâneos; tais polímeros são compostos de três unidades: uma que responderá à mudança de temperatura, em que à baixas temperaturas ela se encontra em um estado estendido, e com o aumento da temperatura tende a se enovelar, a segunda unidade garante hidrofiliicidade ao polímero e a terceira unidade é a sonda fluorescente, que tem seu tempo de vida do estado excitado modificado em função da interação com a primeira unidade (100).

Além desses já citados, materiais baseados em lantanídeos para imageamento térmico de microcircuitos eletrônicos, em que uma nanopartícula dopada com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ foi colocada em uma ponteira de microscopia de força atômica e foi possível acompanhar mudanças de temperatura de um circuito (101). Além disso, com nanopartículas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ foi possível acompanhar o aquecimento de células de câncer cervical *in vitro* (102) e até mesmo para estimar a condutividade térmica de membranas celulares a partir de nanopartículas de LiYF_4 modificadas com uma bicamada lipídica, como já citado na seção 1.4. Tanto as nanopartículas quanto a água são capazes de converter a excitação do laser em 980 nm em calor, aquecendo o sistema. A equação 7 foi utilizada para se estimar a condutividade térmica da camada lipídica (76).

$$\Delta T_{max} = \left[\frac{1}{\kappa_f} \left(\frac{\alpha L^2 A_b}{A_s} + \frac{N \sigma_L}{4\pi \beta_L r_L} \right) \right] + \frac{N \sigma_P}{4\pi \beta_P r_P} P_d \quad (7)$$

onde o primeiro termo na somatória entre parênteses leva em conta o aquecimento pela água, o segundo termo pelo aquecimento devido à bicamada lipídica e o termo fora dos colchetes o aquecimento gerado pelas nanopartículas. O ΔT_{max} é o aquecimento máximo gerado no sistema e P_d é a densidade de potência do laser.

Portanto, estimando-se as contribuições separadamente da água e das nanopartículas não modificadas, foi possível calcular a condutividade térmica da bicamada lipídica, que foi considerada um modelo mimético para membranas

celulares (76). Mais detalhes serão abordados no Capítulo 5, uma vez que o mesmo procedimento foi utilizado para estimar a condutividade térmica de solventes.

Em relação aos materiais orgânicos apresentados, os materiais baseados em lantanídeos possuem algumas características que podem ser consideradas vantajosas, a depender de sua aplicação. Os elevados tempos de vida dos estados excitados, por exemplo, fazem com que seja fácil evitar a fluorescência de outros compostos orgânicos presentes em ambiente celular (103). Além disso, a utilização da conversão ascendente de energia com lantanídeos oferece uma grande vantagem, já que a excitação se dá na região de 980 nm, onde há maior penetração da radiação em tecidos (104).

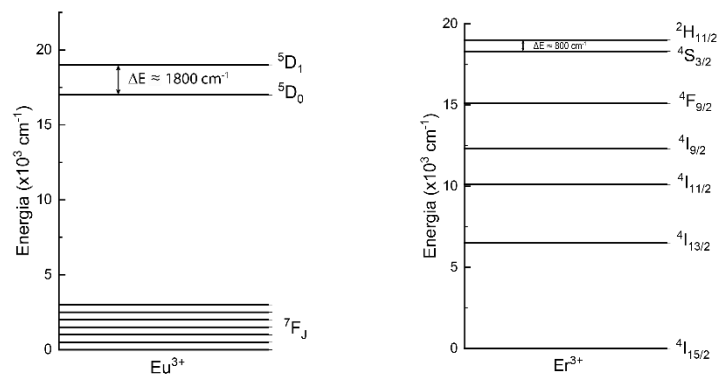
Dois principais tipos de termômetros baseados em Eu^{3+} são descritos utilizando-se a emissão do tipo *downshifting*, sendo eles os baseados na intensidade de emissão e os baseados em espectroscopia resolvida no tempo. Lojpur e colaboradores descreveram o *rise time* (tempo em que o nível emissor ainda está sendo populado por relaxação não radiativa dos estados excitados mais energéticos) do Eu^{3+} quando dopante na matriz SrY_2O_4 como uma função linear na faixa de temperatura de 293 K até 473 K (96), e Li e colaboradores descreveram o *rise time* do material $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$ com uma boa correlação com a temperatura de 330 K à 510 K (105), enquanto o complexo $\text{Eu}(\text{bzac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ teve seu tempo de vida em função da temperatura explorado na faixa de 75 K à 300 K (13). A dependência do tempo de vida radiativo com a temperatura é atribuído à relaxação não radiativa da matriz, diminuindo o tempo de vida radiativo à altas temperaturas (106).

Utilizando a intensidade das transições, o mesmo complexo citado anteriormente ($\text{Eu}(\text{bzac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$) pode ser descrito como termômetro com a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, que tem sua intensidade suprimida à altas temperaturas, também por relaxação via fônon (13), e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ utilizou-se da razão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ em duas excitações diferentes: as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (107). O $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ possui transições oriundas do estado excitado ${}^5\text{D}_1$, o que permitiu que Meert e colaboradores utilizassem a razão entre as transições ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ para a caracterização de um termômetro luminescente de Eu^{3+} , uma vez que estes estados excitados são termicamente acoplados (108). A razão para a escolha dessas transições específicas se deve à falta de sobreposição de outras transições nas regiões em que elas ocorrem, facilitando a interpretação do resultado.

A conversão ascendente de energia também do íon Er^{3+} também pode ser utilizada como sensor de temperatura, utilizando-se uma equação de distribuição de Boltzmann (93), cuja dedução se encontrará em detalhes mais à frente. Um vidro telurito dopado com Yb^{3+} e Er^{3+} apresentou linearidade de 278 K à 473 K (109), assim como nanopartículas de $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ apresentaram linearidade da intensidade de emissão entre 300 K e 380 K (95) e nanopartículas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ foram capazes de medir variações de temperatura em células de câncer cervical entre 298 K e 318 K (102).

Tanto o Eu^{3+} quanto o Er^{3+} possuem níveis termicamente acoplados, como mostrado na Figura 9. O Eu^{3+} possui os níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ com diferença de energia próxima aos 1800 cm^{-1} , enquanto o Er^{3+} possui uma diferença de energia entre o $^2\text{H}_{11/2}$ e o $^4\text{S}_{3/2}$ de aproximadamente 800 cm^{-1} (21), tornando ambos aptos para se a termometria luminescente.

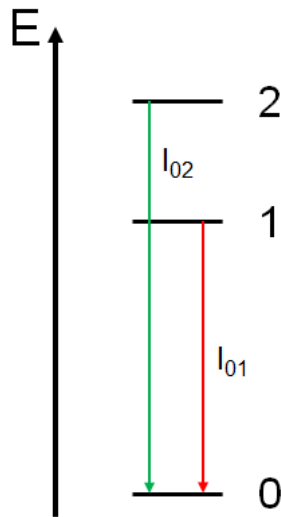
Figura 9 – Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} , evidenciando a diferença de energia entre os estados excitados $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$, e do Er^{3+} , evidenciando a diferença de energia dos níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$.



Fonte: o autor.

Os termômetros luminescentes que serão descritos neste trabalho terão como base a razão entre a intensidade de dois níveis emissores que são termicamente acoplados, isso significa que a diferença de energia entre eles está entre 200 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} , permitindo que a temperatura despopule um deles em detrimento do outro (93). Tomando como exemplo um material com o diagrama de níveis de energia representado na Figura 10, a população desses dois níveis excitados representados seguirá uma distribuição de Boltzmann (Equação 8):

Figura 10 - Diagrama de níveis de energia hipotético para um material que servirá de termômetro.



Adaptado de (90).

$$N_2 = N_1 \left(\frac{g_2}{g_1} \right) \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_b T} \right) \quad (8)$$

onde g_n é a degenerescência do nível n , ΔE a diferença de energia entre o baricentro das transições, k_b a constante de Boltzmann e T a temperatura. Como a intensidade de emissão é proporcional à população dos níveis e ao decaimento espontâneo, podemos escrever que a relação da intensidade entre duas emissões é descrita pela Equação 9:

$$\Delta = \frac{I_{02}}{I_{01}} = B \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_b T} \right) \quad (9)$$

na qual B é uma constante dependente da degenerescência do estado excitado, das taxas de emissão espontâneas dos estados excitados e das frequências angulares das transições, que podem ser calculados utilizando os parâmetros de Judd-Ofelt (93).

Como visto anteriormente na Figura 9, a diferença entre os estados excitados 5D_0 e 5D_1 do Eu^{3+} possuem uma diferença de energia da ordem de 1800 cm^{-1} , o que os torna termicamente acoplados (108). Com isso, pode-se obter um termômetro com base na relação de intensidade do Eu^{3+} que segue a equação 10 (108):

$$\Delta = \frac{I_{5D_1 \rightarrow 7F_1}}{I_{5D_0 \rightarrow 7F_1}} = B \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_b T}\right) \quad (10)$$

Para os termômetros baseados na emissão do íon Er^{3+} por conversão ascendente de energia, ainda é possível eliminar a dependência com o valor de B, utilizando a equação 11 (76,93,95):

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{k_b}{\Delta E} \ln\left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right) \quad (11)$$

onde T_0 é a temperatura onde não há aquecimento induzido pelo laser de excitação e Δ_0 o parâmetro de intensidade nessa temperatura, que pode ser calculado pela extrapolação do gráfico de Δ em função da potência do laser para o laser desligado ($P = 0$).

A partir disso, foi possível caracterizar as propriedades das nanopartículas de LiYF_4 como termômetros luminescentes. Em seguida, essas partículas puderam ser modificadas com nanopartículas de ouro, na expectativa de gerar aquecimento do sistema.

1.6. Nanopartículas de ouro

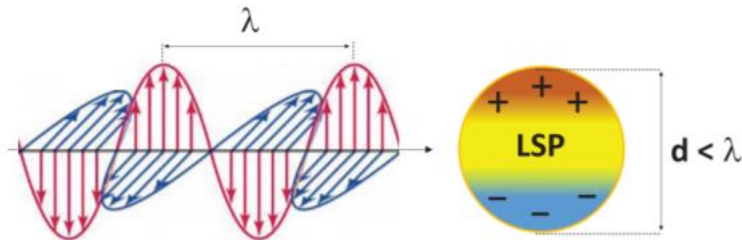
Dentro do contexto deste trabalho, foi proposta uma transferência de energia entre o lantanídeo e nanopartículas de ouro, com um possível aquecimento localizado do sistema para futuras aplicações em terapia fototérmica.

Esferas de ouro metálico com tamanho nanométrico (de 1 à 100 nm) possuem uma forte absorção na região de 520 nm (110,111), dando origem à uma cor avermelhada (111). Tal absorção de luz tem origem de um fenômeno chamado ressonância de plasmon de superfície (SPR, do inglês, *Surface Plasmon Resonance*) (112).

O fenômeno de SPR ocorre devido à interação entre as ondas eletromagnéticas (luz) e os elétrons superficiais das nanopartículas, causando uma oscilação coerente destes elétrons (110,111). Esta oscilação da nuvem eletrônica do metal cria duas regiões com cargas opostas (Figura 11), fazendo com que seja gerada uma força para restaurar a nuvem eletrônica para a posição de equilíbrio (112). Tal interação se dá

quando o tamanho da nanopartícula é da ordem do comprimento de onda da luz incidente (112). O comprimento de onda em que se dá a absorção das nanopartículas de ouro está diretamente ligado com seu tamanho (113,114). Com isso, é possível modular a região espectral na qual ocorrerá a absorção.

Figura 11 - Geração de uma oscilação na nuvem eletrônica de uma nanopartícula de ouro por meio da incidência de radiação eletromagnética.



Fonte: (109).

Existem diferentes métodos de síntese para as nanopartículas de ouro; o método Brust-Schiffrin utiliza-se de um catalisador de transferência de fase para transferir um precursor de ouro (HAuCl_4) de uma fase aquosa para uma fase orgânica, que em seguida é reduzido por um agente redutor (NaBH_4), formando as nanopartículas de ouro (115). Também é utilizado o mesmo agente redutor em soluções aquosas de HAuCl_4 para preparação de sementes (pequenos núcleos) e posterior crescimento desses núcleos, obtendo um controle de tamanho de partículas entre 5 e 40 nm (113). Aminoácidos também foram investigados como agentes redutores, com bons resultados obtidos com asparagina e histidina, por exemplo, produzindo partículas de aproximadamente 4 nm (116).

Um método de síntese bastante utilizado para a síntese de nanopartículas de ouro foi descrito por Turkevich em 1951 (117), que consiste na redução de HAuCl_4 por citrato de sódio à 100 °C, produzindo nanopartículas esféricas de 20 nm. Controlando a concentração de precursor, agente redutor, concentração de Cl^- e pH, ainda é possível obter partículas de até 5 nm (118) e, ainda, utilizando síntese por crescimento de sementes, é possível controlar o tamanho entre 15 e 300 nm (114).

Além da temperatura, também é possível utilizar um tratamento com plasma de hélio para catalisar a redução de HAuCl_4 para Au^0 . Aplicando-se uma alta voltagem em uma seringa com fluxo de gás hélio, é possível gerar um jato de plasma que, direcionado à uma solução aquosa contendo HAuCl_4 e citrato de sódio, foram formadas nanopartículas de ouro (9) (Figura 12). Neste caso, o citrato de sódio não

age como redutor, sendo apenas um estabilizador eletrostático para as nanopartículas; a redução do Au^{3+} pode ser feita pela produção de H_2O_2 gerado pelo plasma na interface com a água (9,119,120), de acordo com as reações a seguir:

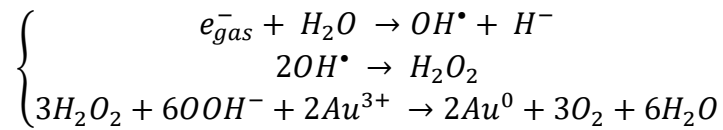
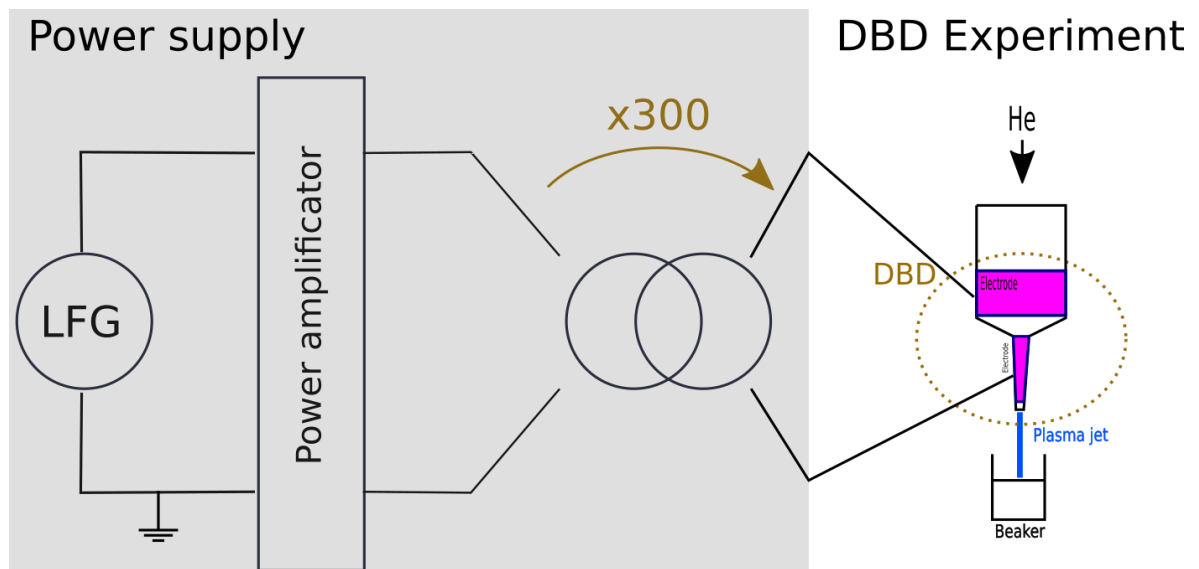


Figura 12 - Desenho esquemático do experimento de geração de plasma de He a partir de um gerador de baixa frequência (LFG), um amplificador de potência e um transformador gerando uma descarga no eletrodo. Esta descarga será responsável pela geração do plasma de He na seringa.



Fonte: (9)

Além da absorção de luz visível pela SPR, as nanopartículas de ouro (AuNPs, do inglês, *Au NanoParticles*) podem gerar um aumento de temperatura local por conta da oscilação de sua nuvem eletrônica (110,121). A energia absorvida pela AuNP pela excitação na região da banda de SPR pode ser convertida em calor por processos não radiativos, aumentando a temperatura de seu ambiente local por relaxação multi-fônon (110).

Este aumento de temperatura local foi utilizado para liberação controlada em lipossomos, por exemplo. Wu e colaboradores foram capazes de controlar a liberação de 6-carboxifluoresceína em um lipossomo a partir da excitação de nanocascas ocas de ouro, que aqueceram seu ambiente promovendo a formação de bolhas de vapor que foram capazes de destruir a integridade do lipossomo (122).

Além de liberação controlada, esse efeito térmico de AuNPs pode ser utilizada para terapia fototérmica, em que o aquecimento é utilizado para o tratamento. O'Neal e colaboradores detectaram uma temperatura de 50 °C em células de câncer de cólon de camundongos utilizando terapia fototérmica com AuNPs, que foram capazes de eliminar os tumores em 10 dias (123). Rengan e colaboradores utilizaram AuNPs em lipossomos para a remoção de fibrossarcomas em camundongos por terapia fototérmica (124).

A partir disso, foi proposta a modificação das nanopartículas de LiYF_4 com nanopartículas de ouro, de modo a obter uma ressonância entre a emissão dos lantanídeos com a absorção do ouro, na expectativa de que haja uma geração de aquecimento localizado que possa ser utilizado futuramente como terapia fototérmica.

1.7. Objetivos

O objetivo central deste trabalho foi a obtenção de nanopartículas luminescentes à base de íons lantanídeos para atuarem como termômetros primários.

Para isso, alguns objetivos intermediários foram propostos:

- Síntese de nanopartículas de LiYF_4 pelo método de decomposição térmica não dopadas, dopadas com Eu^{3+} , ou codopadas com o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$;
- Caracterização estrutural e espectroscópica das nanopartículas obtidas;
- Visando futuras aplicações biológicas, mudança no perfil hidrofóbico das partículas obtidas por decomposição térmica para hidrofílico;
- Estudo da dependência dos perfis espectrais em função da temperatura, via *downshifting* ou conversão ascendente de energia;
- Modificação das nanopartículas de LiYF_4 com nanopartículas de ouro,
- Estudo do possível efeito fototérmico causado pela presença de nanopartículas de ouro.

1.8. Descrição da parte experimental

1.8.1. Síntese das nanopartículas de LiYF_4

A síntese das nanopartículas de LiYF_4 foi feita por decomposição térmica, seguindo o descrito por Mahalingam e colaboradores (61) e Boyer e colaboradores (16).

Em primeiro lugar, foram obtidos os trifluoroacetatos de lantanídeos $[\text{Ln}(\text{TFA})_3]$, onde Ln é o lantanídeo de interesse]. Aproximadamente 1 g do sal Ln_2O_3 foi colocado em um balão de fundo redondo, e foram acrescentados 20 mL de ácido trifluoroacético diluído (50% v/v em H_2O) e aquecido à 80 °C, até que a solução se tornasse transparente. Após isso, a solução foi deixada secar à 80 °C, obtendo-se o pó de $\text{Ln}(\text{TFA})_3$.

Em uma segunda etapa, as quantidades estequiométricas de $\text{Ln}(\text{TFA})_3$ e trifluoroacetato de lítio (LiTFA) foram adicionadas à um balão de três bocas, juntamente com 40 mL de ácido oleico e 40 mL de 1-octadeceno. As quantidades de trifluoroacetatos estão apresentadas na Tabela 5. Essa mistura foi aquecida à 110 °C por 30 min para que fosse eliminada qualquer umidade do sistema. Após esse tempo, a solução foi aquecida à 300 °C por uma hora, obtendo uma dispersão coloidal amarelada. As nanopartículas foram isoladas por precipitação com uma mistura de ciclohexano:acetona (1:4 v/v) e centrifugação à 3600 rpm por 10 min. Essas partículas foram lavadas três vezes com a mesma mistura em que foram precipitadas e secas sob vácuo. As nanopartículas resultantes eram facilmente dispersas em solventes orgânicos, como ciclohexano.

Tabela 5 - Quantidades em mmol de Ln(TFA)₃ e LiTFA utilizados para o preparo dos diferentes materiais sintetizados

| Material | Nome | LiTFA | Y(TFA) ₃ | Yb(TFA) ₃ | Er(TFA) ₃ | Eu(TFA) ₃ |
|--------------------------------------|------------|-------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| LiYF ₄ | Li300 | | | | | |
| LiYF ₄ :Eu 2% | Eu2 | 4 | 3,92 | - | - | 0,08 |
| LiYF ₄ :Yb20%, ,Er2% | Yb20Er2 | 4 | 3,12 | 0,80 | 0,08 | - |
| LiYF ₄ :Yb3%, Er0,1% | Yb3Er0,1 | 4 | 3,85 | 0,12 | 0,04 | - |
| LiYF ₄ :Yb3%, Er0,025% | Yb3Er0,025 | 4 | 3,879 | 0,12 | 0,001 | - |

Fonte: o autor

1.8.2. Modificação com cisteína

Para aumentar a dispersibilidade dessas nanopartículas em água, foi realizada uma modificação com cisteína, baseada na epoxidação da insaturação presente no ácido oleico que estabiliza as partículas (125) e posterior abertura do anel epóxido pela cisteína (74).

Em primeiro lugar, 0,1 mmol de nanopartículas de LiYF₄ e 0,01 mmol de ácido 3-cloroperoxibenzóico foram dispersos em 4 mL de ciclohexano e 2 mL de diclorometano e aquecidos à 40 °C por 3 h sob refluxo. Depois desse tempo, foi adicionado 0,2 mmol de L-cisteína e deixados para reagir por 5 h à 40 °C sob refluxo. Essas nanopartículas modificadas com cisteína foram isoladas por centrifugação à 3600 rpm por 10 min e lavado por duas vezes com etanol e duas vezes com água MilliQ para remoção de moléculas que não reagiram e secas sob vácuo.

Tabela 6 - Nomes das amostras modificadas com cisteína

| Material | Nome |
|--|----------------|
| LiYF ₄ modificado com cisteína | Li300_cys |
| LiYF ₄ :Eu 2% modificado com cisteína | Eu2_cys |
| LiYF ₄ :Yb20%,Er2% modificado com cisteína | Yb20Er2_cys |
| LiYF ₄ :Yb3%,Er0,1% modificado com cisteína | Yb3Er0,1_cys |
| LiYF ₄ :Yb3%,Er0,025% modificado com cisteína | Yb3Er0,025_cys |

Fonte: o autor.

1.8.3. Síntese de AuNPs por método Turkevich e modificação de Yb3Er0,025_cys com AuNPs

Para a síntese de AuNPs pelo método Turkevich (117), em um Erlenmeyer, 8 mL de uma solução de HAuCl₄ 1,02 mmol·L⁻¹ foram aquecidas à 100 °C em um banho de óleo, assim como uma solução de citrato de sódio 0,052 mol·L⁻¹. Então, 130 µL da solução de citrato de sódio foram adicionadas à solução de HAuCl₄, que mudou sua coloração de amarelado para incolor. Depois de cerca de dois minutos, a dispersão final tinha uma coloração vermelha, indicando a presença das AuNPs.

À 1 mL da dispersão de Yb3Er0,025_cys com concentração 4,0 mg·mL⁻¹ foram adicionados 50 µL da dispersão concentrada de AuNPs. Tal volume foi escolhido para que não houvesse uma alteração significativa na concentração de Yb3Er0,025_cys na dispersão resultante.

1.8.4. Síntese de AuNPs e modificação de Eu2_cys com AuNPs por tratamento de plasma

O *setup* experimental está apresentado na Figura 12, onde eletrodos externos foram colocados na superfície externa de uma seringa, por onde foi passado um fluxo de gás He de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, como descrito por Gonçalves e colaboradores (9). O amplificador de potência utilizado foi Behringer EPX4000 EUROPOWER—4000 W—0–50 kHz. Todo o aparato operava com uma voltagem de 18 kV à uma frequência de 36 kHz. A ponta da seringa foi colocada à aproximadamente 2 cm de distância do béquer, permitindo que o plasma tocasse a superfície do líquido.

1.9. Técnicas de caracterização

1.9.1. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi feita em um difratômetro de raios X modelo D2 Phaser da Bruker-AXS, com escaneamento de $\theta/2\theta$ acoplado e ânodo de cobre ($\kappa\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), no Departamento de Química da FFCLRP.

1.9.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão realizada no microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-100CX II 100 kV. As amostras foram previamente dispersas em diclorometano e colocadas em banho de ultrassom por 30 minutos. As micrografias foram realizadas na Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto. A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foi feita em um microscópio de energia filtrada EF-TEM de 200kV, da marca JEOL, modelo 2200FS e modo de STEM integrado, realizadas na Universidade de Aveiro, em Portugal.

As amostras hidrofóbicas foram dispersas em diclorometano e as hidrofílicas em etanol, tratadas em banhos de ultrassom antes de serem colocadas nas grades de microscopia.

1.9.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi feita nas amostras em pó, em pastilha de KBr, que foi deixado em estufa à vácuo à 70 °C por 24 h antes de ser utilizado para se fabricar as pastilhas. O espectrômetro IRPrestige-21 da marca Shimadzu foi utilizado. Essas medidas foram feitas no Departamento de Química da FFCLRP.

1.9.4. Espectroscopia de luminescência

Os espectros de emissão, excitação, espectroscopia resolvida no tempo e emissão de conversão ascendente à temperatura ambiente foram feitos em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon FluoroLog-3. A excitação na região UV foi feita com uma lâmpada de Xe, enquanto a excitação em 980 nm com um laser contínuo de diodo JDS Uniphase modelo S26-7602-340). Estas análises foram feitas no Instituto de Química da UNESP em Araraquara.

Para os espectros de $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ à 12 K foi utilizado um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon FluoroLog-3 com lâmpada de Xe como fonte de excitação. O controle da temperatura foi feito com um criostato de He líquido. Os espectros de conversão ascendente de energia em função da temperatura foram feitos com um laser 980 nm BrixX 980-1000 HD focado por uma lente com 7,5 cm de distância focal. A densidade de potência foi aferida com um *power meter* FieldMaxII-TOP OP- 2 Vis, Coherent, uma câmera CCD (BC106N-VIS/M, Thorlabs) e filtros de densidade neutra (NE10B-B, NE13B-B and NE20B-B, Thorlabs). A aquisição dos espectros foi feita com um espectrômetro portátil MAYA Pro 2000 da Ocean Optics. O controle de temperatura foi feito com um porta cubetas Peltier TLC 50 (Quantum Northwest), e a temperatura das dispersões medida com um termopar TC-08 da Pico Technology. Essas análises e estudos foram realizados no CiCECO “Centre for Research in Ceramics and Composite Materials”- Aveiro Institute of Materials, Universidade de Aveiro, Portugal.

1.10. REFERÊNCIAS

- 1 Verhoeven, J.W. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). v. 68, n. 12, p. 2223, 1996.
- 2 Blasse, G.; Grabmaier, B.C. **Luminescent Materials**. Heidelberg: Springer, 1997.
- 3 Lian, H.; Hou, Z.; et al. Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells. **Energy**, v. 57, p. 270–283, 2013.
- 4 Zhou, J.; Liu, Q.; et al. Upconversion luminescent materials: advances and applications. **Chem Rev**, v. 115, n. 1, p. 395–465, 2015.
- 5 Barni, F.; Lewis, S.W.; et al. Forensic application of the luminol reaction as a presumptive test for latent blood detection. **Talanta**, v. 72, n. 3, p. 896–913, 2007.
- 6 Moszyński, M.; Balcerzyk, M.; et al. Characterization of CaWO₄ scintillator at room and liquid nitrogen temperatures. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 553, n. 3, p. 578–591, 2005.
- 7 Suslick, K.S.; Flint, E.B.; et al. Sonoluminescence from metal carbonyls. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 13, p. 3098–3099, 1993.
- 8 Zink, J.I.; Hardy, G.E.; et al. Triboluminescence of sugars. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 3, p. 248–249, 1976.
- 9 Gonçalves, J.M.; Guillot, P.; et al. Atmospheric plasma-assisted modification of nanosized LiYF₄:Eu³⁺ with gold nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 18, p. 16724–16731, 2019.
- 10 Le, K.Q.; Dang, N.H. Photoluminescence Spectroscopy of Rhodamine 800 Aqueous Solution and Dye-Doped Polymer Thin-Film: Concentration and Solvent Effects. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 8, p. 4813–4817, 2018.
- 11 Heim, R.; Prasher, D.C.; et al. Wavelength mutations and posttranslational autoxidation of green fluorescent protein. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 91, n. 26, p. 12501, 1994.
- 12 Costa-Fernández, J.M.; Pereiro, R.; et al. The use of luminescent quantum dots for optical sensing. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 207–218,

2006.

- 13 Gállico, D.A.; Mazali, I.O.; et al. Nanothermometer based on intensity variation and emission lifetime of europium(III) benzoylacetate complex. **Journal of Luminescence**, v. 192, p. 224–230, 2017.
- 14 Görrler-Walrand, C.; Behets, M.; et al. Analysis of the fluorescence spectrum of LiYF₄:Eu³⁺. **Inorganica Chimica Acta**, v. 109, n. 2, p. 83–90, 1985.
- 15 Ronda, C. **Luminescence: from theory to applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- 16 Boyer, J.C.; Vetrone, F.; et al. Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄ nanocrystals doped with Er³⁺, Yb³⁺ and Tm³⁺, Yb³⁺ via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors. **J Am Chem Soc**, v. 128, n. 23, p. 7444–7445, 2006.
- 17 Yen, W.M.; Shionoya, S.; et al. **Phosphor Handbook**. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- 18 Jones, G.A.; Bradshaw, D.S. Resonance Energy Transfer: From Fundamental Theory to Recent Applications. **Frontiers in Physics**, v. 7, p. 100, 2019.
- 19 Dexter, D.L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 5, p. 836–850, 1953.
- 20 Cotton, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- 21 Sastri, V.R.; Perumareddi, J.R.; et al. **Modern aspects of rare earths and their complexes**. Amsterdam: Elsevier, 2003.
- 22 Abrão, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- 23 Atkins, P., et al. The f-block elements. In _____: **Shriver & Atkins Inorganic Chemistry**. 5th edition. New York: W. H. Freeman and Company, 2010, cap. 23, p. 579-598.

- 24 McQuarrie, D.A., Simon, J.D. The Schödinger Equation and a Particle in a Box. In_____: **Physical Chemistry A Molecular Approach**. Sausalito: University Science Books, 1997,
- 25 Freeman, A.J.; Watson, R.E. Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v. 127, n. 6, p. 2058–2075, 1962.
- 26 Rivera, V.A.G. *et al.* Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions. In: Kim, K. Y. (Ed.): **Plasmonics - Principles and Applications**; Rijeka: IntechOpen, 2012, cap. 11, p. 283-312.
- 27 McQuarrie, D.A., Simon, J.D. Approximation methods. In_____: **Physical Chemistry A Molecular Approach**. Sausalito: University Science Books, 1997, cap. 7 p. 241–273.
- 28 Goldschmidt, Z.P. Atomic properties (free atom). In_____: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1978, cap. 1, p. 1-171.
- 29 Walsh, B.M. Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices . In: Bartolo, B., Forte, O. **Advances in Spectroscopy for lasers and sensing**. New York: Springer, 2006, cap. 21, p. 403-432.
- 30 Dieke, G.H. **Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals**. Geneva: Interscience, 1968.
- 31 Carnall, W.T.; Goodman, G.L.; et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃ . **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1989.
- 32 Ma, C.G.; Brik, M.G.; et al. Energy level schemes of fN electronic configurations for the di-, tri-, and tetravalent lanthanides and actinides in a free state. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 369–374, 2016.
- 33 Atkins, P., et al. d-Metal complexes: electronic structure and properties. In:_____
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry. 5th ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010, cap. 20, p. 473-506.

- 34 Lakowicz, J.R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. New York: Springer, 2006.
- 35 Thejo Kalyani, N.; Chitnis, D.; et al. Judd-Ofelt analysis on pH sensitive Eu(tta)₃bipy and Eu(dmh)₃phen hybrid organic complexes in various organic solvents for solution processed OLEDs. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 3, p. 589–599, 2019.
- 36 Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- 37 Tu, D.; Zheng, W.; et al. Europium-activated luminescent nanoprobe: From fundamentals to bioapplications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 378, p. 104–120, 2019.
- 38 Harbuzaru, B.V.; Corma, A.; et al. A Miniaturized Linear pH Sensor Based on a Highly Photoluminescent Self-Assembled Europium(III) Metal–Organic Framework. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 35, p. 6476–6479, 2009.
- 39 Zhang, M.; Fan, H.; et al. Synthesis, Characterization, and Luminescence Properties of Uniform Ln³⁺-Doped YF₃Nanospindles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 18, p. 6652–6657, 2007.
- 40 Tu, D.; Liu, Y.; et al. Breakdown of crystallographic site symmetry in lanthanide-doped NaYF₄ crystals. **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 52, n. 4, p. 1128–1133, 2013.
- 41 Kalisky, Y. Fluoride Laser Crystals: LiYF₄(YLF). In:_____ **The physics and engineering of solid state lasers**. Bellingham: SPIE - The international Society for Optical Engineering, 2006, cap. 5, p. 43-66.
- 42 Garcia, E.; Ryan, R.R. Structure of the laser host material LiYF₄. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, v. 49, n. 12, p. 2053–2054, 1993.
- 43 Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K.; et al. Crystal-field analysis of Eu³⁺ in LiYF₄. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 5, n. 44, p. 8359–8374, 1993.
- 44 Jia, G.; Wang, C.; et al. Local Site Symmetry Determination of Scheelite-Type Structures by Eu³⁺Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 41, p. 17905–17913, 2010.

- 45 Auzel, F. Upconversion processes in coupled ion systems. **Journal of Luminescence**, v. 45, n. 1–6, p. 341–345, 1990.
- 46 Auzel, F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids. **Chem Rev**, v. 104, n. 1, p. 139–173, 2004.
- 47 Haase, M.; Schafer, H. Upconverting nanoparticles. **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 50, n. 26, p. 5808–5829, 2011.
- 48 Zhang, H.; Fu, X.; et al. Photoluminescence of YVO₄:Tm phosphor prepared by a polymerizable complex method. **Solid State Communications**, v. 132, n. 8, p. 527–531, 2004.
- 49 Meijer, M.S.; Rojas-Gutierrez, P.A.; et al. Absolute upconversion quantum yields of blue-emitting LiYF₄:Yb(3+),Tm(3+) upconverting nanoparticles. **Phys Chem Chem Phys**, v. 20, n. 35, p. 22556–22562, 2018.
- 50 Naccache, R.; Yu, Q.; et al. The Fluoride Host: Nucleation, Growth, and Upconversion of Lanthanide-Doped Nanoparticles. **Advanced Optical Materials**, v. 3, n. 4, p. 482–509, 2015.
- 51 Assaoudi, H.; Shan, G.-B.; et al. Annealing-induced ultra-efficient NIR-to-VIS upconversion of nano-/micro-scale α and β NaYF₄:Er³⁺,Yb³⁺ crystals. **CrystEngComm**, v. 15, n. 23, 2013.
- 52 Mai, H.-X.; Zhang, Y.-W.; et al. Size- and Phase-Controlled Synthesis of Monodisperse NaYF₄:Yb,Er Nanocrystals from a Unique Delayed Nucleation Pathway Monitored with Upconversion Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 37, p. 13730–13739, 2007.
- 53 Reddy, K.N.; Shareef, M.A.H.; et al. Growth and X-ray study of NaYF₄ crystals. **Journal of Materials Science Letters**, v. 2, n. 2, p. 83–84, 1983.
- 54 Burns, J.H. Crystal Structure of Hexagonal Sodium Neodymium Fluoride and Related Compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 4, n. 6, p. 881–886, 1965.
- 55 Wang, F.; Liu, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. **Chem Soc Rev**, v. 38, n. 4, p. 976–989, 2009.

- 56 Zhang, L.; Wang, Z.; et al. Synthesis of LiYF₄:Yb, Er upconversion nanoparticles and its fluorescence properties. **J Nanosci Nanotechnol**, v. 14, n. 6, p. 4710–4713, 2014.
- 57 Zhang, Q.; Yan, B. Hydrothermal Synthesis and Characterization of LiREF₄ (RE = Y, Tb–Lu) Nanocrystals and Their Core–Shell Nanostructures. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 15, p. 6834–6839, 2010.
- 58 Andrade, A.B.; Bispo, G.F.C.; et al. Synthesis and characterization of luminescent Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb and Dy)-doped LiYF₄ microcrystals produced by a facile microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Luminescence**, v. 219, p. 116843, 2020.
- 59 Zhang, X.; Wang, M.; et al. Shape-selective synthesis, characterization and upconversion improvement of Yb³⁺/Er³⁺-doped LiYF₄ microphosphors through pH tuning. **RSC Advances**, v. 4, n. 55, 2014.
- 60 Mahalingam, V.; Naccache, R.; et al. Preferential suppression of high-energy upconverted emissions of Tm³⁺ by Dy³⁺ ions in Tm³⁺/Dy³⁺/Yb³⁺-doped LiYF₄ colloidal nanocrystals. **Chem Commun (Camb)**, v. 47, n. 12, p. 3481–3483, 2011.
- 61 Mahalingam, V.; Vetrone, F.; et al. Colloidal Tm³⁺/Yb³⁺-Doped LiYF₄ Nanocrystals: Multiple Luminescence Spanning the UV to NIR Regions via Low-Energy Excitation. **Advanced Materials**, v. 21, n. 40, p. 4025–4028, 2009.
- 62 Wang, J.; Wang, F.; et al. Lanthanide-doped LiYF₄ nanoparticles: Synthesis and multicolor upconversion tuning. **Comptes Rendus Chimie**, v. 13, n. 6–7, p. 731–736, 2010.
- 63 Zhang, D.; De, G.; et al. Controlled synthesis and upconversion luminescence properties of LiYF₄:Yb_{0.2}Er_{0.02} nanoparticles. **Materials Research Express**, v. 3, n. 7, 2016.
- 64 Cheng, T.; Marin, R.; et al. Small and Bright Lithium-Based Upconverting Nanoparticles. **J Am Chem Soc**, v. 140, n. 40, p. 12890–12899, 2018.
- 65 Rafique, R.; Baek, S.H.; et al. A facile hydrothermal synthesis of highly luminescent NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ upconversion nanoparticles and their biomonitoring capability. **Materials Science and Engineering: C**, v. 99, p. 1067–1074, 2019.

- 66 Kong, W.; Sun, T.; et al. A General Strategy for Ligand Exchange on Upconversion Nanoparticles. **Inorg Chem**, v. 56, n. 2, p. 872–877, 2017.
- 67 Palo, E.; Lahtinen, S.; et al. Effective Shielding of NaYF₄:Yb(3+),Er(3+) Upconverting Nanoparticles in Aqueous Environments Using Layer-by-Layer Assembly. **Langmuir**, v. 34, n. 26, p. 7759–7766, 2018.
- 68 Bogdan, N.; Vetrone, F.; et al. Carbohydrate-coated lanthanide-doped upconverting nanoparticles for lectin recognition. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 35, 2010.
- 69 Kannan, P.; Abdul Rahim, F.; et al. Au nanorod decoration on NaYF(4):Yb/Tm nanoparticles for enhanced emission and wavelength-dependent biomolecular sensing. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 5, n. 9, p. 3508–3513, 2013.
- 70 Abdul Jalil, R.; Zhang, Y. Biocompatibility of silica coated NaYF(4) upconversion fluorescent nanocrystals. **Biomaterials**, v. 29, n. 30, p. 4122–4128, 2008.
- 71 Gnanasammandhan, M.K.; Idris, N.M.; et al. Near-IR photoactivation using mesoporous silica-coated NaYF₄:Yb,Er/Tm upconversion nanoparticles. **Nat Protoc**, v. 11, n. 4, p. 688–713, 2016.
- 72 Kong, D.; Fan, Y.; et al. Mesoporous silica-coated NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ particles for drug release. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 2, p. 663–673, 2009.
- 73 Shan, J.; Ju, Y. Controlled synthesis of lanthanide-doped NaYF₄ upconversion nanocrystals via ligand induced crystal phase transition and silica coating. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 12, 2007.
- 74 Wei, Z.; Sun, L.; et al. Cysteine modified rare-earth up-converting nanoparticles for in vitro and in vivo bioimaging. **Biomaterials**, v. 35, n. 1, p. 387–392, 2014.
- 75 Skripka, A.; Karabanovas, V.; et al. Decoupling Theranostics with Rare Earth Doped Nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 12, 2019.
- 76 Bastos, A.R.N.; Brites, C.D.S.; et al. Thermal Properties of Lipid Bilayers Determined Using Upconversion Nanothermometry. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 48, 2019.

- 77 Martín-Rodríguez, R.; Meijerink, A. Infrared to near-infrared and visible upconversion mechanisms in LiYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺. **Journal of Luminescence**, v. 147, p. 147–154, 2014.
- 78 Hao, S.; Shao, W.; et al. Tuning the size and upconversion emission of NaYF₄:Yb³⁺/Pr³⁺ nanoparticles through Yb³⁺ doping. **RSC Adv.**, v. 4, n. 99, p. 56302–56306, 2014.
- 79 Chen, G.; Ohulchansky, T.Y.; et al. Ultrasmall monodisperse NaYF₄:Yb(3+)/Tm(3+) nanocrystals with enhanced near-infrared to near-infrared upconversion photoluminescence. **ACS Nano**, v. 4, n. 6, p. 3163–3168, 2010.
- 80 Rojas-Gutierrez, P.A.; DeWolf, C.; et al. Formation of a Supported Lipid Bilayer on Faceted LiYF₄:Tm³⁺/Yb³⁺ Upconversion Nanoparticles. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 33, n. 12, p. 865–870, 2016.
- 81 Chien, H.-W.; Wu, C.-H.; et al. Multiple doping effect of LiYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺@LiYF₄:Yb³⁺ core/shell nanoparticles and its application in Hg²⁺ sensing detection. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 806, p. 272–282, 2019.
- 82 Wang, F.; Liu, X. Upconversion multicolor fine-tuning: visible to near-infrared emission from lanthanide-doped NaYF₄ nanoparticles. **J Am Chem Soc**, v. 130, n. 17, p. 5642–5643, 2008.
- 83 Wang, F.; Liu, X. Multicolor Tuning of Lanthanide-Doped Nanoparticles by Single Wavelength Excitation. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 4, p. 1378–1385, 2014.
- 84 Wang, F.; Deng, R.; et al. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. **Nat Mater**, v. 10, n. 12, p. 968–973, 2011.
- 85 Xue, X.; Uechi, S.; et al. Size-dependent upconversion luminescence and quenching mechanism of LiYF₄: Er³⁺/Yb³⁺ nanocrystals with oleate ligand adsorbed. **Optical Materials Express**, v. 3, n. 7, 2013.
- 86 Shi, Y.; Zhang, F.; et al. Upconversion fluorescence enhancement of NaYF₄:Yb/Re nanoparticles by coupling with SiO₂ opal photonic crystals. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 11, p. 8461–8471, 2019.

- 87 Rakov, N.; Maciel, G.S. Three-photon upconversion and optical thermometry characterization of Er³⁺:Yb³⁺ co-doped yttrium silicate powders. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 164, n. 1, p. 96–100, 2012.
- 88 Suyver, J.F.; Aebischer, A.; et al. Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence. **Physical Review B**, v. 71, n. 12, 2005.
- 89 Pollnau, M.; Gamelin, D.R.; et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. **Physical Review B**, v. 61, n. 5, p. 3337–3346, 2000.
- 90 Suyver, J.F.; Aebischer, A.; et al. Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion. **Optical Materials**, v. 27, n. 6, p. 1111–1130, 2005.
- 91 McCabe, K.M.; Hernandez, M. Molecular thermometry. **Pediatr Res**, v. 67, n. 5, p. 469–475, 2010.
- 92 Childs, P.R.N.; Greenwood, J.R.; et al. Review of temperature measurement. **Review of Scientific Instruments**, v. 71, n. 8, p. 2959–2978, 2000.
- 93 Brites, C.D.S., Millán, A., et al. Lanthanides in Luminescent Thermometry. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 2016, cap. 281, p. 339–427.
- 94 Brites, C.D.; Lima, P.P.; et al. Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale**, v. 4, n. 16, p. 4799–4829, 2012.
- 95 Balabhadra, S.; Debasu, M.L.; et al. Upconverting Nanoparticles Working As Primary Thermometers In Different Media. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 25, p. 13962–13968, 2017.
- 96 Lojpur, V.; Antic, Z.; et al. Temperature sensing from the emission rise times of Eu(3+) in SrY₂O₄. **Phys Chem Chem Phys**, v. 16, n. 46, p. 25636–25641, 2014.
- 97 Allison, S.W. A brief history of phosphor thermometry. **Measurement Science and Technology**, v. 30, n. 7, 2019.

- 98 Savchuk, O.A.; Silvestre, O.F.; et al. GFP fluorescence peak fraction analysis based nanothermometer for the assessment of exothermal mitochondria activity in live cells. **Sci Rep**, v. 9, n. 1, p. 7535, 2019.
- 99 Tanimoto, R.; Hiraiwa, T.; et al. Detection of Temperature Difference in Neuronal Cells. **Sci Rep**, v. 6, p. 22071, 2016.
- 100 Okabe, K.; Inada, N.; et al. Intracellular temperature mapping with a fluorescent polymeric thermometer and fluorescence lifetime imaging microscopy. **Nat Commun**, v. 3, p. 705, 2012.
- 101 Aigouy, L.; Tessier, G.; et al. Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 18, 2005.
- 102 Vetrone, F.; Naccache, R.; et al. Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. **ACS Nano**, v. 4, n. 6, p. 3254–3258, 2010.
- 103 Bünzli, J.-C.G.; Piguet, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 12, p. 1048–1077, 2005.
- 104 Hemmer, E.; Benayas, A.; et al. Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. **Nanoscale Horizons**, v. 1, n. 3, p. 168–184, 2016.
- 105 Li, X.; Wei, X.; et al. The emission rise time of BaY₂ZnO₅:Eu³⁺ for non-contact luminescence thermometry. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 657, p. 353–357, 2016.
- 106 Berry, M.T.; May, P.S.; et al. Temperature Dependence of the Eu³⁺ 5D₀ Lifetime in Europium Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 22, p. 9216–9222, 1996.
- 107 Souza, A.S.; Nunes, L.A.; et al. Highly-sensitive Eu(3+) ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. **Nanoscale**, v. 8, n. 9, p. 5327–5333, 2016.
- 108 Meert, K.W.; Morozov, V.A.; et al. Energy transfer in Eu(3+)-doped scheelites: use as thermographic phosphor. **Opt Express**, v. 22 Suppl 3, p. A961-72, 2014.

- 109 Manzani, D.; Petrucci, J.F.; et al. A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of Er(3+)/Yb(3+) co-doped tellurite glass. **Sci Rep**, v. 7, p. 41596, 2017.
- 110 Huang, X.; El-Sayed, M.A. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. **Journal of Advanced Research**, v. 1, n. 1, p. 13–28, 2010.
- 111 Huang, X.; Jain, P.K.; et al. Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy. **Nanomedicine**, v. 2, n. 5, p. 681–693, 2007.
- 112 Amendola, V.; Pilot, R.; et al. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 20, p. 203002, 2017.
- 113 Jana, N.R.; Gearheart, L.; et al. Seeding Growth for Size Control of 5–40 nm Diameter Gold Nanoparticles. **Langmuir**, v. 17, n. 22, p. 6782–6786, 2001.
- 114 Ziegler, C.; Eychmüller, A. Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15–300 nm. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 11, p. 4502–4506, 2011.
- 115 Alex, S.; Tiwari, A. Functionalized Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications--A Review. **J Nanosci Nanotechnol**, v. 15, n. 3, p. 1869–1894, 2015.
- 116 Maruyama, T.; Fujimoto, Y.; et al. Synthesis of gold nanoparticles using various amino acids. **J Colloid Interface Sci**, v. 447, p. 254–257, 2015.
- 117 Turkevich, J.; Stevenson, P.C.; et al. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, 1951.
- 118 Kettemann, F.; Birnbaum, A.; et al. Missing Piece of the Mechanism of the Turkevich Method: The Critical Role of Citrate Protonation. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 11, p. 4072–4081, 2016.
- 119 Patel, J.; Němcová, L.; et al. Synthesis of surfactant-free electrostatically stabilized gold nanoparticles by plasma-induced liquid chemistry. **Nanotechnology**, v. 24, n. 24, p. 245604, 2013.

- 120 Liu, J.; He, B.; et al. Direct synthesis of hydrogen peroxide from plasma-water interactions. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 38454, 2016.
- 121 Govorov, A.O.; Richardson, H.H. Generating heat with metal nanoparticles. **Nano Today**, v. 2, n. 1, p. 30–38, 2007.
- 122 Wu, G.; Mikhailovsky, A.; et al. Remotely triggered liposome release by near-infrared light absorption via hollow gold nanoshells. **J Am Chem Soc**, v. 130, n. 26, p. 8175–8177, 2008.
- 123 O’Neal, D.P.; Hirsch, L.R.; et al. Photo-thermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles. **Cancer Lett**, v. 209, n. 2, p. 171–176, 2004.
- 124 Rengan, A.K.; Bukhari, A.B.; et al. In vivo analysis of biodegradable liposome gold nanoparticles as efficient agents for photothermal therapy of cancer. **Nano Lett**, v. 15, n. 2, p. 842–848, 2015.
- 125 Hu, H.; Yu, M.; et al. Facile Epoxidation Strategy for Producing Amphiphilic Up-Converting Rare-Earth Nanophosphors as Biological Labels. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 22, p. 7003–7009, 2008.

Capítulo 2 – Caracterização estrutural dos
nanocristais de LiYF_4 e sua modificação com
cisteína

2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS NANOCRISTAIS DE LiYF_4 E SUA MODIFICAÇÃO COM CISTEÍNA

2.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias de MET das nanopartículas estabilizadas por ácido oleico estão apresentadas na Figura 13, na qual as micrografias (a) e (b) apresentam as partículas não dopadas (Li300), (c) e (d) dopadas com 2% de Eu^{3+} (Eu2) e (e) e (f) as dopadas com 20% de Yb^{3+} e 2% de Er^{3+} . Na literatura, as nanopartículas de LiYF_4 são definidas como octaedros, cujo corte transversal observado na MET se dá na forma de losangos (1–8), o que é claramente observado nas micrografias para todas as amostras. Também é possível observar que em nenhuma delas há a formação de agregados. Para se medir o tamanho dessas nanopartículas, elas são separadas em duas diagonais, A e B, como mostrado na Figura 13i, com os resultados apresentados na Tabela 7 para uma média de contagem de 100 nanopartículas. Os valores de tamanho de aproximadamente 80 nm para a diagonal A e de 45 nm para a diagonal B estão de acordo com os valores encontrados na literatura utilizando o mesmo método de síntese (1–3,6,7).

Tabela 7 - Tamanho médio calculado para as amostras Li300, Eu2 e Yb20Er2. Número de partículas = 100

| Diagonal | Tamanho médio (nm) | | |
|----------|--------------------|---------|---------|
| | Li300 | Eu2 | Yb20Er2 |
| A | 82 ± 28 | 76 ± 21 | 86 ± 8 |
| B | 41 ± 15 | 42 ± 13 | 45 ± 3 |

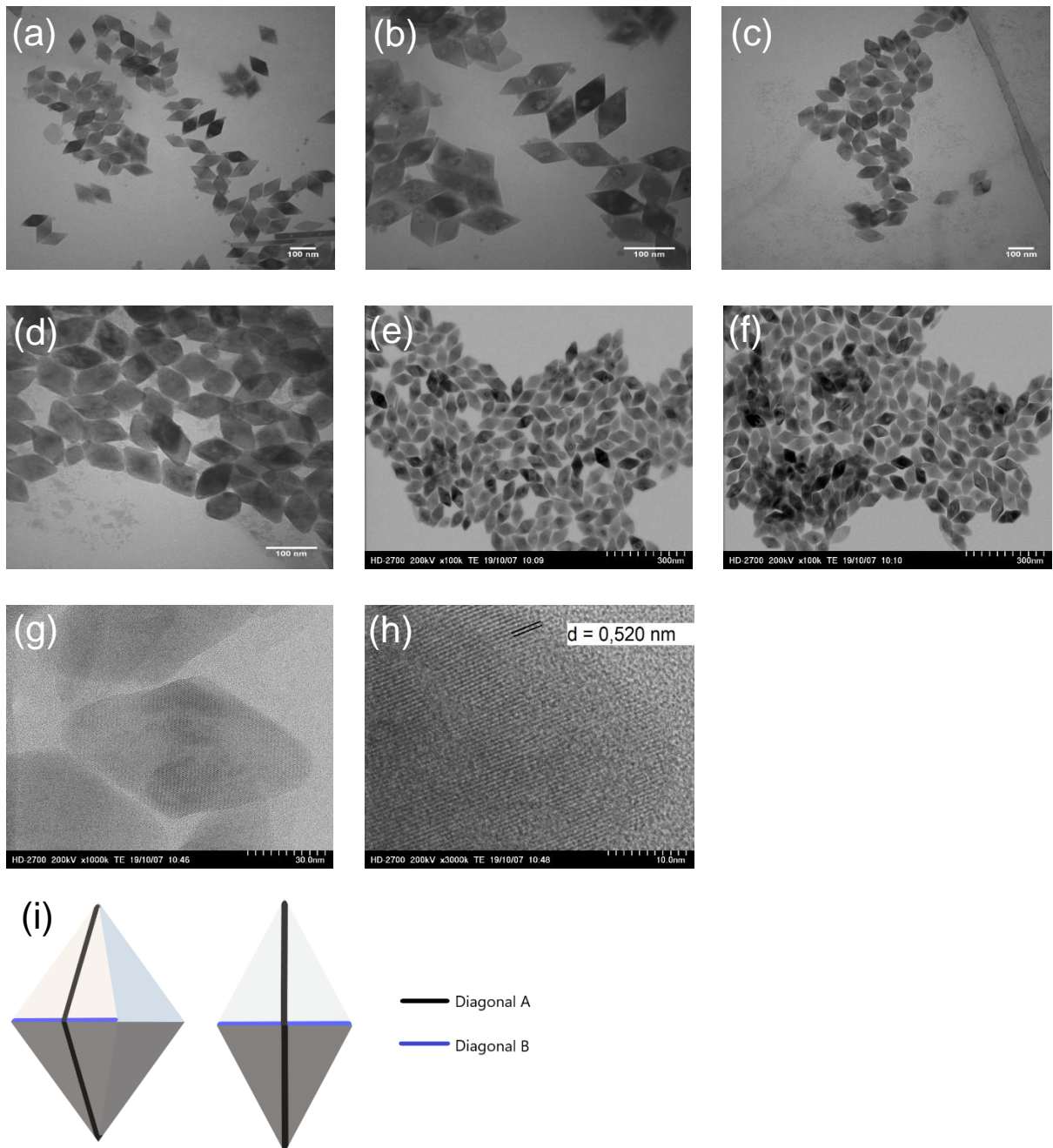
Fonte: o autor.

Foi possível obter micrografias de alta resolução (HRMET) para a amostra Yb20Er2 (Figuras 13g e 13h). Observou-se os planos cristalinos da nanopartícula, o que revelou elevada cristalinidade, além disso, por ter sido possível observar algumas regiões de limite entre cristalitos, determinou-se que se tratam de nanopartículas policristalinas. A partir da Figura 13h, foi possível medir a distância interplanar e o valor obtido foi de 0,520 nm e, com base na lei de Bragg (Equação 12), o valor encontrado estava compatível com a distância interplanar do plano (101) da fase tetragonal de LiYF_4 .

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (12)$$

onde d é a distância entre os planos em angstrom, θ é o ângulo de difração, n é um número natural que representa a diferença entre os raios X espalhados por planos adjacentes e λ o comprimento de onda da fonte de raios X em angstrom.

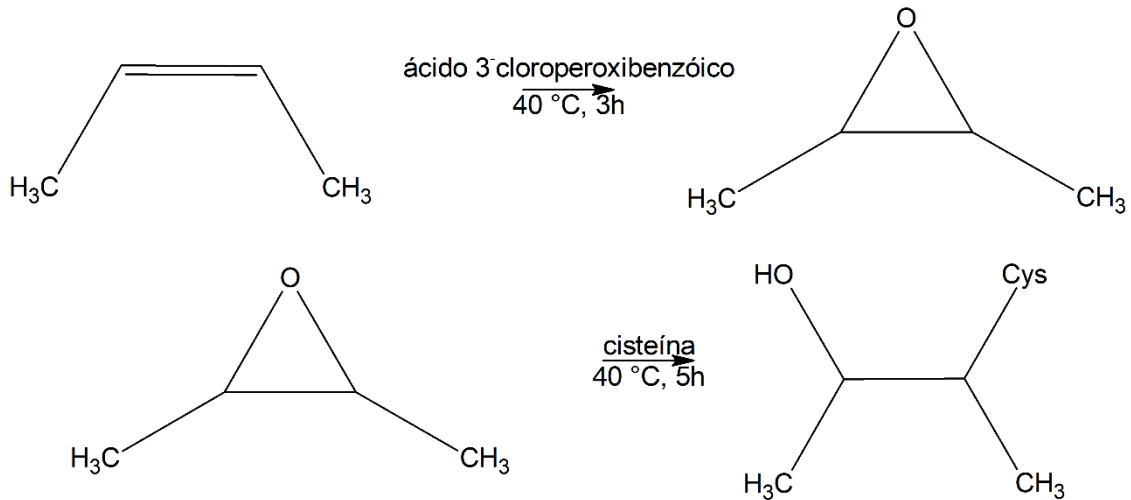
Figura 13 - Micrografias de MET das amostras (a) e (b) Li_300 ; (c) e (d) Eu_2 ; (e) e (f) $Yb_{20}Er_2$. (g) e (h) Micrografias de HRMET da amostra $Yb_{20}Er_2$ e (i) esquema das nanopartículas evidenciando as diagonais que foram medidas.



Fonte: o autor

Em seguida, as partículas foram modificadas com cisteína por epoxidação da insaturação presente no ácido oleico, seguido de abertura do anel epóxido por cisteína (9,10). O ácido oleico é um ácido graxo monoinsaturado, com uma dupla ligação cis em seu nono átomo de carbono (11). Um esquema da reação de modificação está apresentado na Figura 14.

Figura 14 - Esquema da reação de epoxidação e a abertura do anel epóxido pela cisteína.



Fonte: o autor

Na Figura 15 estão apresentadas as micrografias obtidas para as amostras Li300_cys (14a e 14b), Eu2_cys (14c e 14d) e Yb20Er2 (14e, 14f, 14g e 14h). Nota-se que não houve grandes alterações na morfologia das partículas, ainda sendo possível observar seu formato de losango. Os tamanhos para as diagonais A e B também não foram alterados quando comparados aos valores antes da modificação com cisteína (Tabela 8). Para a amostra Li300_cys foram observados alguns pontos com alteração do contraste na imagem, que foi atribuído à queima de material orgânico pelo feixe de alta energia do microscópio. Outro fator importante observado foi uma maior agregação das partículas, como claramente ilustrado na Figura 15f para a amostra Yb20Er2, possivelmente devido à formação de ligações entre a cisteína presente em uma partícula com outra cisteína de outra partícula (12).

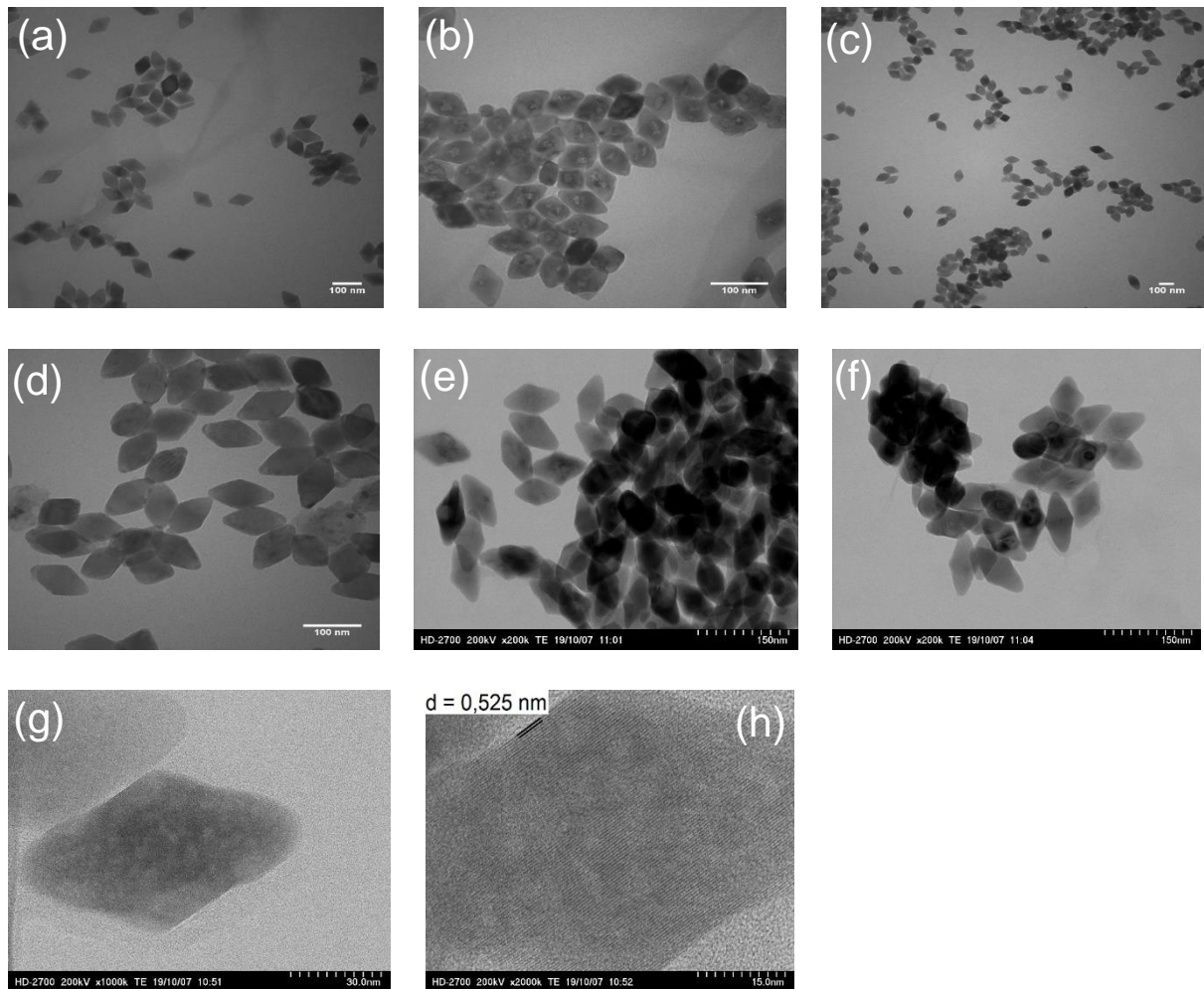
Tabela 8 - Tamanho médio calculado para as amostras Li300_cys, Eu2_cys e Yb20Er2_cys. Número de partículas = 100

| Diagonal | Tamanho médio (nm) | | |
|----------|--------------------|---------|-------------|
| | Li300_cys | Eu2_cys | Yb20Er2_cys |
| A | 61 ± 19 | 75 ± 23 | 86 ± 11 |
| B | 35 ± 12 | 38 ± 13 | 47 ± 4 |

Fonte: o autor.

Novamente, por HRMET, foi possível observar os planos cristalinos da partícula, atestando novamente sua cristalinidade e que, apesar de ter sofrido uma reação longa e com aquecimento, não teve alterado nesse aspecto das nanopartículas. A distância interplanar calculada foi de 0,525 nm, novamente compatível com o plano (101) da fase tetragonal de LiYF₄.

Figura 15 - Micrografias de MET das amostras (a) e (b) Li300_cys; (c) e (d) Eu2_cys; (e) e (f) Yb20Er2_cys. (g) e (h) Micrografias de HRMET da amostra Yb20Er2_cys

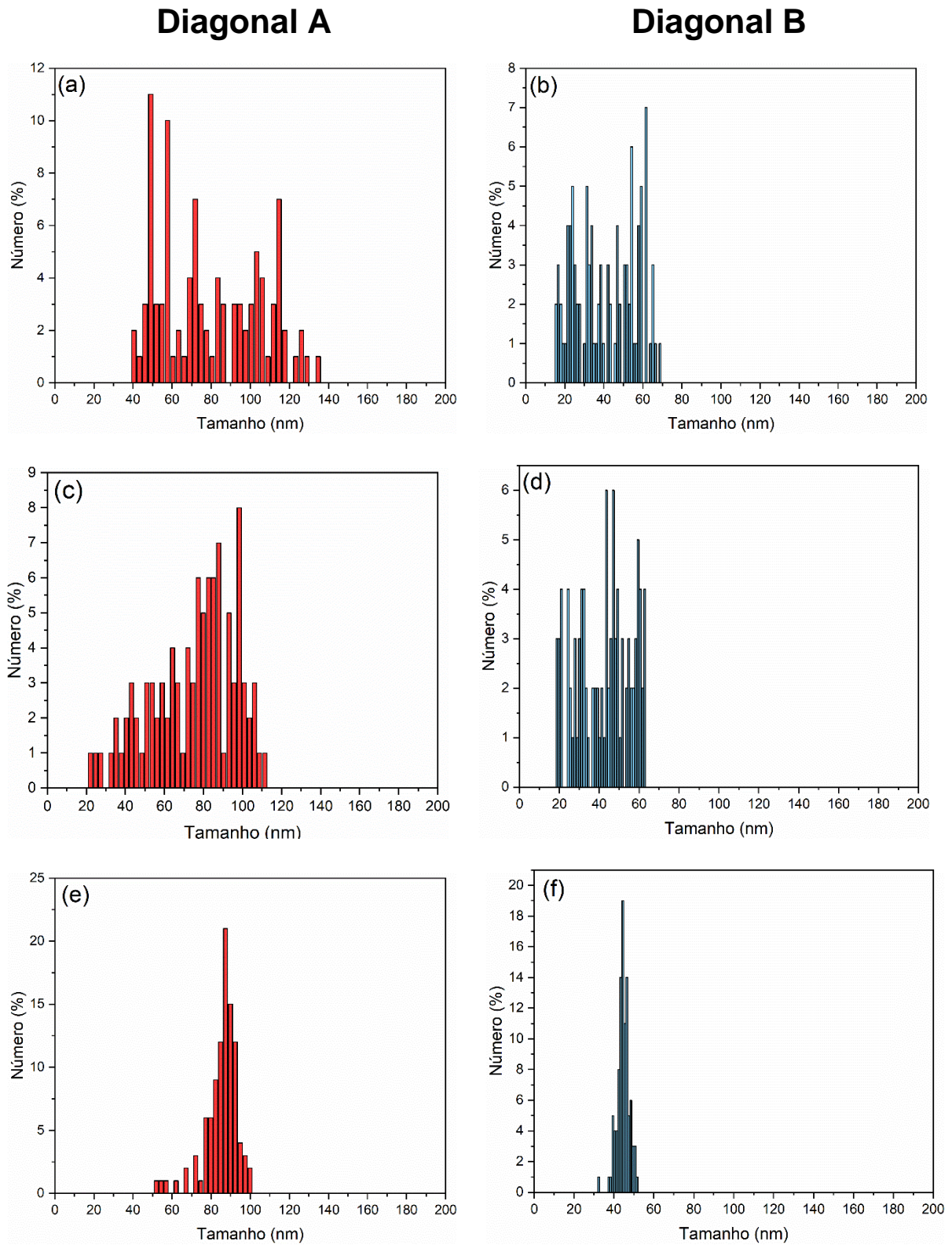


Fonte: o autor.

De forma a confirmar a monodispersidade das partículas, foram construídos os gráficos das distribuições de tamanhos para todas as amostras, apresentados na Figura 16, com uma contagem limitada de 100 partículas. Observa-se que para a amostra Yb₂₀Er₂ (Figuras 16e e Figura 16f) a distribuição é mais estreita que para as outras amostras, que foi atribuído à um resfriamento mais rápido durante a síntese, fazendo com que os processos de nucleação e crescimento das partículas fosse parado mais rapidamente, enquanto as outras partículas sintetizadas tiveram seus resfriamentos mais lentos, continuando a formação de novos núcleos por mais tempo.

A modificação com cisteína, assim como observado nas micrografias, não alterou o perfil de distribuição de tamanhos das partículas, como pode ser observado comparando os histogramas das amostras antes e depois da modificação, mantendo suas características morfológicas originais, porém modificando sua capacidade de dispersão em solventes polares.

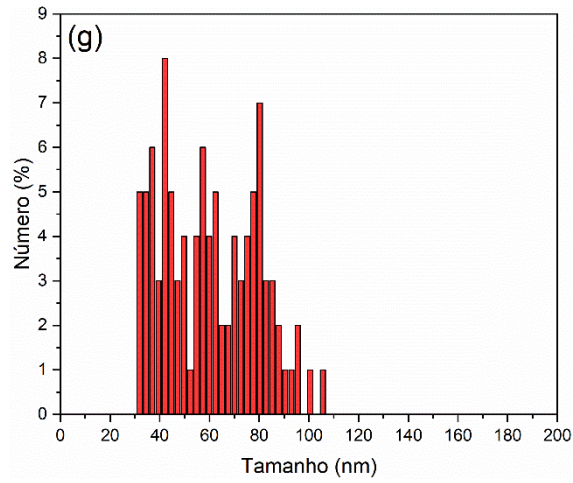
Figura 16 - Histograma de distribuição de tamanho para as amostras (a) e (b) Li300, (c) e (d) Eu2, (e) e (f) Yb20Er2, (g) e (h) Li300_cys, (i) e (j) Eu2_cys, (k) e (l) Yb20Er2_cys. Foram medidas 100 partículas para cada amostra.



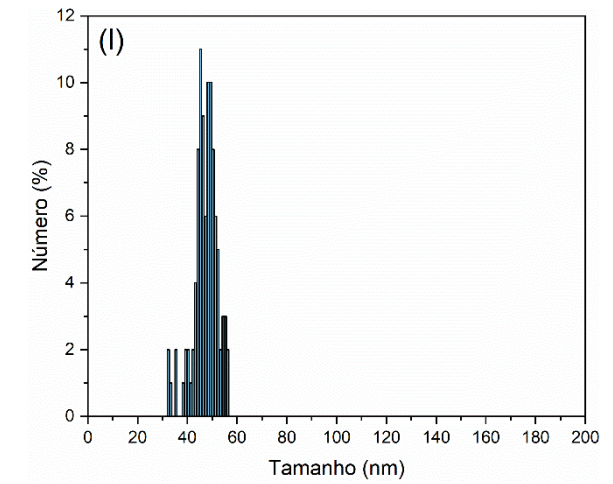
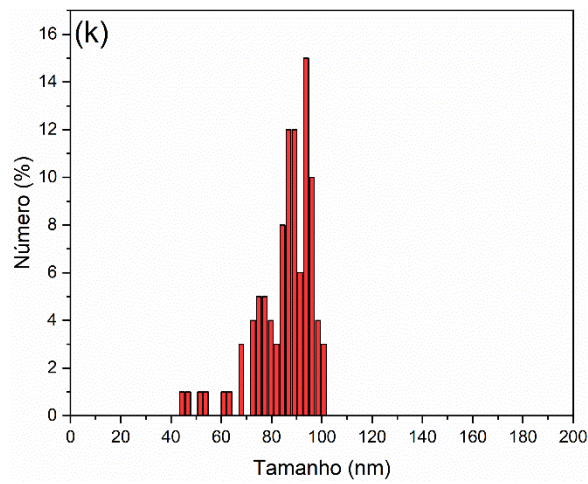
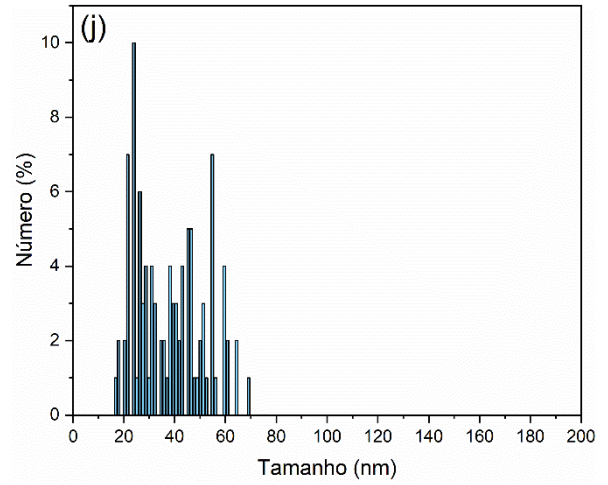
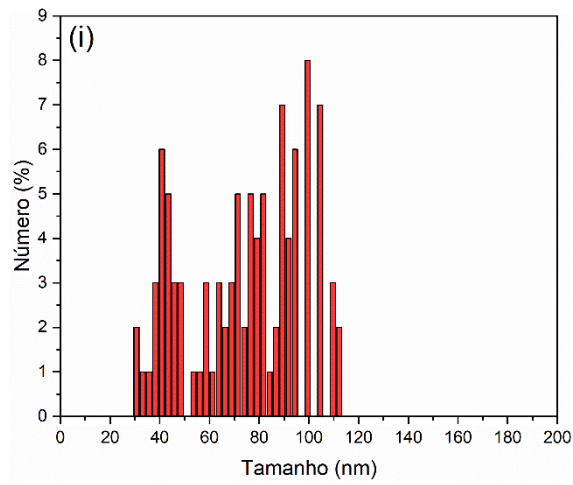
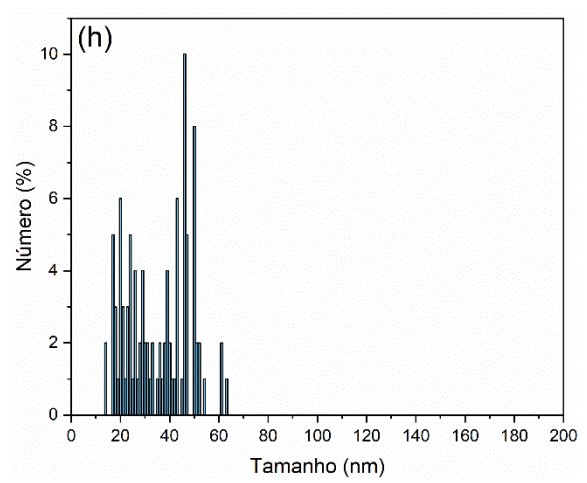
(Continua)

(Continuação)

Diagonal A



Diagonal B



Fonte: o autor.

2.2. Difração de Raios X (DRX)

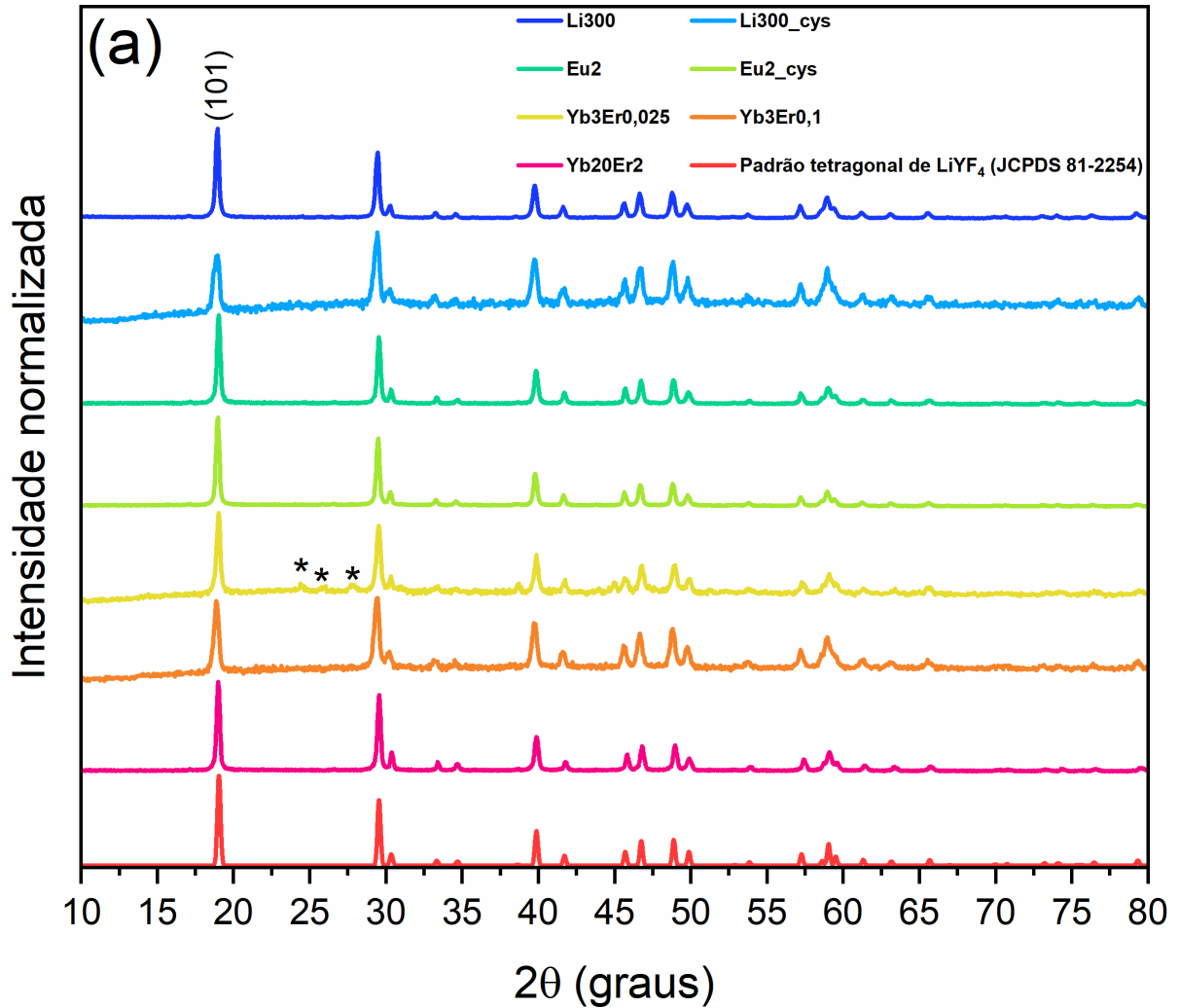
A estrutura cristalina tetragonal do LiYF_4 é associada à scheelita (CaWO_4), cuja cela unitária está apresentada na a Figura 17b. Nessa estrutura, o ítrio está inserido em apenas um sítio com número de coordenação igual à 8 com simetria S_4 (13,14). Esperava-se que, pela valência igual e tamanhos similares, os dopantes substituam o Y^{3+} na estrutura tetragonal do LiYF_4 .

Os difratogramas de raios X das amostras de nanopartículas de LiYF_4 (Figura 17a) apresentam picos finos, corroborando com a cristalinidade já observada nas micrografias de HRMET apresentadas anteriormente. Os picos de difração coincidem em posição com os picos do padrão tetragonal de LiYF_4 (JCPDS 81-2254) confirmando que foi obtido o material esperado.

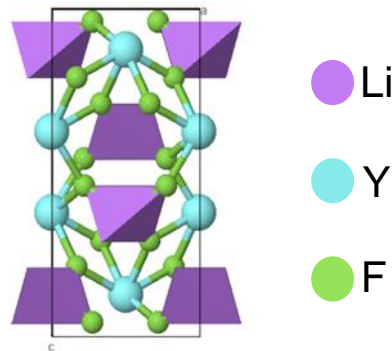
O limite de detecção de fases na DRX está na ordem de 2%, geralmente (15). Com exceção da amostra $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}$, nenhum dos difratogramas apresenta picos extras, o que permite concluir que não se encontram impurezas com concentrações maiores ou iguais à 2% nessas amostras. Há ocorrência alguns picos extras na amostra $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}$, destacados em seu difratograma na Figura 17a. Como a intensidade desses picos foi bastante inferior à dos picos mais intensos da fase dominante LiYF_4 tetragonal, eles foram considerados como pequenas impurezas, associadas à formação de YF_3 ortorrômbico. Há um pequeno alargamento dos picos na amostra $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,1}$ que foi associado à um menor tamanho do cristalito formado.

Também foi possível observar que, para as amostras dopadas com Eu (Eu_2 e $\text{Eu}_2\text{-cys}$) não houve alargamento dos picos após a modificação com cisteína, atestando que, apesar do longo tempo de reação sob aquecimento brando, não houve alteração da cristalinidade, confirmando o observado nas imagens de HRMET. Para as amostras não dopadas (Li_300 e $\text{Li}_300\text{-cys}$) observa-se um ligeiro alargamento, que foi associado à baixa quantidade de amostra modificada com cisteína obtida para o difratograma, fazendo com que a linha de base apresentasse um halo associado ao porta amostras, visível principalmente entre 15 e 30 graus, contribuindo para o alargamento observado.

Figura 17 – (a) Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas, juntamente com o padrão tetragonal de LiYF_4 (JCPDS 81-2254) e (b) cela unitária de LiYF_4 tetragonal.



(b)



Fonte: o autor.

A partir do DRX ainda foi possível obter o tamanho do cristalito utilizando-se a equação de Scherrer, (Equação 13):

$$t = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (13)$$

Onde t é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda da fonte de raios X em angstrom, β a largura integrada (definida pela integração do pico, dividida por sua intensidade (16,17)), θ a posição do pico e K é um fator numérico ligado ao formato do cristalito, cujo valor utilizado foi de 0,9, associado ao formato de cristalitos esféricos, mas que é considerado uma boa aproximação quando um detalhamento do cristalito não é conhecido (18). Foi utilizado apenas o pico de difração mais intenso, localizado próximo à $2\theta = 19$ graus, associado ao plano (101) (8), os valores calculados do tamanho do cristalito estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores calculados do tamanho do cristalito para o pico de difração (101)

| Amostra | Tamanho do cristalito calculado (nm) |
|-------------------|---|
| Li300 | 21 ± 2 |
| Li300_cys | 11 ± 6 |
| Eu2 | 21 ± 0,8 |
| Eu2_cys | 22 ± 1 |
| Yb3Er0,025 | 12 ± 7 |
| Yb3Er0,1 | 11 ± 5 |
| Yb20Er2 | 22 ± 0,7 |

Fonte: o autor

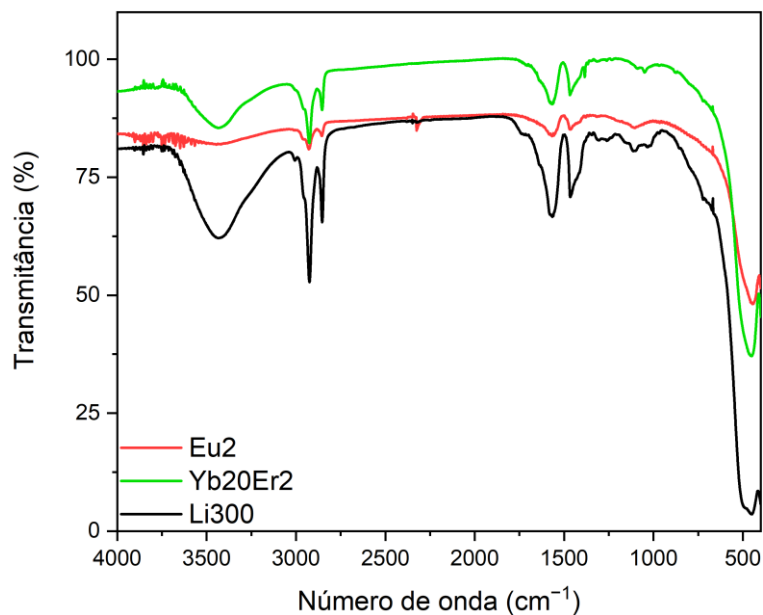
É importante notar que todos os valores obtidos para o tamanho do cristalito são menores que as dimensões das partículas medidas por MET, o que permite concluir que se tratam de partículas policristalinas. Os valores são aproximadamente os mesmos para todas as amostras, exceto Li300_cys e Yb3Er0,01, esta última apresenta uma evidência de que a suposição que o alargamento do pico do difratograma realmente está associado ao tamanho do cristalito, enquanto a primeira o valor está fora do calculado para as outras amostras devido à presença do halo do porta amostras. Vale ressaltar que, pela ausência de um padrão para definir exatamente o alargamento resultante do equipamento, todos esses cálculos são considerados relativos, e não valores absolutos. O erro foi estimado com os valores da razão entre sinal e ruído para todas as amostras.

2.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Como a síntese das nanopartículas de LiYF_4 por decomposição térmica foi feita na presença de ácido oleico, que serviu como estabilizante para essas partículas. O ácido oleico pode coordenar-se com lantanídeos na sua forma de oleato (19), portanto foi considerado que o grupamento COO^- está diretamente na superfície das partículas. A presença de uma longa cadeia de carbonos em sua superfície produz uma estabilização estérica às nanopartículas, porém rendeu a elas dispersão apenas em solventes apolares (8). Visando futuras aplicações biológicas, essas moléculas de ácido oleico na superfície foram modificadas com cisteína (9), em esquema mostrado na Figura 14. Com a FTIR foi possível confirmar a presença de ácido oleico em sua superfície, assim como a modificação com cisteína.

Em primeiro lugar, a Figura 18 mostra os espectros de absorção no infravermelho obtidos para as amostras antes da modificação com cisteína. Em todos eles nota-se uma banda alargada e intensa na região próxima à 3500 cm^{-1} , característica do estiramento O-H do ácido carboxílico (20–22). Outras bandas proeminentes estão nas regiões de 2900 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos CH_2 e 1500 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , dos estiramentos dos grupos COO^- (23,24). Todas essas bandas estão presentes no ácido oleico. A banda associada à ligação C=O no ácido oleico livre está localizada próximo à 1700 cm^{-1} , e seu deslocamento está associado à formação do carboxilato e subsequente coordenação aos centros metálicos na superfície da partícula (25). Essas observações permitiram concluir que a síntese das nanopartículas de LiYF_4 por decomposição térmica de fato possuem o ácido oleico em sua superfície, agindo como estabilizante. A presença de algumas bandas na região de 1000 cm^{-1} foi atribuída ao trifluoroacetato (26,27), que pode estar presente em excesso durante a síntese e não foi decomposto. A Tabela 10 apresenta todas as atribuições das bandas de ácido oleico observadas. Ainda, é possível observar uma banda próximo à 500 cm^{-1} , atribuída às ligações Y-F do LiYF_4 (28).

Figura 18 - Espectros de FTIR para as amostras Li300 (em preto), Eu2 (em vermelho) e Yb2Er20 (em verde).



Fonte: o autor.

Tabela 10 - Atribuição das vibrações do ácido oleico e suas posições no espectro de FTIR

| Tipo de vibração | Posição da banda (cm ⁻¹) |
|---|--------------------------------------|
| Estiramento CH₂ antissimétrico | 2926 |
| Estiramento CH₂ simétrico | 2853 |
| Estiramento COO⁻ antissimétrico | 1561 |
| Estiramento COO⁻ simétrico | 1463 |
| Estiramento O-H | 3428 |

Fonte: o autor.

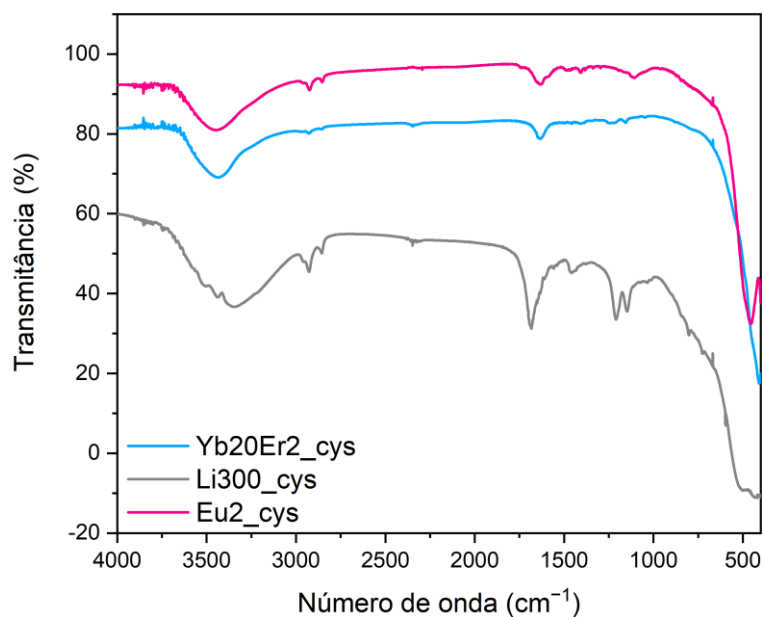
Em seguida, foi realizada a modificação do ácido oleico por epoxidação seguido de abertura do anel epóxido, assim como descrito por Wei e colaboradores (9) e ilustrado na Figura 14. Nos espectros de FTIR (Figura 19) foi importante notar que a banda de estiramento de O-H em 3500 cm⁻¹ ainda está presente, entretanto, mais intensa devido aos grupamentos ácido carboxílico presentes na cisteína. Há uma banda atribuída ao estiramento assimétrico do COO⁻ em 1650 cm⁻¹, além de uma banda de atribuída ao estiramento C-N em 1211 cm⁻¹ que não estavam presentes no espectro do ácido oleico (9). Há ainda uma banda de associada à NH₃ em 1140 cm⁻¹, suportando ainda mais a modificação com cisteína, uma vez que não há ligações N-H anteriormente. Como houve uma diminuição na intensidade das bandas associadas ao ácido oleico, conclui-se que houve uma modificação química em sua estrutura, atribuída às reações de epoxidação seguida da abertura do epóxido. As atribuições

do espectro vibracional da cisteína foram feitas de acordo com Parker (29) e estão apresentadas na Tabela 11.

Duas regiões da molécula de cisteína poderiam ser responsáveis pela abertura do epóxido por ataque nucleofílico: tanto o NH_2 quanto o SH poderiam servir a esse papel. Como há o aparecimento das bandas de NH_3 no espectro de FTIR, acredita-se que a abertura do anel epóxido se dá pela funcionalidade tiol presente na cisteína.

Estas observações permitiram a conclusão de que houve sucesso na modificação da estrutura química da superfície da partícula, o que permitiu que elas fossem dispersas em solventes polares, como água e etanol.

Figura 19 - Espectros de FTIR para as amostras Li300_cys (em cinza), Eu2_cys (em rosa) e Yb2Er20_cys (em azul).



Fonte: o autor.

Tabela 11 - Atribuição das vibrações da cisteína e suas posições no espectro de FTIR

| Tipo de vibração | Região da banda (cm^{-1}) |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Estiramento assimétrico CO_2 | 1682 |
| C-N | 1211 |
| NH_3 | 1148 |

Fonte: o autor.

2.3. Conclusão parcial

Com a caracterização estrutural das nanopartículas de LiYF_4 sintetizadas, foi possível observar que houve reprodutibilidade entre as sínteses. A modificação com cisteína, feita com o objetivo de aumentar a dispersão das partículas em água para possíveis aplicações em meios biológicos, também foi alcançada.

Nas micrografias de MET foi possível observar a formação de losangos em todas as amostras, com tamanho médio equivalente comparando-se todas as amostras. A distribuição de tamanhos mostrou que as amostras possuem uma distribuição estreita de tamanhos, com a $\text{Yb}_{20}\text{Er}_2$ obtendo uma distribuição mais estreita entre todas as amostras sintetizadas, fato este atribuído ao resfriamento mais eficiente ao final da reação. As imagens de HRMET mostram partículas cristalinas, devido à observação dos planos cristalinos, além da distância entre os planos ser compatível com a distância entre planos (101). Em adição, também foi possível concluir que não houve nenhuma modificação morfológica das partículas após a modificação com cisteína, salvo um maior grau de agregação das partículas. Ainda foi possível observar a cristalinidade e a distância interplanar dos planos (101) após a reação com cisteína.

A DRX mostrou a obtenção da fase tetragonal de LiYF_4 , com a largura dos picos bastante estreita, corroborando com o grau de cristalinidade observada por HRMET. Todas, exceto a $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,0025}$, não apresentaram nenhum pico de difração adicional, permitindo a conclusão de que nenhuma apresenta impurezas maiores ou iguais à 2%. Esta última ($\text{Yb}_3\text{Er}_{0,0025}$) apresentou picos extras da fase ortorrômbica de YF_3 , que pela sua intensidade relativa aos picos de LiYF_4 concluiu-se que se tratava de uma impureza presente em pequena quantidade. Não houve nenhuma modificação observada nos difratogramas após a modificação com cisteína, confirmando o observado na MET. O tamanho do cristalito foi aproximadamente o mesmo para todas as amostras, e foi possível concluir que se tratam de partículas policristalinas. As exceções para a reprodutibilidade do tamanho do cristalito foram as amostras $\text{Li}_{300}\text{cys}$, que apresentou alargamento do pico devido ao porta amostras, e a amostra $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,1}$, que apresentou um tamanho de cristalito ligeiramente menor.

Nos espectros de FTIR foi possível observar bandas de estiramento da ligação C-H, COO⁻ e O-H, todas associadas ao ácido oleico presente na superfície das partículas, este agia como estabilizante do sistema nanométrico. Após a modificação com cisteína, houve a diminuição da intensidade dos estiramentos atribuídos aos grupos CH₂, indicando que houve uma reação na insaturação do ácido oleico, com posterior surgimento de bandas atribuídas aos grupamentos NH₃ da cisteína, confirmando a modificação da superfície das partículas com cisteína.

2.4. Referências

- 1 Bastos, A.R.N.; Brites, C.D.S.; et al. Thermal Properties of Lipid Bilayers Determined Using Upconversion Nanothermometry. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 48, 2019.
- 2 Zhang, L.; Wang, Z.; et al. Synthesis of LiYF₄:Yb, Er upconversion nanoparticles and its fluorescence properties. **J Nanosci Nanotechnol**, v. 14, n. 6, p. 4710–4713, 2014.
- 3 Rojas-Gutierrez, P.A.; DeWolf, C.; et al. Formation of a Supported Lipid Bilayer on Faceted LiYF₄:Tm³⁺/Yb³⁺Upconversion Nanoparticles. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 33, n. 12, p. 865–870, 2016.
- 4 Skripka, A.; Karabanovas, V.; et al. Decoupling Theranostics with Rare Earth Doped Nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 12, 2019.
- 5 Kim, S.Y.; Won, Y.H.; et al. A Strategy to enhance Eu³⁺ emission from LiYF₄:Eu nanophosphors and green-to-orange multicolor tunable, transparent nanophosphor-polymer composites. **Sci Rep**, v. 5, p. 7866, 2015.
- 6 Zhang, D.; De, G.; et al. Controlled synthesis and upconversion luminescence properties of LiYF₄:Yb_{0.2}Er_{0.02}nanoparticles. **Materials Research Express**, v. 3, n. 7, 2016.
- 7 Gonçalves, J.M.; Guillot, P.; et al. Atmospheric plasma-assisted modification of nanosized LiYF₄:Eu³⁺ with gold nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 18, p. 16724–16731, 2019.
- 8 Mahalingam, V.; Vetrone, F.; et al. Colloidal Tm³⁺/Yb³⁺-Doped LiYF₄Nanocrystals: Multiple Luminescence Spanning the UV to NIR Regions via Low-Energy Excitation. **Advanced Materials**, v. 21, n. 40, p. 4025–4028, 2009.
- 9 Wei, Z.; Sun, L.; et al. Cysteine modified rare-earth up-converting nanoparticles for in vitro and in vivo bioimaging. **Biomaterials**, v. 35, n. 1, p. 387–392, 2014.
- 10 Hu, H.; Yu, M.; et al. Facile Epoxidation Strategy for Producing Amphiphilic Up-Converting Rare-Earth Nanophosphors as Biological Labels. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 22, p. 7003–7009, 2008.

- 11 Nelson, D.L., Cox, M.M. Lipids. In: _____; **Lehninger Principles of Biochemistry**. 4th ed, New York: W. H. Freeman, 2004, cap. 10, p. 343-368.
- 12 Nelson, D.L., Cox, M.M. Amino Acids, Peptides and Proteins. In: _____; **Lehninger Principles of Biochemistry**. 4th ed, New York: W. H. Freeman, 2004, cap. 3 p. 76-115..
- 13 Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K.; et al. Crystal-field analysis of Eu³⁺ in LiYF₄. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 5, n. 44, p. 8359–8374, 1993.
- 14 Garcia, E.; Ryan, R.R. Structure of the laser host material LiYF₄. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, v. 49, n. 12, p. 2053–2054, 1993.
- 15 Latella, B.A.; O'Connor, B.H. Detection of Minor Crystalline Phases in Alumina Ceramics Using Synchrotron Radiation Diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 11, p. 2941–2944, 1997.
- 16 Langford, J.I.; Wilson, A.J.C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1978.
- 17 Cullity, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2nd edition, Boston: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- 18 Holzwarth, U.; Gibson, N. The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation.” **Nat Nanotechnol**, v. 6, n. 9, p. 534, 2011.
- 19 Liu, G.; Conn, C.E.; et al. Lanthanide Oleates: Chelation, Self-assembly, and Exemplification of Ordered Nanostructured Colloidal Contrast Agents for Medical Imaging. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 49, p. 15949–15959, 2009.
- 20 Wu, J.; Wang, H.; et al. A novel arginine bioprobe based on up-conversion fluorescence resonance energy transfer. **Anal Chim Acta**, v. 1079, p. 200–206, 2019.
- 21 Ramírez-García, G.; Honorato-Colin, M.Á.; et al. Theranostic nanocomplex of gold-decorated upconversion nanoparticles for optical imaging and temperature-controlled photothermal therapy. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 384, 2019.

- 22 Yu, S.; Gao, X.; et al. A synthesis and up-conversion photoluminescence study of hexagonal phase NaYF₄:Yb,Er nanoparticles. **CrystEngComm**, v. 15, n. 46, 2013.
- 23 Larkin, P.J. IR and Raman Spectra-Structure Correlations: Characteristic Group Frequencies. In: _____; **Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. 1st ed, San Diego: Elsevier, 2011, cap. 6, p. 73-116.
- 24 Lin-Vien, D.; Colthup, N.B.; et al. **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules**. San Diego: Academic Press, 1991.
- 25 Caruntu, D.; Rostamzadeh, T.; et al. Solvothermal synthesis and controlled self-assembly of monodisperse titanium-based perovskite colloidal nanocrystals. **Nanoscale**, v. 7, n. 30, p. 12955–12969, 2015.
- 26 Redington, R.L.; Lin, K.C. Infrared spectra of trifluoroacetic acid and trifluoroacetic anhydride. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 27, n. 12, p. 2445–2460, 1971.
- 27 Fuson, N.; Josien, M.; et al. Infrared and Raman Spectroscopy Studies of Light and Heavy Trifluoroacetic Acids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 20, n. 10, p. 1627–1634, 1952.
- 28 Chai, G.; Dong, G.; et al. Phase Transformation and Intense 2.7 μm Emission from Er³⁺ Doped YF₃/YOF Submicron-crystals. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 1598, 2013.
- 29 Parker, S.F. Assignment of the vibrational spectrum of L-cysteine. **Chemical Physics**, v. 424, p. 75–79, 2013.

Capítulo 3 – Propriedades espectroscópicas das nanopartículas de LiYF_4 dopadas com lantanídeos

3. PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DAS NANOPARTÍCULAS DE LiYF₄ DOPADAS COM LANTANÍDEOS

3.1. *Downshifting* a partir da dopagem com o íon Eu³⁺

Em primeiro lugar foram analisadas as propriedades espectroscópicas da amostra Eu²⁺ por luminescência seguindo o mecanismo de *downshifting* abordado no Capítulo 1.

Os espectros de emissão e excitação obtidos para as nanopartículas de LiYF₄:Eu³⁺ à temperatura ambiente apresentam as transições típicas para o íon Eu³⁺ (1–3) (Figura 20a-d). Para a aquisição dos espectros de excitação, dois comprimentos de onda foram analisados, 616 nm (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), e 555 nm (transição $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$). Em ambos os casos, apenas linhas finas foram observadas, características da excitação dos íons Eu³⁺, e também se nota que o máximo de excitação se encontra em 392 nm, que corresponde à excitação do estado fundamental 7F_0 ao excitado 5L_6 ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) (1,4). A atribuição para todas as bandas de excitação de acordo com a literatura (1,3) estão apresentadas na Tabela 12.

Todas as bandas referentes as transições f-f nos espectros de excitação foram similares, independente de monitorar a emissão em 616 ou 555 nm (Figura 20), entretanto, a linha de base do espectro estava mais elevada e com a relação sinal/ruído pior no espectro de excitação analisando a transição $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ foi monitorada (Figura 20d). Também há uma diferença na banda de excitação atribuída à transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ em 463 nm, em que ela apresenta duas componentes a mais comparada com a emissão em 616 nm. Estas bandas são atribuídas à transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_1(3)$ que, por conta de sua baixa intensidade, não são observadas acompanhando a emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

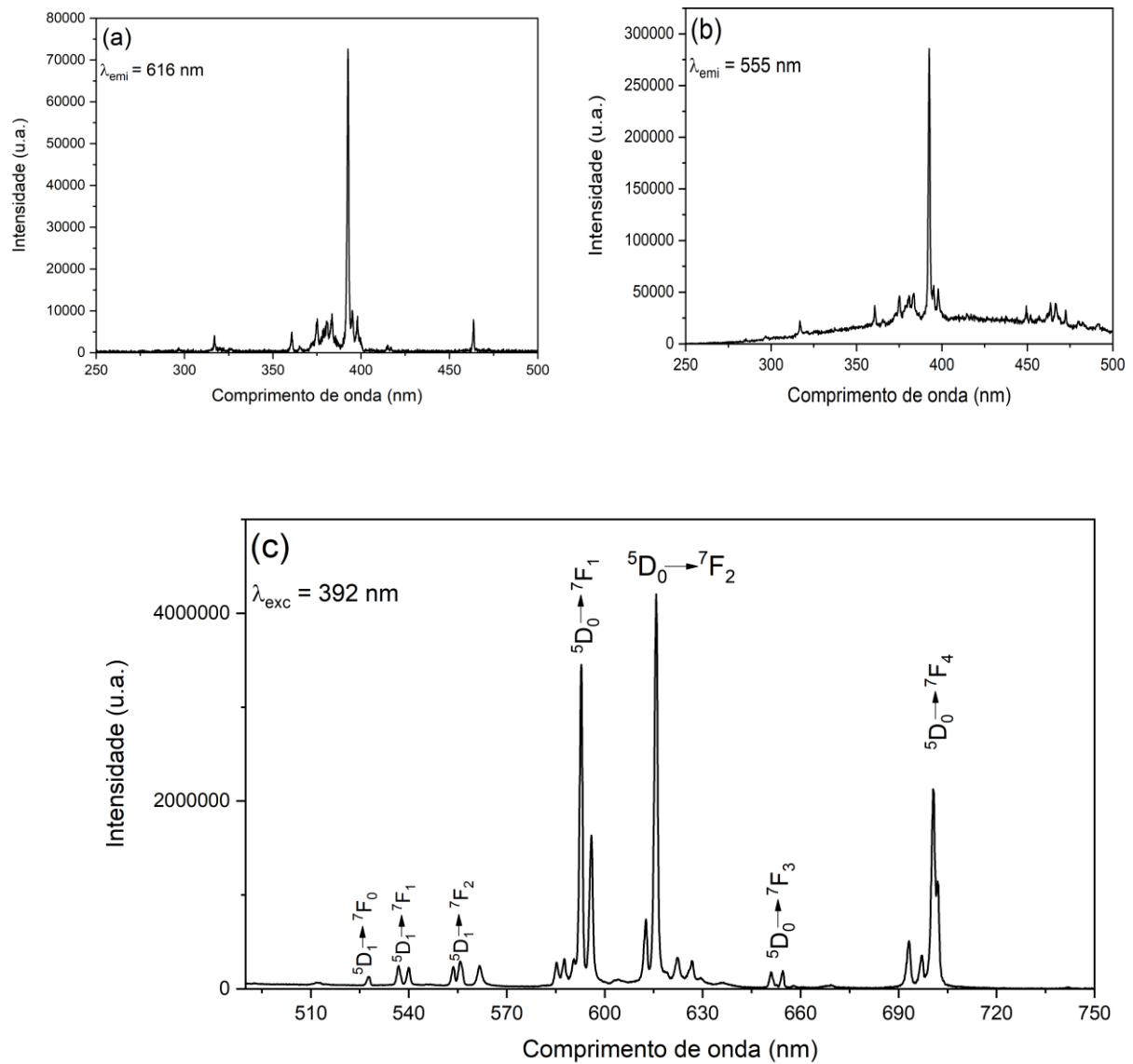
Tabela 12 - Atribuição das bandas presentes no espectro de excitação da amostra Eu2 à temperatura ambiente

| Transição atribuída | Posição do máximo (nm) |
|--|------------------------|
| ${}^5\text{H}_6, {}^5\text{H}_5 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ | 317 |
| ${}^5\text{D}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ | 361 |
| ${}^5\text{D}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_1$ | 365 |
| ${}^5\text{G}_6, {}^5\text{G}_5 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ | 375 |
| ${}^5\text{G}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ | 380 |
| ${}^5\text{L}_7 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ | 383 |
| ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ | 392 |
| ${}^5\text{D}_3 \leftarrow {}^7\text{F}_1$ | 415 |
| ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ | 463 |

Fonte: o autor.

No espectro de emissão (figura 20c), obtido com a excitação em seu máximo (392 nm), observam-se emissões oriundas de dois estados excitados diferentes, os ${}^5\text{D}_0$ e ${}^5\text{D}_1$. Como a energia de fônon da matriz é muito pequena, a relaxação multifônons entre os níveis ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_0$ foi reduzida, fazendo com que ambas tenham suas emissões observadas (4–6). Ainda, nota-se que as intensidades das emissões das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ foram bastante próximas, levando à conclusão que o íon Eu^{3+} encontra-se em um sítio de uma alta simetria. Outra característica notável no espectro é a ausência da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, o que suporta a descrição do íon Eu^{3+} não estar ocupando um sítio de baixa simetria, pois esta transição só estaria presentes em simetrias classificadas como baixas: C_1 , C_s , C_2 , C_{2v} , C_3 , C_{3v} , C_4 , C_6 e C_{6v} (1,7).

Figura 20 - Espectros de excitação da amostra Eu2 (a) monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (b) monitorando a transição $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$, e (c) espectro de emissão com excitação na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$; todos obtidos a temperatura ambiente.



Fonte: o autor.

Também foram calculados os tempos de vida para os estados excitados 5D_0 e 5D_1 . As curvas de decaimento estão apresentadas na figura 21, e os valores de tempo de vida obtidos experimentalmente estão apresentados na tabela 13; estes foram calculados a partir de um ajuste monoexponencial, evidenciando que o Eu^{3+} encontra-se em apenas um sítio. Nota-se que o tempo de vida para o estado excitado 5D_1 foi consideravelmente inferior ao 5D_0 , pois, apesar da baixa energia de fônon diminuir a probabilidade da relaxação multifônon, a relaxação ainda pode ocorrer entre

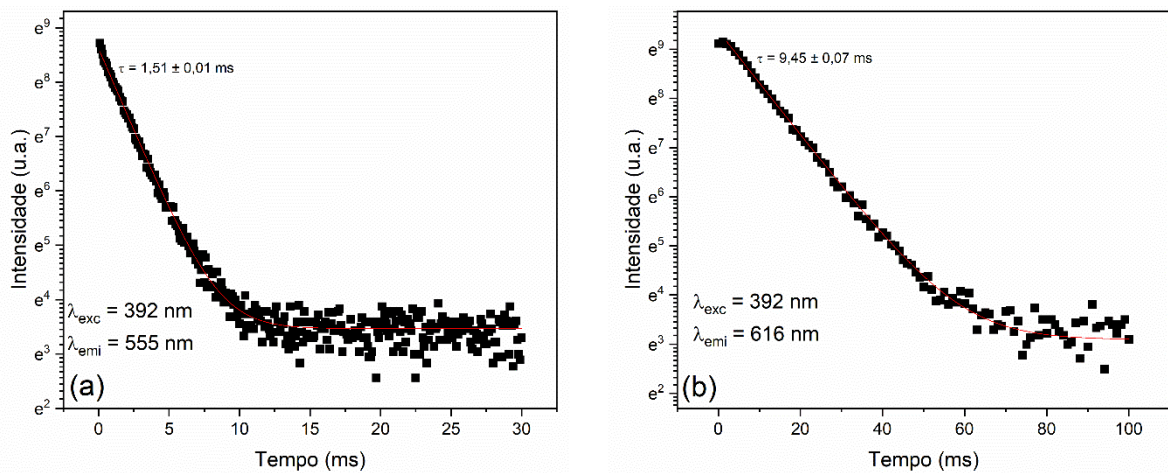
esses dois estados excitados. Os parâmetros de ajuste de decaimento monoexponencial estão apresentados no Apêndice (Figuras A1 e A2).

Tabela 13 – Tempos de vida dos estados excitados 5D_1 e 5D_0 obtidos por ajuste monoexponencial da amostra Eu2 à temperatura ambiente

| Estado excitado | Tempo de vida (ms) |
|-----------------|--------------------|
| 5D_0 | $9,45 \pm 0,07$ |
| 5D_1 | $1,51 \pm 0,01$ |

Fonte: o autor.

Figura 21 - Curvas de decaimento em função do tempo para a amostra Eu2 à temperatura ambiente (a) emissão 555 nm (5D_1) e (b) emissão 616 nm (5D_0). As linhas vermelhas apresentam os ajustes monoexponenciais.



Fonte: o autor.

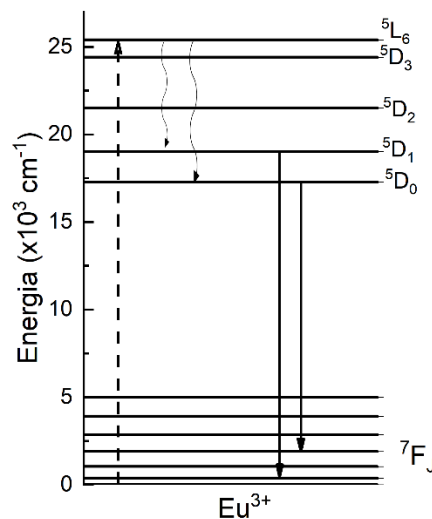
Comparando-se os valores obtidos para os tempos de vida do estado excitado 5D_0 , o valor obtido foi ligeiramente superior aos reportados na literatura. Uma amostra policristalina de LiYF_4 dopada com 1% de Eu^{3+} sintetizada em estado sólido apresentou um tempo de vida de $8,16 \pm 0,02$ ms (8), enquanto LiYF_4 dopada com 2% de európio obtida por uma rota sol-gel apresentou um tempo de vida 7,9 ms (9), enquanto outro valor encontrado na literatura para LiYF_4 dopada com 7,6% de Eu^{3+} com tempo de vida de 7,2 ms (10). O valor ligeiramente maior observado neste trabalho ($9,45 \pm 0,07$ ms) pode estar associado a um maior grau de cristalinidade das partículas obtidas via decomposição térmica à 300 °C e a baixa influência supressora do ácido oleico na superfície dessas partículas.

Também é importante notar que na curva de decaimento do estado excitado 5D_0 há um aumento inicial da intensidade, o que é chamado de *rise time*. Este fenômeno é consequência de transições não radiativas de estados excitados para o

estado emissor (11). Apesar de observado, não há pontos suficientes para que se faça um ajuste para obter um valor de *rise time*.

Com todas essas observações acerca das propriedades espectroscópicas do Eu^{3+} , tanto em estado estacionário quanto resolvido no tempo, foi possível propor um mecanismo com os processos de excitação e emissão envolvidos, como mostrado na Figura 22. Em primeiro lugar, o Eu^{3+} pode absorver a excitação em 392 nm, populando o $^5\text{L}_6$. Desse estado, múltiplos decaimentos não radiativos podem ocorrer para os níveis emissores $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$, que decairão radiativamente para os níveis $^7\text{F}_J$. Vale ressaltar que embora a relaxação não radiativa entre os níveis emissores $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ aconteça, a baixa energia de fônon da matriz impede que a despopulação do $^5\text{D}_1$ seja completa (1,12).

Figura 22 - Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} , evidenciando simplificada e as transições observadas nos espectros. A seta tracejada representa a absorção, as setas onduladas as perdas de energia não radiativas e as setas cheias as transições radiativas.



Fonte: o autor.

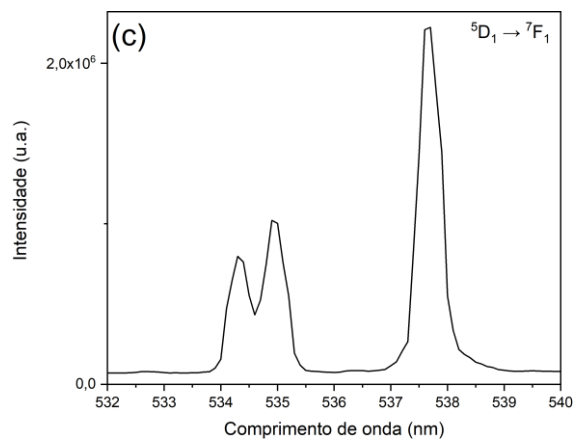
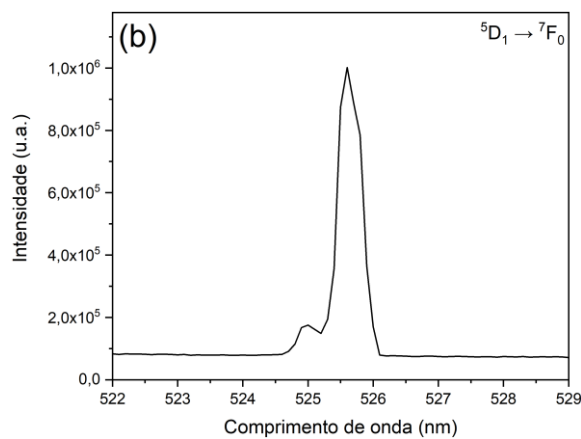
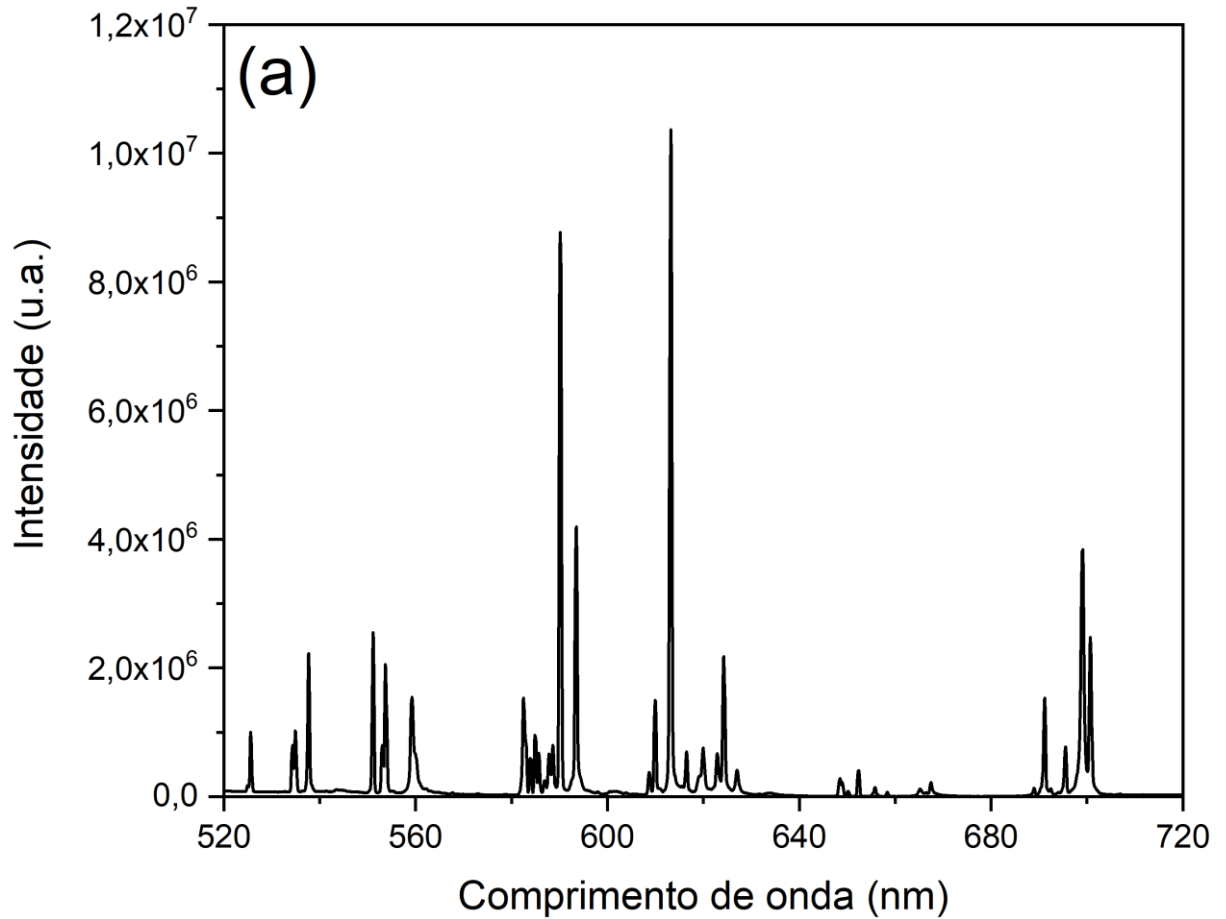
Como mostrado no Capítulo 2, a estrutura cristalina de LiYF_4 é do tipo scheelita, cujo sítio ocupado pelo Y^{3+} (e conseqüentemente os íons Eu^{3+}) era esperado possuir uma simetria S_4 (3,13–15), entretanto, devido à distorções causadas pela diferença nos raios iônicos de Y^{3+} (102 pm) e Eu^{3+} (94,7 pm) (16), pode haver quebras de simetria e conseqüentemente mudança nas propriedades espectroscópicas, como observado na literatura para o material NaYF_4 (17). Devido à um alongamento das ligações lantanídeo-flúor, conseqüência dos diferentes raios, o sítio ocupado pelo Eu^{3+} na estrutura cúbica de NaYF_4 teve sua simetria alterada de O_h para C_s e na estrutura hexagonal de C_{3h} para C_s e isto foi observado a partir do número de componentes

Stark em espectros de luminescência de alta resolução. Já é sabido que o LiYF_4 dopado com Eu^{3+} possui uma simetria S_4 , não havendo quebra de simetria (14), entretanto esses estudos não foram feitos para materiais nanoparticulados. Portanto, se justifica um estudo detalhado do espectro de emissão do Eu^{3+} em alta resolução e baixa temperatura.

Conseqüentemente, foram feitos os espectros de emissão em alta resolução à temperatura de 12 K para determinar o número de subníveis Stark observados na amostra, que estão apresentados na Figura 23a. Também estão apresentadas ampliações de regiões de interesse (Figuras 23b, 23c, 23d, 23f, 23g e 23h). Também são apresentadas na Tabela 14 as atribuições às bandas, seguindo o trabalho de Görller-Walrand e Behets (14).

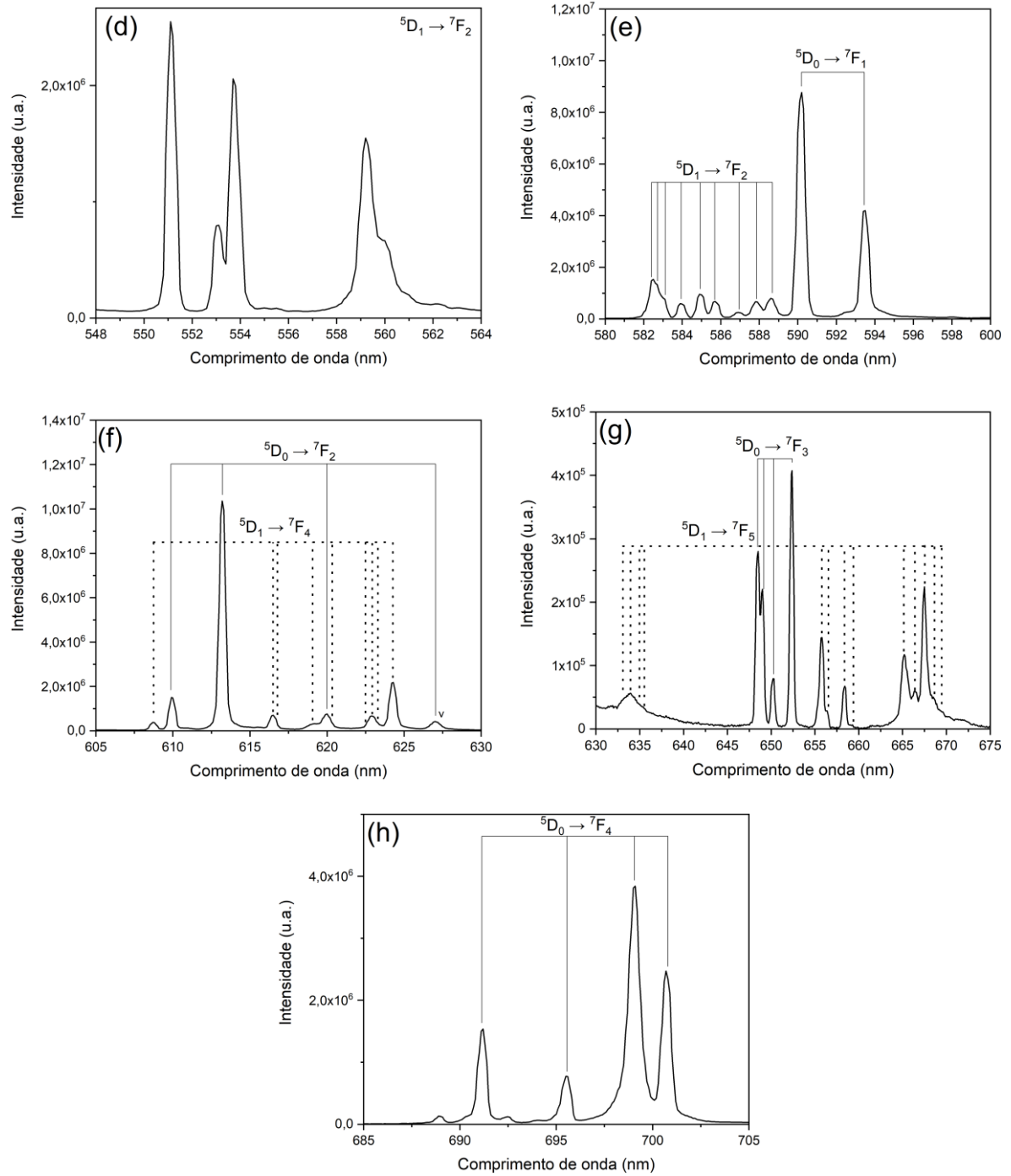
A primeira observação a ser feita é com relação ao número de componentes Stark que são observadas. Como não é observada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, foi possível assumir que o íon Eu^{3+} não se encontra nas simetrias C_n , C_{nv} ou C_s . Além disso, foram observados duas componentes Stark para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, três componentes para a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, além de uma componente vibrônica e quatro componentes para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, o que está de acordo com os desdobramentos esperados para a simetria S_4 (1,7). Com isso, é possível concluir que não há quebra de simetria com a substituição dos íons Y^{3+} por Eu^{3+} .

Figura 23 - Espectros de alta resolução à 12 K da amostra Eu2. (a) toda a região de emissão; (b) ampliação de 522 nm à 529 nm; (c) ampliação de 532 nm à 540 nm; (d) ampliação de 548 nm à 564 nm; (e) ampliação de 580 nm à 600 nm; (f) ampliação de 605 nm à 630 nm; (g) ampliação de 630 nm à 675 nm; (h) ampliação de 685 nm à 705 nm. Atribuições feitas segundo referência (14).



(Continua)

(Continuação)



Fonte: o autor.

Tabela 14 - Atribuição de todas as bandas do espectro de emissão em alta resolução e temperatura de 12 K para as amostras Eu²⁺, segundo referência (14)

| Transição | Posições das bandas (nm) |
|---------------------------|---|
| $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ | 525,0; 525,6 |
| $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ | 534,3; 534,9; 537,7 |
| $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ | 551,1; 553,0; 553,7; 559,2; 560,0 |
| $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$ | 582,5; 582,7; 583,1; 584,0; 585,0; 585,7; 586,9; 587,8; 588,6 |
| $^5D_1 \rightarrow ^7F_4$ | 608,8; 616,4; 616,7; 619,1; 620,3; 622,6; 622,9; 623,3; 624,2 |
| $^5D_1 \rightarrow ^7F_5$ | 633,1; 633,8; 634,8; 635,4; 655,7; 656,4; 658,4; 659,3; 665,2; 666,4; 667,5; 668,5; 669,4 |
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ | 590,2; 593,5 |
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ | 609,9; 613,2; 620,0; 627,0 |
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ | 648,5; 649,0; 650,3; 652,4 |
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ | 691,2; 695,5; 699,1; 700,7 |

Fonte: o autor.

Também foram medidos os tempos de vida do estado excitado, assim como o *rise time* do estado excitado 5D_0 . A Figura 24 apresenta as curvas de decaimento dos estados excitados, e os valores de tempo de vida são apresentados na Tabela 15. Foi possível observar que ambas as transições apresentaram um *rise time*, que pôde ser calculado e seus resultados também estão apresentados nas Figuras 24b e 24d, assim como na Tabela 15. Os parâmetros dos ajustes estão apresentados nas Figuras A3 e A4 do Apêndice.

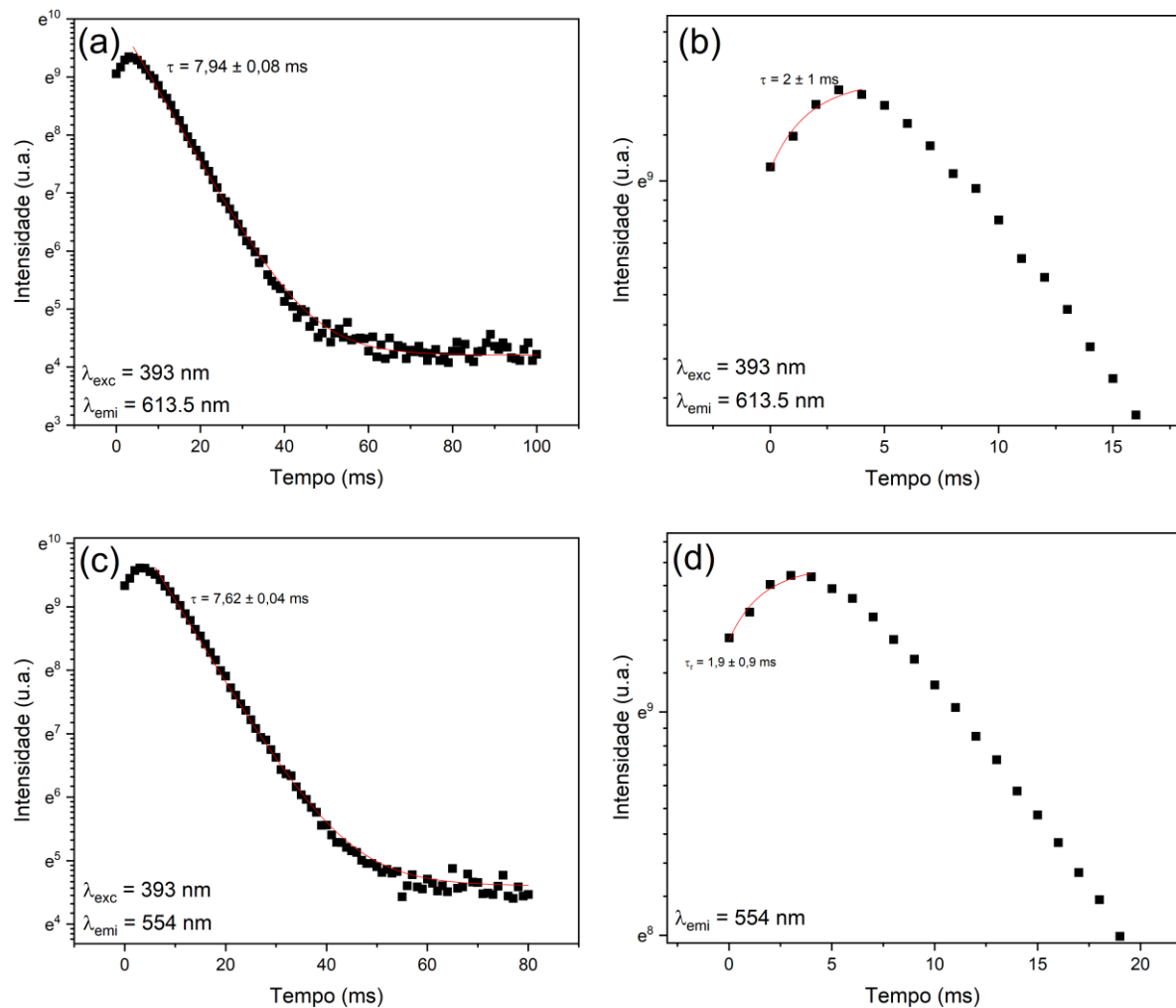
A primeira observação importante é que as curvas de decaimento são ajustadas por curvas monoexponenciais, o que significa que o Eu³⁺ ocupa apenas um sítio. Comparando-se os tempos de vida do estado excitado à temperatura ambiente e à 12 K, é possível observar que os valores para o estado excitado 5D_0 são substancialmente menores à baixas temperaturas, enquanto no 5D_1 há um aumento no tempo de vida. Isto ocorre pois à 12 K há uma diminuição do relaxamento não radiativo entre esses dois estados, fazendo com que o tempo de vida de um aumente em detrimento do outro. Outro fator importante é que os valores de *rise time* dos dois níveis energéticos são iguais, provavelmente são populados a partir de decaimentos do mesmo estado excitado.

Tabela 15 - Tempos de vida dos estados excitados 5D_1 e 5D_0 e rise times obtidos por ajuste monoexponencial da amostra Eu2 à 12 K

| | Tempo de vida (ms) | Rise time (ms) |
|-----------|--------------------|----------------|
| 5D_0 | $7,94 \pm 0,08$ | 2 ± 1 |
| 5D_1 | $7,62 \pm 0,04$ | $1,9 \pm 0,9$ |

Fonte: o autor.

Figura 24 - Curvas de decaimento em função do tempo para a amostra Eu2 à 12 K (a) emissão em 613,5 nm (5D_0); (b) ampliação da emissão em 613,5 nm evidenciando o rise time, (c) emissão em 554,0 nm (5D_1); (d) ampliação da emissão em 554,0 nm evidenciando o rise time. As linhas vermelhas apresentam os ajustes monoexponenciais.



Fonte: o autor.

Com as medidas à baixa temperatura, portanto, foi possível concluir que não há uma quebra de simetria na substituição do Y^{3+} pelo Eu^{3+} , como ocorre no caso do $NaYF_4$. Também foi possível afirmar que o Eu^{3+} encontra-se em apenas um sítio de simetria no material, excluindo a presença de fases cristalinas adicionais não observadas pela DRX.

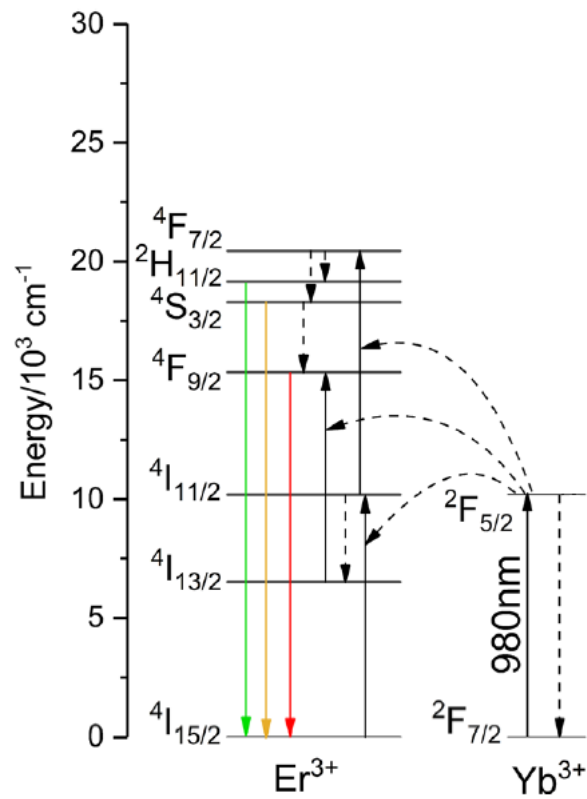
3.2. Estudo da conversão ascendente de energia para as partículas codopadas com Yb^{3+} e Er^{3+}

Após a descrição das propriedades espectroscópicas do íon Eu^{3+} por *downshifting*, também, foram exploradas as propriedades de emissão via conversão ascendente de energia para as amostras codopadas com os íons Yb^{3+} e Er^{3+} , tanto em estado sólido, bem como para as partículas em dispersões aquosas e em solvente orgânico. O solvente orgânico escolhido foi o ciclohexano e foram dispersas as amostras que continham ácido oleico em sua superfície, enquanto nas dispersões aquosas foram utilizadas as nanopartículas modificadas com cisteína, cujas propriedades estruturais foram abordadas no Capítulo 2.

3.2.1. Estado sólido

As amostras codopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} tiveram sua caracterização espectroscópica realizada em relação às suas propriedades de conversão ascendente de energia (do inglês, *upconversion*, UC) com excitação em 980 nm para as amostras sólidas. Um diagrama de níveis de energia do Yb^{3+} e do Er^{3+} , juntamente com as setas indicando os processos radiativos de absorção e emissão, assim como as transferências de energia não radiativas estão representados na Figura 25.

Figura 25 - Diagrama de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} e proposta de mecanismo para conversão ascendente de energia em materiais dopados com esses lantanídeos.



Fonte: adaptado de (18).

Em primeiro lugar, foram obtidos os espectros de emissão em função da potência do laser utilizada, que estão apresentados na Figura 26.

Observou-se claramente que, quanto maior a potência de excitação, maior a intensidade de emissão. Em todas as amostras e todas as potências de excitação utilizadas foram constatadas as transições características do íon Er^{3+} , com uma banda na região do verde, atribuída às transições $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ e $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, em aproximadamente 550 nm, e uma banda na região do vermelho, atribuída à transição $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, em 650 nm (19–23). Ainda é importante notar que a intensidade relativa entre as bandas no verde e vermelho varia em função da concentração dos dopantes; é descrito na literatura que vários fatores contribuem para que essa variação relativa de intensidade, como densidade de potência da excitação, concentração dos dopantes, a adição de outros dopantes e também o solvente em que o material esteja disperso (24–26), este último prontamente excluído por se tratar da caracterização em estado sólido. Krämer e colaboradores observaram que, quanto maior a concentração

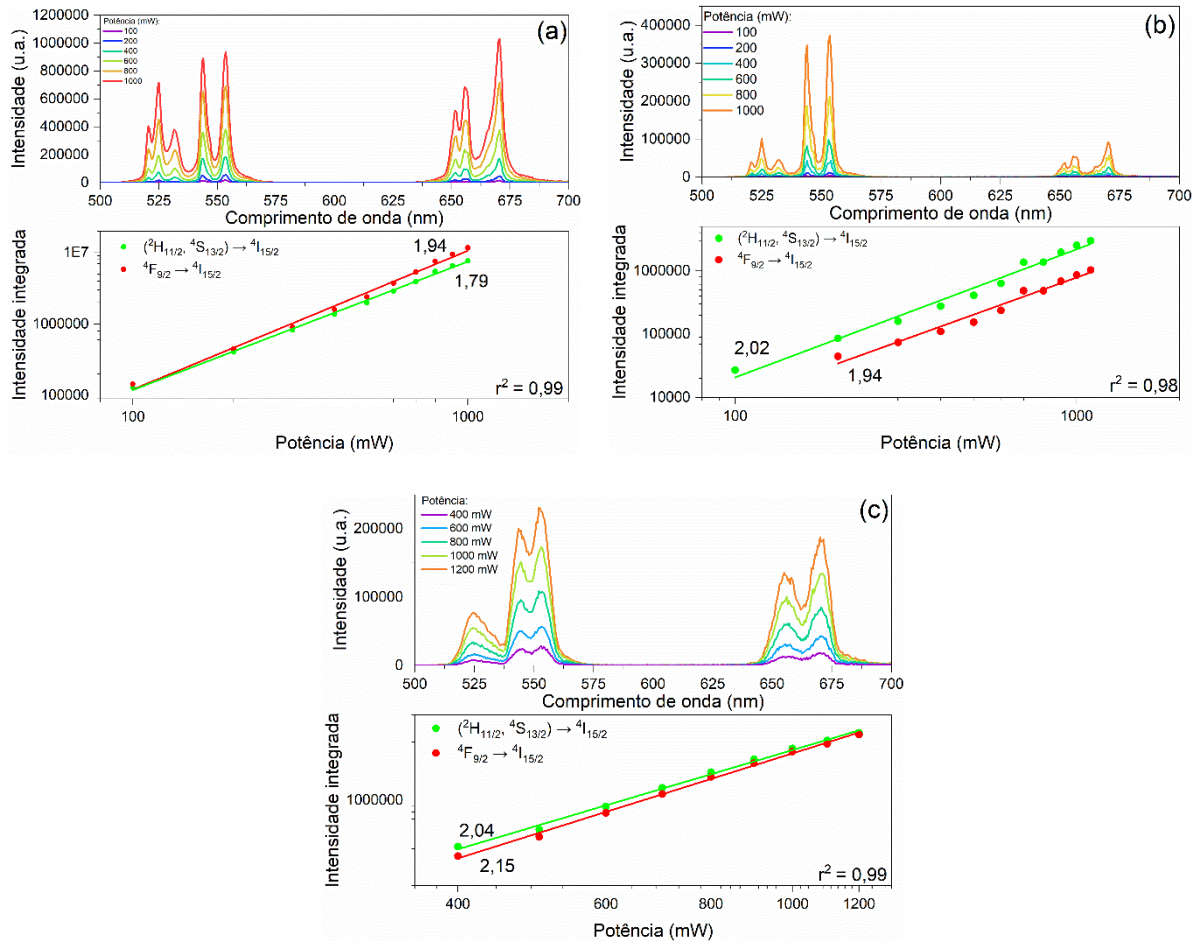
de Yb e Er, maior a intensidade relativa da emissão vermelha em relação à verde atribuída à eficiência de processos de relaxação cruzada em altas concentrações de dopantes (24). De fato, comparando-se as amostras Yb₂₀Er₂ e Yb₃Er_{0,1} esse fenômeno foi observado. Entretanto, a emissão em 650 nm para a amostra Yb₃Er_{0,0025} foi observada com maior intensidade que à emissão em 550 nm; outra possibilidade está na presença de uma fase secundária, o YF₃ presente poderia contribuir para um efeito de relaxação cruzada, aumentando a população do nível ⁴F_{9/2} (24); e esta foi a única amostra em que a fase secundária YF₃ foi observada na difração de raios X, conforme discutido no Capítulo 2.

A partir da relação linear entre o logaritmo da intensidade em função do logaritmo da potência (comumente chamado de lei de potência) é possível obter a quantidade de fótons associada ao processo de UC, a partir da equação 6 (27,28):

$$I \propto P^n \quad (6)$$

onde I é a intensidade de emissão, P a potência do laser e n o número de fótons envolvidos.

Figura 26 - Espectros de emissão sob excitação em 980 nm e lei de potência para as amostras (a) Yb_2O_3 , (b) $\text{Yb}_3\text{Er}_0,1$ e (c) $\text{Yb}_3\text{Er}_0,025$.



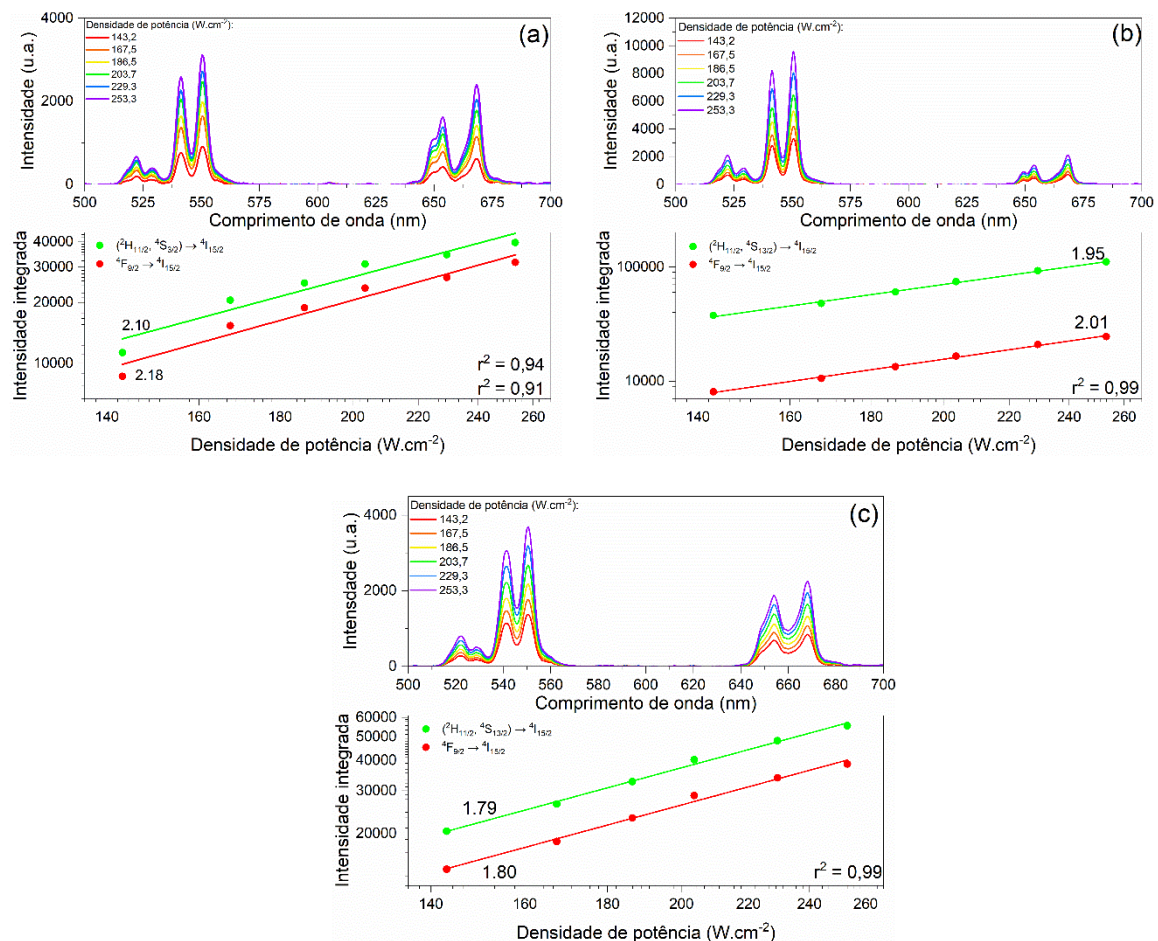
Fonte: o autor.

Observa-se que para todas as amostras são obtidos coeficientes angulares próximos à 2 com valores de R^2 próximos à 1 (Figuras A5-A7), o que permite concluir que o processo de UC envolve emissão de dois fótons nas regiões estudadas, cujo valor está de acordo com o amplamente descrito na literatura para o par de íons Yb^{3+} e Er^{3+} (20,25,28–31); ao observar o diagrama de níveis de energia, Figura 25, a excitação com o laser em 980 nm excita inicialmente o íon Yb^{3+} através da transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$, ao retornar ao estado fundamental, o íon Yb^{3+} transfere a energia para o íon Er^{3+} , permitindo a excitação deste ao nível $^4\text{I}_{11/2}$. Após um segundo fóton ser absorvido pelo íon Yb^{3+} , e conseqüentemente, uma segunda transferência de energia para o íon Er^{3+} , os elétrons são promovidos ao nível $^4\text{F}_{7/2}$, podendo então ocorrer decaimentos não radiativos até os níveis emissores $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$, gerando emissões na região do verde e do vermelho.

3.2.2. Dispersões

Após a caracterização da emissão do par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ via mecanismos de UC nas nanopartículas no estado sólido, agora serão apresentados os estudos de emissão por conversão ascendente de energia para as partículas dispersas em ciclohexano, uma vez que a emissão poderá ser influenciada pelos modos vibracionais do meio dispersante (16,32). Como há relatos na literatura de que o ácido oleico cobre apenas 40% da superfície da partícula (33), a influência do solvente pode ser determinante no processo de emissão. A figura 27 apresenta tanto os espectros de emissão sob excitação em 980 nm quanto as leis de potência.

Figura 27 - Espectros de emissão sob excitação em 980 nm e lei de potência para as amostras dispersas em ciclohexano (a) Yb_2Er_2 , (b) $\text{Yb}_3\text{Er}_0,1$ e (c) $\text{Yb}_3\text{Er}_0,025$.



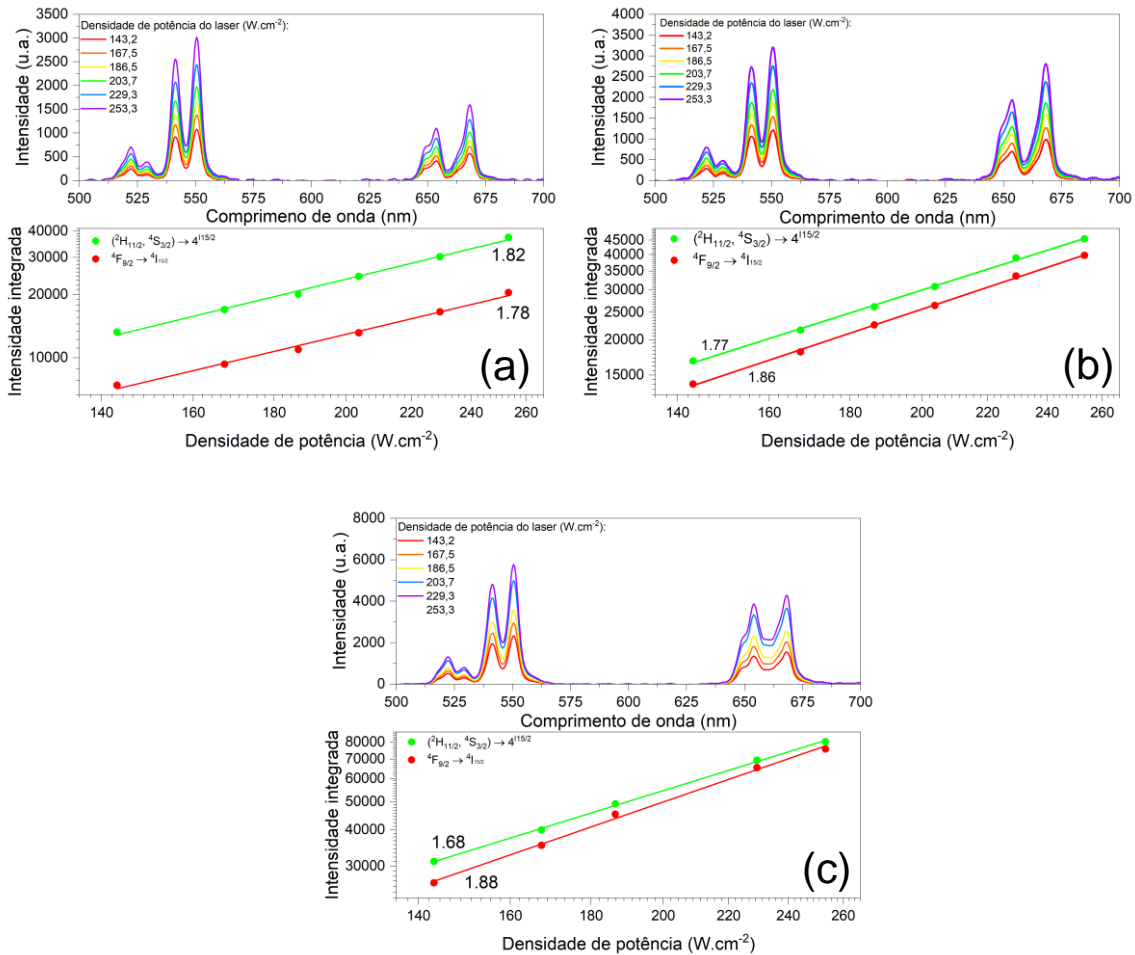
Fonte: o autor.

Foram observadas as mesmas transições do Er^{3+} na região do visível; atribuída ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ no verde, e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ no vermelho. Mais uma vez suas intensidades possuem uma grande dependência com a densidade de potência do laser utilizado para a excitação e, também, apresentam um processo envolvendo a

absorção de 2 fótons no infravermelho e emissão de um fóton no visível, evidenciado pelo coeficiente angular das reta, com excelente dependência linear (Figuras A8-A10). Vale ainda ressaltar que as observações feitas em relação às intensidades relativas das emissões no verde e vermelho nos materiais sólidos continuaram válidas para as suas suspensões. Portanto, conclui-se que o ciclohexano não teve influência nas propriedades espectroscópicas das nanopartículas.

As propriedades de UC das dispersões aquosas das amostras modificadas com cisteína também foram estudadas. Os espectros obtidos com diferentes densidades de potência estão apresentados na figura 28, bem como suas respectivas leis de potência. É importante ressaltar que há dois fatores que contribuem para que haja supressão na emissão sob o mecanismo de conversão ascendente de energia de lantanídeos em dispersões aquosas, seja pela supressão via vibrações O-H, assim como, a absorção da água na região dos 980 nm (26,34,35).

Figura 28 - Espectros de emissão sob excitação em 980 nm e lei de potência para as amostras dispersas em água (a) Yb20Er2_cys, (b) Yb3Er0,1_cys e (c) Yb3Er0,025_cys.



Fonte: o autor.

Como esperado, são observadas as transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , em 550 nm e 650 nm, respectivamente. Houve uma diminuição nos valores de coeficiente angular das retas na lei de potência, possivelmente devido à forte absorção do solvente, no caso a água, em 980 nm, o que ocasionou em uma diminuição da potência efetiva que pode ser absorvida pela nanopartícula (26), diminuindo a intensidade de emissão. Todavia, foi considerado o envolvimento de dois fótons no processo de UC.

3.3. Conclusões parciais

Utilizando o íon Eu^{3+} como sonda estrutural, foi possível confirmar a simetria do sítio de coordenação como S_4 , uma vez que tanto os desdobramentos dos níveis Stark quanto as posições dos picos de emissão são coincidentes com os descritos na literatura. Essa simetria foi confirmada pelos espectros à 12 K, ou seja, não houve alterações na simetria devido à substituição dos íons Y^{3+} pelos íons Eu^{3+} . Outra característica importante foi a presença de emissão a partir de dois níveis excitados diferentes: o 5D_1 e o 5D_0 , evidenciando a baixa energia de fônon da matriz. Como esses dois estados excitados estão termicamente acoplados, foi possível utilizá-los como termômetro de intensidade de emissão, como discutido no capítulo 4.

As amostras co-dopadas com íons Yb^{3+} e Er^{3+} apresentaram, sob excitação de laser em 980 nm, as emissões características do íon Er^{3+} . Duas delas na região do verde, próximo aos 550 nm (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e uma delas na região do vermelho (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Existe uma dependência da intensidade dessas bandas em função da concentração dos dopantes, devido à predominância de diferentes mecanismos de excitação por conta da distância entre o íon sensibilizador (Yb^{3+}) e o ativador (Er^{3+}). Houve ainda um comportamento anômalo na amostra $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}$, supondo-se que ocorreu devido à presença de impurezas na matriz. Em todos os casos foi determinado que o processo que envolve a excitação via absorção de dois fótons. Estes resultados foram observados tanto para as nanopartículas em estado sólido quanto dispersas em ciclohexano, portanto, não houve grande influência do solvente nas propriedades espectroscópicas. Por conta disso, pode-se aplicar estes materiais nanoestruturados tanto como sólidos quanto em dispersões hidrofóbicas sem modificação posterior à sua síntese.

As partículas modificadas com cisteína apresentaram se melhor dispersas em água, e neste solvente, as emissões características do íon Er^{3+} via UC continuaram presentes. Mesmo pela presença de grupamentos O-H, que são conhecidos supressores de luminescência para os íons lantanídeos, quanto pela atenuação da absorção em 980 nm pela água utilizada como solvente. A dependência da intensidade das transições em 550 nm e 650 nm em função da concentração dos dopantes foi menor, possivelmente por conta da absorção da excitação pela água. Conclui-se, portanto, que é possível aplicar estas nanopartículas em dispersão aquosa, desde que modificadas, como neste caso com cisteína.

3.4. Referências

- 1 Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- 2 Europium III: Different emission spectra in different matrices, the same element. In: LM Moreno (Ed.); **Europium: Compounds, Production and Applications**. Hauppauge: Nova Science, 2011, p. 1–60.
- 3 Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K.; et al. Crystal-field analysis of Eu³⁺ in LiYF₄. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 5, n. 44, p. 8359–8374, 1993.
- 4 Kim, S.Y.; Won, Y.H.; et al. A Strategy to enhance Eu³⁺ emission from LiYF₄:Eu nanophosphors and green-to-orange multicolor tunable, transparent nanophosphor-polymer composites. **Sci Rep**, v. 5, p. 7866, 2015.
- 5 Gonçalves, J.M.; Guillot, P.; et al. Atmospheric plasma-assisted modification of nanosized LiYF₄:Eu³⁺ with gold nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 18, p. 16724–16731, 2019.
- 6 Zhang, X.; Wang, M.; et al. The synthesis and mechanism exploration of europium-doped LiYF₄ micro-octahedron phosphors with multilevel interiors. **Dalton Trans**, v. 43, n. 14, p. 5453–5461, 2014.
- 7 Tu, D.; Zheng, W.; et al. Europium-activated luminescent nanoprobe: From fundamentals to bioapplications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 378, p. 104–120, 2019.
- 8 Secu, C.E.; Negrea, R.F.; et al. Eu³⁺ probe ion for rare-earth dopant site structure in sol–gel derived LiYF₄ oxyfluoride glass–ceramic. **Optical Materials**, v. 35, n. 12, p. 2456–2460, 2013.
- 9 Boyer, D.; Mahiou, R. Powders and Coatings of LiYF₄:Eu³⁺ Obtained via an Original Way Based on the Sol–Gel Process. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 13, p. 2518–2521, 2004.
- 10 Demesh, M.; Yasukevich, A.; et al. Spectroscopic properties and continuous-wave deep-red laser operation of Eu(3+)-doped LiYF₄. **Opt Lett**, v. 43, n. 10, p. 2364–2367, 2018.

- 11 Dramicanin, M.D. Schemes for Temperature Read-Out from Luminescence. In: _____ **Luminescence Thermometry: Methods, Materials and Applications**. 1st ed, Duxford: Woodhead Publishing, 2018, cap. 4, p. 63-83 West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- 12 Ćirić, A.; Stojadinović, S.; et al. Judd-Ofelt parametrization from emission spectra: The case study of the Eu³⁺ 5D₁ emitting level. **Chemical Physics**, v. 528, 2020.
- 13 Garcia, E.; Ryan, R.R. Structure of the laser host material LiYF₄. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, v. 49, n. 12, p. 2053–2054, 1993.
- 14 Görlner-Walrand, C.; Behets, M.; et al. Analysis of the fluorescence spectrum of LiYF₄:Eu³⁺. **Inorganica Chimica Acta**, v. 109, n. 2, p. 83–90, 1985.
- 15 Jia, G.; Wang, C.; et al. Local Site Symmetry Determination of Scheelite-Type Structures by Eu³⁺ Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 41, p. 17905–17913, 2010.
- 16 Cotton, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- 17 Tu, D.; Liu, Y.; et al. Breakdown of crystallographic site symmetry in lanthanide-doped NaYF₄ crystals. **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 52, n. 4, p. 1128–1133, 2013.
- 18 Shi, Y.; Zhang, F.; et al. Upconversion fluorescence enhancement of NaYF₄:Yb/Re nanoparticles by coupling with SiO₂ opal photonic crystals. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 11, p. 8461–8471, 2019.
- 19 Auzel, F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids. **Chem Rev**, v. 104, n. 1, p. 139–173, 2004.
- 20 Boyer, J.C.; Vetrone, F.; et al. Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄ nanocrystals doped with Er³⁺, Yb³⁺ and Tm³⁺, Yb³⁺ via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors. **J Am Chem Soc**, v. 128, n. 23, p. 7444–7445, 2006.
- 21 Yi, G.S.; Chow, G.M. Synthesis of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb,Er and NaYF₄:Yb,Tm Nanocrystals with Efficient Up-Conversion Fluorescence. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 18, p. 2324–2329, 2006.

- 22 Zhang, L.; Wang, Z.; et al. Synthesis of LiYF₄:Yb, Er upconversion nanoparticles and its fluorescence properties. **J Nanosci Nanotechnol**, v. 14, n. 6, p. 4710–4713, 2014.
- 23 Zhang, D.; De, G.; et al. Controlled synthesis and upconversion luminescence properties of LiYF₄:Yb_{0.2}Er_{0.02}nanoparticles. **Materials Research Express**, v. 3, n. 7, 2016.
- 24 Krämer, K.W.; Biner, D.; et al. Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 7, p. 1244–1251, 2004.
- 25 Suyver, J.F.; Aebischer, A.; et al. Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion. **Optical Materials**, v. 27, n. 6, p. 1111–1130, 2005.
- 26 Kumar, R.; Nyk, M.; et al. Combined Optical and MR Bioimaging Using Rare Earth Ion Doped NaYF₄Nanocrystals. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 6, p. 853–859, 2009.
- 27 Pollnau, M.; Gamelin, D.R.; et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. **Physical Review B**, v. 61, n. 5, p. 3337–3346, 2000.
- 28 Suyver, J.F.; Aebischer, A.; et al. Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence. **Physical Review B**, v. 71, n. 12, 2005.
- 29 Dong, J.; Zhang, J.; et al. Tuning and enhancing the red upconversion emission of Er³⁺ in LiYF₄ nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 207, p. 361–368, 2019.
- 30 Vetrone, F.; Boyer, J.-C.; et al. Significance of Yb³⁺ concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 1, p. 661–667, 2004.
- 31 Yu, S.; Gao, X.; et al. A synthesis and up-conversion photoluminescence study of hexagonal phase NaYF₄:Yb,Er nanoparticles. **CrystEngComm**, v. 15, n. 46, 2013.
- 32 Ronda, C. **Luminescence: from theory to applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

- 33 Rojas-Gutierrez, P.A.; DeWolf, C.; et al. Formation of a Supported Lipid Bilayer on Faceted LiYF₄:Tm³⁺/Yb³⁺ Upconversion Nanoparticles. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 33, n. 12, p. 865–870, 2016.
- 34 Palo, E.; Lahtinen, S.; et al. Effective Shielding of NaYF₄:Yb(3+),Er(3+) Upconverting Nanoparticles in Aqueous Environments Using Layer-by-Layer Assembly. **Langmuir**, v. 34, n. 26, p. 7759–7766, 2018.
- 35 Wei, Z.; Sun, L.; et al. Cysteine modified rare-earth up-converting nanoparticles for in vitro and in vivo bioimaging. **Biomaterials**, v. 35, n. 1, p. 387–392, 2014.

Capítulo 4 – Nanopartículas de LiYF_4 como termômetros

4. NANOPARTÍCULAS DE LiYF_4 COMO TERMÔMETRO

4.1. Conversão ascendente de energia

As nanopartículas de LiYF_4 dopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} (sintetizadas como descrito no item 1.7.1) não modificadas possuem o ácido oleico como agente estabilizante espacial, como foi discutido no Capítulo 2. Isso faz com que essas partículas sejam dispersas somente em solventes hidrofóbicos, sendo escolhido o ciclohexano. As amostras $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,1}$ e $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}$ foram dispersas na concentração de $4,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ para garantir a máxima emissão, enquanto a amostra $\text{Yb}_{20}\text{Er}_2$, por apresentar uma intensidade de emissão muito maior que as outras, teve de ser estudada com concentração de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ para que não houvesse saturação do detector.

O par de íons dopantes das nanopartículas de conversão ascendente apresentadas nesse trabalho foi extensivamente estudada como termômetros primários (1–5). Ou seja, são termômetros que, utilizando a equação de Boltzmann para a população entre dois níveis termicamente acoplados, pode-se chegar ao valor da temperatura para o meio em que elas se encontram, sem necessidade de uma curva de calibração (6). Como descrito na literatura, utiliza-se a equação 11 para calcular a temperatura a partir do espectro de emissão.

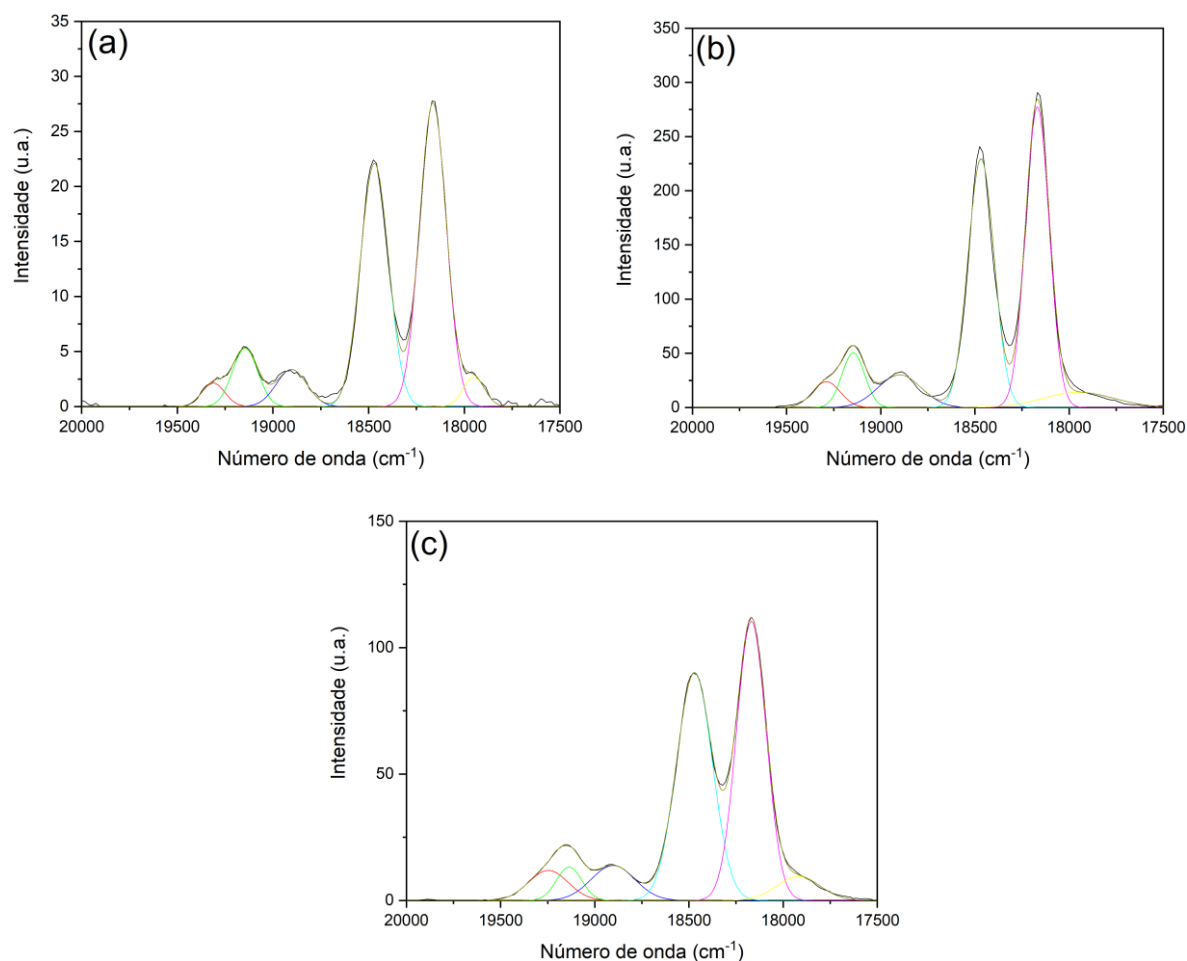
$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{k_b}{\Delta E} \ln \left(\frac{\Delta}{\Delta_0} \right) \quad (13)$$

onde T_0 é a temperatura na qual não há indução de calor pelo laser, k_b é a constante de Boltzmann, ΔE é a diferença de energia entre os dois níveis excitados, Δ é o parâmetro de intensidade, calculado a partir da razão de intensidade entre os dois estados excitados e Δ_0 o parâmetro de intensidade em T_0 .

Tendo em vista a equação apresentada acima, o primeiro passo foi o cálculo de ΔE a partir do espectro de emissão de conversão ascendente de energia. Para isso, o espectro de emissão foi registrado e, em seguida, foi feita uma deconvolução das bandas de emissão em suas componentes gaussianas e o baricentro foi calculado a partir de uma média ponderada para as transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Os espectros e suas respectivas deconvoluções estão apresentados na Figura 29,

enquanto os parâmetros utilizados nas Figuras A14-A16, e os valores obtidos para o ΔE estão apresentados na Tabela 16.

Figura 29 - Espectros de emissão das nanopartículas em ciclohexano e suas deconvoluções (a) $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,1}$ e (c) $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}$.



Fonte: o autor

Tabela 16 - Valores calculados de ΔE para todas as amostras dispersas em ciclohexano por meio da deconvolução dos espectros de emissão

| Amostra | $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$ | $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,1}$ | $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}$ |
|---------------------------------|---|------------------------------|--------------------------------|
| ΔE (cm^{-1}) | 797 ± 12 | 787 ± 30 | 777 ± 44 |

Fonte: o autor

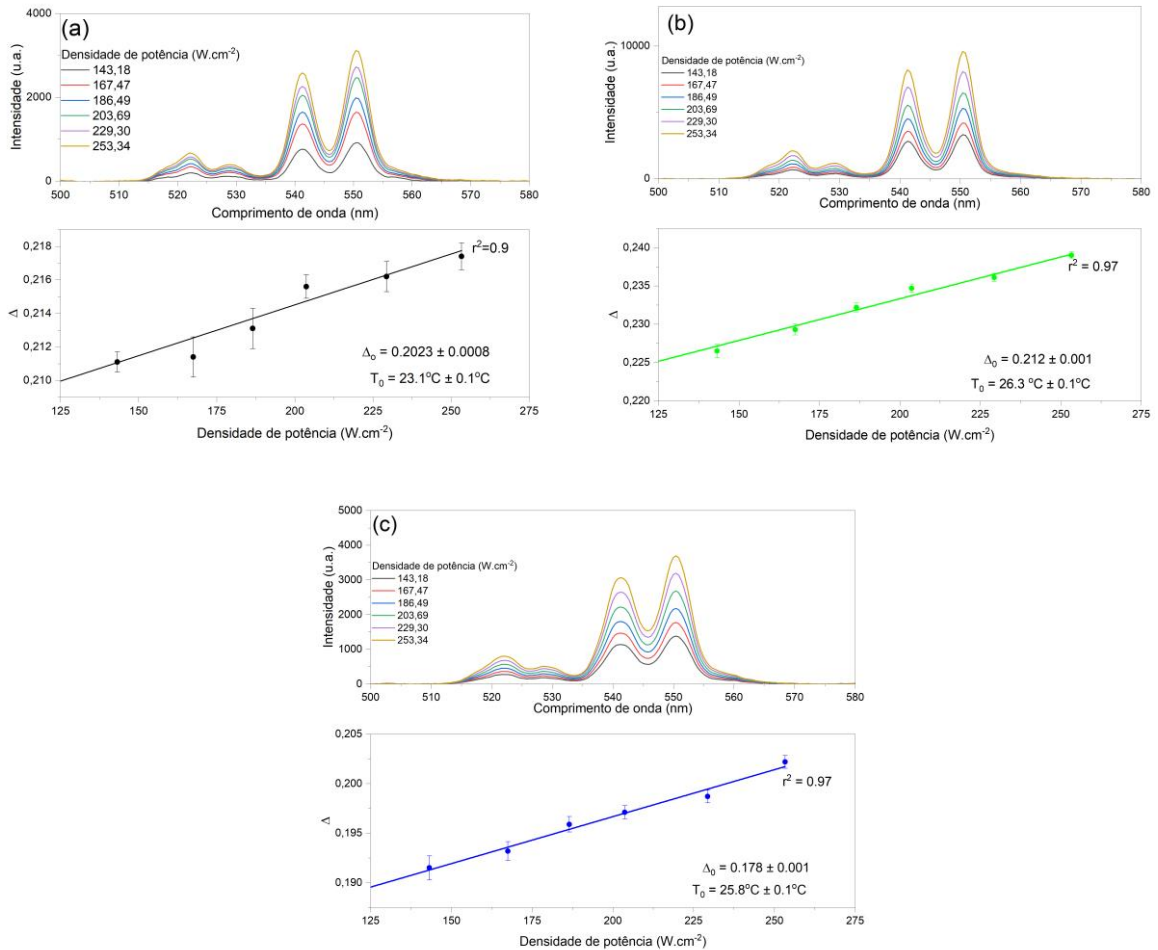
Os valores de ΔE calculados se apresentam um mesmo valor considerando-se os erros apresentados, como esperado tratando-se da mesma matriz e, portanto, o mesmo ambiente químico em que os íons estão inseridos. Segundo o descrito na literatura, os valores esperados para o ΔE estão entre 700 e 800 cm^{-1} (4,5,7), o que demonstra que o cálculo está de acordo com os valores esperados. Os erros para as

amostras $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,1}$ e $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}$ são consideravelmente maiores devido aos erros associados à deconvolução de suas bandas, que apresentaram erros maiores.

Ao variar a potência de excitação do laser, é provocado um aquecimento do sistema, que muda o valor do parâmetro de intensidade Δ com o aumento da temperatura. Determina-se, então, o parâmetro Δ_0 , obtido pela extrapolação da curva obtida de Δ em função da potência para $P = 0$ (4–6). A Figura 30 apresenta tanto os espectros em função da potência quanto as funções lineares de Δ em função da densidade de potência.

Pode ser observado o comportamento linear dos valores de Δ em função da densidade de potência do laser de excitação (980 nm); o ponto em que a reta de regressão intercepta o eixo y (densidade de potência igual à 0) foi tomado como o valor de Δ_0 , os valores estão apresentados na Tabela 17, assim como na Figura 30.

Figura 30 - Espectros de emissão em função da densidade de potência do laser de excitação e fator de intensidade Δ em função da densidade de potência (a) Yb20Er2, (b) Yb3Er0,1 e (c) Yb3Er0,025. Amostras dispersas em ciclohexano.



Fonte: o autor

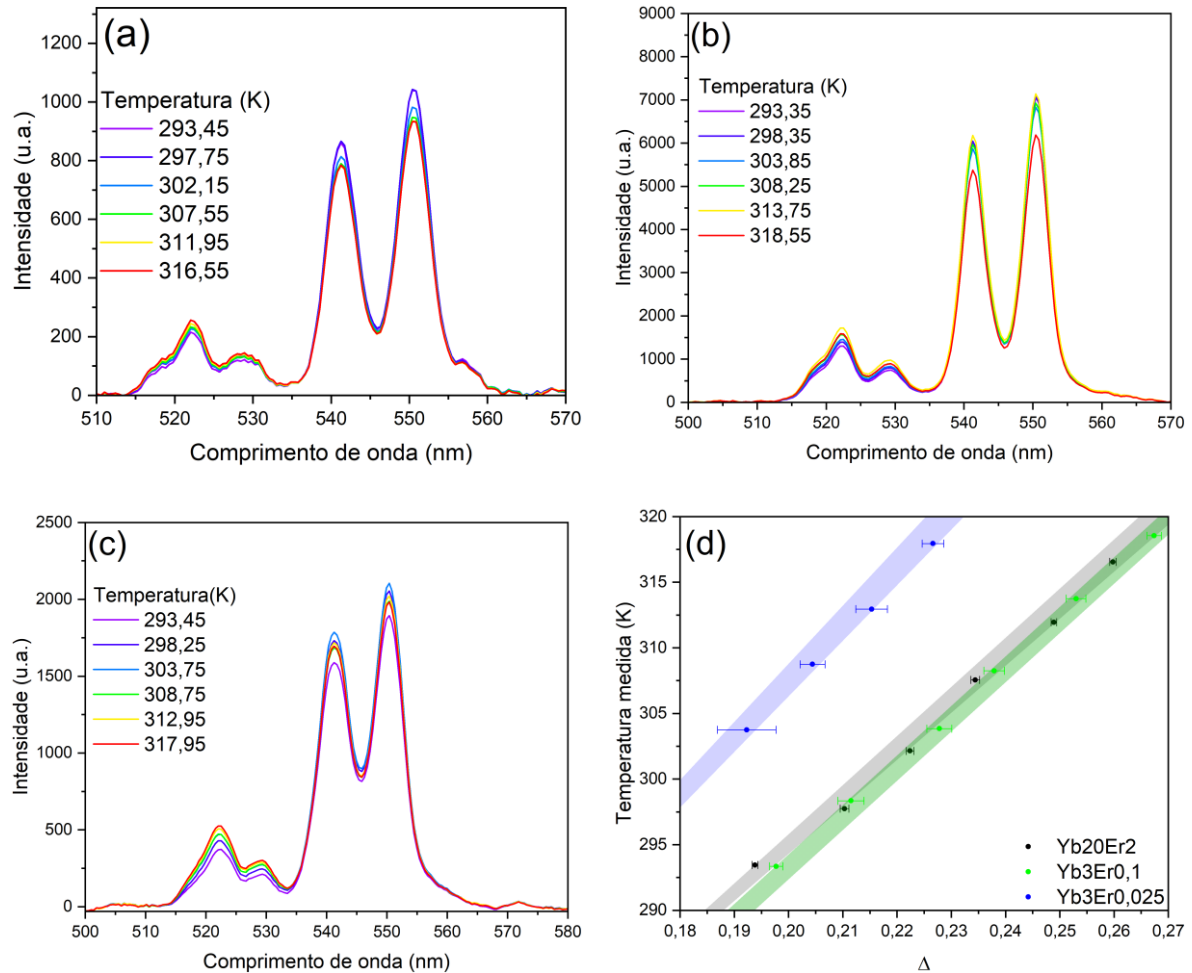
Tabela 17 - Valores calculados de Δ_0 para todas as amostras dispersas em ciclohexano por meio do intercepto no eixo y do gráfico do parâmetro de intensidade Δ em função da potência de excitação

| Amostra | Yb20Er2 | Yb3Er0,1 | Yb3Er0,025 |
|------------|---------------|---------------|---------------|
| Δ_0 | 0,202 ± 0,001 | 0,212 ± 0,001 | 0,178 ± 0,001 |

Fonte: o autor

Tendo esses valores de ΔE e Δ_0 calculados assim como o valor de T_0 , os espectros de emissão de conversão ascendente de energia foram obtidos variando-se a temperatura no porta amostras com um sistema de controle de temperatura Peltier (Figura 31), com a densidade de potência fixa em 172 W.cm⁻². Para cada um desses espectros, foi calculado o fator de intensidade Δ , que possui um comportamento linear em função da temperatura da dispersão medida com um termopar, como pode ser visto na Figura 31.

Figura 31 - Espectros de emissão sob excitação com laser 980 nm em função da temperatura para (a) Yb_2OEr_2 , (b) $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,1}$ e (c) $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}$. (d) Parâmetro de intensidade em função da temperatura medida com um termopar imerso na dispersão (região sombreada, temperatura calculada com a Equação 11). Amostras dispersas em ciclohexano.

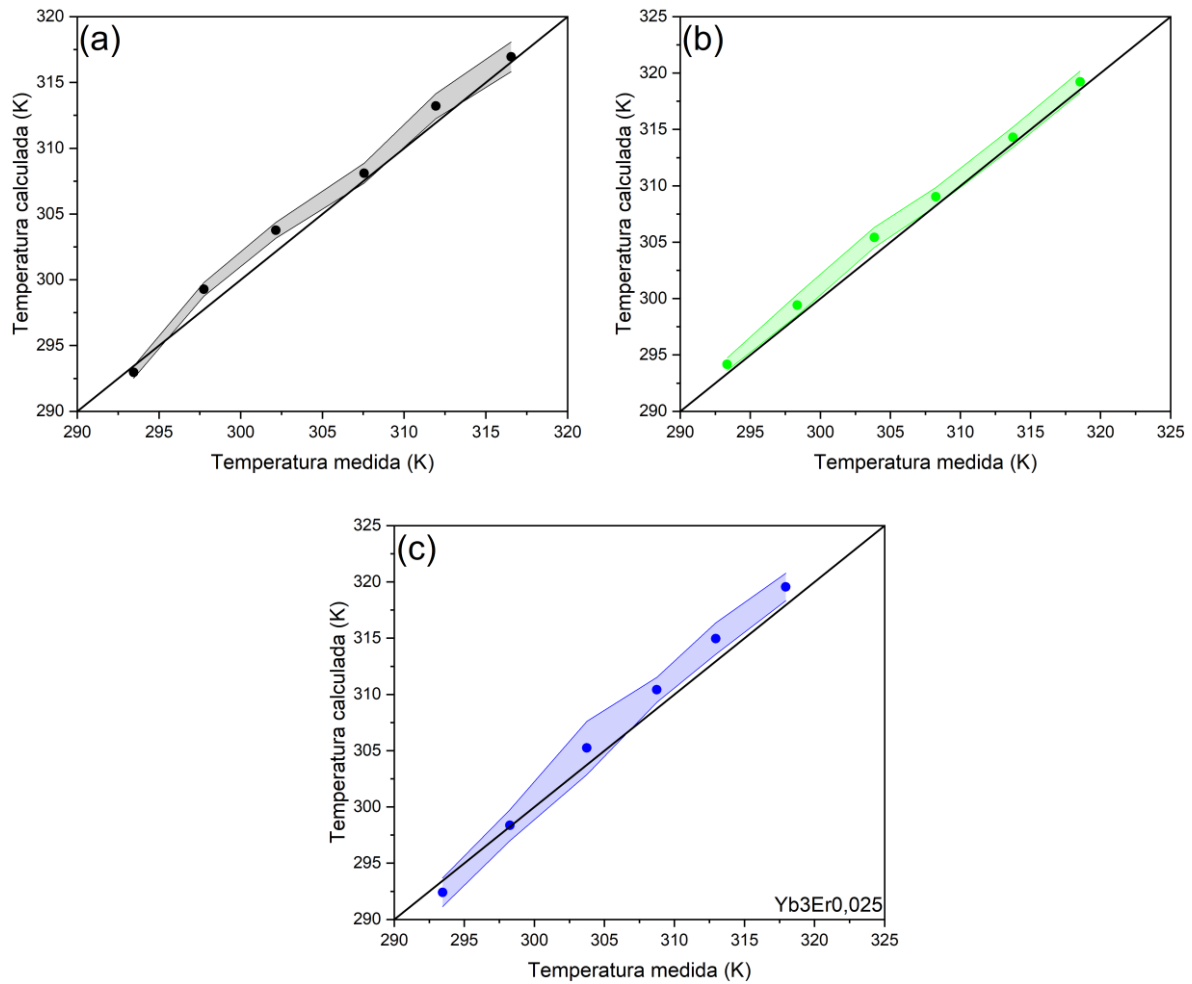


Fonte: o autor

Na Figura 31d ainda é possível observar que, ao se calcular a temperatura utilizando a equação 11 (parte sombreada), há uma grande coincidência entre esses valores de temperatura com os medidos pelo termopar imerso na dispersão, evidenciando o funcionamento desse sistema como termômetro primário.

A partir dessas observações, foi possível construir um gráfico da temperatura calculada em função da temperatura medida para as amostras em ciclohexano (Figura 32). Analisando a figura, conclui-se que o sistema nanoparticulado de LiYF_4 disperso em ciclohexano é um excelente termômetro primário, já que todos os pontos calculados estão próximos da linha preta (considerando-se os erros), que representa a reta $T_{\text{teórica}} = T_{\text{experimental}}$.

Figura 32 - Gráficos da temperatura calculada em função da temperatura medida com o termopar imerso na dispersão das nanopartículas (a) Yb₂₀Er₂, (b) Yb₃Er_{0,01} e (c) Yb₃Er_{0,025}. Amostras dispersas em ciclohexano.



Fonte: o autor

A partir da Equação 14 foi possível calcular os valores de sensibilidade relativa (S_r) dos termômetros, ou seja, quanto o valor do parâmetro de intensidade vai se alterar para cada grau em que a temperatura se elevar (6,8).

$$S_r = \frac{\Delta E}{k_b T^2} \quad (14)$$

Também foi calculada a incerteza da temperatura (δT), definida pela equação 15 (4-6):

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \Delta}{\Delta} \quad (15)$$

onde $\delta \Delta$ é o valor do erro do parâmetro de intensidade.

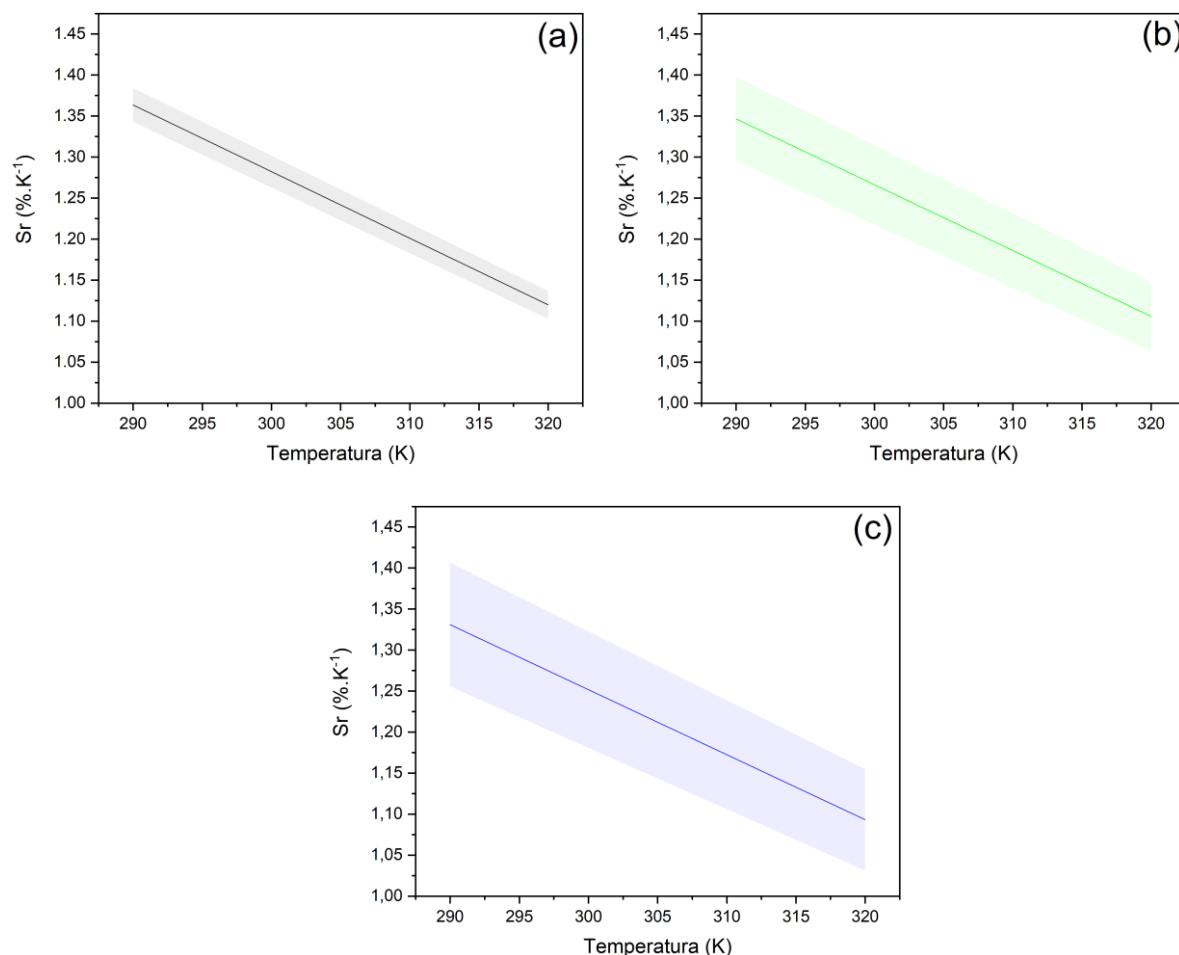
Os valores de S_r à 300 K δT para as amostras está apresentado na Tabela 18. Os valores obtidos estão próximos aos valores máximos de sensibilidade para outros termômetros baseados em Yb^{3+} e Er^{3+} , uma vez que a equação utilizada não depende de parâmetros da matriz (4,5,8,9). Os valores da incerteza da temperatura estão relacionados à razão sinal-ruído; os valores encontrados para essas amostras são maiores do que os encontrados na literatura, possivelmente por conta da intensidade maior de emissão em relação ao ruído nas condições experimentais utilizadas.

Tabela 18 - Valores da sensibilidade relativa das amostras dispostas em ciclohexano e comparações com a literatura

| Material | S_r à 300 K (%.K⁻¹) | δT (K) | Referência |
|--|--|----------------------------------|-------------------|
| Yb₂₀Er_{0,2} | 1,28 ± 0,06 | 2,4 | Este trabalho |
| Yb₃Er_{0,1} | 1,26 ± 0,05 | 7,0 | Este trabalho |
| Yb₃Er_{0,025} | 1,24 ± 0,07 | 4,6 | Este trabalho |
| LiYF₄:Yb_{29%},Er_{0,6%} | 1,23 | 0,26 | (4) |
| SrF₂:Yb_{20%},Er_{2%} | 1,195 ± 0,016 | 0,265 | (5) |

Fonte: o autor.

Figura 33 - Variação da sensibilidade relativa (S_r) em função da temperatura para as amostras dispersas em ciclohexano (a) Yb_2Er_2 , (b) $Yb_3Er_{0,1}$ e (c) $Yb_3Er_{0,025}$.



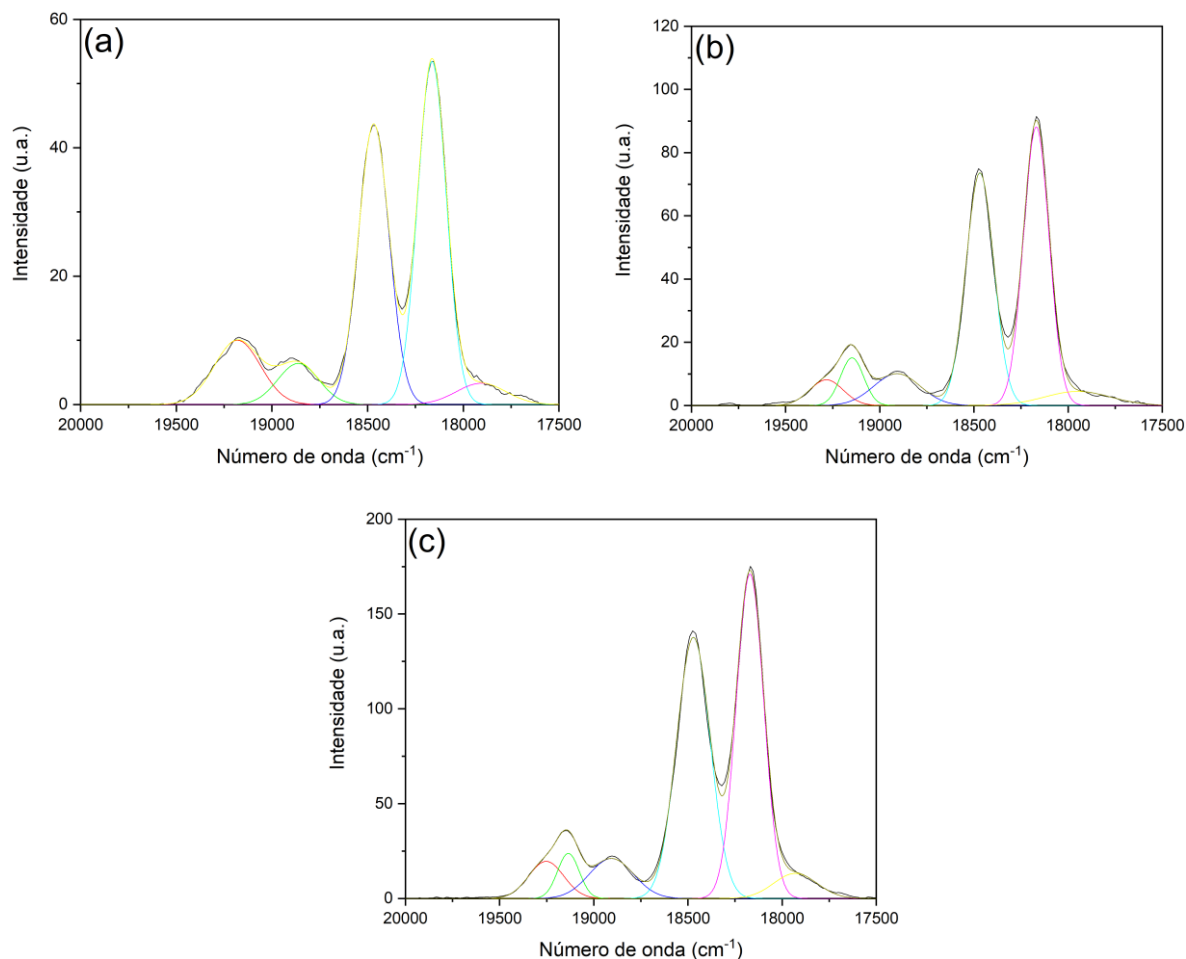
Fonte: o autor

4.1.1. Nanopartículas modificadas com cisteína

Depois de atestar as propriedades espectroscópicas das nanopartículas de $LiYF_4$ dopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} sua utilização como termômetros em ciclohexano, também foi testada a possibilidade de sua aplicação como sensor de temperatura em dispersão aquosa após sua modificação com cisteína, utilizando a mesma equação 11. Nesse caso, todas as dispersões tiveram concentração de $4,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Seguindo o mesmo procedimento utilizado para as partículas dispersas em ciclohexano, foi calculado o ΔE a partir dos espectros de emissão. A deconvolução dos picos de emissão do Er^{3+} na região de interesse para todas as amostras estão apresentados na Figura 34 e os valores de ΔE apresentados na Tabela 19. Os parâmetros da deconvolução estão apresentados no Apêndice (Figuras A17-A19).

Figura 34 - Espectros de emissão das nanopartículas em água e suas deconvoluções (a) $\text{Yb}_{20}\text{Er}_{2}\text{cys}$, (b) $\text{Yb}_{3}\text{Er}_{0,1}\text{cys}$ e (c) $\text{Yb}_{3}\text{Er}_{0,025}\text{cys}$.



Fonte: o autor

Tabela 19 - Valores calculados de ΔE para todas as amostras dispersas em água por meio da deconvolução dos espectros de emissão

| Amostra | $\text{Yb}_{20}\text{Er}_{2}\text{cys}$ | $\text{Yb}_{3}\text{Er}_{0,1}\text{cys}$ | $\text{Yb}_{3}\text{Er}_{0,025}\text{cys}$ |
|---------------------------------|---|--|--|
| ΔE (cm^{-1}) | 780 ± 6 | 790 ± 30 | 775 ± 35 |

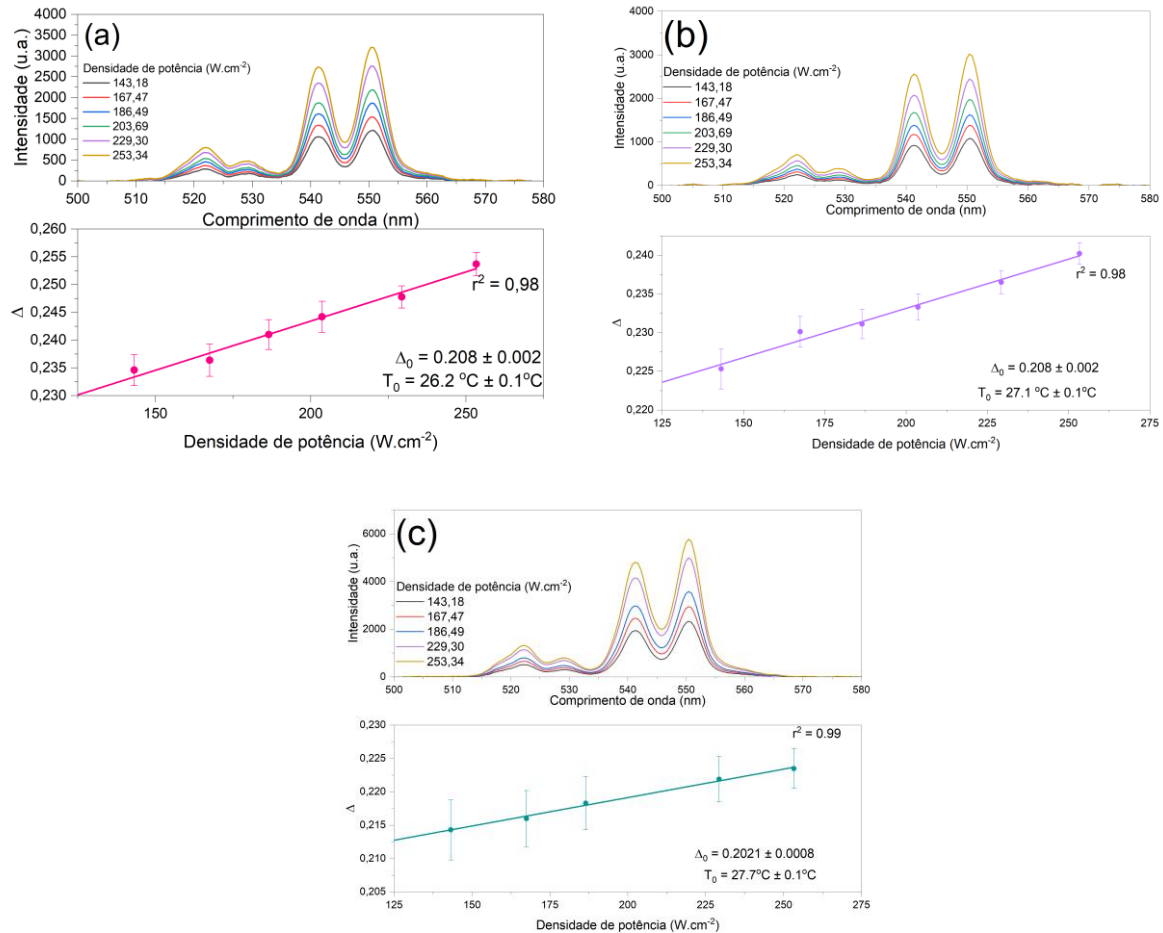
Fonte: o autor

Novamente, os valores estão de acordo com o esperado na literatura (4,5,7). Como não foram alterados os íons dopantes, nem sua concentração, era esperado que os valores fossem próximos dos calculados para as dispersões em ciclohexano, o que foi comprovado experimentalmente.

Para o cálculo do Δ_0 foram feitos os espectros de emissão variando-se a densidade de potência do laser de excitação (Figura 35). Com o valor de ΔE e Δ_0

determinados experimentalmente, foi possível verificar se as dispersões aquosas poderiam ser utilizadas como termômetro.

Figura 35 - Espectros de emissão em função da densidade de potência do laser de excitação e fator de intensidade Δ em função da densidade de potência (a) Yb20Er2cys, (b) Yb3Er0,1cys e (c) Yb3Er0,025cys. Amostras dispersas em água.



Fonte: o autor

Tabela 20 - Valores calculados de Δ_0 para todas as amostras dispersas em água por meio do intercepto no eixo y do gráfico do parâmetro de intensidade Δ em função da potência de excitação

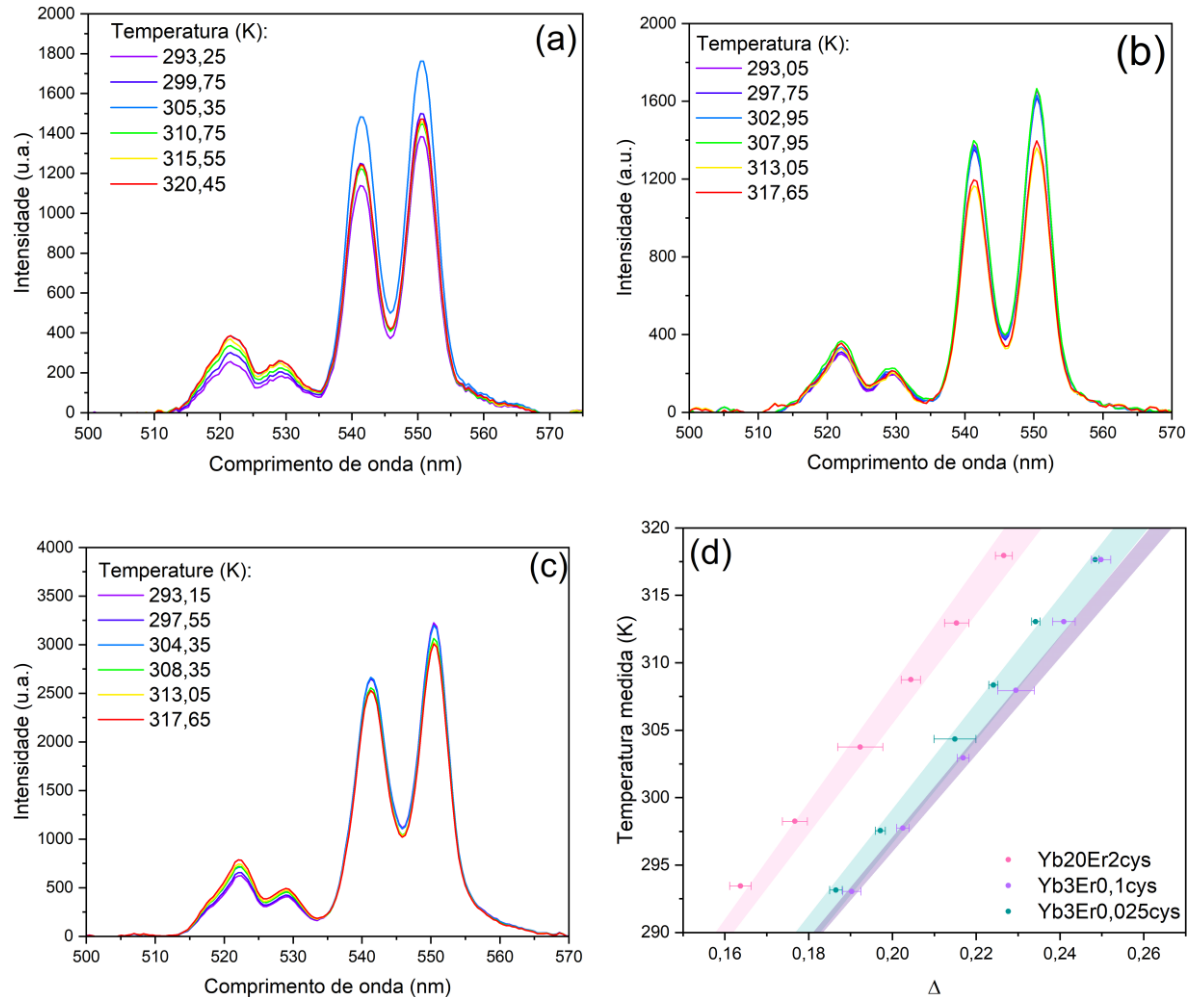
| Amostra | Yb20Er2cys | Yb3Er0,1cys | Yb3Er0,025cys |
|------------|---------------|---------------|---------------|
| Δ_0 | 0,208 ± 0,002 | 0,208 ± 0,002 | 0,202 ± 0,001 |

Fonte: o autor

Os espectros de emissão de conversão ascendente em função da temperatura são apresentados na Figura 36, assim como o perfil da variação do parâmetro de intensidade também em função da temperatura. Assim como nas dispersões em ciclohexano, tanto perfil linear de variação do Δ em função da temperatura quanto a proximidade dos pontos com a região sombreada (temperatura calculada) atestam a

utilização das nanopartículas de LiYF_4 modificadas com cisteína como nanotermômetros em dispersões aquosas.

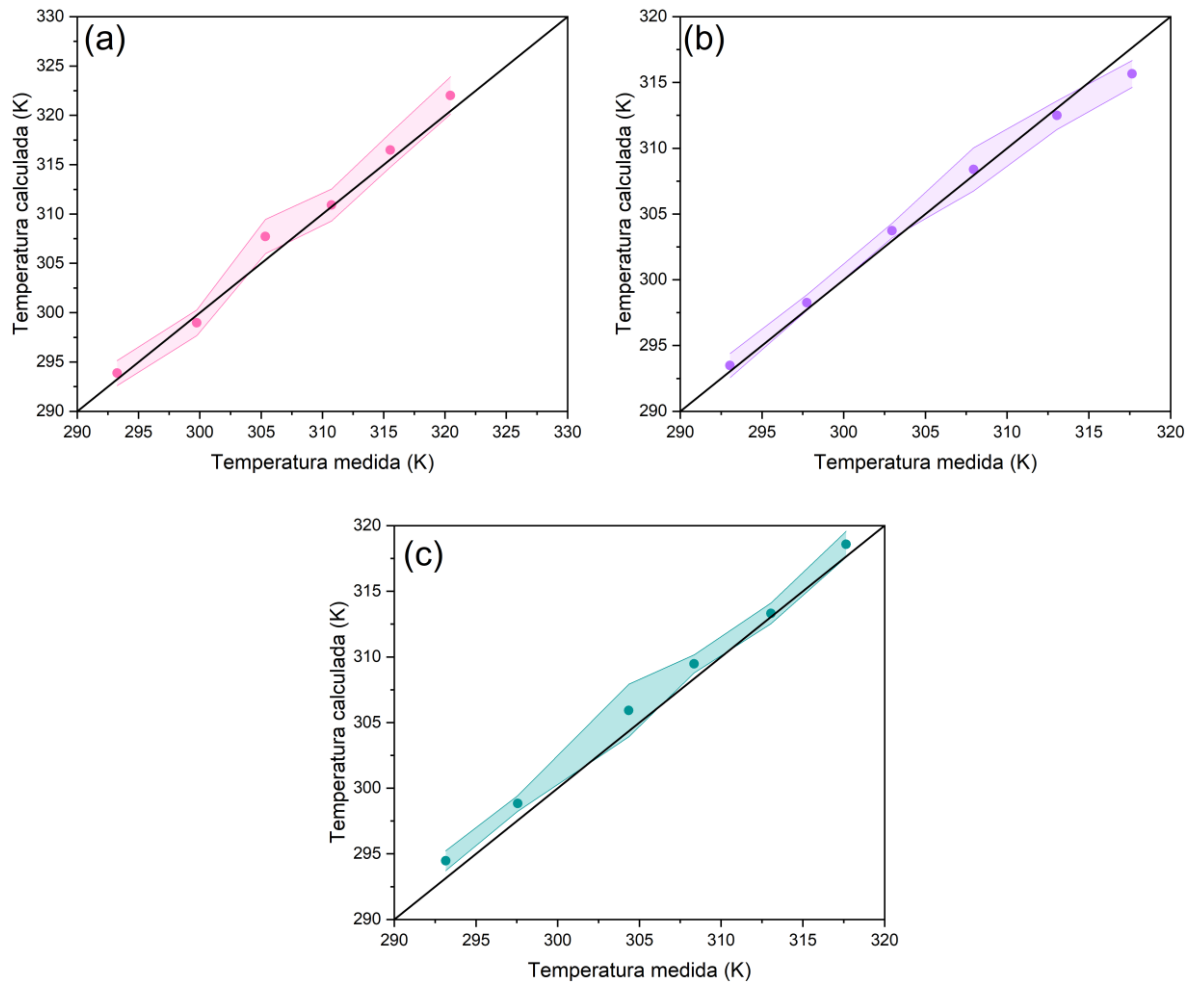
Figura 36 - Espectros de emissão sob excitação com laser 980 nm em função da temperatura para (a) $\text{Yb}_2\text{OEr}_2\text{cys}$, (b) $\text{Yb}_3\text{Er}_0,1\text{cys}$ e (c) $\text{Yb}_3\text{Er}_0,025\text{cys}$. (d) Parâmetro de intensidade em função da temperatura medida com um termopar imerso na dispersão (região sombreada, temperatura calculada com a Equação 11). Amostras dispersas em água.



Fonte: o autor

Com isso, foram construídos gráficos da temperatura calculada em função da temperatura medida para cada uma das amostras, apresentados na Figura 37. Nota-se que, considerando os erros experimentais, há uma excelente coincidência entre os valores, evidenciados pela proximidade da reta preta $T_{\text{teórica}} = T_{\text{experimental}}$.

Figura 37 - Gráficos da temperatura calculada em função da temperatura medida com o termopar imerso na dispersão das nanopartículas (a) $\text{Yb}_{20}\text{Er}_{2}\text{cys}$, (b) $\text{Yb}_{3}\text{Er}_{0,01}\text{cys}$ e (c) $\text{Yb}_{3}\text{Er}_{0,025}\text{cys}$. Amostras dispersas em água.



Fonte: o autor

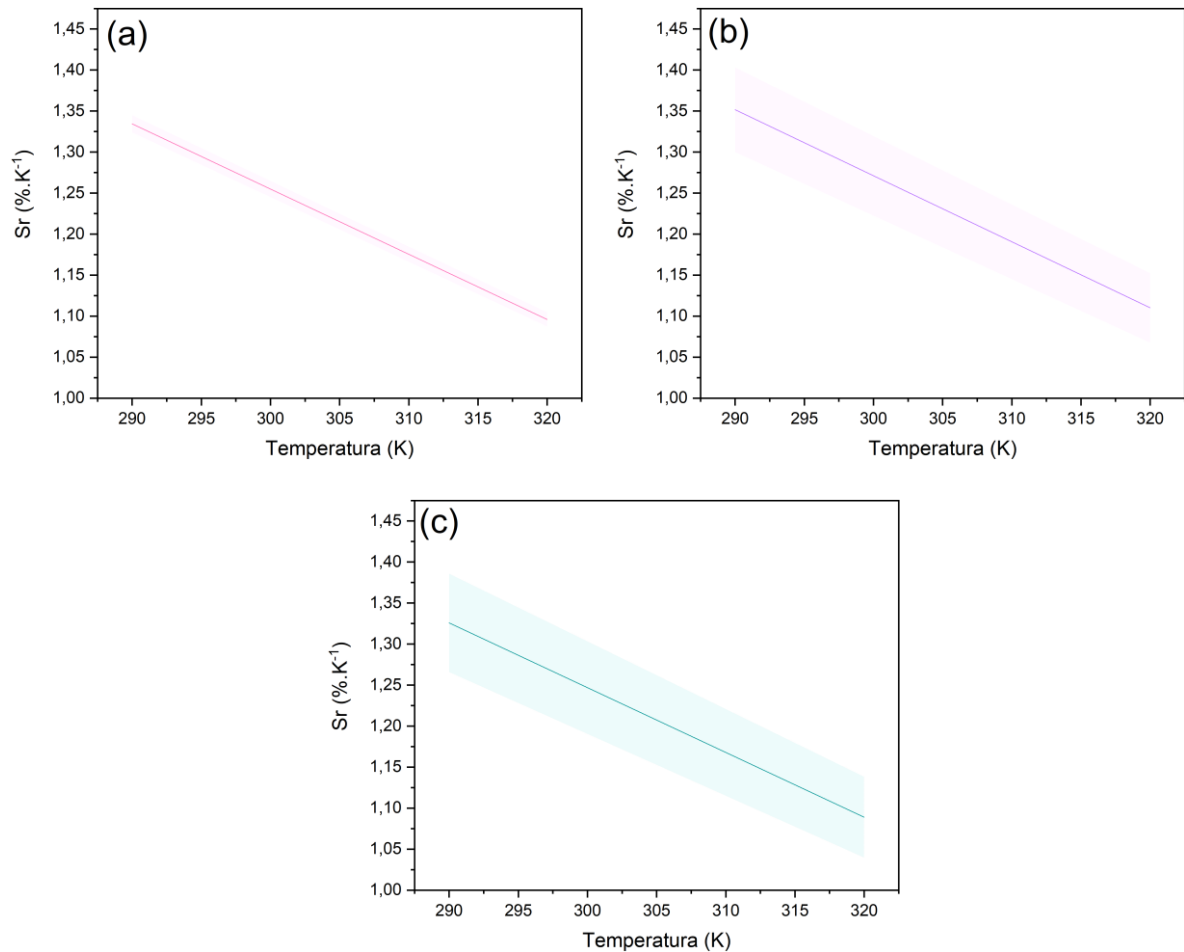
Também utilizando a Equação 14, foram calculadas as sensibilidades relativas para as amostras em água em função da temperatura (Figura 38). Novamente, os valores foram bastante próximos e condizentes com os descritos na literatura para os mesmos dopantes (4–6,9). Como a equação 14 apenas leva em consideração a diferença entre os níveis de energia utilizados para a fabricação do termômetro, não houve diferença significativa entre os valores de sensibilidade. Já na incerteza na temperatura houve uma diminuição, uma vez que as condições experimentais foram diferentes, houve uma melhora na razão sinal-ruído.

Tabela 21 - Valores da sensibilidade relativa das amostras $Yb_2OEr_{0,2}$, Yb_2OEr_{2cys} , $Yb_3Er_{0,1}$, $Yb_3Er_{0,1cys}$, $Yb_3Er_{0,025}$, $Yb_3Er_{0,025cys}$ e valores encontrados na literatura

| Material | S_r à 300 K (%.K ⁻¹) | δT (K) | Referência |
|--|------------------------------------|----------------|---------------|
| Yb₂OEr_{0,2} | 1,28 ± 0,06 | 2,4 | Este trabalho |
| Yb₂OEr_{0,2cys} | 1,24 ± 0,01 | 1,6 | Este trabalho |
| Yb₃Er_{0,1} | 1,26 ± 0,05 | 7,0 | Este trabalho |
| Yb₃Er_{0,1cys} | 1,26 ± 0,04 | 1,2 | Este trabalho |
| Yb₃Er_{0,025} | 1,24 ± 0,07 | 4,7 | Este trabalho |
| Yb₃Er_{0,025cys} | 1,24 ± 0,05 | 1,3 | Este trabalho |
| LiYF₄:Yb_{29%},Er_{0,6%} | 1,23 | 0,26 | (4) |
| SrF₂:Yb_{20%},Er_{2%} | 1,195 ± 0,016 | 0,265 | (5) |

Fonte: o autor

Figura 38 - Variação da sensibilidade relativa (S_r) em função da temperatura para as amostras dispersas em água (a) Yb_2OEr_{2cys} , (b) $Yb_3Er_{0,1cys}$ e (c) $Yb_3Er_{0,025cys}$.

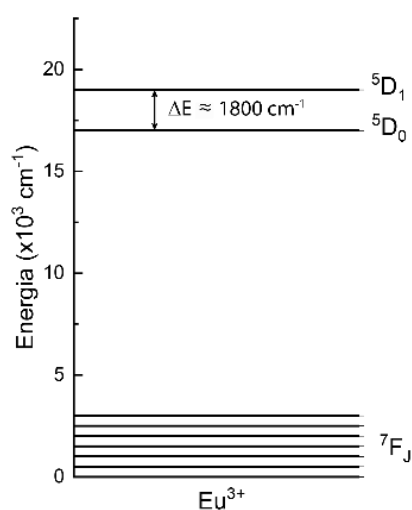


Fonte: o autor

4.2. Down shifting

Como mencionado no capítulo anterior, a diferença de energia entre os níveis excitados 5D_1 e 5D_0 é de aproximadamente 1800 cm^{-1} , como mostrado no diagrama de níveis de energia (Figura 39). Com isso, eles são considerados termicamente acoplados, ou seja, suas populações relativas são dependentes da temperatura (6). Isso faz com que a razão da intensidade entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ (com valores de J iguais) seja considerada um sensor de temperatura. Meert e colaboradores descreveram o material $\text{CaGd}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}(\text{WO}_4)_4$ e suas propriedades em termometria utilizando as intensidades de emissão dos níveis ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ (10).

Figura 39 - Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} evidenciando a diferença de energia entre os estados excitados 5D_0 e 5D_1 .



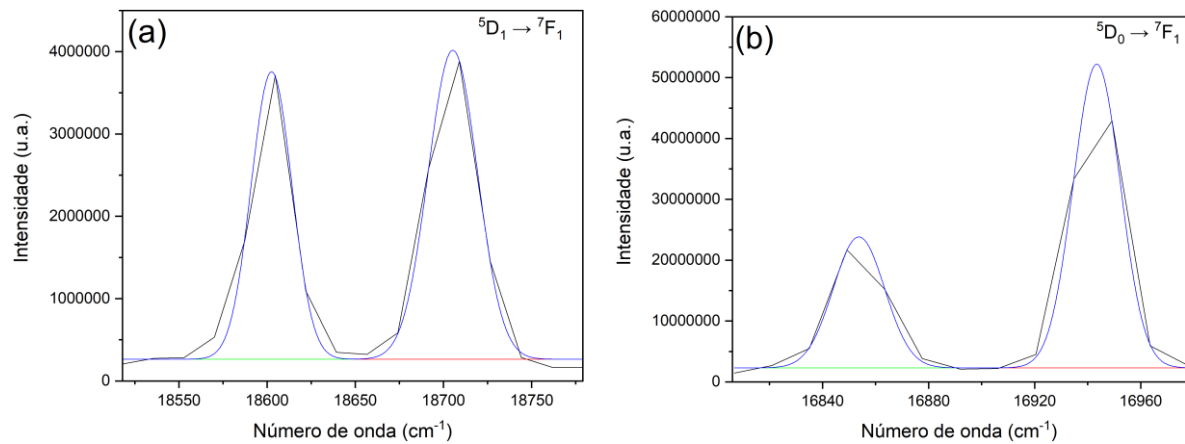
Fonte: o autor.

Devido à sobreposição entre as emissões oriundas dos estados excitados 5D_0 e 5D_1 em algumas regiões, como mostrado no Capítulo 3, foram escolhidas as mesmas transições descritas por Meert e colaboradores para explorar as propriedades termométricas das nanopartículas de $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$). Em ambas não há sobreposição de emissões, tornando mais simples o tratamento dos dados.

Em primeiro lugar, foi calculado o ΔE entre essas duas transições, para verificar se realmente eles são termicamente acoplados. Assim como no caso das nanopartículas que apresentavam conversão ascendente de energia, foi feita uma deconvolução do espectro de emissão de seus componentes Stark e uma média

ponderada para se calcular o baricentro da transição, chegando no valor de energia da transição. A Figura 40 apresenta a deconvolução das transições e o ΔE calculado foi de $1745 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, comprovando que esses níveis são termicamente acoplados e podem ser utilizados para termometria com base na intensidade relativa entre a emissão desses dois estados excitados. Os detalhes da deconvolução estão apresentados no Apêndice, Figuras A20-A21.

Figura 40 - Espectros de emissão do Eu^{3+} sob excitação em 393 nm para as transições (a) ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ e (b) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e suas deconvoluções para cálculo do ΔE .



Fonte: o autor

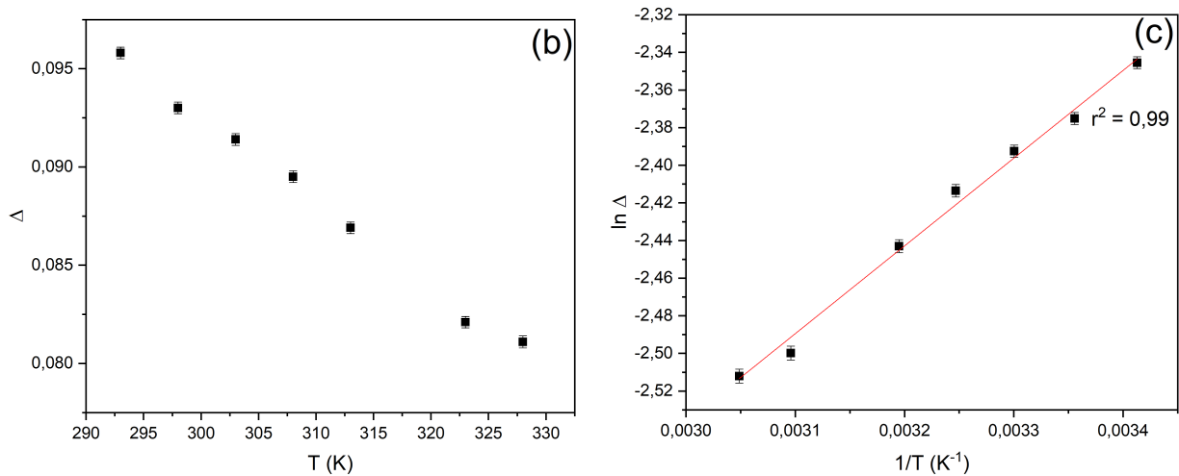
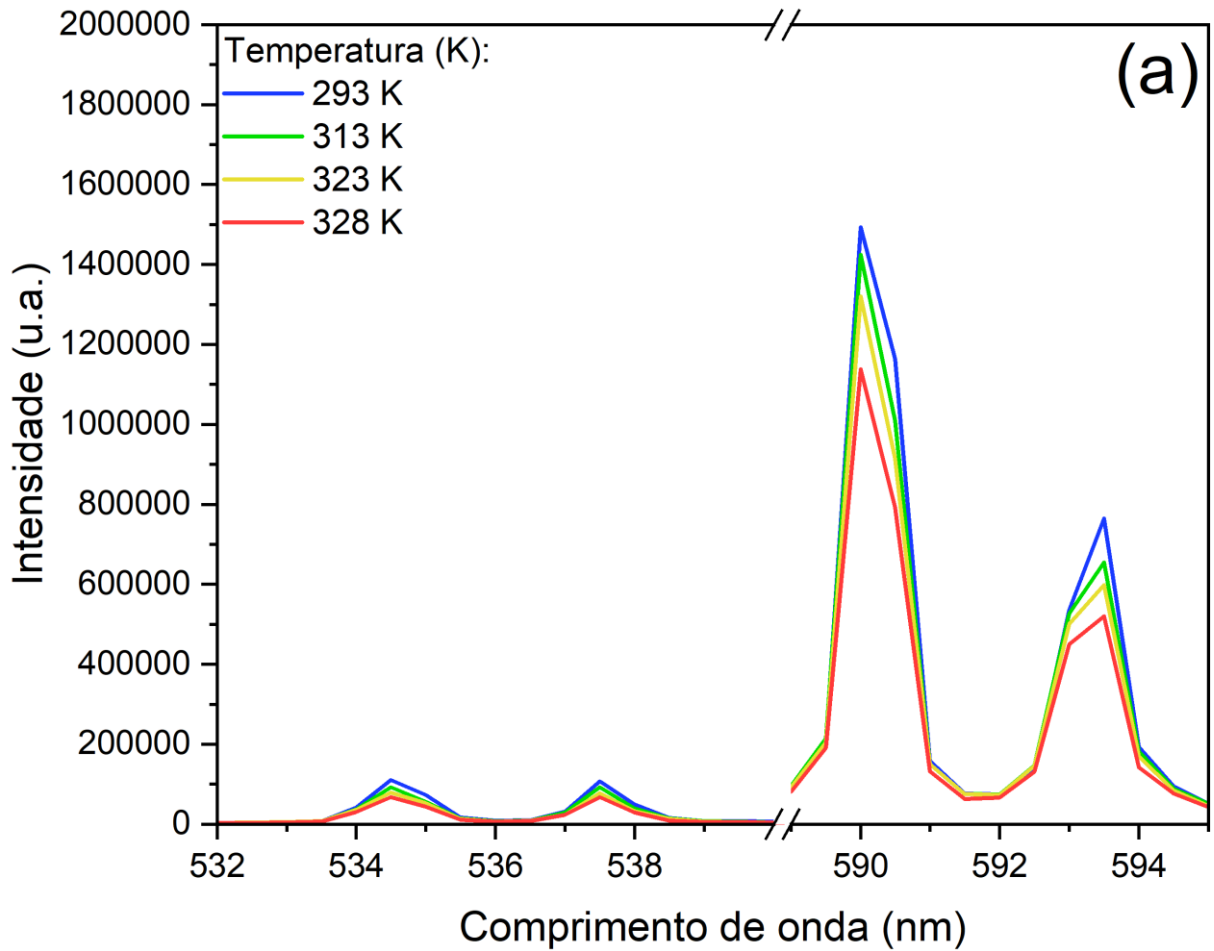
A razão entre as intensidades é dada por uma distribuição de Boltzmann, seguindo a equação 10 (10):

$$\Delta = \frac{I_{{}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1}}{I_{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}} = B \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_b T}\right) \quad (10)$$

onde B é um fator pré exponencial, ΔE a diferença de energia entre os estados excitados, k_b a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Observando-se os espectros de emissão em função da temperatura foi possível notar uma supressão da emissão do Eu^{3+} à altas temperaturas devido ao aumento das relaxações não radiativas (Figura 41a). O comportamento da razão de intensidades (Δ) foi quase linear (Figura 41b) na faixa estudada. O gráfico seguindo a equação da distribuição de Boltzmann (equação 10) foi apresentada na Figura 41c; observa-se que ele apresentou um comportamento com excelente linearidade ($R^2 = 0,99$), confirmando que esse método pode ser utilizado como termômetro.

Figura 41 - (a) Espectro de emissão do Eu^{3+} das transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em função da temperatura, (b) comportamento do parâmetro de intensidade (Δ) em função da temperatura e (c) $\ln \Delta$ versus $1/T$ seguindo a equação de distribuição de Boltzmann.



Fonte: o autor.

A S_r utilizando esse método foi calculado utilizando-se a mesma equação usada nos termômetros por conversão ascendente. O valor, assim como a comparação com alguns resultados encontrados na literatura, encontra-se na Tabela 22. O valor obtido

para as nanopartículas de $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ é superior aos valores encontrados na literatura, o que significa que o termômetro apresentado aqui é mais sensível. A incerteza da temperatura também possui valores próximos ao melhor termômetro baseado em európio citado.

Tabela 22 - Valor de S_r calculado para a amostra $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ e valores encontrados na literatura

| Material | S_r (% $\cdot\text{K}^{-1}$) | δT (K) | Referência |
|---|---------------------------------|----------------|---------------|
| $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ | $2,789 \pm 0,001$ | 0,12 | Este trabalho |
| $\text{CaGd}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}(\text{WO}_4)_4$ | 1,4 (300 K) | 0,3 | (10) |
| $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ | 1,4 | 1,0 | (11) |
| Eu-DP | 2,2 | 0,1 | (12) |

Fonte: o autor.

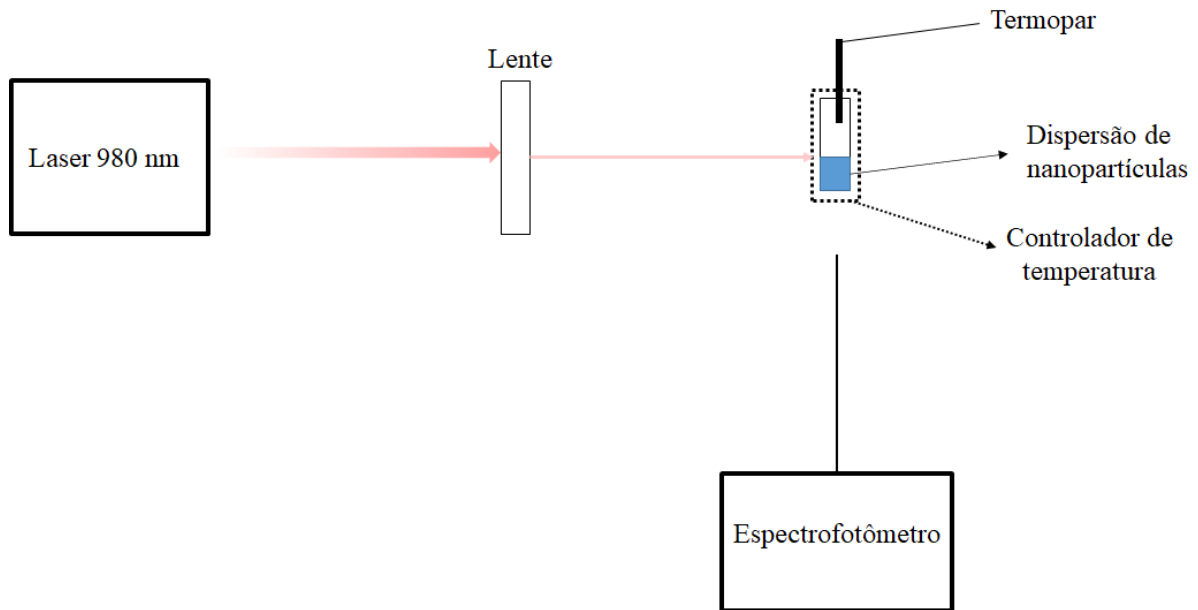
Essas observações permitem concluir que o termômetro baseado na intensidade relativa entre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ em nanopartículas de $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ são bastante sensíveis à mudanças de temperatura e possuem um baixo valor de incerteza, fazendo com que sua aplicação em termometria seja bastante promissor.

4.3. Aplicação da termometria luminescente por conversão ascendente de energia no cálculo de condutividade térmica

Recentemente, a termometria utilizando a conversão ascendente de energia foi utilizada para cálculos de condutividade térmica. Savchuk e colaboradores calcularam a condutividade térmica do material $\text{KLu}_{0.94}\text{Ho}_{0.01}\text{Tm}_{0.05}(\text{WO}_4)_2$ em estado sólido (13) e Bastos e colaboradores utilizaram a emissão de conversão ascendente para estimar a condutividade térmica de membranas biológicas, que anteriormente só havia sido estimado por métodos teóricos (4). Utilizar a termometria luminescente para aferir a condutividade térmica oferece vantagens em relação aos métodos elétricos convencionais, uma vez que esses utilizam equipamentos caros, além de conter erros devido ao contato físico da amostra com uma fonte de calor (13). Com isso, foi selecionada a amostra $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}$ para o cálculo da condutividade térmica de suas dispersões, tanto aquosa quanto em ciclohexano.

Para isso, foi utilizado o mesmo procedimento descrito por Bastos e colaboradores (4) e seu *setup* experimental está apresentado na Figura 42.

Figura 42 - Setup experimental utilizado para determinar a condutividade térmica das dispersões de nanopartículas.



Fonte: o autor.

A incidência do laser de excitação induziu um aquecimento das dispersões de nanopartículas, tanto dispersas em água quanto dispersas em ciclohexano (Figura 43a), aquecimento este medido pelo termopar imerso na dispersão. Tal aquecimento foi atribuído tanto pela absorção do solvente quanto por decaimentos não radiativos do sistema luminescente (4,13). Então, a variação de temperatura na dispersão pode ser calculada pela equação 7 (4):

$$\Delta T_{max} = \frac{1}{\kappa_f} \left(\frac{\alpha L^2 A_b}{A_s} + \frac{N \sigma_p}{4\pi \beta_p r_p} \right) P_d \quad (7)$$

onde ΔT_{max} é o aquecimento máximo provocado pelo laser, κ_f é a condutividade térmica da dispersão e P_d a densidade de potência do laser. A somatória entre parênteses pode ser dividida em duas partes distintas: a primeira diz respeito ao aquecimento provocado pela absorção do solvente; o termo α refere-se à absorvidade do solvente em 980 nm, L é o caminho óptico, A_b é a área do *spot* do laser e A_s a seção cruzada do fluxo de calor. O segundo termo da somatória é associado ao aquecimento provocado pelo relaxamento não radiativo ocorrido nas nanopartículas, então, N é o número de nanopartículas expostas ao laser e σ_p é a seção cruzada de absorção das nanopartículas. Os termos β_p e r_p são termos para que se leve em conta o tamanho e formato das nanopartículas (14); r_p é o raio de uma partícula esférica cujo volume seja igual ao calculado para a partícula de interesse e

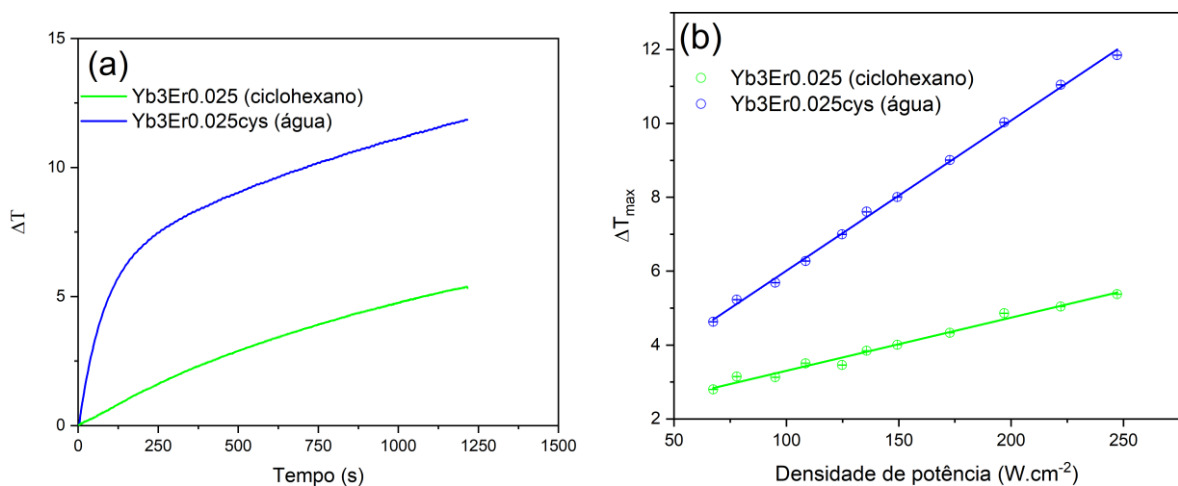
β_p um fator de correção associado ao formato da partícula, cujo formato escolhido foi elipsóide e foram determinados por Baffou e colaboradores (14).

O valor de α para a água em 980 nm foi determinado por Palmer e Williams (15), enquanto do ciclohexano foi obtido um espectro de absorção. A A_b foi calculada a partir da imagem do spot obtida por uma câmera CCD e A_s a área do cilindro formado pela região onde passa o laser, calculada como $(2xA_b + [\text{perímetro de } A_b \times \text{caminho óptico}])$. A seção cruzada de absorção das nanopartículas (σ_p) foi estimada utilizando o espectro de absorção da suspensão, seguindo procedimento descrito por Bastos e colaboradores (4). O número de partículas expostas ao laser (N) foi estimado utilizando a equação 16:

$$N = \frac{C}{V_p} V_l \quad (16)$$

Onde C é a concentração da dispersão em $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, V_p é o volume da partícula e V_l o volume do cilindro do laser que incide sobre a amostra. O V_p foi estimado considerando que as partículas são octaédricas (16–18), e o V_l foi calculado com a área do *spot* e o caminho óptico. Esse mesmo procedimento foi utilizado por Bastos e colaboradores (4).

Figura 43 - (a) perfil de aquecimento provocado pelo laser de excitação para ambas as dispersões e (b) aquecimento máximo provocado pelo laser em função da densidade de potência.



Fonte: o autor.

Nota-se, pela equação 7, que há uma dependência linear entre a variação máxima de temperatura (ΔT_{\max}) com a densidade de potência, fato este observado experimentalmente, como pode ser visto na Figura 43b. O coeficiente angular,

portanto, é o valor da soma das contribuições do solvente e das nanopartículas, multiplicado pelo inverso da condutividade térmica da dispersão. De posse dos valores de α , A_b , A_s , N , σ_p , β_p e r_p , foi possível calcular a condutividade térmica do solvente (Tabela 23). Como pode ser observado, os valores obtidos para as dispersões são extremamente próximas aos valores dos solventes, portanto, essa técnica, utilizando as nanopartículas de LiYF_4 com concentração $4,0 \text{ mg.mL}^{-1}$, se mostra uma excelente alternativa para o cálculo da condutividade térmica de solventes.

Tabela 23 - Valores de condutividade térmica calculados a partir do aquecimento medido pelo termopar e valores encontrados na literatura

| Amostra | Yb3Er0,025 | Yb3Er0,025cys |
|--|-------------------|-----------------|
| Solvente | Ciclohexano | Água |
| Condutividade térmica calculada ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) | $0,118 \pm 0,005$ | $0,56 \pm 0,05$ |
| Condutividade térmica encontrada na literatura ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)* | 0,1176 | 0,60 |

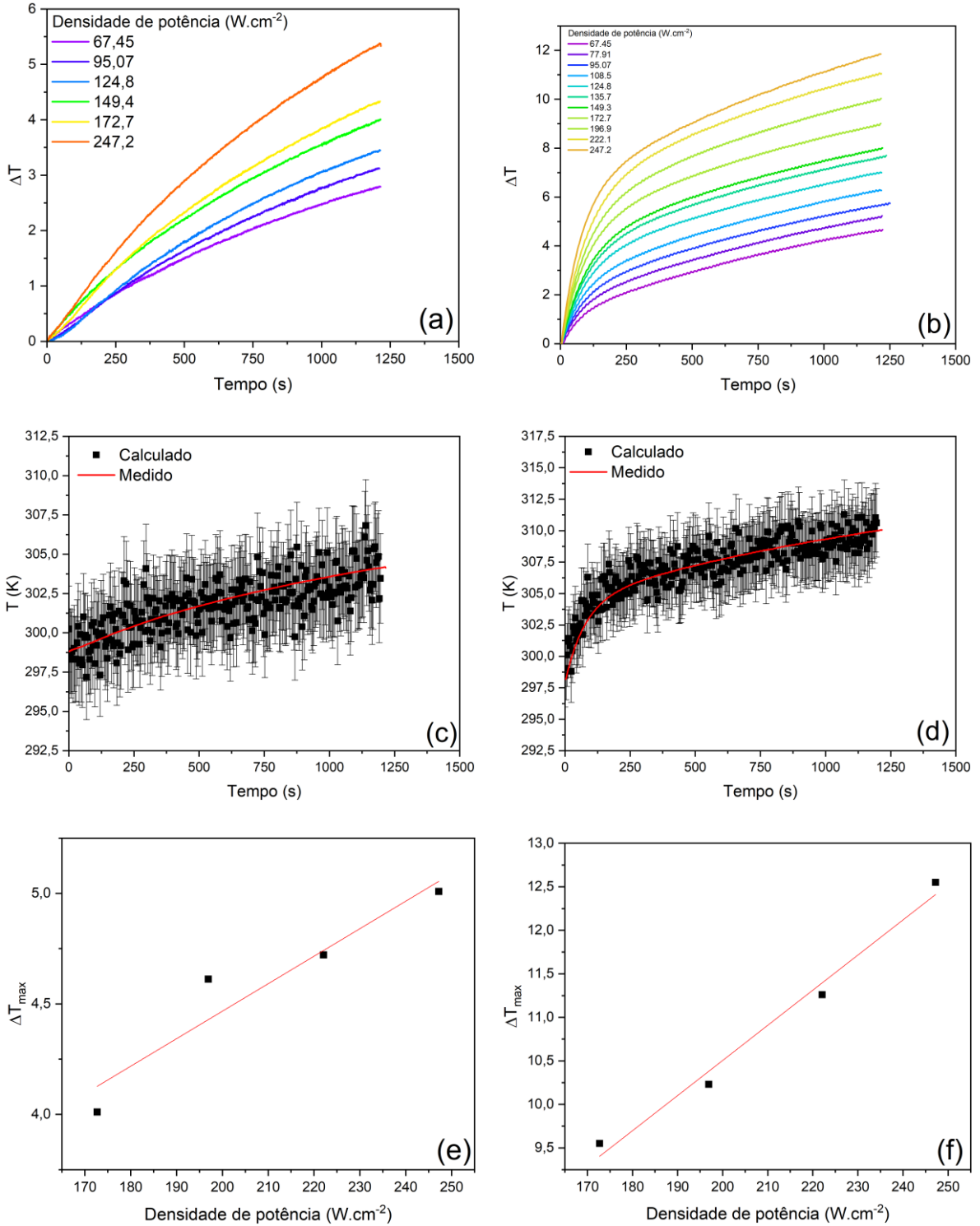
*(19,20)

Fonte: o autor

Os perfis de aquecimento para todas as potências são apresentados na Figura 44a para as amostras em ciclohexano e 44b para as dispersões aquosas, assim como o perfil de aquecimento calculado com o termômetro luminescente (Figuras 44c e 44d). Percebe-se que há uma grande semelhança entre o perfil obtido pelo termopar imerso e o termômetro luminescente. Portanto, a condutividade térmica também foi calculada utilizando o termômetro luminescente, utilizando a reta do ΔT_{max} em função da densidade de potência e a equação 7 (Figuras 44e e 44f). Os espectros para as menores densidades de potência tiveram uma relação sinal-ruído muito elevada, portanto não foram considerados para o cálculo da condutividade térmica para o termômetro luminescente.

Os resultados do cálculo da condutividade térmica estão resumidos na Tabela 24. Nota-se que há um valor semelhante àqueles calculados com o termopar, portanto, os termômetros luminescentes são bons candidatos para se estimar condutividade térmica de solventes.

Figura 44 - Perfis de aquecimento medidos pelo termopar para todas as potências de (a) $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}$ e (b) $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025_cys}$. Perfis de aquecimento para a potência de $247,2 \text{ W.cm}^{-2}$ utilizando o termômetro luminescente para (c) $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}$ e (d) $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025_cys}$. Aquecimento máximo calculado pelo termômetro luminescente em função da densidade de potência do laser para (e) $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}$ e (f) $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025_cys}$.



Fonte: o autor

Tabela 24 - Valores de condutividade térmica calculados utilizando o termômetro luminescente e valores encontrados na literatura

| Amostra | Yb3Er0,025 | Yb3Er0,025cys |
|---|-------------------|----------------------|
| Solvente | Ciclohexano | Água |
| Condutividade térmica calculada ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) | 0,137 ± 0,03 | 0,57 ± 0,03 |
| Condutividade térmica encontrada na literatura ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)* | 0,1176 | 0,60 |

*(19,20)

Fonte: o autor

A partir dessas observações, é possível afirmar que a utilização de termômetro luminescente para o cálculo da condutividade térmica de solventes é um método bastante robusto, uma vez que obteve valores muito próximos aos reportados na literatura.

4.4. Conclusões parciais

As nanopartículas de LiYF_4 dopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} exibindo emissão visível a partir da excitação com laser de 980 nm mostraram-se bons termômetros usando um fator de intensidade (Δ) definido pela razão de intensidade entre as transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Vale ressaltar que estes termômetros primários, os quais não necessitam de curvas de calibração; para isso, utiliza-se a equação 11, derivada da equação de Boltzmann. Apenas é necessário calcular os valores de ΔE e Δ_0 a partir de resultados experimentais.

As partículas tiveram seus ΔE calculados a partir do espectro de emissão, deconvolução e calcula de média ponderada. O Δ_0 foi obtido a partir da relação linear do fator de intensidade em função da densidade de potência do laser de excitação. De posse desses valores, utilizou-se a equação 11 para calcular a temperatura a partir dos espectros de emissão de conversão ascendente. Dois sistemas foram testados: nanopartículas sem modificação estabilizadas por ácido oleico e dispersas em ciclohexano e nanopartículas modificadas com cisteína dispersas em água.

Ambos os sistemas, em ciclohexano e em água, obtiveram uma resposta linear de Δ em função da temperatura medida com um termopar imerso na dispersão. Além disso, ao utilizar a equação 11, verifica-se que o valor de temperatura calculado é bastante próximo ao valor medido, validando assim o uso desses sistemas como termômetros em escala nanométrica. As sensibilidades relativas também foram calculadas e estão condizentes com as descritas na literatura para os dopantes Yb^{3+} e Er^{3+} .

Um termômetro baseado na emissão *down shifting* de Eu^{3+} também foi definido nesse trabalho, utilizando-se a razão entre a intensidade integrada das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. O ΔE entre os estados excitados foi calculado como $1745 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, comprovando que podem ser utilizados para termometria. Em seguida, observou-se uma supressão da luminescência do Eu^{3+} em função da temperatura, devido ao aumento de relaxações não radiativas à altas temperaturas. O valor de Δ mostrou-se quase linear na região estudada, e utilizando-se a distribuição de Boltzmann, notou-se um comportamento linear do gráfico, o que demonstrou sua aplicação como termômetro. Os valores de S_r e δT também foram calculados ($S_r = 2,74 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ e $\delta T = 0,12 \text{ K}$) e comparados com valores encontrados na literatura; o

termômetro apresentado aqui mostrou-se mais sensível do que os encontrados na literatura e tão preciso quanto os melhores valores apresentados, o que permite concluir que este sistema é um excelente termômetro luminescente na região estudada.

A excitação laser utilizada para se medir os espectros de conversão ascendente foi responsável por um aumento de temperatura nas dispersões, tanto em ciclohexano quanto em água, que foi atribuída tanto à absorção do solvente quanto pela relaxação não radiativa ocorrida nas partículas. Utilizando-se um termopar imerso nas dispersões foi possível observar o perfil de aquecimento em função do tempo para cada uma das dispersões e, utilizando o máximo aquecimento promovido pelo laser, calcular a condutividade térmica das dispersões. Tais valores encontram-se bastante próximos aos valores utilizados para os solventes encontrados na literatura, portanto, a técnica resultou em uma excelente alternativa para obtenção da condutividade térmica desses solventes.

O perfil de aquecimento também foi acompanhado utilizando-se o termômetro luminescente. Os valores de temperatura calculados estão em grande concordância com aqueles medidos com o termopar, e os valores calculados utilizando o termômetro luminescente também permitiu estimar com precisão a condutividade térmica dos solventes. Conclui-se, portanto, que é possível utilizar a termometria luminescente com nanopartículas de LiYF_4 para estimar o valor da condutividade térmica dos solventes em que elas estejam dispersas.

4.5. Referências

- 1 Nigoghossian, K.; Messaddeq, Y.; et al. UV and Temperature-Sensing Based on NaGdF₄:Yb(3+):Er(3+)@SiO₂-Eu(tta)₃. **ACS Omega**, v. 2, n. 5, p. 2065–2071, 2017.
- 2 Manzani, D.; Petrucci, J.F.; et al. A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of Er(3+)/Yb(3+) co-doped tellurite glass. **Sci Rep**, v. 7, p. 41596, 2017.
- 3 Vetrone, F.; Naccache, R.; et al. Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. **ACS Nano**, v. 4, n. 6, p. 3254–3258, 2010.
- 4 Bastos, A.R.N.; Brites, C.D.S.; et al. Thermal Properties of Lipid Bilayers Determined Using Upconversion Nanothermometry. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 48, 2019.
- 5 Balabhadra, S.; Debasu, M.L.; et al. Upconverting Nanoparticles Working As Primary Thermometers In Different Media. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 25, p. 13962–13968, 2017.
- 6 Brites, C.D.S., Millán, A., et al. Lanthanides in Luminescent Thermometry. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 2016, cap. 281 p. 339–427.
- 7 Sastri, V.R.; Perumareddi, J.R.; et al. **Modern aspects of rare earths and their complexes**. Amsterdam: Elsevier, 2003.
- 8 Brites, C.D.; Lima, P.P.; et al. Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale**, v. 4, n. 16, p. 4799–4829, 2012.
- 9 Brites, C.D.S.; Balabhadra, S.; et al. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. **Advanced Optical Materials**, v. 7, n. 5, 2018.
- 10 Meert, K.W.; Morozov, V.A.; et al. Energy transfer in Eu(3+) doped scheelites: use as thermographic phosphor. **Opt Express**, v. 22 Suppl 3, p. A961-72, 2014.
- 11 Souza, A.S.; Nunes, L.A.; et al. Highly-sensitive Eu(3+) ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. **Nanoscale**, v. 8, n. 9, p. 5327–5333, 2016.

- 12 Peng, H.; Stich, M.I.; et al. Luminescent Europium(III) nanoparticles for sensing and imaging of temperature in the physiological range. **Adv Mater**, v. 22, n. 6, p. 716–719, 2010.
- 13 Savchuk, O.A.; Carvajal, J.J.; et al. Upconversion thermometry: a new tool to measure the thermal resistance of nanoparticles. **Nanoscale**, v. 10, n. 14, p. 6602–6610, 2018.
- 14 Baffou, G.; Quidant, R.; et al. Nanoscale control of optical heating in complex plasmonic systems. **ACS Nano**, v. 4, n. 2, p. 709–716, 2010.
- 15 Palmer, K.F.; Williams, D. Optical properties of water in the near infrared*. **Journal of the Optical Society of America**, v. 64, n. 8, p. 1107–1110, 1974.
- 16 Zhang, L.; Wang, Z.; et al. Synthesis of LiYF₄:Yb, Er upconversion nanoparticles and its fluorescence properties. **J Nanosci Nanotechnol**, v. 14, n. 6, p. 4710–4713, 2014.
- 17 Rojas-Gutierrez, P.A.; DeWolf, C.; et al. Formation of a Supported Lipid Bilayer on Faceted LiYF₄:Tm³⁺/Yb³⁺ Upconversion Nanoparticles. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 33, n. 12, p. 865–870, 2016.
- 18 Skripka, A.; Karabanovas, V.; et al. Decoupling Theranostics with Rare Earth Doped Nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 12, 2019.
- 19 Koutian, A.; Assael, M.J.; et al. Reference Correlation of the Thermal Conductivity of Cyclohexane from the Triple Point to 640 K and up to 175 MPa. **J Phys Chem Ref Data**, v. 46, n. 1, 2017.
- 20 Ramires, M.L. V; Nieto de Castro, C.A.; et al. Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Water. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 24, n. 3, p. 1377–1381, 1995.

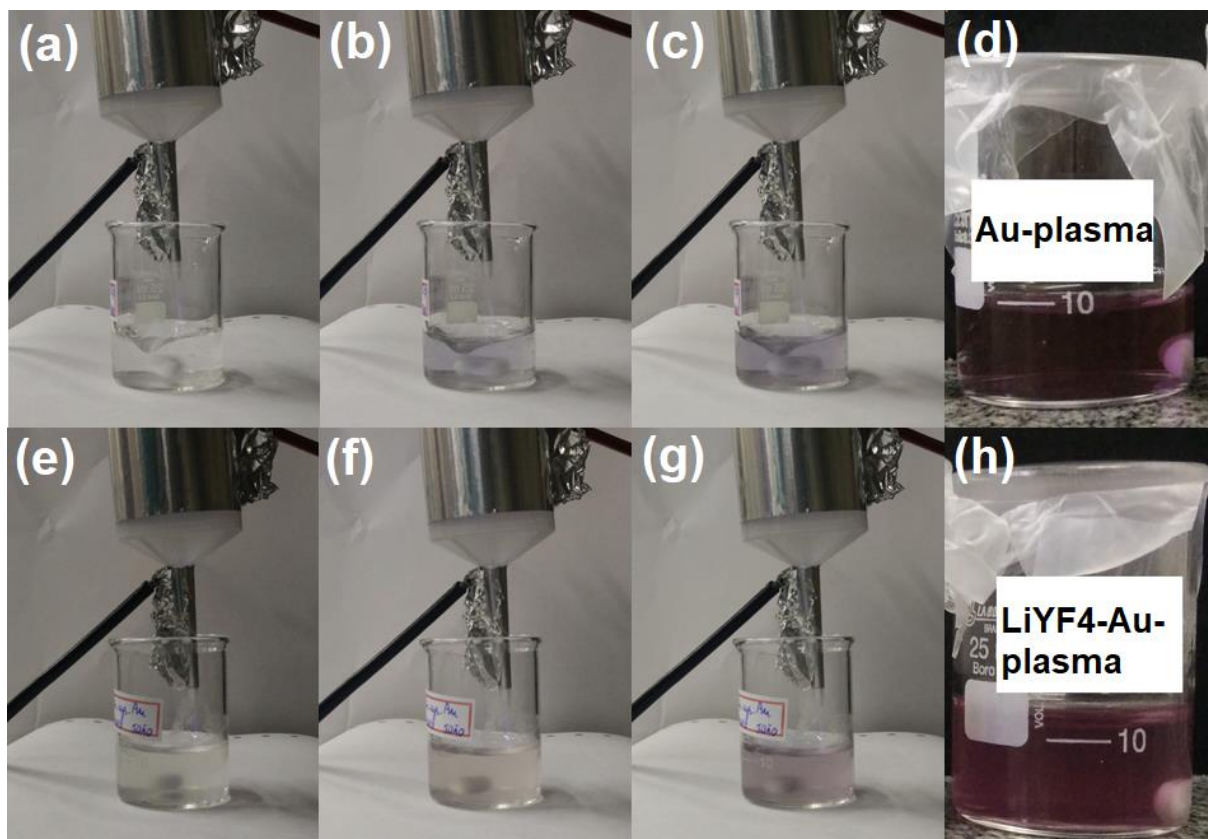
Capítulo 5 – Modificação das nanopartículas de
LiYF₄ com nanopartículas de ouro e estudo de
efeito fototérmico

5. MODIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE LiYF_4 COM NANOPARTÍCULAS DE OURO E ESTUDO DE EFEITO FOFOTÉRMICO.

Em primeiro lugar, foi utilizada a síntese de nanopartículas de ouro assistidas por plasma de gás hélio (1). Essa síntese foi feita na ausência de Eu_2cys , dando origem à amostra denominada Au-plasma e na presença de Eu_2cys , dando origem à amostra chamada de $\text{LiYF}_4\text{-Au-plasma}$.

Durante o tratamento com plasma, uma mudança de coloração foi observada. Partindo de uma solução de citrato de sódio e HAuCl_4 transparente, a coloração gradualmente se alterou para avermelhado, indicando a formação de nanopartículas de ouro. Após cessar o tratamento com plasma, a coloração continuou alterada até chegar em um vermelho típico de coloides de ouro, como mostra a Figura 45a-d. O mesmo foi observado para uma dispersão aquosa de Eu_2cys , juntamente com os precursores das nanopartículas de ouro (Figura 45e-h).

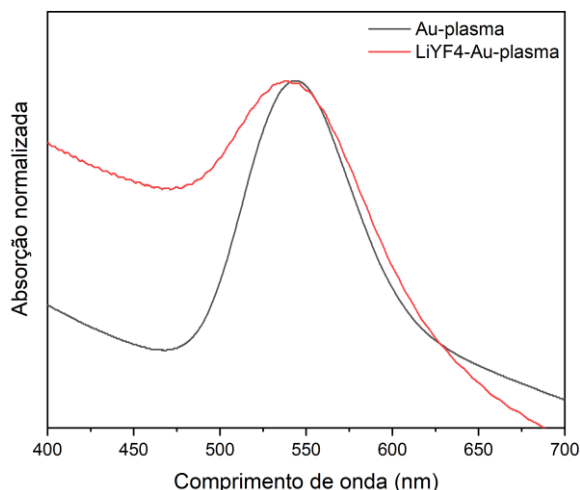
Figura 45 – Fotografias para acompanhamento da mudança de coloração na síntese de (a-d) Au-plasma e (e-h) LiYF4-Au-plasma.



Fonte: (1).

O espectro de absorção na região do visível para ambas as amostras foram feitas, e são apresentados na Figura 46. Observa-se claramente uma banda larga na região de 540 nm, típico de AuNPs (2,3). A amostra Au-plasma possui uma banda centrada em 541 nm, enquanto a LiYF4-Au-plasma teve um ligeiro deslocamento do máximo de absorção para 537 nm. Esse deslocamento pode indicar a formação de partículas menores na presença de Eu₂cys. A tabela 25 possui uma estimativa do tamanho das AuNPs formadas a partir de seu máximo de absorção, segundo Haiss e colaboradores (4). Observa-se também um alargamento da banda de absorção na LiYF4-Au-plasma, indicando uma distribuição de tamanhos mais larga.

Figura 46 - Espectros de absorção na região do visível para as amostras Au-plasma (em preto) e LiYF4-Au-plasma (em vermelho)



Fonte: (1).

Tabela 25 - Tamanho estimado das AuNPs a partir do espectro de absorção no visível

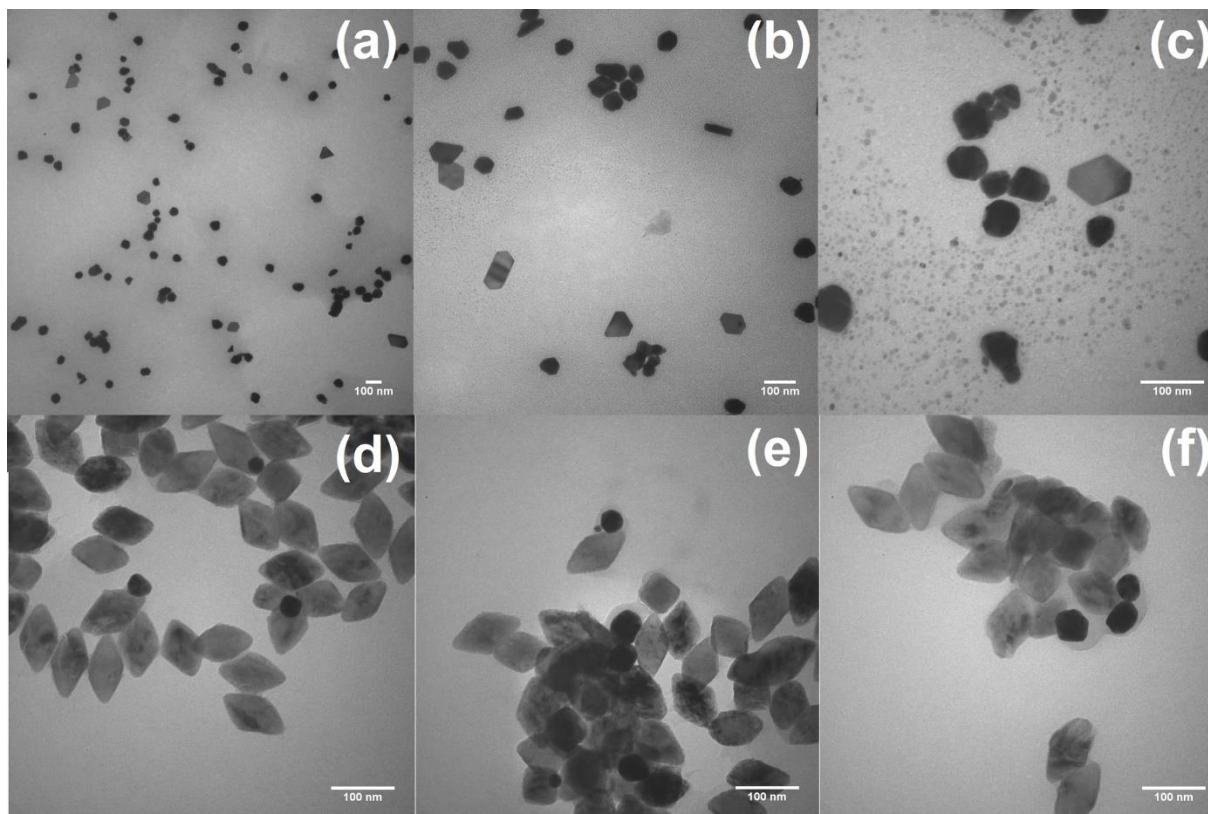
| Amostra | Tamanho das AuNPs |
|-----------------|-------------------|
| Au-plasma | 68 nm |
| LiYF4-Au-plasma | 62 nm |

Fonte: o autor.

Imagens de MET (Figuras 47a-c) da amostra Au-plasma mostraram a formação de AuNPs cujo controle morfológico não foi alcançado, sendo possível observar partículas esféricas, triangulares, bastões e outras diferentes morfologias. A distribuição de tamanhos também não é homogênea, sendo presentes partículas entre 30 e 110 nm. Apesar do pequeno número de partículas cujo tamanho foi (50 partículas), a maior parte delas encontra-se com tamanhos próximos à 70 nm, corroborando com a observação do espectro UV-Vis.

A amostra LiYF4-Au-plasma apresenta nas micrografias de MET (Figuras 47d-f) mostra partículas com formato de losango, características das nanopartículas de LiYF₄, descritas no Capítulo 2. Juntamente com elas, há a presença de outras partículas com maior contraste, atribuídas às AuNPs. Como não há a presença de AuNPs separadas das nanopartículas de Eu₂cys, presume-se que há uma interação entre elas e a cisteína da superfície. Neste caso, não houve imagens suficientes para que fosse determinado o tamanho das AuNPs.

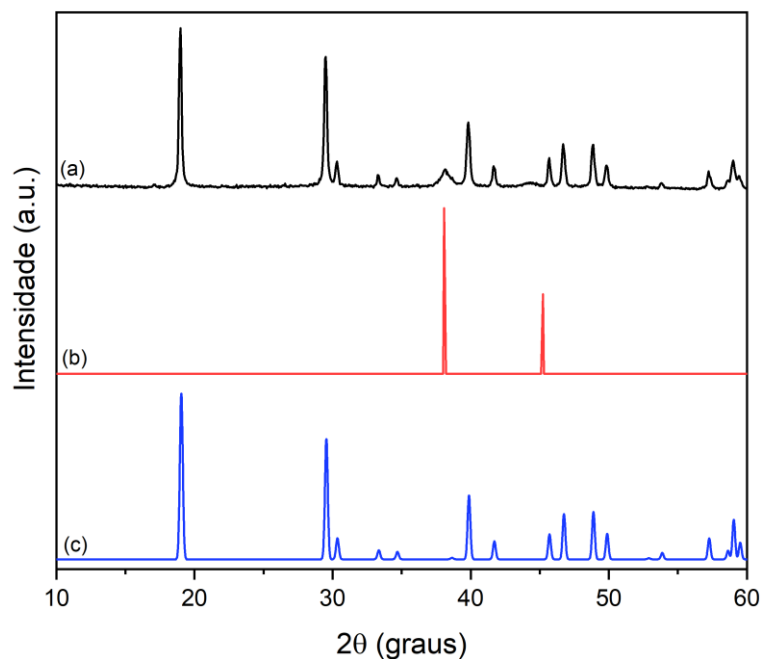
Figura 47 - Micrografias de MET obtidas para a amostras (a-c) Au-plasma e (d-f) LiYF₄-Au-plasma.



Fonte: (1).

Em seguida, foi obtido o difratograma de raios X (Figura 48) para a amostra LiYF₄-Au-plasma. Ainda são observados os picos de difração oriundos da fase tetragonal de LiYF₄, indicando que o tratamento do plasma não foi capaz de promover nenhuma mudança na estrutura cristalina. O tamanho do cristalito também permaneceu inalterado, comprovando que não houve nenhuma mudança na cristalinidade da amostra durante o tratamento com plasma, como apresentado na tabela 26. Entretanto, há o surgimento de um pico na região de $2\theta = 38$ graus, atribuído à fase cúbica de Au (JCPDS = 71-4615). Isso permitiu comprovar a presença de ouro metálico na amostra, atribuído à presença das AuNPs.

Figura 48 - Difratoograma de raios X de (a) LiYF₄-Au-plasma (em preto), (b) padrão cúbico de Au (em vermelho) e (c) padrão tetragonal de LiYF₄ (em azul).



Fonte: (1).

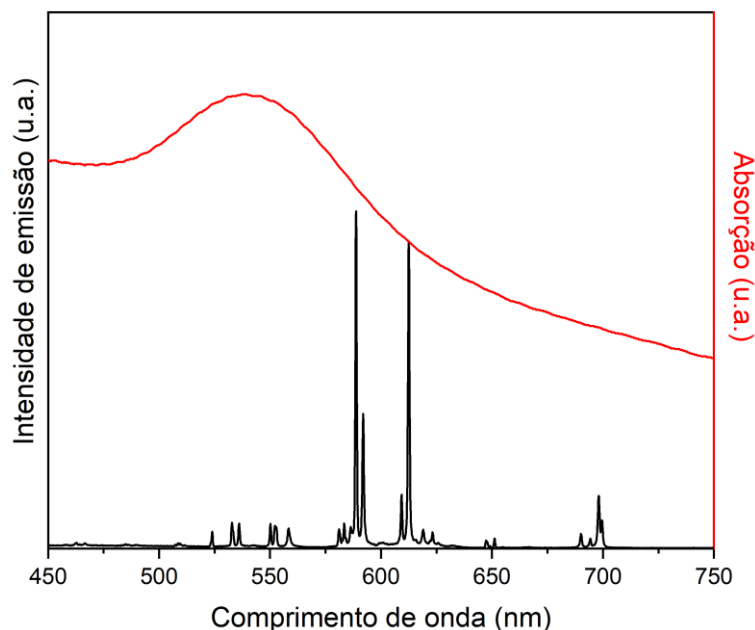
Tabela 26 - Comparação entre o tamanho do cristalito entre as amostras Eu₂_cys e LiYF₄-Au-plasma

| Amostra | Tamanho do cristalito (nm) |
|------------------------------|----------------------------|
| Eu ₂ _cys | 22 ± 1 |
| LiYF ₄ -Au-plasma | 22 ± 1 |

Fonte: o autor.

A Figura 49 mostra o espectro de emissão do Eu³⁺ na amostra Eu_cys, assim como o espectro de absorção da amostra LiYF₄-Au-plasma. É possível observar que há uma pequena sobreposição entre a absorção das AuNPs e a emissão do Eu³⁺, portanto, as propriedades espectroscópicas após a modificação com ouro foram exploradas.

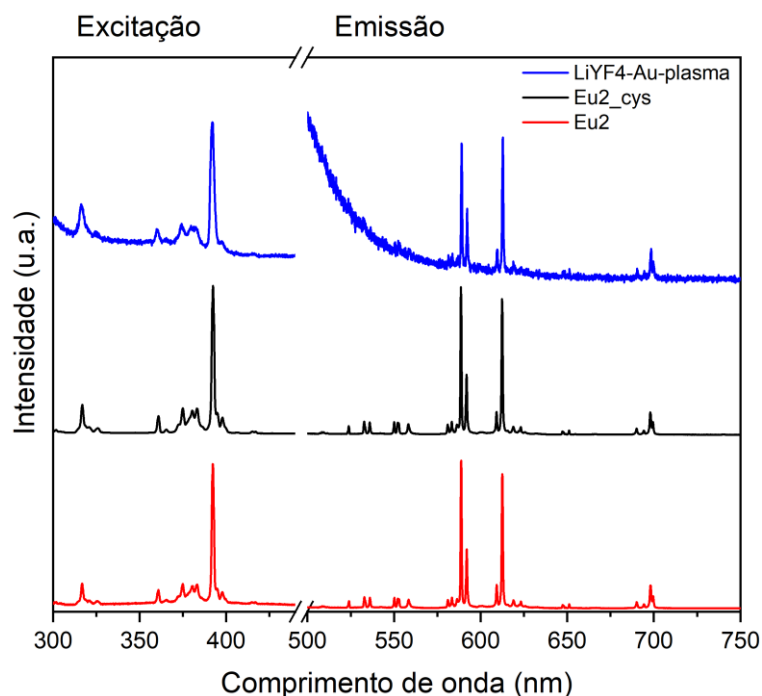
Figura 49 - Espectro de absorção da amostra LiYF₄-Au-plasma (em vermelho) e o espectro de emissão da amostra Eu² (em preto), evidenciando a sobreposição entre elas.



Fonte: (1).

Como explorado no Capítulo 3, o espectro de excitação da amostra Eu² apresenta um máximo de excitação em 392 nm, atribuído à transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6(5,6)$. Após a modificação com cisteína, o perfil de excitação permanece o mesmo; o máximo de excitação continua sendo atribuído à mesma transição, em 392 nm, como mostra a Figura 50. O mesmo ocorre com a emissão: a amostra Eu_{cys} possui o mesmo perfil de emissão, com o máximo de emissão em 612 nm, atribuído à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Portanto, conclui-se que a modificação com cisteína não foi capaz de alterar as propriedades espectroscópicas do íon Eu³⁺. Ao observar as posições e larguras após a modificação com ouro, também não é possível relatar nenhuma mudança, entretanto, a relação sinal-ruído é bastante menor. Uma possibilidade levantada é a supressão da luminescência do európio por conta da absorção das AuNPs. Essa absorção pode gerar um aquecimento localizado, que é o efeito desejado. Como essa síntese obteve uma quantidade muito pequena de amostra, não foi possível testar as propriedades termométricas.

Figura 50 - Espectros de excitação e emissão do Eu^{3+} para as amostras (a) $\text{LiYF}_4\text{-Au-plasma}$ (em azul), (b) $\text{Eu}_2\text{-cys}$ (em preto) e (c) Eu_2 (em vermelho).

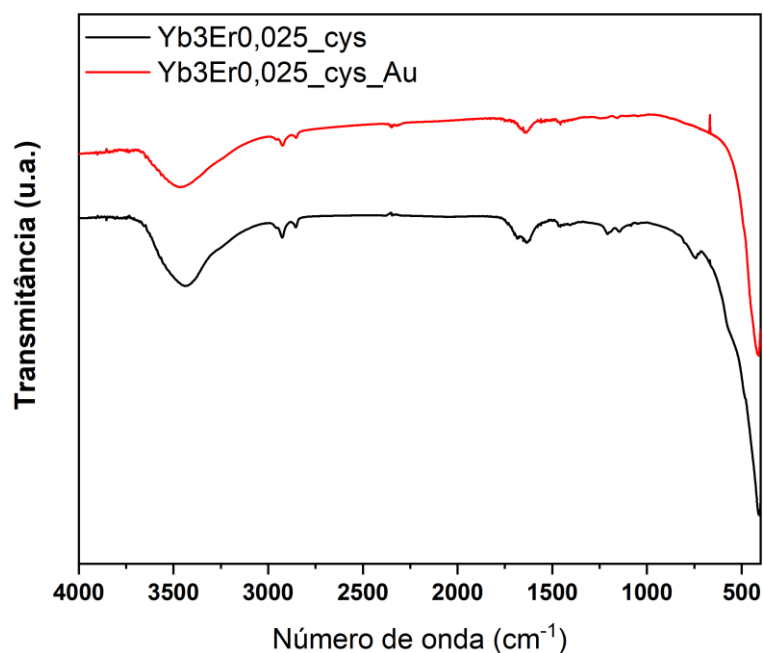


Fonte: (1).

As emissões do íon ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ observadas por conversão ascendente de energia são observadas na região de 550 nm, como descrito no Capítulo 3. Isto faz com que elas tenham uma sobreposição maior que o Eu^{3+} com a absorção das AuNPs, portanto, também foram modificadas com AuNPs para estudar o possível efeito fototérmico.

Diferentemente do tratamento com plasma, as AuNPs foram sintetizadas por método Turkevich e adicionadas à amostra $\text{Yb}_3\text{Er}_{0,025}\text{-cys}$ sob agitação magnética. Esperava-se que houvesse uma interação entre a cisteína presente na superfície das partículas com o ouro. Para confirmar essa ocorrência, foi feito o espectro de FTIR (Figura 51). Observa-se que, após a modificação com cisteína, há a presença de modos vibracionais atribuídos às ligações N-H, como discutido no Capítulo 2 (7,8). Após a adição das AuNPs, essas bandas tiveram sua intensidade bastante suprimida, quase desaparecendo. Isto foi uma indicação de que ocorre uma interação entre as nanopartículas de LiYF_4 modificadas com cisteína e as AuNPs por meio dos grupamentos amina da cisteína presente na superfície.

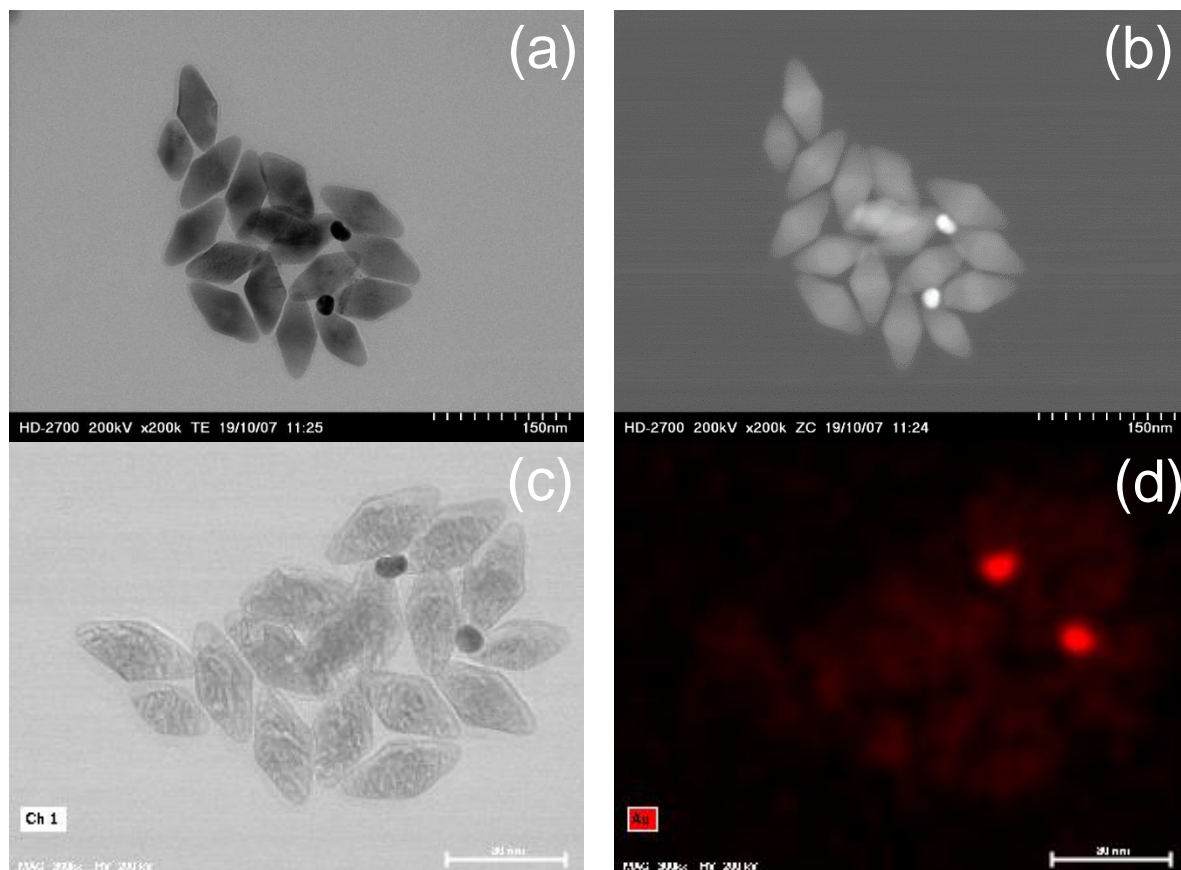
Figura 51 - Espectro de absorção de FTIR da amostra $Yb_3Er_{0,025_cys}$ (em preto) $Yb_3Er_{0,025_cys_Au}$ (em vermelho).



Fonte: o autor.

Foram obtidas imagens de MET de alta resolução (Figura 52). Foi possível observar as nanopartículas de $LiYF_4$ com formato de losango, assim como descrito no Capítulo 2. Entretanto, há a ocorrência de pontos de maior contraste, que foram atribuídas às AuNPs. No modo de aquisição de imagem por contraste Z (onde elementos com maior massa atômica são fotografados com imagem mais clara, Figura 52b), foi possível observar que os pontos de maior contraste de fato possuem maior massa atômica, confirmando se tratarem das AuNPs. Além disso, foi obtido um mapa por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS, Figura 52d), o que confirmou que o ouro era a composição dos pontos de maior contraste. Em adição a isso, as imagens ilustraram que todas as AuNPs estavam associadas à partículas de $LiYF_4$, confirmando que a modificação proposta inicialmente foi bem sucedida.

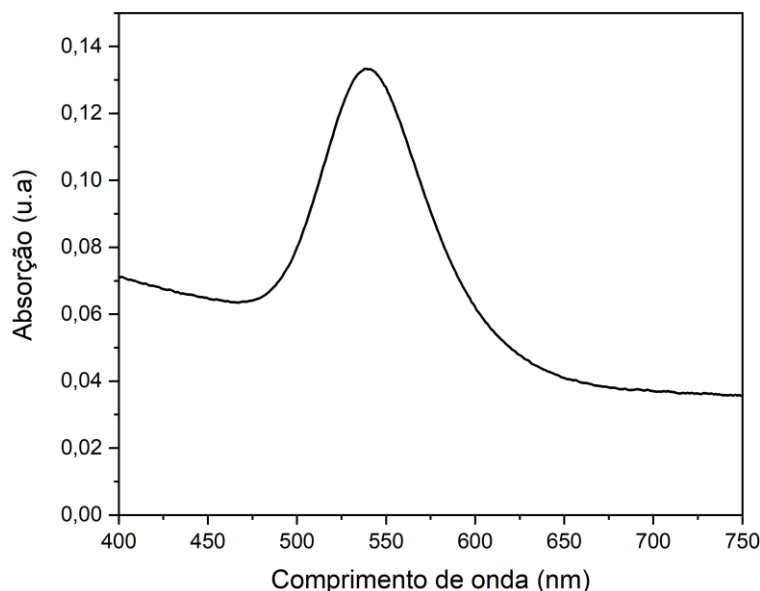
Figura 52 - Imagens de MET de alta resolução para a amostra $Yb_3Er_{0,025}cys_Au$ (a) modo escuro, (b) modo contraste Z, (c-d) mapa EDS, onde vermelho simboliza o elemento Au.



Fonte: o autor.

De acordo com Haiss e colaboradores (4), foi possível estimar o diâmetro das partículas e calcular o número de nanopartículas de ouro em uma suspensão a partir de seu espectro de absorção na região do visível, a Figura 53 ilustra o espectro de absorção da suspensão obtida. Observa-se um máximo de absorção em 538 nm, que coincide com o máximo de absorção para partículas com diâmetro de 64 nm. Contudo, esse valor não está em concordância com as imagens de MET, possivelmente por processos de agregação que ocorreu entre o período em que as imagens foram obtidas e a obtenção do espectro de absorção.

Figura 53 - Espectro de absorção na região do visível da suspensão de nanopartículas de ouro.



Fonte: o autor.

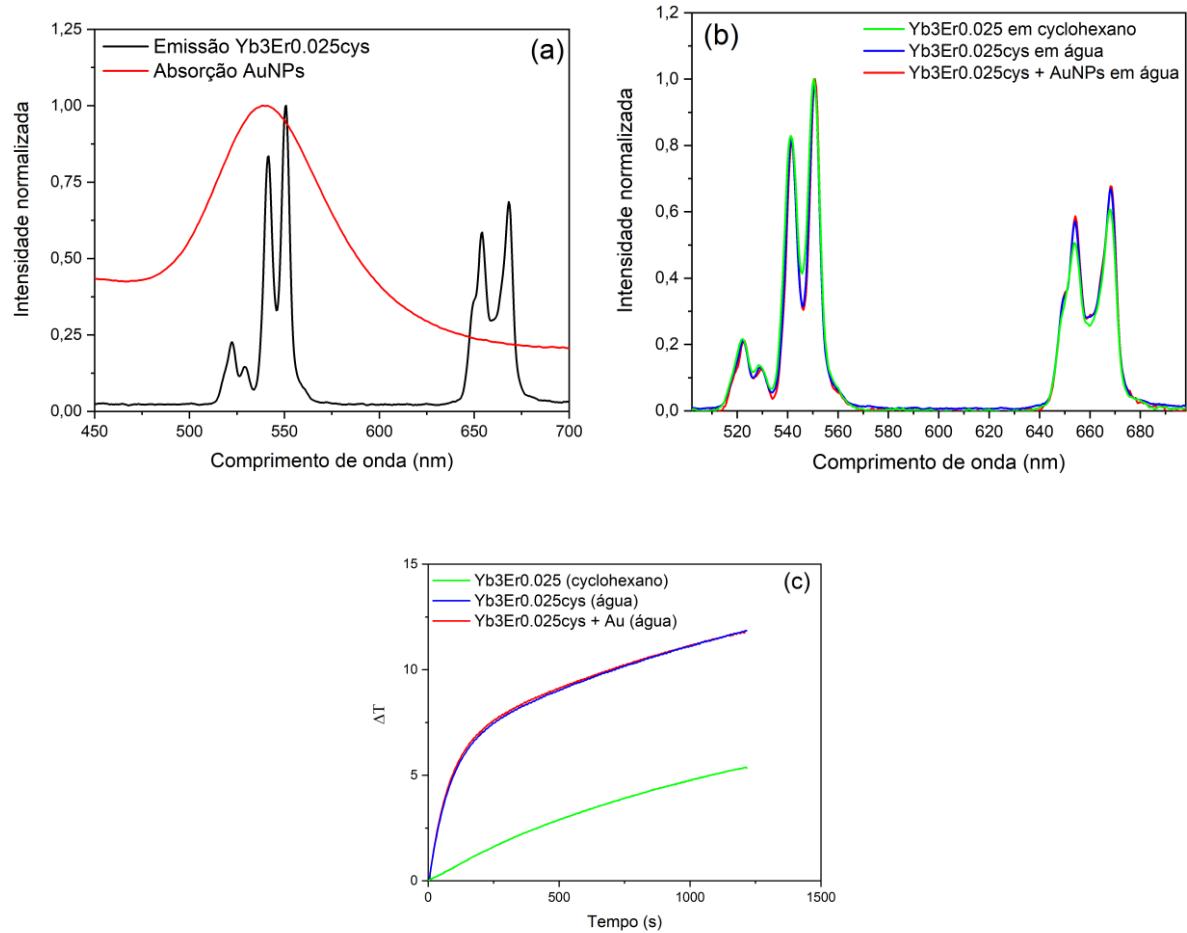
O número de nanopartículas de ouro adicionadas à suspensão de LiYF_4 pode ser estimado utilizando-se a equação 17 (4):

$$N = \frac{A_{450} \times 10^{14}}{d^2 \left[-0,295 + 1,36 \exp\left(-\left(\frac{d-96,8}{78,2}\right)^2\right) \right]} \quad (17)$$

na qual A_{450} é a absorção da suspensão em 450 nm e d o diâmetro das partículas. O número de partículas de ouro estimada utilizando tal equação foi de $(3,05 \pm 0,07) \times 10^8$. Considerando-se o volume e concentração das suspensão de nanopartículas modificadas com cisteína, estimou-se que haviam $1,38 \times 10^{18}$ partículas de LiYF_4 , um número de 10 ordens de grandeza maior.

A Figura 54a mostra a sobreposição entre a emissão do Er^{3+} e a absorção das nanopartículas de ouro. Como dito anteriormente, elas possuem uma alta sobreposição, o que contribuiu para a suposição de uma transferência de energia e possível aquecimento da amostra. Portanto, a partir da excitação com laser 980 nm com densidade de potência 247 W.cm^{-2} , esperava-se um efeito de aquecimento maior do que aquele observado com as partículas dispersas em água. Como pode ser notado pela Figura 54c, tal aquecimento não foi atingido. A Figura 54b mostra que também não houve nenhuma alteração no espectro de emissão do Er^{3+} na ausência e na presença das nanopartículas de ouro.

Figura 54 - (a) Sobreposição entre a absorção das nanopartículas de ouro, (b) espectro de emissão das nanopartículas de LiYF_4 modificadas com cisteína na presença e na ausência das nanopartículas de ouro e (c) perfil do aumento de temperatura induzido pela incidência de um laser de excitação em 980 nm com densidade de potência 247 W.cm^{-2} nas amostras modificadas apenas com cisteína (em azul) e modificadas com cisteína e nanopartículas de ouro (em vermelho).



Fonte: o autor.

O resultado de geração de aquecimento fototérmico não foi atingido, porém, vale notar que o número de partículas de LiYF_4 era muito maior que de nanopartículas de ouro, portanto, existe a possibilidade que o efeito não foi pronunciado em função da concentração e, por conseguinte, não detectado. Como uma etapa futura, poderá ser ajustado o número de nanopartículas de ouro para se tentar observar esse efeito de aquecimento, assim como a modificação de toda a superfície dos nanocristais com ouro, para promover uma menor distância e, assim, favorecer a transferência de energia.

5.1. Conclusões parciais

A caracterização estrutural dos nanocristais de LiYF_4 modificados com nanopartículas de ouro se mostrou um sucesso. A DRX não mostrou nenhuma alteração nos picos de difração da matriz de fluoreto, entretanto, houve o surgimento de um pico associado à fase cúbica de ouro. As imagens de MET mostrou pontos de maior contraste que foram atribuídas à presença das nanopartículas de ouro, e confirmadas por meio do contraste Z e mapeamento por EDS. No FTIR foi observada a supressão das bandas atribuídas às ligações N-H, o que permitiu concluir que as interações entre as nanopartículas e o ouro se davam pelo grupamento amina contido na cisteína.

Utilizando o espectro de absorção na região do visível da suspensão das nanopartículas de ouro, foi possível estimar o seu diâmetro e o número de partículas adicionadas à suspensão de LiYF_4 . Notou-se uma discrepância entre o obtido por MET e pelo espectro de absorção, atribuído à uma agregação das nanopartículas de ouro. O número de nanopartículas de ouro adicionada foi 10 ordens de grandeza menor do que o número de partículas na suspensão de LiYF_4 .

Havia também uma grande sobreposição entre a emissão do Er^{3+} e a absorção das nanopartículas de ouro, o que permitiu a hipótese da geração de aquecimento para tratamento fototérmico, entretanto, não foi possível observar um aumento de temperatura sob excitação de 980 nm. Uma hipótese levantada para que não houvesse aquecimento é o número muito menor de nanopartículas de ouro, o que impossibilitou a transferência efetiva de energia de maneira a contribuir para um aumento de temperatura.

5.2. Referências

- 1 Gonçalves, J.M.; Guillot, P.; et al. Atmospheric plasma-assisted modification of nanosized LiYF₄:Eu³⁺ with gold nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 18, p. 16724–16731, 2019.
- 2 Huang, X.; Jain, P.K.; et al. Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy. **Nanomedicine**, v. 2, n. 5, p. 681–693, 2007.
- 3 Huang, X.; El-Sayed, M.A. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. **Journal of Advanced Research**, v. 1, n. 1, p. 13–28, 2010.
- 4 Haiss, W.; Thanh, N.T.; et al. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-vis spectra. **Anal Chem**, v. 79, n. 11, p. 4215–4221, 2007.
- 5 Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- 6 Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K.; et al. Crystal-field analysis of Eu³⁺ in LiYF₄. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 5, n. 44, p. 8359–8374, 1993.
- 7 Ramírez-García, G.; Honorato-Colin, M.Á.; et al. Theranostic nanocomplex of gold-decorated upconversion nanoparticles for optical imaging and temperature-controlled photothermal therapy. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 384, 2019.
- 8 Wei, Z.; Sun, L.; et al. Cysteine modified rare-earth up-converting nanoparticles for in vitro and in vivo bioimaging. **Biomaterials**, v. 35, n. 1, p. 387–392, 2014.

◇ Conclusão geral

Neste trabalho foi abordada a síntese, caracterização e modificação de nanopartículas de LiYF_4 dopadas com íons lantanídeos. O método de síntese escolhido foi a decomposição térmica de trifluoroacetatos, que rendeu nanopartículas em formato de losango com dimensões de aproximadamente 80 x 50 nm, que apresentaram a fase cristalina tetragonal com tamanho de cristalito de aproximadamente 20 nm. A espectroscopia FTIR permitiu concluir que as partículas obtidas possuíam em sua superfície o ácido oleico, que atuou como estabilizador estérico para esses nanomateriais, conferindo dispersão dessas partículas somente em solventes apolares, como ciclohexano. Em seguida, foi feita uma modificação com cisteína na superfície dessas partículas, a partir da epoxidação do ácido oleico e abertura do anel epóxido pela cisteína. Essa modificação não alterou as características morfológicas das partículas, como tamanho e formato, da mesma forma em que não alterou as propriedades cristalinas (fase cristalina e tamanho de cristalito), entretanto, por espectroscopia FTIR, foi possível confirmar o surgimento de bandas associadas à ligações N-H, evidenciando não só o sucesso na modificação, como um indicativo que a abertura do anel epóxido se deu pelo grupamento tiol da cisteína. Essa modificação permitiu que as nanopartículas fossem dispersas em água.

Tais partículas foram dopadas com o íon Eu^{3+} ou codopadas com o par Yb^{3+} e Er^{3+} com o objetivo de se estudar as propriedades espectroscópicas de *downshifting* e conversão ascendente de energia, respectivamente. A luminescência de Eu^{3+} por *downshifting* permitiu concluir que há a ocupação de apenas um sítio de simetria que, de acordo com as observações da emissão em alta resolução, apresentou simetria S_4 . Foi possível observar emissões oriundas de dois estados excitados diferentes, o ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_0$, que permitiram concluir que a energia de fônon da matriz de fato é baixa, uma vez que o decaimento não radiativo entre esses dois estados excitados não foi completo. Os tempos de vida do estado excitado foram calculados, sendo 9,43 ms para o ${}^5\text{D}_0$ e 1,65 ms para o ${}^5\text{D}_1$, mostrando que há um grande decaimento não radiativo do ${}^5\text{D}_1$ para o ${}^5\text{D}_0$. À temperaturas criogênicas, esses tempos de vida se tornaram bastante próximos (7,94 ms para o ${}^5\text{D}_0$ e 7,62 ms para o ${}^5\text{D}_1$), uma vez que o decaimento não radiativo foi suprimido.

Já a emissão por conversão ascendente de energia utilizando o par Yb^{3+} e Er^{3+} foi feita com excitação em 980 nm. Foi possível observar duas regiões de emissão, uma no verde ($\lambda \approx 550$ nm), atribuída às transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, e outra na região do vermelho ($\lambda \approx 650$ nm), atribuída à transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} . Por possuir uma seção de choque maior e estado excitado ressonante à estados excitados do Er^{3+} , o íon Yb^{3+} serviu como sensibilizador da luminescência pelo mecanismo ETU. Variando-se a potência do laser, foi observado um aumento exponencial da intensidade, que permitiu concluir que dois fótons estavam envolvidos em ambas as emissões. Essas observações foram feitas tanto para a amostra em estado sólido, quanto para as amostras dispersas em ciclohexano e água. Apesar de a água ser conhecida como supressor de luminescência por decaimentos não radiativos e também absorver na região de 980 nm, a única mudança ocorrida foi uma menor intensidade de emissão, com os processos de conversão ascendente de energia ainda envolvendo dois fótons.

Em seguida, as propriedades espectroscópicas desses materiais foram exploradas como sensores de temperatura. O íon Er^{3+} possui dois estados excitados que são chamados termicamente acoplados, ou seja, sua população relativa e, portanto, sua intensidade é dependente da temperatura do meio em que se encontram. Tais níveis são responsáveis pela emissão na região de 550 nm, ou seja, os níveis são o ${}^2\text{H}_{11/2}$ e o ${}^4\text{S}_{13/2}$. Foram feitos espectros de emissão de conversão ascendente de energia em diferentes temperaturas e utilizando uma equação derivada da lei de distribuição de Boltzmann, foi possível calcular a temperatura do meio a partir do espectro de emissão do íon Er^{3+} sob excitação em 980 nm. Portanto, a conversão ascendente de energia do Er^{3+} funcionou como um termômetro primário (sem a necessidade de uma curva de calibração). A sensibilidade térmica relativa do termômetro descrito neste trabalho está próxima à encontrada para o mesmo íon na literatura, enquanto a incerteza na temperatura foi ligeiramente maior, devido à relação sinal-ruído não ter sido otimizada apropriadamente. Tanto as amostras dispersas em ciclohexano como em água foram capazes de obter bons resultados no cálculo da temperatura.

Os estados excitados ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} também são termicamente acoplados, portanto foram escolhidas as emissões ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ para ser um termômetro. Houve uma supressão da luminescência com o aumento da temperatura,

devido à um aumento nas perdas de energia não radiativas no sistema. A razão entre essas intensidades possuiu boa resposta com a variação da temperatura utilizando uma equação de distribuição de Boltzmann, que tornou possível o cálculo da temperatura a partir da emissão do Eu^{3+} . O termômetro luminescente de Eu^{3+} descrito neste trabalho apresentou um valor de sensibilidade térmica relativa maior do que exemplos encontrados na literatura e valores de incerteza de temperatura menores, indicando ser um excelente material para aplicações termométricas.

Como exemplo de aplicação dos termômetros luminescentes por conversão ascendente de energia, eles foram utilizados para o cálculo da condutividade térmica das dispersões de nanopartículas. Em primeiro lugar, a condutividade térmica foi obtida a partir dos dados medidos por um termopar imerso nas suspensões (em ciclohexano ou em água), cujos valores obtidos foram iguais aos encontrados na literatura para os solventes utilizados. Em seguida, utilizando o cálculo da temperatura com os termômetros luminescentes por conversão ascendente de energia do íon Er^{3+} , foram calculados os valores da condutividade térmica dos solventes, onde novamente foram obtidos valores iguais aos encontrados na literatura para os solventes. Dessa maneira, foi validado o cálculo da condutividade térmica a partir da termometria luminescente.

Por fim, as nanopartículas modificadas com cisteína foram funcionalizadas com nanopartículas de ouro, a fim de se estudar as propriedades fototérmicas do sistema. Foram utilizadas duas funcionalizações diferentes: a primeira pela síntese *in situ* das nanopartículas de ouro por aplicação de plasma de He e a segunda pela simples mistura das nanopartículas modificadas com cisteína e nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método de Turkevich sob agitação.

No primeiro caso, o plasma foi responsável pela produção de espécies redutoras em uma suspensão de nanopartículas de LiYF_4 dopadas com Eu^{3+} , formando nanopartículas de ouro, como pôde ser observado a olho nu. O máximo de absorção na região do visível foi compatível com a formação das nanopartículas de ouro de aproximadamente 70 nm, o que foi confirmado por microscopia eletrônica de transmissão. A difração de raios X não mostrou nenhuma modificação na estrutura cristalina do LiYF_4 , entretanto, atestou a formação da fase cúbica de ouro. Na luminescência do íon Eu^{3+} não foram observadas mudanças nas posições ou na largura das bandas, contudo, a razão entre o sinal e o ruído do espectro teve uma

diminuição considerável na presença de ouro, levando a crer que houve uma supressão por conta de transições não radiativas.

Para se estudar um possível efeito fototérmico, nanopartículas de ouro foram sintetizadas por método Turkevich e misturadas sob agitação magnética. A supressão das bandas atribuídas às ligações N-H no espectro de FTIR indicou que pode haver uma interação entre as nanopartículas de ouro com a superfície das partículas de LiYF_4 por meio dos grupos amina presentes na cisteína. As imagens da microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução no modo escuro, juntamente com o modo contraste Z e mapeamento por EDS mostraram a presença de nanopartículas de ouro na superfície das partículas de LiYF_4 . Em seguida, foi medida a taxa de aquecimento máximo com a incidência do laser de excitação em 980 nm, que não mostrou nenhum efeito fototérmico.

◇ Perspectivas

Neste trabalho, foram explorados termômetros luminescentes baseados em LiYF_4 dopados com íons lantanídeos tanto em seu estado sólido, no caso das partículas dopadas com Eu^{3+} , como em dispersões em solventes orgânicos e dispersões aquosas, utilizando o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ como dopantes.

O termômetro luminescente baseado na razão entre as emissões oriundas dos estados excitados $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ podem ser utilizados, por exemplo, revestimentos funcionais em peças de grande interesse industrial, cujo estresse térmico necessite ser definido. Para isso, são necessários estudos adicionais para se discutir os melhores dispersantes para essa matriz, assim como os limites de temperatura que podem ser utilizados para essa técnica. Desse modo, os resultados apresentados aqui servem como uma excelente prova de conceito, necessitando um ligeiro aprofundamento dos estudos para que esse material possa ser amplamente aplicado.

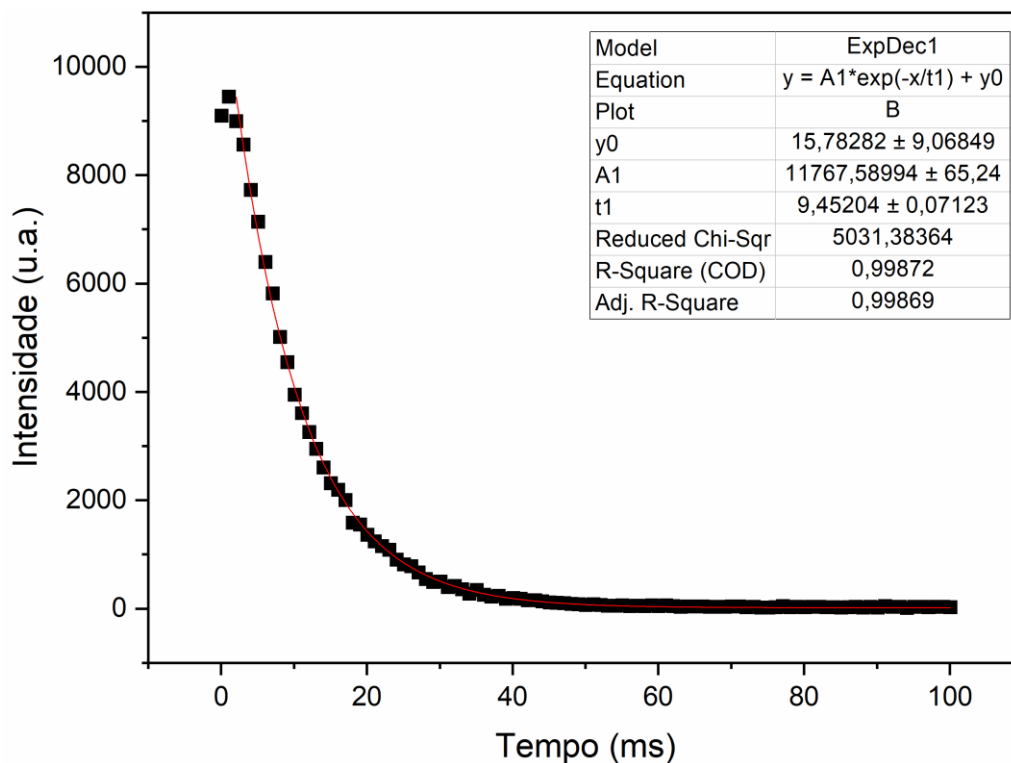
Já os termômetros baseados na conversão ascendente do par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ mostrou-se útil para se estimar a condutividade térmica de solventes. Portanto, esse tipo de material pode ser amplamente aplicado com essa finalidade, uma vez que outros métodos possuem algumas desvantagens citadas, como custo e erros intrínsecos. Entretanto, ainda há espaço para otimização desse sistema, uma vez que os valores de incertezas na temperatura calculados possuem um valor elevado. Portanto, são necessários estudos posteriores para encontrar a concentração ideal tanto da dispersão de nanopartículas em si, quanto de dopantes no material em si.

Apesar do resultado negativo na geração de calor com a transferência de energia da emissão do Er^{3+} para nanopartículas de ouro, ainda se acredita que este efeito seja possível. Um dos possíveis parâmetros a serem alterados é a quantidade de nanopartículas de ouro em relação às nanopartículas luminescentes. Alternativamente, modificações na superfície das nanopartículas de LiYF_4 de maneira a possibilitar ligações covalentes entre elas e as nanopartículas de ouro podem ser uma alternativa viável para observar o fenômeno desejado.

Portanto, essa tese abre diversas possibilidades futuras, tanto para materiais aplicados quanto para estudos de ciência básica envolvendo transferência de energia.

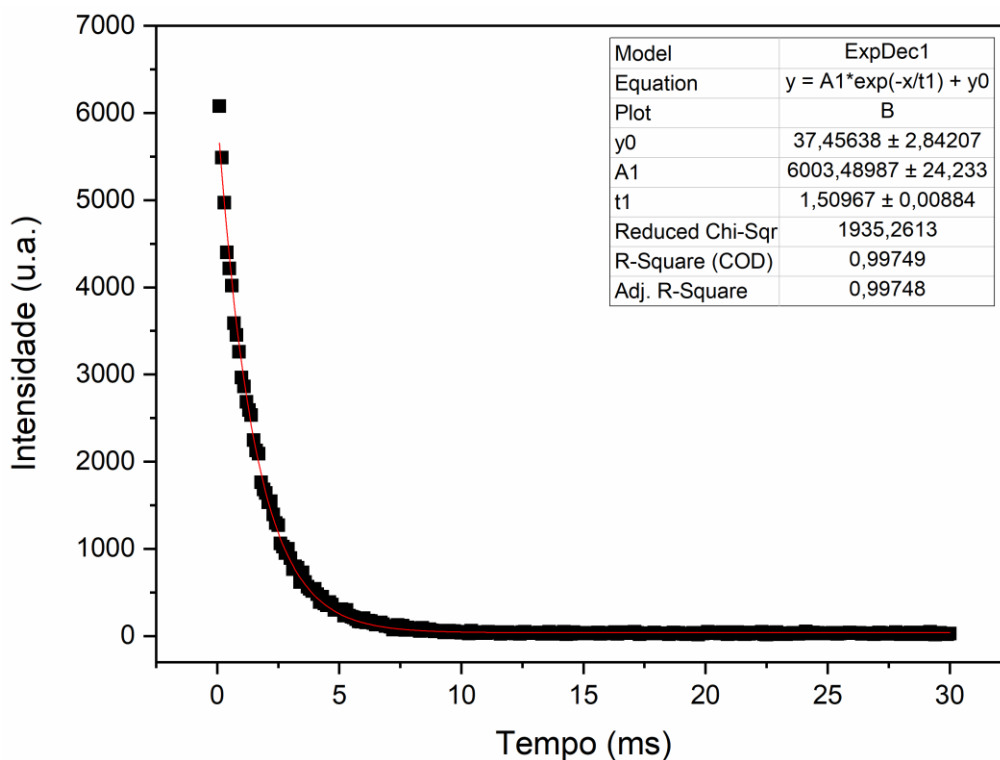
Apêndice

Figura A 1 - Parâmetros de ajuste monoexponencial para o tempo de vida do estado excitado 5D_0 para a amostra Eu2 em temperatura ambiente. $\lambda_{exc} = 392 \text{ nm}$ e $\lambda_{emi} = 612 \text{ nm}$.



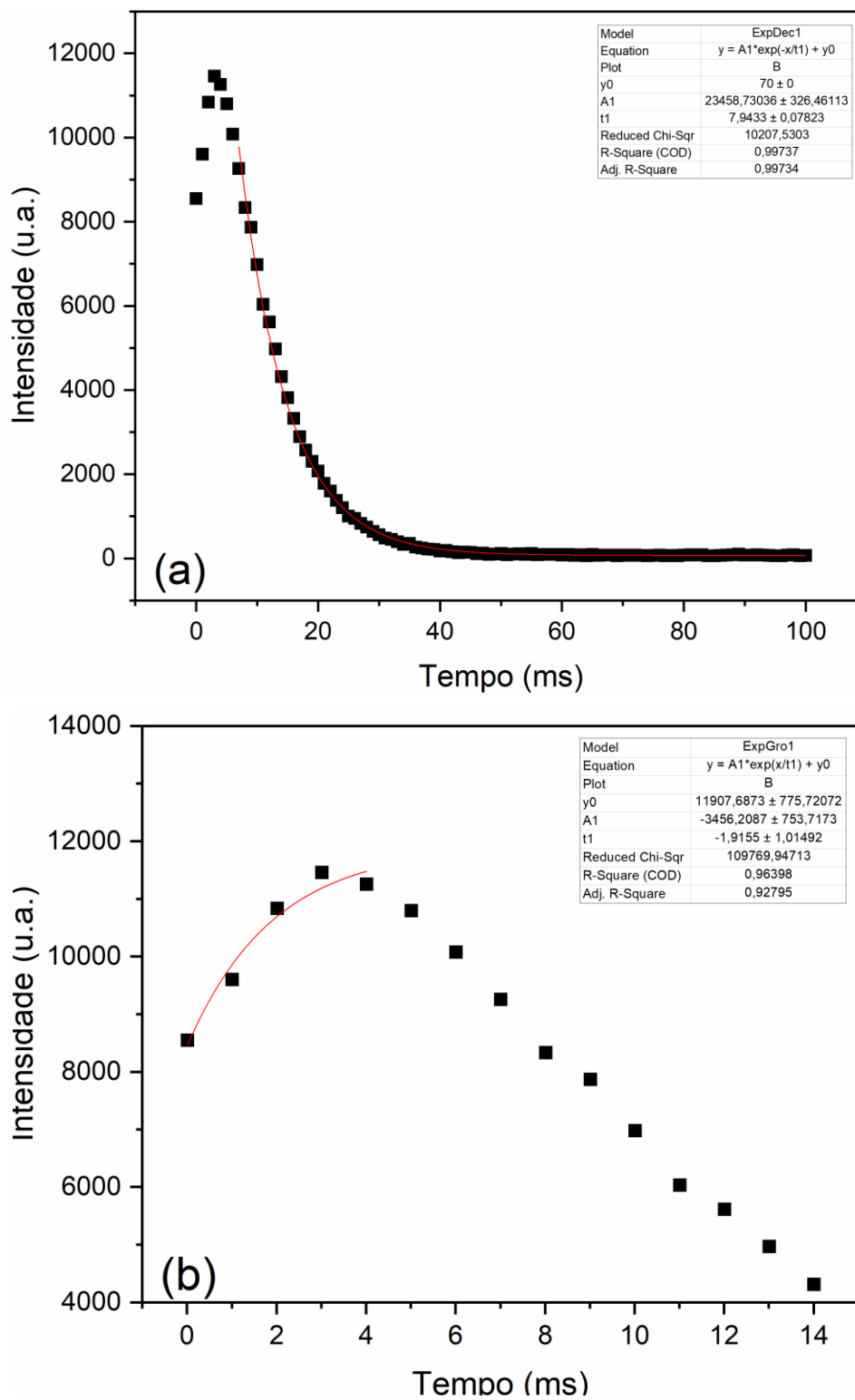
Fonte: o autor.

Figura A 2 - Parâmetros de ajuste monoexponencial para o tempo de vida do estado excitado 5D_1 para a amostra Eu2 em temperatura ambiente. $\lambda_{exc} = 392 \text{ nm}$ e $\lambda_{emi} = 555 \text{ nm}$.



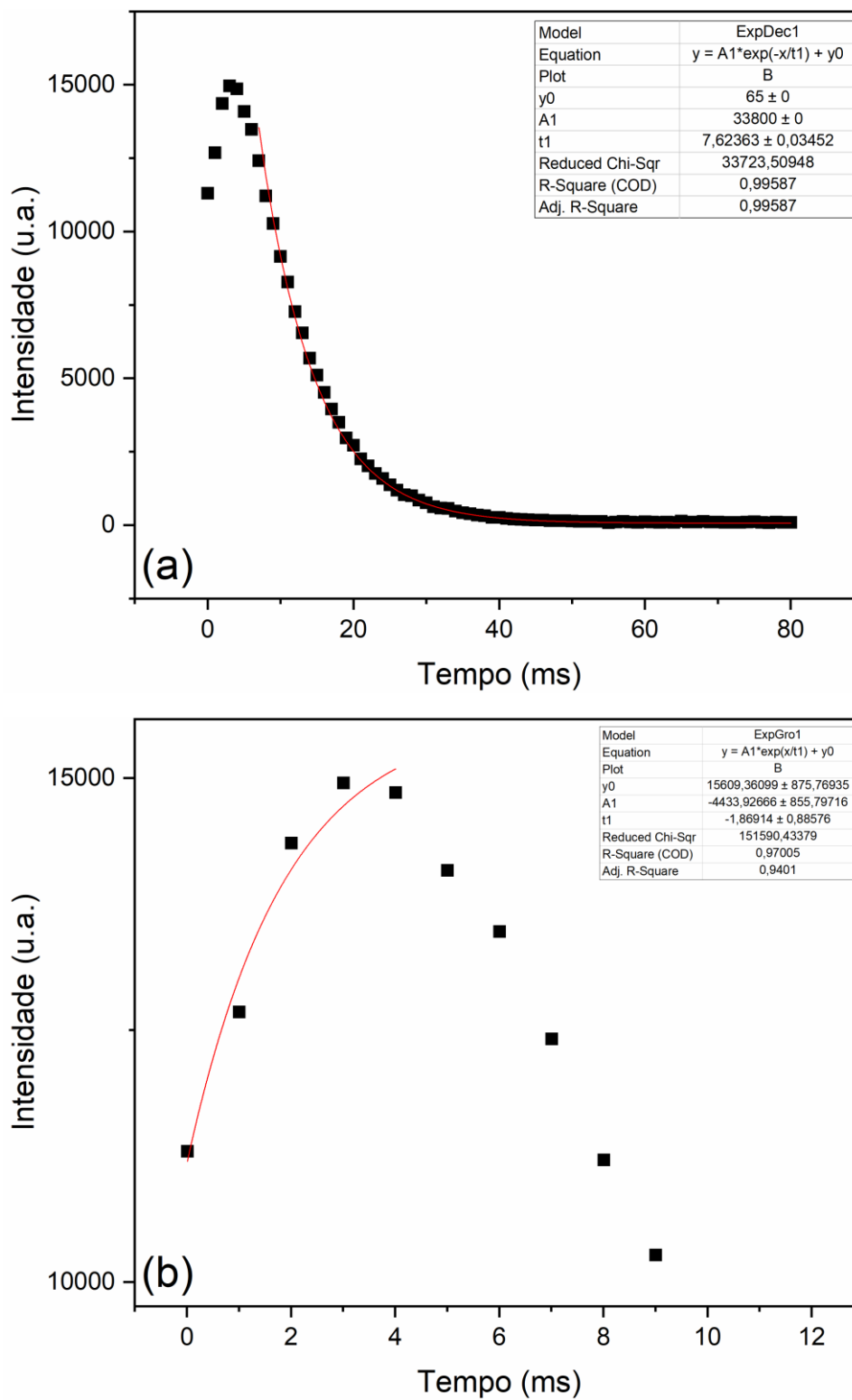
Fonte: o autor.

Figura A 3 – (a) Parâmetros de ajuste monoexponencial para o tempo de vida do estado excitado 5D0 para a amostra Eu2 à 12K e (b) ajuste do rise time. $\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$ e $\lambda_{emi} = 613,5 \text{ nm}$.



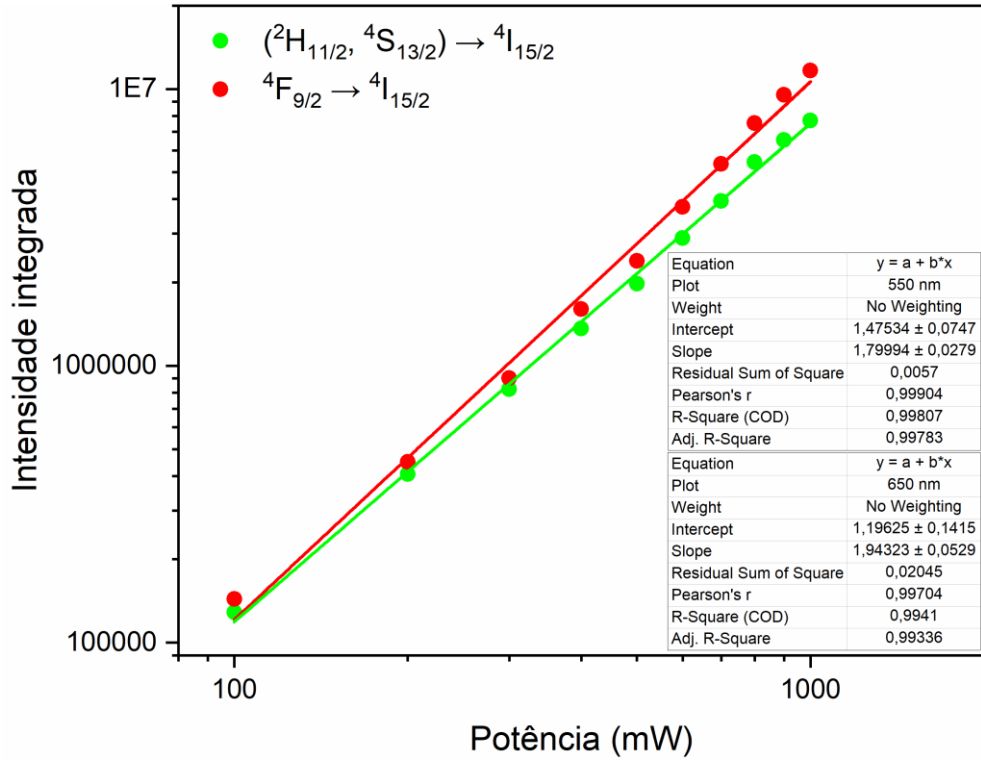
Fonte :o autor.

Figura A 4 - (a) Parâmetros de ajuste monoexponencial para o tempo de vida do estado excitado 5D_1 para a amostra Eu2 à 12K e (b) ajuste do rise time. $\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$ e $\lambda_{emi} = 554 \text{ nm}$.



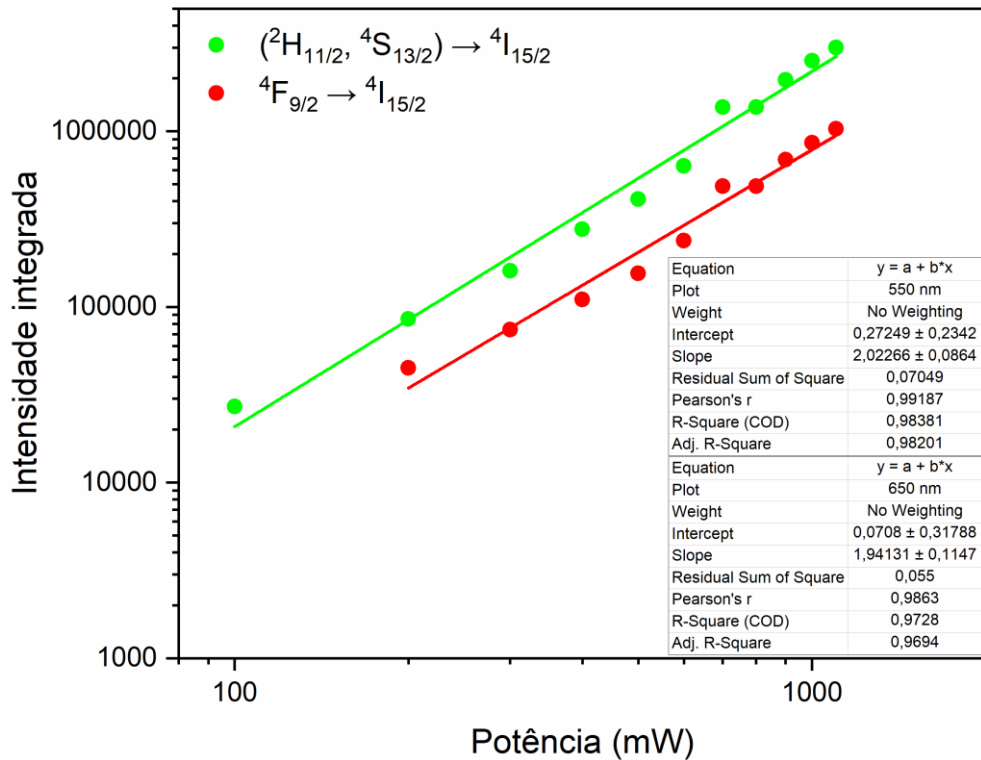
Fonte: o autor.

Figura A 5 – Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra $Yb_{20}Er_2$ em função o logaritmo da potência de excitação em estado sólido.



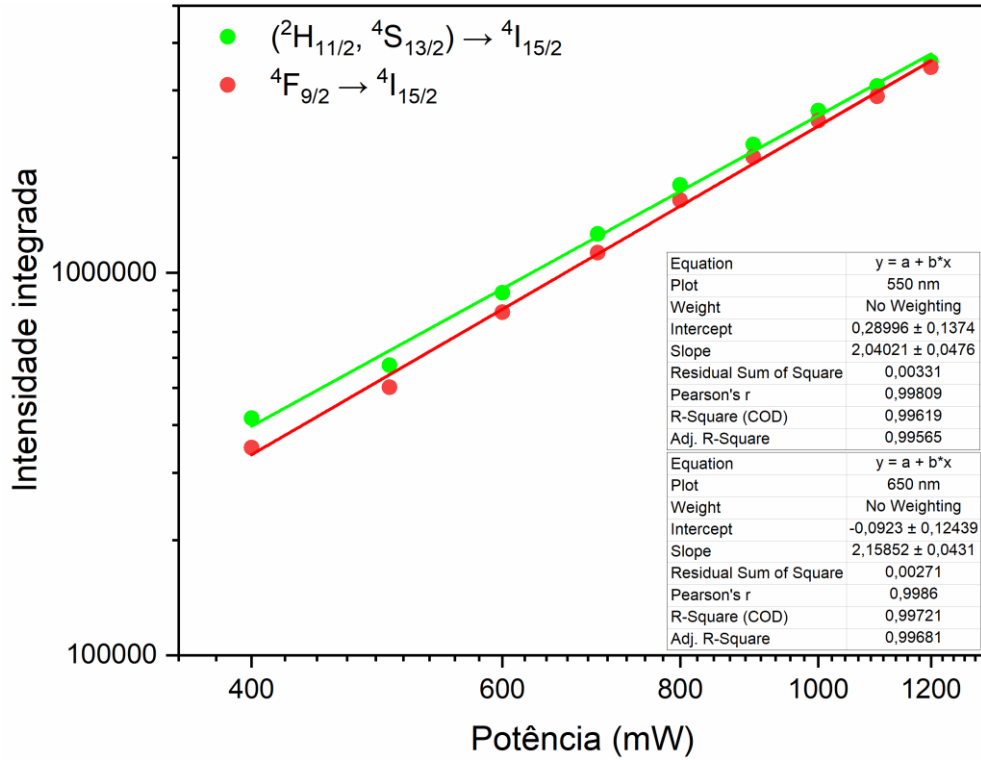
Fonte: o autor

Figura A 6 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra $Yb_{3}Er_{0,1}$ em função o logaritmo da potência de excitação em estado sólido.



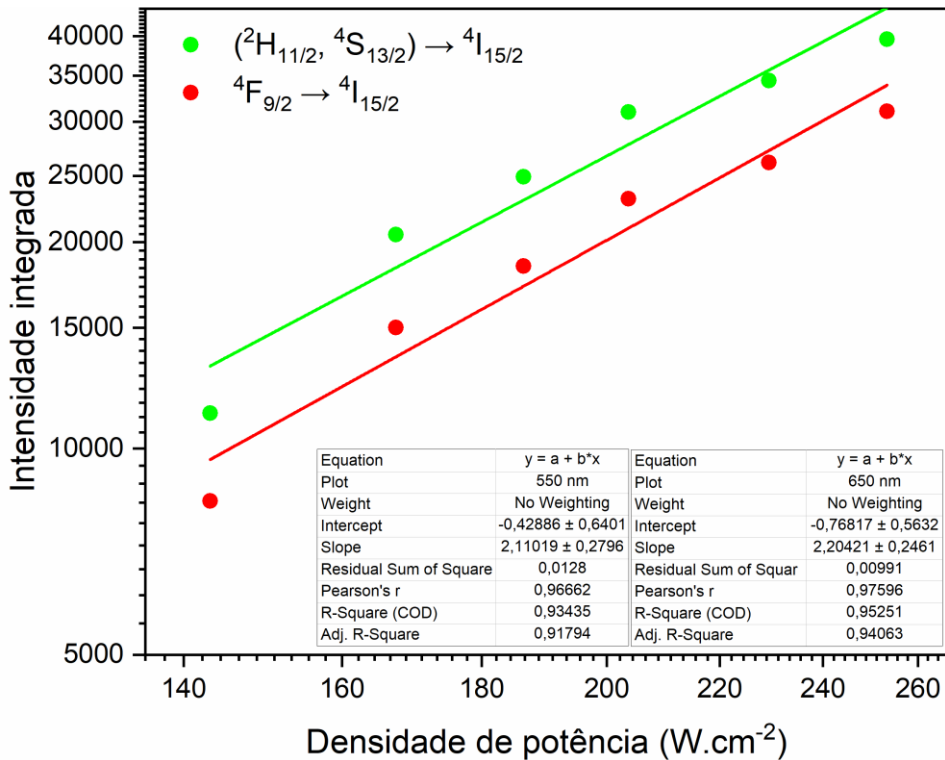
Fonte: o autor.

Figura A 7 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra $Yb_3Er_{0,025}$ em função o logaritmo da potência de excitação em estado sólido.



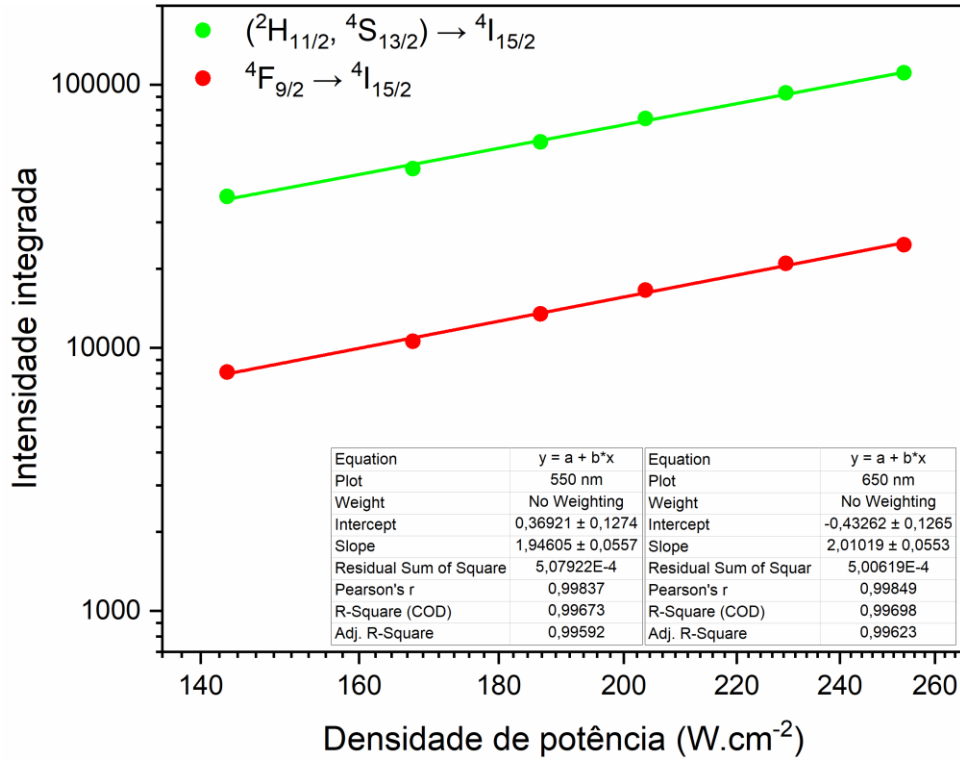
Fonte: o autor.

Figura A 8 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra $Yb_{20}Er_2$ em função o logaritmo da densidade de potência de excitação dispersa em ciclohexano.



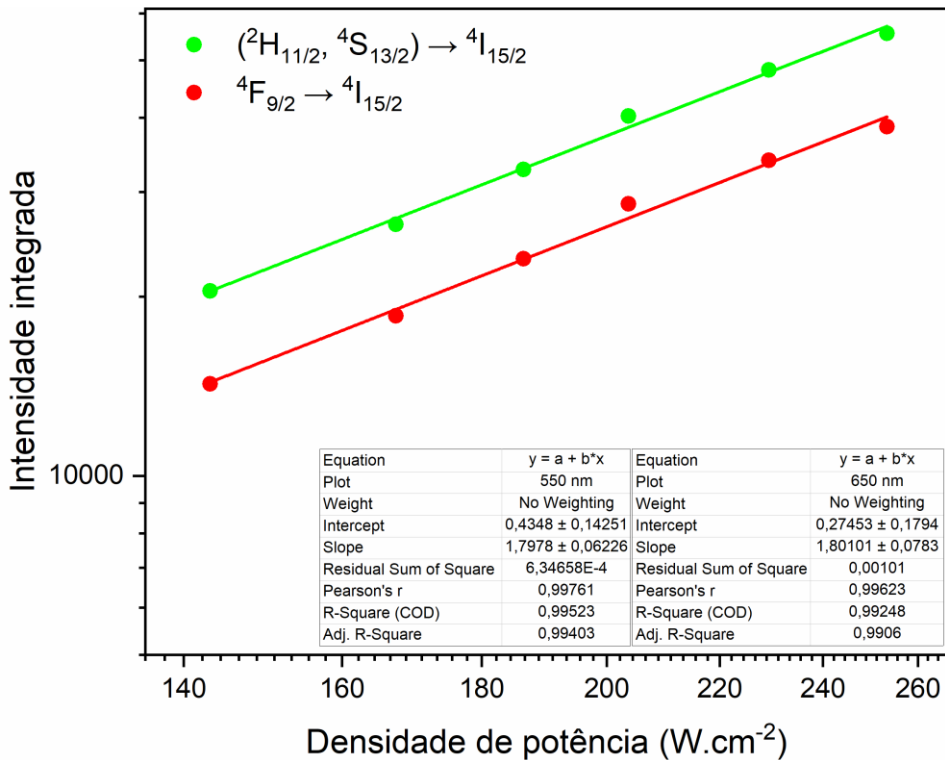
Fonte: o autor.

Figura A 9 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra $Yb_3Er_{0,1}$ em função o logaritmo da densidade de potência de excitação dispersa em ciclohexano.



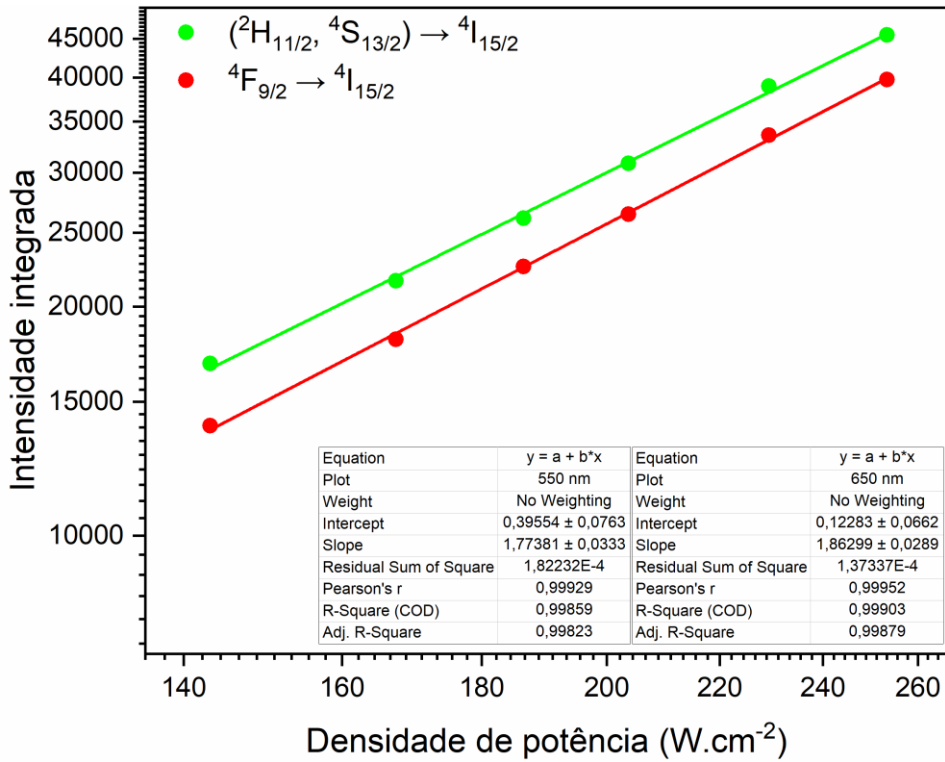
Fonte: o autor.

Figura A 10 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra $Yb_3Er_{0,025}$ em função o logaritmo da densidade de potência de excitação dispersa em ciclohexano.



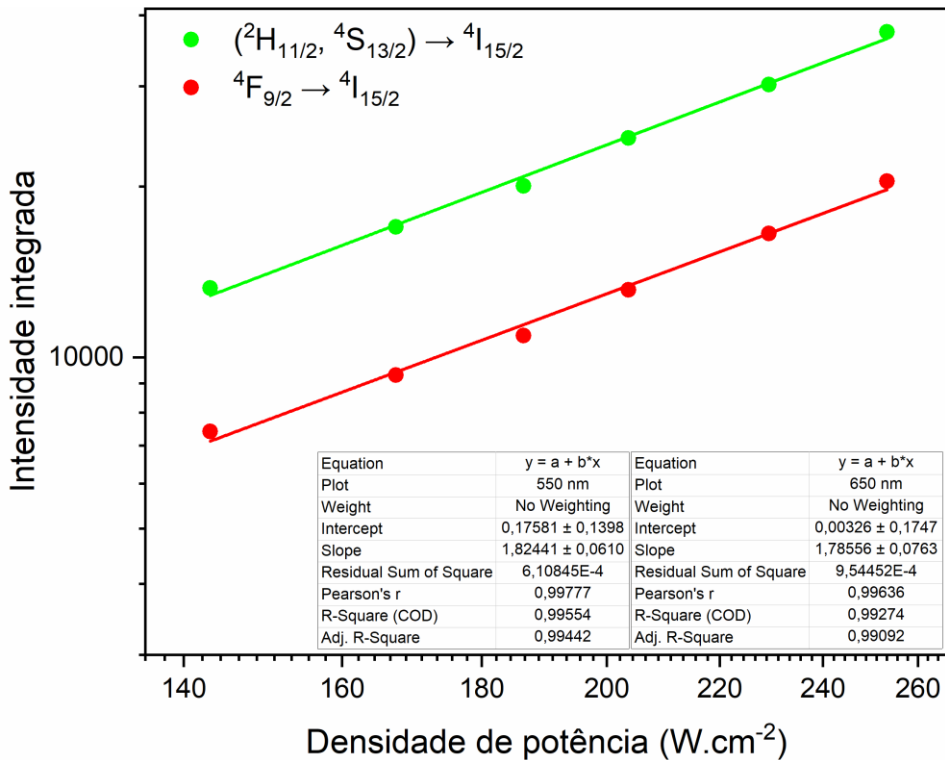
Fonte: o autor.

Figura A 11 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra Yb20Er2_cys em função o logaritmo da densidade de potência de excitação dispersa em água.



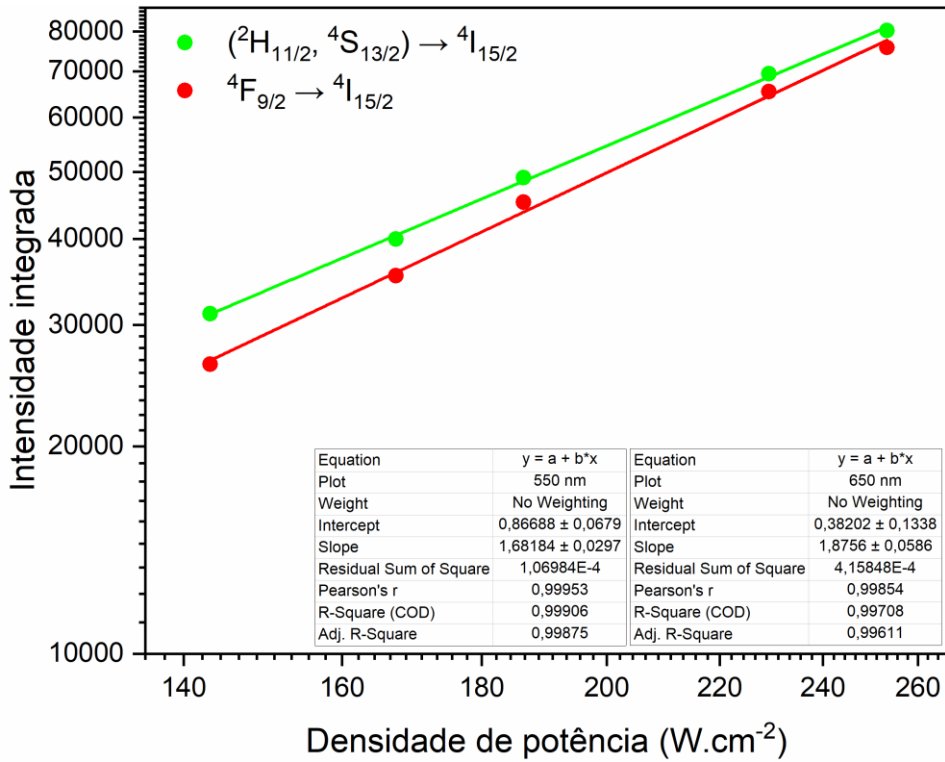
Fonte: o autor.

Figura A 12 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra Yb3Er0,1_cys em função o logaritmo da densidade de potência de excitação dispersa em água.



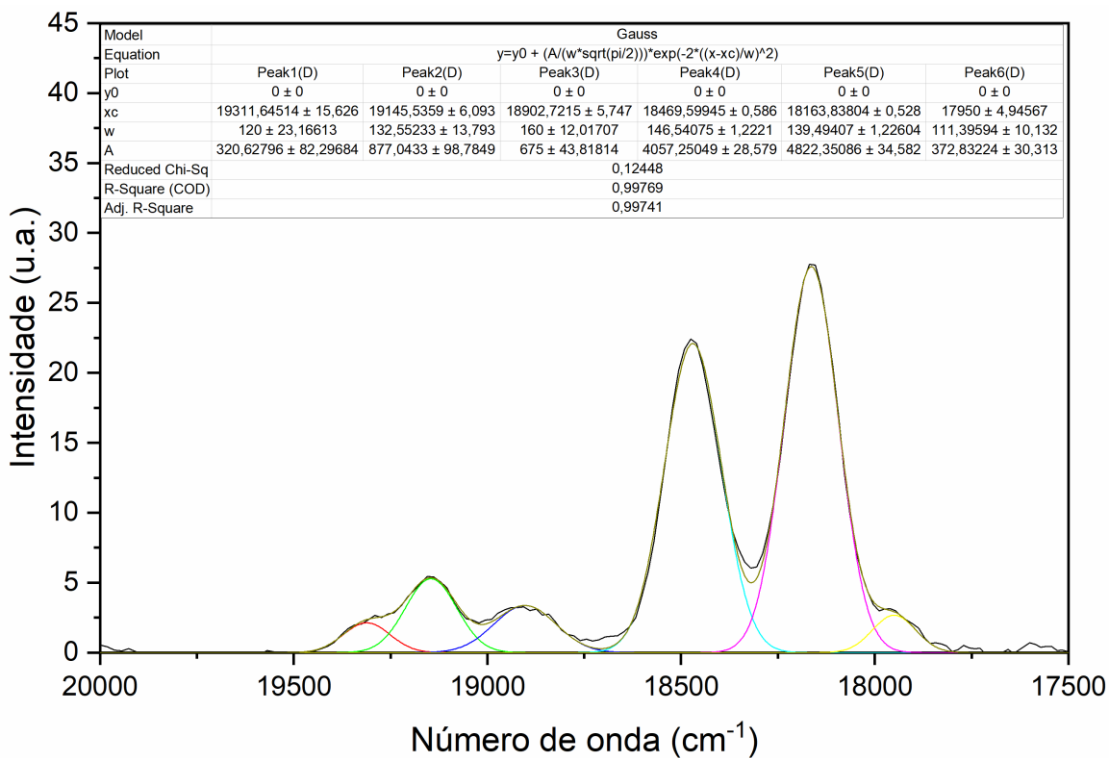
Fonte: o autor.

Figura A 13 - Dependência do logaritmo da intensidade das transições do Er^{3+} na amostra $Yb_3Er_{0,025}cys$ em função o logaritmo da densidade de potência de excitação dispersa em água.



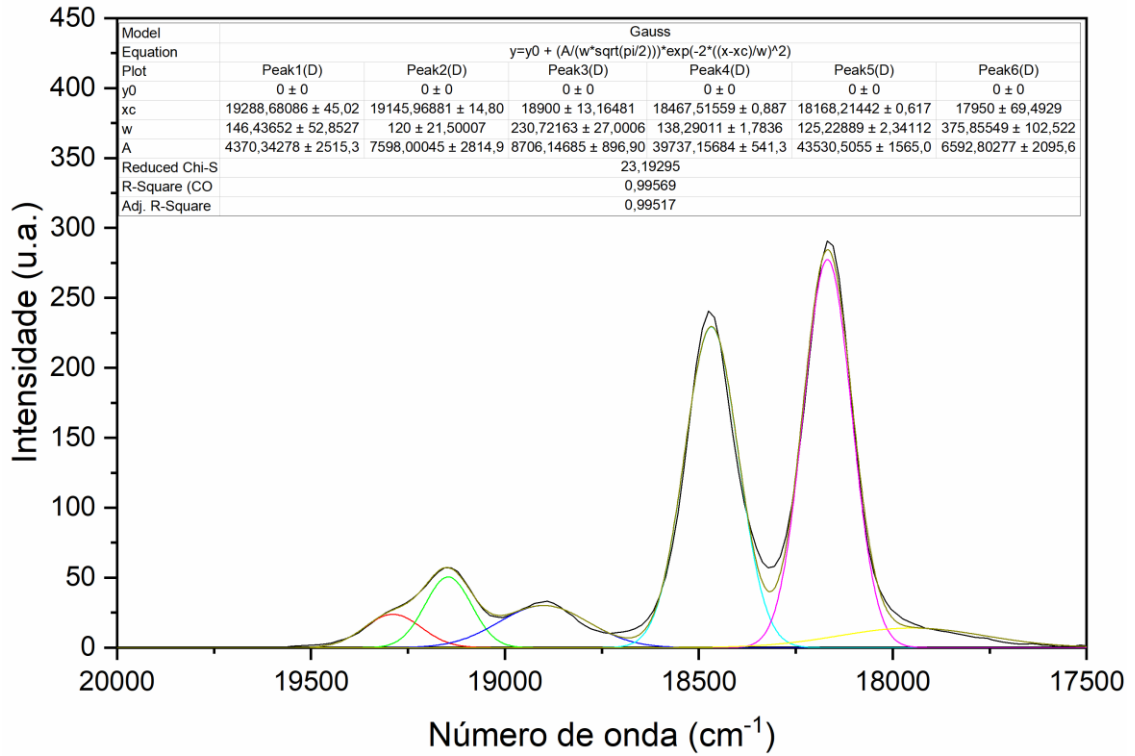
Fonte: o autor.

Figura A 14 - Deconvolução das bandas de emissão do Er^{3+} para determinação do ΔE para a amostra $Yb_{20}Er_2$ dispersa em ciclohexano.



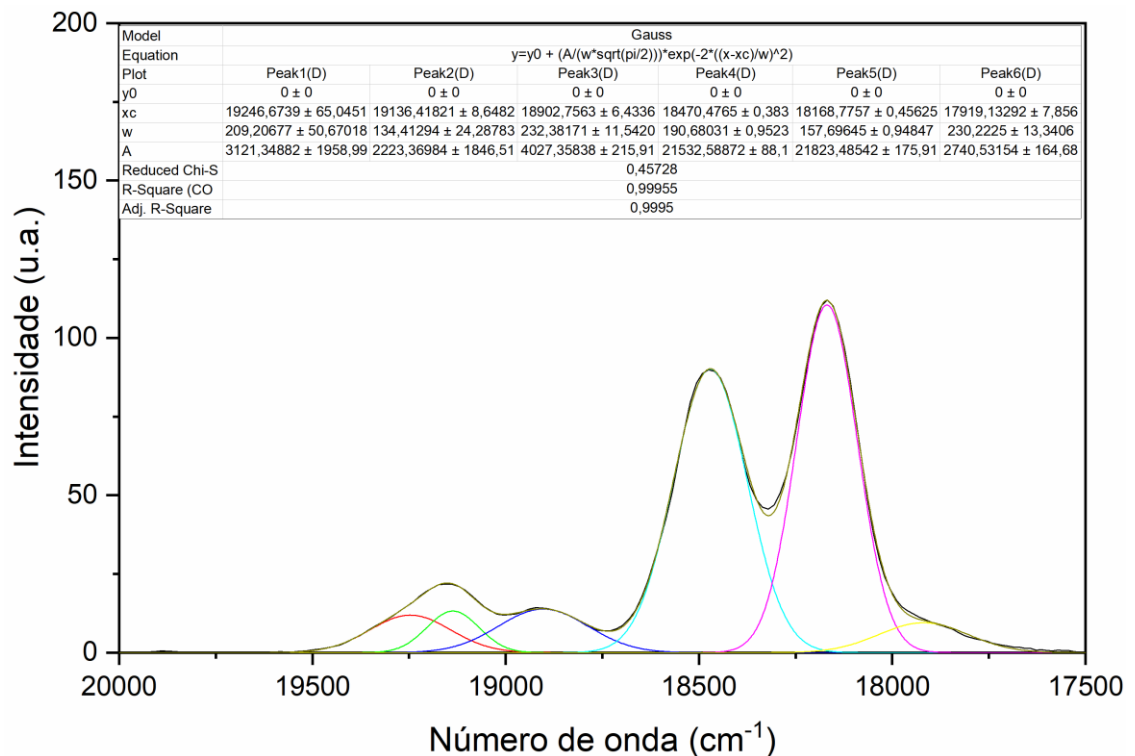
Fonte: o autor.

Figura A 15 - Deconvolução das bandas de emissão do Er^{3+} para determinação do ΔE para a amostra $Yb_3Er_{0,1}$ dispersa em ciclohexano.



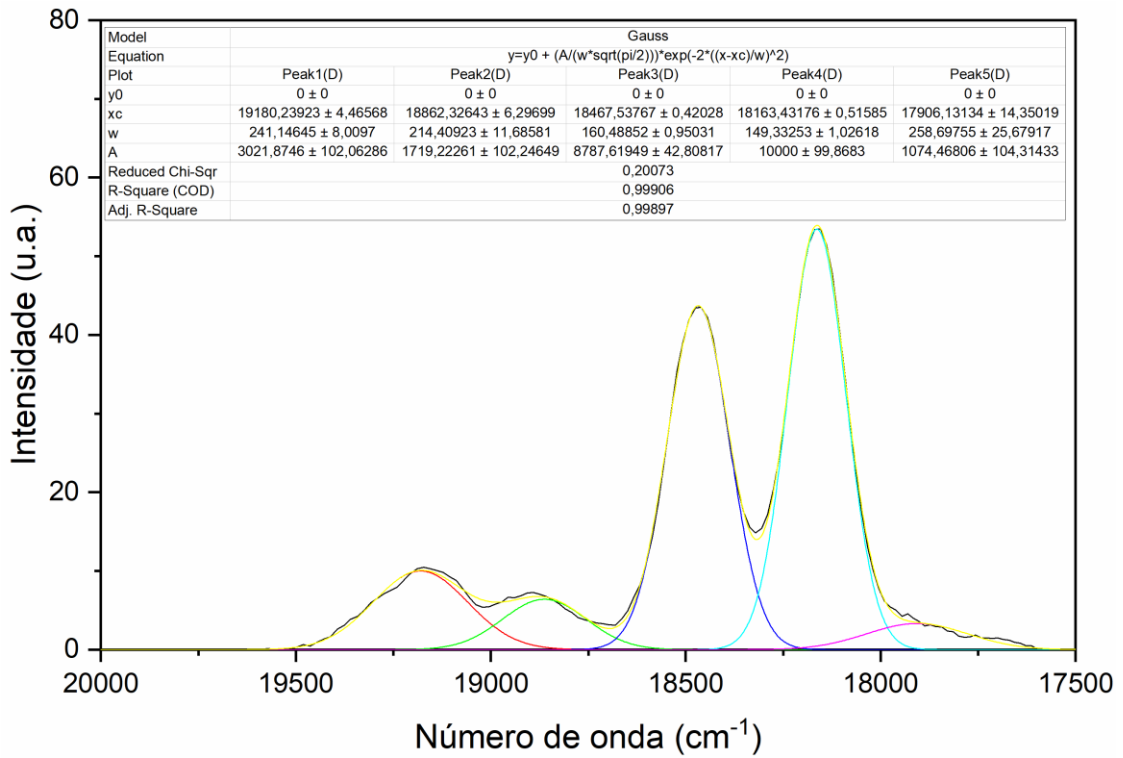
Fonte: o autor.

Figura A 16 - Deconvolução das bandas de emissão do Er^{3+} para determinação do ΔE para a amostra $Yb_3Er_{0,025}$ dispersa em ciclohexano.



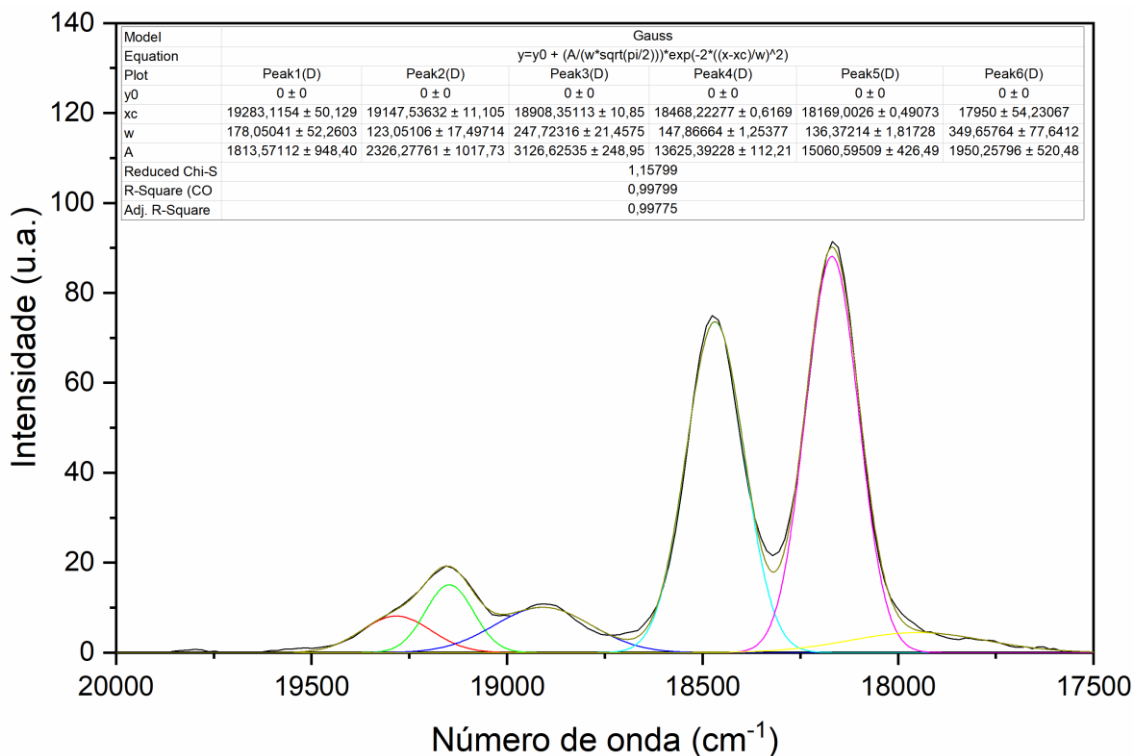
Fonte: o autor.

Figura A 17 - Deconvolução das bandas de emissão do Er³⁺ para determinação do ΔE para a amostra Yb20Er2_cys dispersa em água.



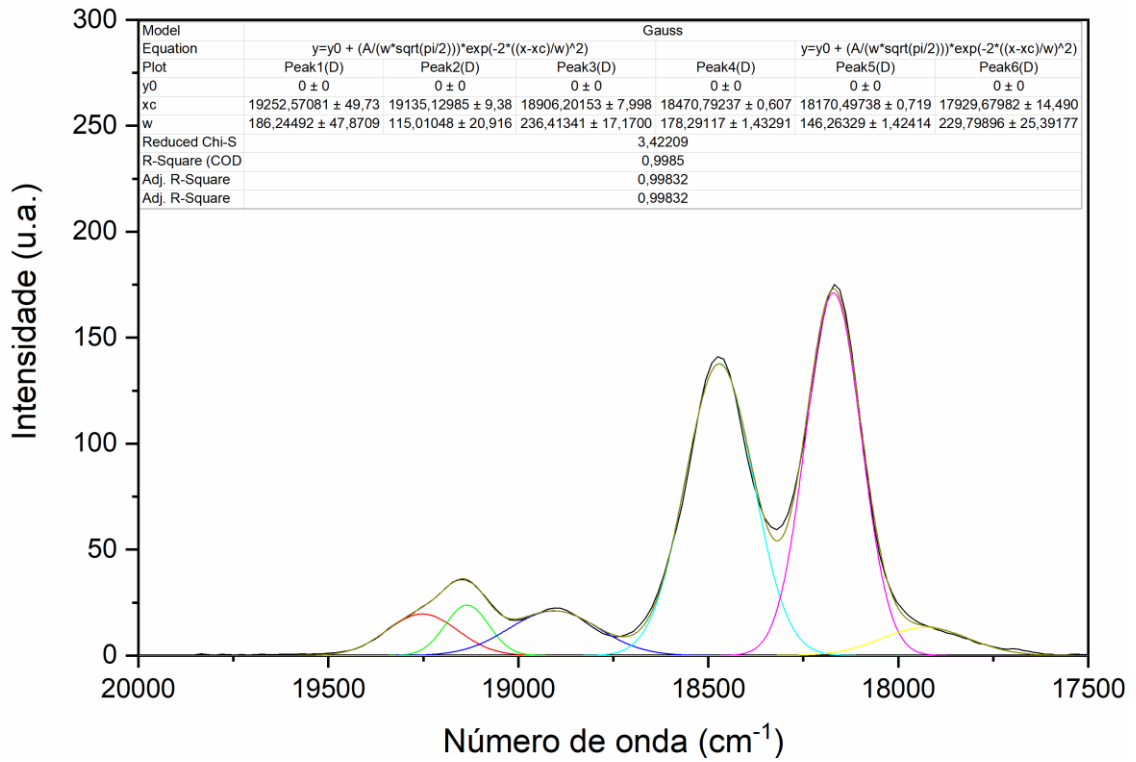
Fonte: o autor.

Figura A 18 - Deconvolução das bandas de emissão do Er³⁺ para determinação do ΔE para a amostra Yb3Er0,1_cys dispersa em água.



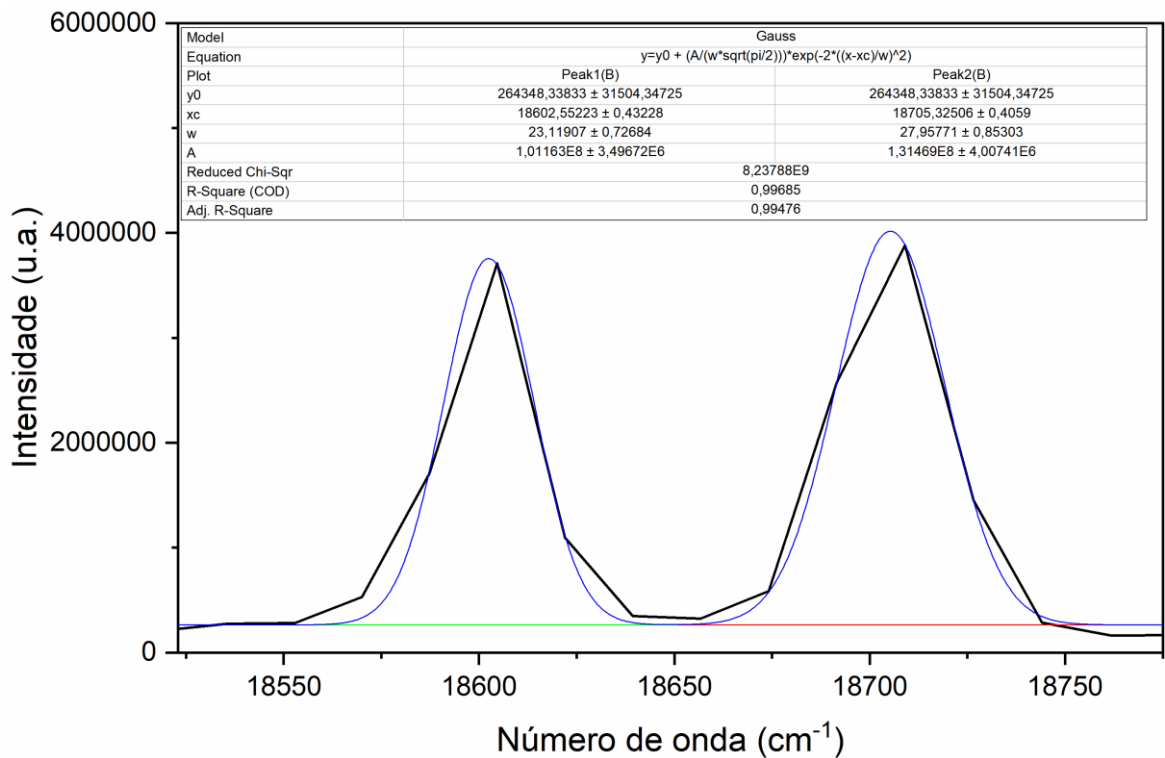
Fonte: o autor.

Figura A 19 - Deconvolução das bandas de emissão do Er^{3+} para determinação do ΔE para a amostra $Yb_3Er_{0,025}_cys$ dispersa em água.



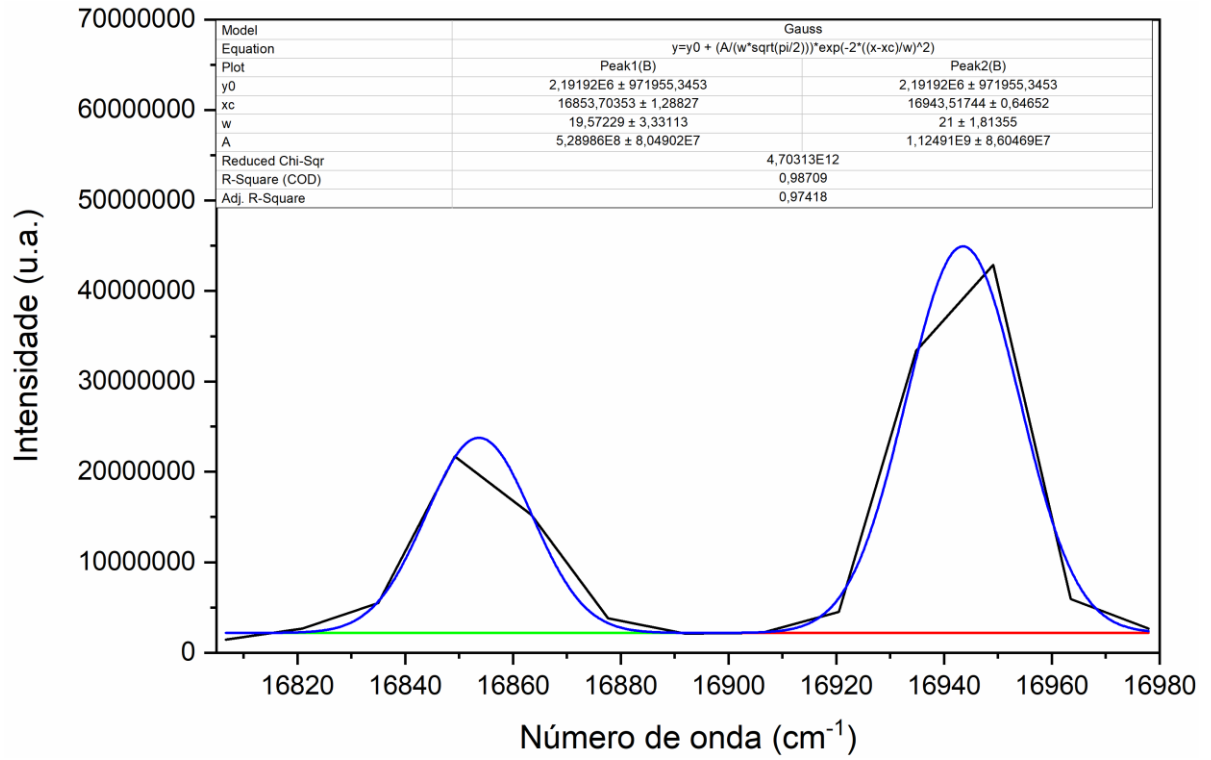
Fonte: o autor.

Figura A 20 - Deconvolução da transição $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ da amostra Eu_2 em estado sólido para cálculo do ΔE .



Fonte: o autor.

Figura A 21 - Deconvolução da transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ da amostra Eu2 em estado sólido para cálculo do ΔE .



Fonte: o autor.