

Streszczenie w języku polskim: Magda Antoniak „Synteza oraz charakterystyka optyczna nanomateriałów luminescencyjnych o poszerzonych funkcjonalnościach”

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono wyniki badań nad syntezą, modyfikacją i charakterystyką właściwości fizykochemicznych wielofunkcyjnych nanomateriałów luminescencyjnych opartych głównie na nanocząstkach domieszkowanych jonami lantanowców oraz półprzewodnikowych kropkach kwantowych. W trakcie przeprowadzonych badań uzyskano pięć nowych nanostruktur luminescencyjnych o poszerzonych funkcjonalnościach poprzez zastosowanie następujących strategii: syntezy hybrydowych nanocząstek, jednoczesnej enkapsulacji dwóch odmiennych nanoluminoforów lub nanokryształów w nanokapsułach polimerowych typu rdzeń-powłoka, pokrycia powierzchni nanokryształów przez molekuly biokompatybilne (łańcuchy polipeptydowe) oraz intencjonalnego domieszkowania nanocząstek jonami pierwiastków ziem rzadkich wraz ze zbadaniem ich właściwości optycznych w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia. Morfologia, struktura krystaliczna oraz skład chemiczny zaprojektowanych nanomateriałów zostały kompleksowo przeanalizowane m.in. dzięki transmisyjnej mikroskopii elektronowej, mikroanalizie rentgenowskiej, a także dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

Pierwszy materiał opisany w niniejszej rozprawie stanowią koloidalne nanostruktury hybrydowe składające się z nanocząstek NaYF_4 domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich (Yb^{3+} oraz Er^{3+}) z naniesionymi na powierzchni kropkami kwantowymi CdSe o różnych rozmiarach (z zakresu od 6,6 do 7,0 nm). Biorąc pod uwagę oba nanokomponenty, jak również ich możliwe interakcje ze sobą nawzajem, wyznaczono liniowe oraz nieliniowe właściwości optyczne otrzymanego materiału hybrydowego. Możliwość wzbudzenia luminescencji poszczególnych składowych nanostruktur zbadano za pomocą diody laserowej o długości fali 980 nm oraz lasera femtosekundowego o długości fali z zakresu bliskiej podczerwieni (800 nm). Połączenie trzech różnych źródeł wzbudzenia wywołało intensywną jedno- i dwufotonowo indukowaną emisję półprzewodnikowych kropek kwantowych, a także antystokesowską konwersję energii w górę i stokesowską emisję w zakresie bliskiej podczerwieni nanokryształów domieszkowanych lantanowcami. Dzięki unikalnym właściwościom optycznym wykazano możliwość zastosowania hybrydowych nanocząstek jako zaawansowanego atramentu luminescencyjnego do zabezpieczeń zapobiegających podrabianiu i fałszerstwom.

Następnie, przy użyciu metody nanoemulsyfikacji połączonej z odparowaniem rozpuszczalnika, wytworzono koloidalne nanokapsuły polimerowe typu rdzeń-powłoka z załadowanymi w środku konwertującymi w górę nanocząstkami $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ oraz półprzewodnikowymi kropkami kwantowymi CdSe . Jednoczesna enkapsulacja dwóch różnych rodzajów nanofluoroforów w postaci wielomodalnych nanokapsuł pozwoliła na połączenie ich odmiennych liniowych oraz nieliniowych właściwości optycznych. Potencjał wykorzystania nanokapsuł $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{CdSe}$ jako znaczników do obrazowania fluorescencyjnego w próbkach biologicznych wykazano dzięki badaniom cytotoksyczności.

W ramach dalszych badań enkapsulowano razem kropki kwantowe CdSe oraz magnetyczne nanocząstki Fe_3O_4 w celu otrzymania wielofunkcyjnej nanostruktury posiadającej jednocześnie nieliniowe właściwości optyczne oraz właściwości magnetyczne. Pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem ultrafioletowym bądź też laserem femtosekundowym o długości fali z zakresu bliskiej podczerwieni, nanokapsuły $\text{CdSe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ wykazywały intensywną widzialną emisję promieniowania indukowaną jednym lub dwoma fotonami. Zastosowanie zmiennego pola magnetycznego oraz/lub wzbudzenie laserem o długości fali 808 nm doprowadziło do emitowania ciepła przez nanokapsuły. Enkapsulacja więcej niż jednego rodzaju nanocząstek w rdzeniu polimerowych nanokapsuł okazała się korzystna ze względu na przestrzenne ograniczenie, które skutkuje zachowaniem właściwości fizykochemicznych poszczególnych składowych nanokapsuły, a jednocześnie zapobiega rozpadowi struktur w środowisku biologicznym.

Następnie podjęto badania nad półprzewodnikowymi kropkami kwantowymi CdSe pokrytymi łańcuchami peptydowymi białek opartych na domenie Pumilio. Funkcjonalizacja hydrofobowej powierzchni kropek kwantowych umożliwiła w wydajny sposób zdyspergowanie ich w roztworze wodnym. Porównanie liniowych właściwości optycznych kropek kwantowych przed i po funkcjonalizacji potwierdziło ich doskonałe właściwości absorpcyjne i emisyjne w środowisku wodnym. Ponadto zbadano nieliniowe właściwości optyczne metodą emisji indukowanej

dwufotonowo za pomocą przestrajalnego lasera femtosekundowego. Otrzymane wyniki wykazały, że hydrofilowe koloidalne kropki kwantowe pokryte jedynie pojedynczymi warstwami łańcucha peptydowego stanowią nowe hybrydowe nanostruktury o dobrze zdefiniowanych właściwościach optycznych, które mogą być potencjalnie wykorzystane w nieliniowych technikach bioobrazowania.

Ostatni materiał badany w ramach rozprawy stanowią nanokryształy $\text{NaBiF}_4:\text{Yb,Er}$ konwertujące energię w górę składające się z nowej nieorganicznej matrycy krystalicznej nie zawierającej jonów lantanowców. Materiał ten zsyntezowano w wyniku szybkiej i nieskomplikowanej syntezy w temperaturze pokojowej, która wpisuje się w koncepcję „zielonej chemii”. Pokazano, że intensywna antystokesowska luminescencja nanocząstek umożliwia pomiar temperatury w otoczeniu nanokryształów z maksymalną względną czułością równą $1,07\%/K$ w temperaturze 303 K , co jest wartością porównywalną z wartościami szacowanymi dla innych analogicznych nanotermometrów optycznych opartych na jonach lantanowców. Emisja materiału z zakresu widzialnego została zbadana w warunkach wysokiego ciśnienia w kowadłach diamentowych. Ponadto w przypadku nanocząstek domieszkowanych jonami iterbu(III) oraz erbu(III), po raz pierwszy zbadano zależność intensywności stokesowskiej emisji w zakresie bliskiej podczerwieni od ciśnienia. Otrzymane nanokryształy zaproponowano jako alternatywę dla kryształu rubinu powszechnie stosowanego jako bezkontaktowy czujnik ciśnienia. Otrzymane wyniki potwierdzają, że nanocząstki NaBiF_4 domieszkowane jonami Yb^{3+} oraz Er^{3+} mogą stanowić podstawę przy projektowaniu czułego i niezawodnego bezkontaktowego nanoczujnika do jednoczesnego pomiaru temperatury i ciśnienia.