

Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim

Up - konwersja to zjawisko w wyniku którego po absorpcji minimum dwóch fotonów niskoenergetycznych następuje emisja fotonu o wyższej energii, tj. zachodzi konwersja energii „w górę”. UC nazywana jest również emisją anty-Stokesowską, ponieważ długość fali wzbudzenia jest większa od długości fali emisji.¹ Najczęściej wzbudzenie następuje w zakresie bliskiej podczerwieni, a emisja w zakresie spektrum światła widzialnego oraz ultrafioletowego. UC jest zjawiskiem charakterystycznym dla jonów lantanowców, ze względu na budowę ich poziomów energetycznych, wynikającą z przejść $f-f$ elektronowych, ale również jony metali przejściowych czy związki organiczne mogą konwertować energię „w górę”.^{2,3}

W niniejszej pracy doktorskiej materiałami, na podstawie których zbadana została UC, są fluorki nieorganiczne zawierające jony metali z drugiej grupy układu okresowego, tzw. metale ziem alkalicznych oraz jony pierwiastków ziem rzadkich. Matryce fluorkowe charakteryzują się niską energią fononów tj. drgań sieci krystalicznej, dzięki czemu wygaszanie wielofononowe, będące bezpromienistą depopulacją stanu wzbudzonego do niżej położonego poziomu wzbudzonego, przy asyście fononu, jest zminimalizowane, zwiększając tym samym wydajność UC.⁴ Związki te wykazują również dużą stabilność chemiczną oraz fizyczną, stanowią dobry akceptor elektronów, a luminofory na ich bazie charakteryzują się wysoką wartością wydajności kwantowej luminescencji.^{5,6} Natomiast jony metali ziem alkalicznych mają podobny promień jonowy do jonów lantanowców, dzięki czemu możliwe jest wbudowywanie się jonów Ln^{3+} w ich miejsce, bez powodowania zniekształceń sieci krystalicznej.^{7,8}

Bardzo duży wpływ na właściwości otrzymanych struktur ma ich nanometryczny rozmiar, tzn. średnica w jednym wymiarze jest mniejsza niż 100 nm. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie nanocząstek (NPs) o właściwościach innych od tych charakteryzujących ich odpowiedniki mikrokrystaliczne. Istotny jest również duży stosunek powierzchni do objętości cząstki, niewielki rozmiar umożliwiający przenikanie przez membrany czy zmiana kolorów emisji zależna od wielkości, a także ich samoorganizacja.^{9,10}

Efektom przeprowadzonych prac badawczych są proste fluorki $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} ; $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$, Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$); struktury typu rdzeń/powłoka (ang. *core/shell*), $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}@\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$, Nd^{3+} oraz niestechiometryczne fluorki $\text{M}_x\text{RE}_y\text{F}_z:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$), otrzymane metodą hydrotermalną. Warunki syntezy jak i jej procedura (stężenia domieszek, zawartość źródła jonów fluoru, dodatek związków kompleksowych, pH) zostały zoptymalizowane dla wszystkich otrzymanych układów, w celu uzyskania efektywnej emisji pod wpływem promieniowania NIR cząstek o rozmiarze nanometrycznym.

Dla fluorków wapnia przeprowadzono analizę wpływu warunków syntezy oraz związku kompleksującego na obserwowaną luminescencję. Zbadano wpływ kompensacji ładunku na strukturę otrzymanych nanocząstek, a tym samym ich emisję. Na podstawie wykonanych pomiarów oraz ich analizy, ustalono występowanie jonów Yb^{3+} o różnej symetrii otoczenia w jednej próbce.

Optymalizacja układu $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$, Ln^{3+} pozwoliła na otrzymanie stabilnych, wodnych koloidów, charakteryzujących się efektywną emisją pod wpływem promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni. Ponadto, NPs dla których przeprowadzono modyfikację powierzchni w roztworze soli fizjologicznej, wykorzystując do tego polimery amfifilowe, zbadano pod kątem ich cytotoksyczności.

Dzięki zsyntetyzowaniu struktur typu rdzeń/powłoka, możliwe było wprowadzenie do powłoki jonów Nd^{3+} , co umożliwiło otrzymanie up - konwersji pod wpływem wzbudzenia 975 oraz 808 nm. Ze względu na homogeniczną strukturę tych związków, potwierdzenie otrzymania próbek typu rdzeń/powłoka przeprowadzono poprzez dokładną analizę spektroskopową, wykorzystując do tego różne długości fali wzbudzenia (808, 975 oraz 1532 nm), obserwując przy tym zjawisko up - konwersji oraz down - konwersji (DC).

Dla niestechiometrycznych fluorków nieorganicznych, $\text{M}_x\text{RE}_y\text{F}_z:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , przeprowadzono dokładną analizę składu pierwiastkowego, na podstawie którego przedstawiono mechanizm formowania się otrzymanych związków, w którym duże znaczenie odgrywa trwałość kompleksów przejściowych jonów metali tworzonych z kwasem etylenodiaminotetraoctowym (EDTA). Dla związków o dużej intensywności emisji została również wyznaczona wydajność kwantowa.

Dla wszystkich związków wykonano dyfraktogramy proszkowe (XRD), analizę ilościową (ICP-OES/MS, EDS), zdjęcia mikroskopii elektronowej (TEM), analizę wielkości cząstek i ładunku na ich powierzchni (DLS, potencjał zeta) spektroskopię w podczerwieni (FT - IR) oraz spektroskopię laserową.

Poprzez badania nad wspomnianymi UCNPs charakteryzującymi się intensywną emisją, również w środowisku wodnym, możliwe jest otrzymanie struktur alternatywnych dla obecnie stosowanych znaczników biologicznych. Ponadto otrzymane nanocząstki mogą służyć do transportu leków, śledzenia szlaków metabolicznych, a uzyskane rezultaty wzbogacą obecny stan wiedzy odnośnie zjawiska up - konwersji.