

Rosnące zainteresowanie nanomateriałami jest wynikiem ich unikalnych i niespotykanych wcześniej właściwości. Do wzbudzenia konwencjonalnie stosowanych materiałów fluorescencyjnych (takich jak barwniki organiczne, fluorescencyjne białka i kropki kwantowe) stosuje się promieniowanie wysokoenergetyczne, co powoduje, że ich wykorzystanie w biologicznych aplikacjach jest utrudnione. Wysokoenergetyczne promieniowanie ma ograniczoną zdolność penetracji tkanek, których składniki z jednej strony silnie rozpraszają, a z drugiej strony silnie absorbują padające fotony. Chromofory tkankowe takie jak kolagen, elastyna, porfiryny pod jego wpływem wykazują silną autofluorescencję. Dodatkowo może powodować uszkodzenia biomolekuł. Nową alternatywę stanowią nanokrystaliny domieszkowane jonami lantanowców (ang. upconverting nanoparticles – UCNPs) wykazujące emisję anti-stokesowską. Zjawisko to, nazwane konwersją energii w górę (ang. upconversion – UC), jest procesem, w którym wzbudzając niskoenergetycznym promieniowaniem (najczęściej z zakresu podczerwonego – NIR) otrzymuje się emisję światła, o energii wyższej niż energia promieniowania wzbudzającego. UCNPs stały się obiecującym materiałem, który może pozwolić uniknąć wad związanych z konwencjonalnymi materiałami fluorescencyjnymi. Efektywność procesu konwersji w górę jest jednak wciąż niższa niż typowa emisja Stokesowska. Jest to spowodowane niskim przekrojem czynny na absorpcję jonów lantanowców. Mimo to, nanokrystaliny domieszkowane jonami lantanowców mają potencjał, aby stać się doskonałym narzędziem wykorzystywanym w wielu dziedzinach nauki i technologii. Z tego powodu korzystne jest podjęcie próby rozwiązania tego ograniczenia. W tym celu, w projekcie zaproponowane zostało opracowanie metody pozwalającej na znaczące wzmocnienie intensywności emisji anti-Stokesowskiej. Cel ten zostanie zrealizowany poprzez zwiększenie absorpcji jonów lantanowców przez wykorzystanie tak zwanego efektu anteny. Do powierzchni nanokrystalitów przyłączone zostaną barwniki organiczne i kropki kwantowe, które będą pełniły rolę anteny (pierwotnych sensybilizatorów), która efektywnie absorbuje padające światło, kolejno transferuje je do jonów lantanowców, znajdujących się wewnątrz nanokrystalitów. Nanokrystaliny typu rdzeń/otoczki zostaną zsyntezowane metodą termicznej dekompozycji soli lantanowców w wysokowrzących rozpuszczalnikach organicznych, które pełnią rolę zarówno rolę rozpuszczalnika jak i środków stabilizujących powierzchnię krystalitów oraz zapobiegają ich agregacji. Zsyntezowane zostaną dwa typy UCNPs: (I) wzbudzone promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni (NIR) i emitujące w zakresie NIR oraz wzbudzone promieniowaniem NIR i emitujące w zakresie widzialnym (VIS). Zbadany zostanie wpływ przestrzennego rozmieszczenia jonów lantanowców w rdzeniu oraz w poszczególnych warstwach otoczek.

Barwniki organiczne pomimo wielu zalet takich jak relatywnie wysoka wydajność fluorescencji, szerokie pasma absorpcji oraz emisji, łatwość ich modyfikacji poprzez kowalencyjną koniugację molekuł, posiadają wady, które utrudniają lub uniemożliwiają ich użycie. Znaczniki te ulegają fotowysielaniu i chemicznej degradacji, co ogranicza możliwy czas prowadzenia eksperymentu i w konsekwencji zmniejsza ich przydatność. Uzasadnione zatem wydaje się podjęcie próby przeciwdziałania tym zjawiskom. Aby poprawić fotostabilność powstałych nanokrystalitów, ich powierzchnia zostanie pokryta polimerową lub krzemionkową otoczką. Istotą zaproponowanej metody poprawy fotostabilności, jest ograniczenie dostępu tlenu i molekuł rozpuszczalnika w pobliżu „anten” a tym samym zredukowanie niepożądanych efektów fotowysielania, przy zachowaniu wydajnego transferu energii do jonów lantanowców. Dodatkowo, powierzchnia nanokrystalitów pokryta zostanie białkiem i skoniugowana z kwasem foliowym. Zbiofunkcjonalizowane nanokrystaliny zostaną podane komórkom nowotworowym, co umożliwi weryfikację przydatności uzyskanych nanomateriałów w eksperymentach bioobrazowania.

Dla uzyskanych nanomateriałów przeprowadzone zostaną pomiary strukturalne, morfologiczne oraz spektroskopowe. Pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego zostaną wykonane w celu identyfikacji struktury. Obrazy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego pozwolą określić kształt i wielkość krystalitów a także potwierdzić obecność warstwy polimerowej i krzemionkowej na ich powierzchni. Zmierzone zostaną widma absorpcji, które pozwolą ocenić stopień wbudowania się molekuł barwników. Kolejnym badaniem będzie zarejestrowanie widm emisyjnych, dzięki czemu będzie mógł zostać potwierdzony transfer energii pomiędzy barwnikiem a jonami lantanowców. Określony zostanie również wzrost intensywności emisji. Wszystkie pomiary przeprowadzane będą na każdym etapie projektu, co pozwoli na bieżąco kontrolować i w miarę potrzeby dokonywać koniecznych modyfikacji.

Proponowane badania są niezwykle interesujące z punktu widzenia fizyki zjawisk transferu energii między molekułami organicznymi i lantanowcami. Zbadanie transferu energii i wzmocnienia UC przez antenę, przyczyni się do głębszego zrozumienia wcześniej wspomnianych mechanizmów i pozwoli na lepsze zrozumienie właściwości luminescencyjnych badanych nanomateriałów. Efektem prowadzonych badań może być uzyskanie istotnej poprawy właściwości badanych materiałów, co w konsekwencji da możliwość praktycznego ich wykorzystania jako narzędzia do bioobrazowania oraz umożliwi poprawę wydajności ogniw słonecznych.