



Nowe oblicze lawinowej emisji fotonów

Prof. dr hab. Artur Bednarkiewicz

Polska Akademia Nauk

Wśród procesów ‘upkonwersji’ prowadzących do emisji anty-Stokesowskiej, lawinowa emisja fotonów (PA) stała się interesującym tematem badawczym od 1979 roku, kiedy to po raz pierwszy zaobserwowano ją w LaCl_3 domieszkowanym Pr^{3+} [1]. Istnieje kilka zasadniczych wymagań niezbędnych do zaobserwowania PA w danym układzie, takich jak (i) obecność wydajnego przejścia ESA i pomijalnego GSA przy długości fali pompującej oraz (ii) obecność wydajnych procesów relaksacji krzyżowej (CR) wymaganych do wypełnienia pośredniego poziomu wzbudzonego. W konsekwencji intensywność luminescencji PA wzrasta o kilka (zwykle 2-3) rzędów wielkości przy wzbudzaniu z gęstością mocy nieznacznie przekraczającą próg PA. Niedawno emisja PA została również zademonstrowana dla nanocząstek NaYF_4 domieszkowanych Tm^{3+} w temperaturze pokojowej przy fotowzbudzeniu 1064 i 1450 nm i emisji 800 nm [3].

Szeroki potencjał aplikacyjny PA (np. obrazowanie superrozdzielcze [3], (bio)czujniki [4], nanotermometria [5] itp.) sprawia, że dalsze badania PA w różnych lantanowcach i różnych matrycach o różnych rozmiarach są niezwykle cenne. W tym wykładzie krótko podsumowany zostanie aktualny stan wiedzy na temat zjawiska i coraz liczniejszych demonstracji zastosowań emisji PA. W szczególności omówione zostaną osobliwości emisji lawinowej fotonów w szerszym kontekście jako zmianę paradygmatu w luminescencyjnych nano-bio-znacznikach do zastosowań takich jak (i) obrazowanie, (ii) czujniki wielkości fizycznych i biologicznych, (iii) obliczenia rezerwurowe i inne.

Literatura:

[1] J. S. Chivian, W. E. Case, and D. D. Eden, Appl. Phys. Lett. (1979) 35, 124–125.; [2] M. F. Joubert, Opt. Mater. (Amst). (1999) 11, 181–203.; [3] Ch. Lee et al., Nature (2021), 589, 230-235; A. Bednarkiewicz et al. (2019) Nanoscale Horizons, 4(3), 706-719; [4] A. Bednarkiewicz, E. Chan, K. Prorok, Nanoscale Adv., 2020, 2, 4863-4872; [5] M. Szalkowski et al., Optical Materials: X (2021) 12, 100102; L. Marciniak et al. J. Mater. Chem. C, 2018, 6, 7568



Politechnika Wrocławska

Quantum-chemical perspective on photoinduced electron transfer in DNA and RNA

Dr hab. Rafał Szabla

Politechnika Wrocławska

Electron transport and photoinduced electron transfer between stacked nucleobases have attracted substantial attention owing to their importance in DNA photochemistry and protection from photodamages. This phenomenon was also suggested to have possible applications including the construction of biomolecular nanoelectronic devices (e.g. for signalling) and development of modern therapies targeting nucleic acids. In this talk, I will explore the mechanistic details of charge transfer through DNA and demonstrate how the insights obtained with quantum chemical calculations can be used to predict specific properties of modified DNA oligonucleotides.



Zastosowanie barwników organicznych w układach fotonicznych

Mgr Łukasz Duda

Uniwersytet Wrocławski

Materiały domieszkowane barwnikami organicznymi są obiecującymi kandydatami do wytwarzania komponentów fotonicznych działających w zakresie widzialnym, dzięki ich zdolności do efektywnej absorpcji i emisji światła w tym zakresie spektralnym. Wprowadzanie barwników do odpowiednich matryc umożliwia uzyskanie materiałów o pożądanym współczynniku załamania światła, określonym zakresie emisji oraz dodatkowych funkcjonalnościach. Przedstawione zostaną metody wytwarzania oraz charakterystyka materiałów luminescencyjnych składających się z barwników organicznych oraz wybranych matryc: przygotowanych metodą zol-żel z prekursorów alkoksydowych krzemionki/organicznie modyfikowanej krzemionki i ditlenku tytanu, polimerów, w tym polielektrolitu, ciekłych kryształów.

Warstwy zol-żel zostały otrzymane metodą powlekania zanurzeniowego, a następnie wygrzewane w różnych temperaturach, maksymalnie do 300 °C. Obróbka cieplna, niezbędna do zwiększenia współczynnika załamania światła warstw, wpłynęła na stabilność wybranego barwnika luminescencyjnego (Rodaminy B), która była lepsza w matrycach modyfikowanych organicznie. Warstwy niedomieszkowane mogły pełnić rolę falowodów planarnych o niskich stratach optycznych (~1 dB/cm), z potencjałem do wytwarzania sprzęgaczy siatkowych za pomocą techniki litografii nanodrukowej. Dodatkowo, przy użyciu fotolitografii i mokrego trawienia chemicznego, wytworzono luminescencyjne mikrodyski. Badania nad warstwami o wysokim współczynniku załamania światła, wytwarzanymi z polimerów takich jak polistyren, poli(metakrylan benzylu), poliwęglan i polisulfon, wykazały ich potencjał do formowania struktur siatkowych przy użyciu termicznej litografii nanodrukowej oraz do zastosowania jako warstwy światłowodowe. Warstwy polisulfonowe, charakteryzujące się najwyższym współczynnikiem załamania światła (1,62) spośród badanych polimerów, aktywowano barwnikami luminescencyjnymi co umożliwiło uzyskanie szerokiego zakresu spektralnego emisji światła. Najwyższą wydajność kwantową luminescencji wykazały barwniki z rodziny 7-aminokumaryn. Badania barwnika Czerwieni Nilu, używanego jako sonda polarności, wykazały natomiast, że polisulfon cechuje się najwyższą polarnością spośród analizowanych matryc. W toku badań wykazano również, że polielektrolitowa matryca poli(kwasu 4-styrenosulfonowego) wpływa na właściwości barwnika – Kumaryny 6, ujawniając równowagę między jego formami (dikationową i monokationową), w zależności od wilgotności względnej. W związku z tym wytworzone warstwy zmieniały barwę w świetle dziennym, jak i UV, w zależności od wilgotności otoczenia. Ponadto, charakteryzowały się one szybkim czasem odpowiedzi, wynoszącym od 12 do 117 sekund przy zawilgoceniu i poniżej 1 sekundy przy suszeniu. Przeanalizowano również rozpuszczalność oraz właściwości fotoluminescencyjne barwników organicznych w termotropowych matrycach ciekłokrystalicznych, w tym nowo zsyntetyzowanego barwnika z grupy diketofurofuranów. W porównaniu

do stanu stałego, barwnik ten wykazywał wysoką wydajność fotoluminescencji w roztworach oraz fazach ciekłokrystalicznych. Jego odwracalna agregacja, zachodząca skokowo podczas przejścia fazowego wybranej matrycy ciekłokrystalicznej pod wpływem zmian temperatury, umożliwiła opracowanie nowych materiałów termofluorochromowych. Jego właściwości jako domieszki porównano z analogicznym barwnikiem z grupy diketopirolopiroli oraz pięcioma komercyjnymi barwnikami laserowymi.

Przedstawione badania podkreślają uniwersalność luminescencyjnych barwników organicznych, które – w zależności od wykorzystanej matrycy – mogą być wykorzystywane do uzyskiwania materiałów o różnych właściwościach i szerokim zakresie zastosowań. Mogą one służyć zarówno do wytwarzania luminescencyjnych warstw falowodowych i mikrostruktur, jak również materiałów termofluorochromowych oraz warstw wrażliwych na wilgotność względną otoczenia.