

W większości materiałów luminescencyjnych natężenie emisji jest proporcjonalne do natężenia wzbudzenia. W takich przypadkach emitowane fotony wykazują energię niższą niż fotony wzbudzające. Jednak istnieje bardzo interesująca grupa materiałów, która zachowuje się w sposób nietypowy. W tych materiałach natężenie emisji skaluje się z 2,3,4 lub nawet 5 potęgą intensywności wzbudzenia (tzn. energia 2,3,4 lub 5 fotonów NIR jest sumowana, by wytworzyć jeden wysokoenergetyczny foton z zakresu UV / Vis). Takie materiały luminescencyjne, np. nanokryształy domieszkowane jonami lantanowców, są bardzo interesujące dla wielu zastosowań w biologii, ponieważ umożliwiają bardzo czułą biodetekcję lub obrazowanie. Lantanowce dodatkowo wykazują szereg korzystnych cech, takich jak wąskie pasma absorpcyjne i wielobarwna emisja, wykazują ponadto bardzo stabilną emisję, która nie podlega fotowysielaniu jak ma to miejsce w wielu innych związkach fluorescencyjnych. Istnieje też inny proces, zwany lawinową emisją fotonów (ang. *photon avalanche* - PA), który jest bardzo specyficznym rodzajem konwersji energii w górę. Co ciekawe, w lawinowej emisji fotonów potęga z jaką skaluje się natężenie emisji względem wzbudzenia przekracza 10, a pomimo tego emisja następuje na jednej długości fali. W skutek tego nawet nieznaczne zmiany natężenia wzbudzenia prowadzą do gwałtownych zmian intensywności emisji - na przykład podwojenie intensywności pompowania zwiększa intensywność emisji ponad 100-krotnie. Zjawisko to zostało odkryte w 1979 roku w kryształach fluorku domieszkowanych prazeodymem i od tego czasu zademonstrowano je również w kilku innych jonach lantanowców w różnych materiałach, a obserwacje prowadzono głównie w temperaturach kriogenicznych (< 77 K). Fakt, że PA obserwowano tylko w materiałach makroskopowych, takich jak monokryształy, szkła lub włókna światłowodowe, ograniczał ich praktyczne zastosowania do konstrukcji laserów lub liczników fotonów z zakresu średniej podczerwieni.

W ostatnim czasie udało się zademonstrować zjawisko lawinowej emisji fotonów w nanomateriałach w temperaturze pokojowej [1]. Wykorzystano do tego celu nanokryształy domieszkowane jonami tulu, które emitowały światło z zakresu NIR (800 nm) przy wzbudzeniu 1064 nm. Ta udana demonstracja natychmiast implikuje liczne zastosowania biomedyczne, takie jak termometria luminescencyjna, ultraczułe bioczujniki lub nowoczesne metody bioobrazowania. Szczególnie to ostatnie zastosowanie jest interesujące, ponieważ pozwoliło "złamać" limit dyfrakcji światła – efekt ten ogranicza rozdzielczości optycznej mikroskopów optycznych. Choć opracowano pewne techniki obrazowania super-rozdzielczego (tj. STED, PALM, STORM, SIM lub ich warianty), większość z tych technik wymaga bardzo skomplikowanych konfiguracji optycznych, przestrajalnych, kosztownych laserów, ultraczułych fotodetektorów oraz specjalistycznych znaczników luminescencyjnych. W przeciwieństwie do obecnego stanu techniki, obrazowanie super-rozdzielcze z wykorzystaniem lawiny fotonów z rozdzielczością ok. 60-80 nm zademonstrowano za pomocą bardzo prostych technicznie metod. Jednak pomimo tej udanej demonstracji nadal istnieją liczne problemy i wyzwania związane z zastosowaniem tych materiałów – są to między innymi wysoki próg lawinowej emisji, powolny narost emisji (ok. 0.1 s na piksel), ograniczona liczba dostępnych barw emisji czy brak komercyjnych instrumentów pomiarowych.

W obliczu istniejących wyzwań ograniczających zastosowanie tych wysoce perspektywicznych materiałów i idei, obecny projekt będzie koncentrował się na dwóch ważnych i nowych aspektach. Po pierwsze, opracowane zostaną nowe nanomateriały lawinowe o ulepszonych właściwościach. Wykorzystując nanomateriały typu rdzeń-płaszcz domieszkowane odpowiednią kombinacją jonów lantanowców planujemy zaprojektować i zsyntetyzować nowe nanomateriały lawinowe wykazujące zwiększoną wydajność, niższy próg emisji, szybszą odpowiedź i wielokolorową emisję. Następnie, najbardziej obiecujące materiały zostaną wykorzystane do zademonstrowania wielokolorowego obrazowania super-rozdzielczego. Aby wykonać tę demonstrację, planujemy zaprojektować i opracować nowy instrument o zwiększonej szybkości obrazowania.

Ogólnie rzecz biorąc, prace proponowane w tym interdyscyplinarnym projekcie powinny przynieść kilka innowacji. Po pierwsze, planowane jest dogłębne zbadanie procesu lawinowej emisji fotonów z perspektywy procesów fotofizycznych. Po drugie, zostaną zsyntezowane nowe nanomateriały o poprawionych parametrach. Finalnie opracowane nanomateriały zostaną wykorzystane do wielokolorowego obrazowania super-rozdzielczego na nowo zbudowanym mikroskopie. Te fundamentalne badania i prace napędzane chęcią poznania podstawowych zjawisk fizycznych i ciekawością, wykazują bardzo duży potencjał aplikacyjny, ponieważ techniki super-rozdzielcze już dzisiaj pomagają biologom zrozumieć funkcjonowanie żywych komórek na niespotykanym dotąd poziomie detali. Rola tych metod i materiałów z pewnością wzrośnie w nadchodzących latach, aby pomóc biologom, biochemikom i biotechnologom w projektowaniu nowych leków i odkrywaniu źródeł różnych schorzeń.

[1] Lee, C., Xu, E. Z., Liu, Y., Teitelboim, A., Yao, K., Fernandez-Bravo, A., Kotulska, A. M., Nam, S. H., Suh, Y. D., Bednarkiewicz, A.*, Cohen, B. E.*, Chan, E. M.*, Schuck, P. J.* (2021). Giant nonlinear optical responses from photon-avalanching nanoparticles. *Nature*, 589(7841), 230–235.