

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Lazerinių tyrimų centras

Aivaras Vilkas

**TERPĖS, APVALKALO IR DANGALO ĮTAKA APKONVERTUOJANČIŲ
NANODALELIŲ SUŽADINTOS BŪSENOS GYVAVIMO TRUKMEI**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Biofizikos studijų programa

Studentas

Aivaras Vilkas

Leista ginti

2018-05-30

Darbo vadovas

Prof. habil. dr. Ričardas Rotomskis

LTC direktorius

Prof. dr. R. Gadonas

Vilnius 2018

Turinys

Įvadas	3
1. Energijos apkonversijos mechanizmas.....	4
2. Apkonvertuojančių nanodalelių sandara	5
2.1. Kristalinė matrica	5
2.2. Aktyvatoriai ir sensibilizatoriai jonai	6
2.3 Žadinimo spinduliuotė.....	8
3. Nanodalelių dydis ir apvalkalai	10
4. Paviršiaus modifikacija	11
5. Tirpiklio poveikis nanodalelių optinėms savybėms	13
6. Gesimo kinetikos.....	14
7. Tyrimo metodika.....	15
7.1 Naudoti įrenginiai.....	15
7.2 Laike koreliuotas pavienių fotonų skaičiavimo metodas	16
7.3 Tiriamos medžiagos	18
8. Rezultatai.....	19
8.1 Apkonvertuojančių nanodalelių dydžio poveikis gesimo kinetikoms.....	19
8.2 Dangalo poveikis nanodalelių branduolio gesimo kinetikoms.....	22
8.3 Tirpiklio poveikis nanodalelių branduolio gesimo kinetikoms	23
8.4 Inertinio apvalkalo poveikis nanodalelių gesimo kinetikoms skirtinguose tirpikliuose.....	26
Diskusija.....	30
Išvados.....	32
Literatūros sąrašas	33
Summary	37
Santrauka.....	38

Ivadas

Retųjų žemių metalais legiruotos apkonvertuojančios nanodalelės (angl. *upconverting nanoparticles*) yra viena iš nanodalelių rūšių, kurios domina mokslininkus ir kurios potencialiai gali būti taikomos atliekant optinę diagnostiką ir terapiją. Mokslininkų dėmesį šios nanodalelės patraukė dėl savo neįprastų savybių. Apkonvertuojančios nanodalelės pasižymi netiesinės optikos reiškiniu - energijos apkonversija, kurios metu dalelė paeiliui sugeria kelis žemesnės energijos fotonus ir emituoja didesnės energijos fotoną. Žadinant daleles artimojo infraraudonojo spektro spinduliuote jos pasižymi plačia emisija regimojo ir ultravioletinės šviesos spektro srityje [1].

Apkonvertuojančios nanodalelės gali tapti puikia alternatyva kitiems paprastai naudojamiems fluoroforams. Dauguma įprastinių fluoroforų pasižymi emisija su Stokso poslinkiu žadinimui naudojant ultravioletinės, mėlynos ir žalios spektro sričių spinduliuotę. Žadinant šioje spektro srityje iškyla tam tikrų problemų. Minėtosios spektro dalies spinduliuotė pasižymi prasta skvarba biologiniuose audiniuose, taip pat ilgai trunkantis ultravioletinės ir kitos trumpabangės šviesos poveikis gali pažeisti DNR ir sukelti ląstelių mirtį. Apkonvertuojančios nanodalelės taip pat yra mažiau toksiškos nei kvantiniai taškai (angl. *quantum dots*), į kurių sudėtį įeina toksiški elementai, kaip pavyzdžiui: kadmis, švinas, merkuris. Apkonvertuojančių nanodalelių žadinimui yra naudojama artimojo infraraudonojo spektro spinduliuotė, kuri pakliūna į „optinio skaidrumo langą“. Artimojo infraraudonojo spektro spinduliuotė taip pat yra skvarbesnė biologiniuose audiniuose ir nedaro jiems žalos [2].

Siekiant sėkmingiau taikyti apkonvertuojančias nanodaleles reikia suprasti jų paviršiaus gesinimo mechanizmus. Vanduo yra universaliai pripažintas, kaip puikus gesiklis ir yra svarbus tuo, kad nanodalelės turi būti ištirpintos jame prieš panaudojant biologinėse sistemose. Dėl to, pakankamai nedaug dėmesio yra skiriama kitiems organiniams tirpikliams.

Šio magistrinio baigiamojo darbo tikslas buvo: ištirti apkonvertuojančių nanodalelių gesimo kinetikų priklausomybę nuo jų terpės, dangalo ir inertinio apvalkalo.

Tam buvo iškeltos užduotys:

- Išmatuoti apkonvertuojančių nanodalelių gesimo kinetikas skirtinguose tirpikliuose, esant skirtingiems dangalams ir kai jos yra padengtos inertiniu apvalkalu;
- Aproximuoti gautąsias sužadintos būsenos gesimo kinetikas ir aptarti jų eksponentinį elgesį;
- Palyginti tarpusavyje gautąsias sužadintos būsenos gyvavimo trukmes ir nustatyti matomas tendencijas;

1. Energijos apkonversijos mechanizmas

Energijos apkonversija – tai netiesinis optinis reiškinys, kuris vyksta pakopiškai. Lantanidų jonai apkonvertuojančiose nanodalelėse pasižymi metastabiliais energetiniais lygmenimis, kuriems būdingos ilgos sužadintos būsenos gyvavimo trukmės. Šito pakanka, kad keletas mažesnės energijos fotonų būtų sugeriami medžiagos paeiliui, kuri šitaip yra sužadinama į aukštesnę energetinę būseną. Iš jos tuomet liuminescencijos metu yra išspinduliuojamas didesnės energijos fotonas. Energijos apkonversija gali būti pasiekama keliais literatūroje randamais mechanizmais. Šiuos mechanizmus galima išskirti į penkias grupes: sužadintos būsenos sugertis (*angl. excited state absorption*)[3], energijos pernašos apkonversija (*angl. energy transfer upconversion*)[4], fotonų griūtis (*angl. photon avalanche*)[5], kooperatyvios sensibilizacijos apkonversija (*angl. cooperative sensitization upconversion*)[4], energijos migracija paremta apkonversija (*angl. energy migration – mediated upconversion*)[6]. Šių energijos apkonversijos mechanizmų schemas pavaizduotos 1 paveiksle.

Sužadintos būsenos sugertis [SBS] (*angl. excited state absorption*) – vykstant šiam procesui emituojantis jonas yra sužadinamas į aukštesnį energijos lygmenį paeiliui, vienas paskui kitą sugertais fotonais [3].

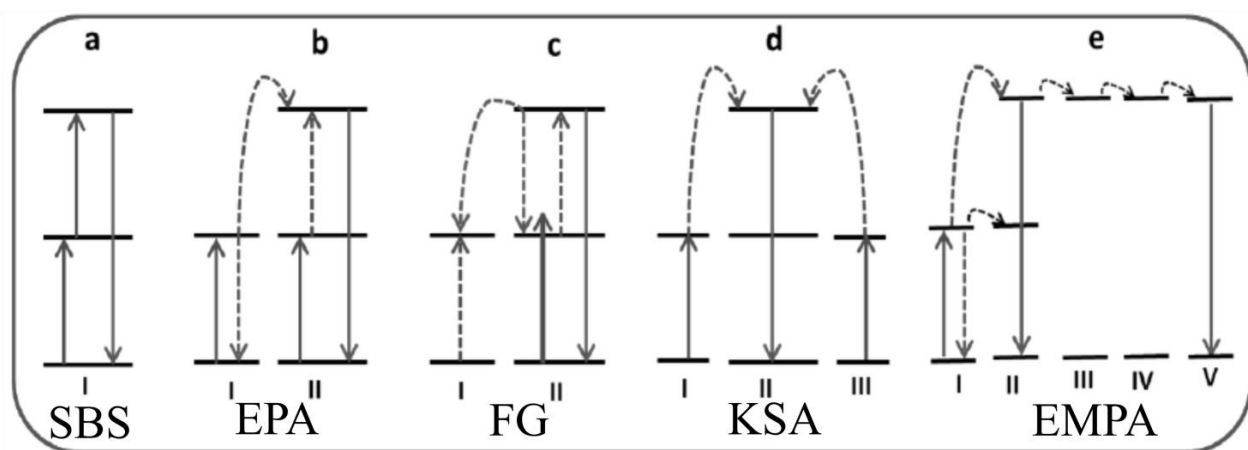
Energijos pernašos apkonversija [EPA] (*angl. energy transfer upconversion*) – šiame apkonversijos mechanizme yra panaudojami dvejų skirtingų lantanidų jonai. Sensibilizatorius jonas sugeria fotoną ir yra sužadinamas. Tuomet sensibilizatorius perduoda savo sužadinimo energiją aktyvatoriui jonui, kuris pasiima šią energiją ir tuo pačiu pats sugeria dalį spinduliuotės fotonų. Aktyvatorius jonas šitaip pakopiškai yra sužadinamas į aukštesnės energijos būsenas, iš kurių emituoja didesnės energijos fotonus, nei sugėrė. Energijos pernešimas tarp sensibilizatoriaus ir aktyvatoriaus jonų vyksta nespinduline dipolio – dipolio sąveika. Šis apkonversijos mechanizmas stipriai priklauso nuo atstumo tarp jame dalyvaujančių jonų, bei yra pats efektyviausias energijos apkonversijos pasiekimo mechanizmas [4].

Fotonų griūtis [FG] (*angl. photon avalanche*) – emituojantis jonas sužadinamas į aukštesnį energijos lygmenį. Tuomet įvyksta kryžminė relaksacija (*angl. cross – relaxation*), kurios metu emituojantis jonas perduoda savo energiją gretimam jonui esančiam pradinėje būsenoje. To rezultatas – abu jonai tarpiniame energijos lygmenyje. Šie du jonai tarpiniame energetiniame lygmenyje sugeria spinduliuotės fotonus ir yra sužadinami į aukštesnį energetinį lygmenį. Toks sužadinimo mechanizmas veikia cikliška. Du jonai dabar esantys tarpiniame energetiniame lygmenyje dalyvauja kryžminės relaksacijos procese ir to rezultatas jau keturi jonai tarpinėje energetinėje būsenoje, kurie vėl dėl fotonų sugerties gali būti sužadinami į aukštesnius energetinius lygmenis. Šiuo mechanizmu pasiekama didelė aukštesnių energijos lygmenų sužadinimo užpilda

[5].

Kooperatyvios sensibilizacijos apkonversija [KSA] (*angl. cooperative sensitization upconversion*) – šiame apkonversijos mechanizme panaudojami trys skirtingi lantanidų jonai. Dviejų rūšių jonai (I ir III jonai) sužadunami į aukštesnes energijos būsenas. Tuomet I ir III jonai kartu perduoda savo energiją II jonui, kuris relaksuoja ir išspinduliuoja fotoną [4].

Energijos migracija paremta apkonversija [EMPA] (*angl. energy migration - mediated upconversion*) – energija perduodama per keletą jonų, kol pasiekia aktyvatorių joną ir pasireiškia spinduliuotės emisija [6].



1 pav. Energijos apkonversijos mechanizmų schemas: a) – SBS (sužadintos būsenos sugertis), b) – EPA (energijos pernašos apkonversija), c) – FG (fotonų griūtis), d) – KSA (kooperatyvios sensibilizacijos apkonversija), e) – EMPA (energijos migracija paremta apkonversija)[1].

2. Apkonvertuojančių nanodalelių sandara

2.1. Kristalinė matrica

Apkonvertuojančias nanodaleles sudaro spinduliuotei skaidri kristalinė matrica, kuri yra legiruota lantanidų jonų priemaisomis. Ši matrica yra labai svarbi, ji nulemia priemaišinių jonų poziciją ir atstumus tarp jų [7]. Matricos kristalografinė fazė taip pat daro įtaką apkonvertuojančių nanodalelių optinėms savybėms. Buvo pastebėta, kad apkonvertuojančios nanodalelės, esančios heksagonalinės fazės, pasižymi didesniu emisijos intensyvumu už nanodaleles esančias kubinėje fazėje [7]. Daug medžiagų gali būti naudojamos kaip matrica energijos apkonversijos procesui pasiekti. Geriausia tam medžiaga yra fluoridas. Jis pasižymi cheminiu stabilumu ir sąlyginai nedidele fononų energija. Kristalinei matricai panaudojamų medžiagų fononų energijos pateiktos 1 lentelėje. Ši energija yra svarbi, nes fononų sukelta nespindulinė relaksacija yra vienas iš pagrindinių energijos praradimo mechanizmų apkonvertuojančiose nanodalelėse. Tokios

relaksacijos metu energijos skirtumas tarp aukštesnio ir žemesnio energijos lygmenų paverčiamas gardelės fononais. Kuo daugiau fononų reikia paversti sužadavimo energiją fononų energija, tuo yra mažesnė tikimybė įvykti nespindulinei relaksacijai.

1 Lentelė. Retųjų žemės metalų jonams dažniausiai naudojamų matricių fononų energija [8].

Medžiaga	Fononų energija (cm ⁻¹)
Fosfato stiklas	1200
Silicio stiklas	1100
Fluorido stiklas	550
Chalkogenidų stiklas	400
Y ₂ O ₃	550
ZrO ₂	500
NaYF ₄	350
LaF ₃	300
LaCl ₃	240
YVO ₄	890
Y ₂ O ₂ S	520
GdOCl	500
LaPO ₄	1050

Matricinė kristalinė gardelė taip pat turi būti tinkama legiravimui retųjų žemės metalų jonais. Atomai, esantys matricioje, turi pasižymėti panašiu dydžiu ir cheminėmis savybėmis kaip ir priemaišiniai lantanidų jonai, kad būtų išvengta defektų susidarymo. Tam tinkamos medžiagos yra Na⁺, Ca²⁺. [8].

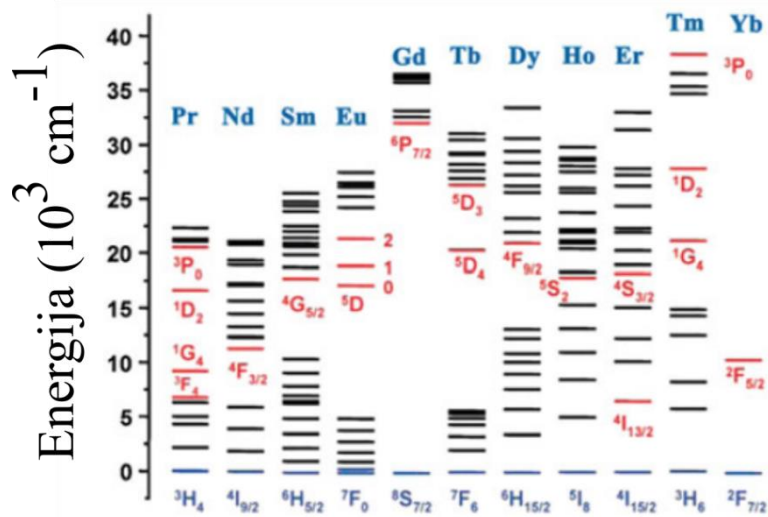
Apibendrinant šį skyrių galima pasakyti, kad geriausios ir dažniausiai naudojamos kristalinės matricos yra Na⁺, Ca²⁺ fluoridai [8]. Senesniuose darbuose buvo nustatyta, kad energijos apkonversijos našumas NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ atveju yra 20 kartų didesnis už La₂O₃: Yb³⁺, Er³⁺ ir 6 kartus didesnis už La₂(MoO₄)₃: Yb³⁺, Er³⁺ energijos apkonversijos našumą [9].

2.2. Aktyvatoriai ir sensibilizatoriai jonai

Į daugumą geriausiai žinomų energijos apkonversija pasižyminčių fosforų sudėtį įeina retųjų žemės elementų lantanidų jonai [8]. Aktanidų jonais legiruotos medžiagos taip pat buvo išbandytos siekiant išgauti energijos apkonversiją senesniuose darbuose. Tačiau tokios sistemos reikalavo pakankamai žemų temperatūrų ir jos pasižymėjo gan prastomis optinėmis savybėmis, kas nepaskatino mokslininkų tirti nano sistemas legiruotas aktanidais smulkiau [9]. Lantanidų jonai pasižymi tuo, kad juose energetiniai perėjimai vyksta 4f elektronų sluoksnyje. Šis elektronų

sluoksnis yra vidinis sluoksnis, kas lemia tai, kad jis yra ekranuojamas $5s^2$ ir $5p^6$ elektronų sluoksniais. Dėl to elektronai esantys $4f$ sluoksnyje beveik nedalyvauja cheminių ryšių sudaryme ir tai reiškia, kad lantanidų jonų optinės savybės nedaug priklauso nuo aplinkos [8]

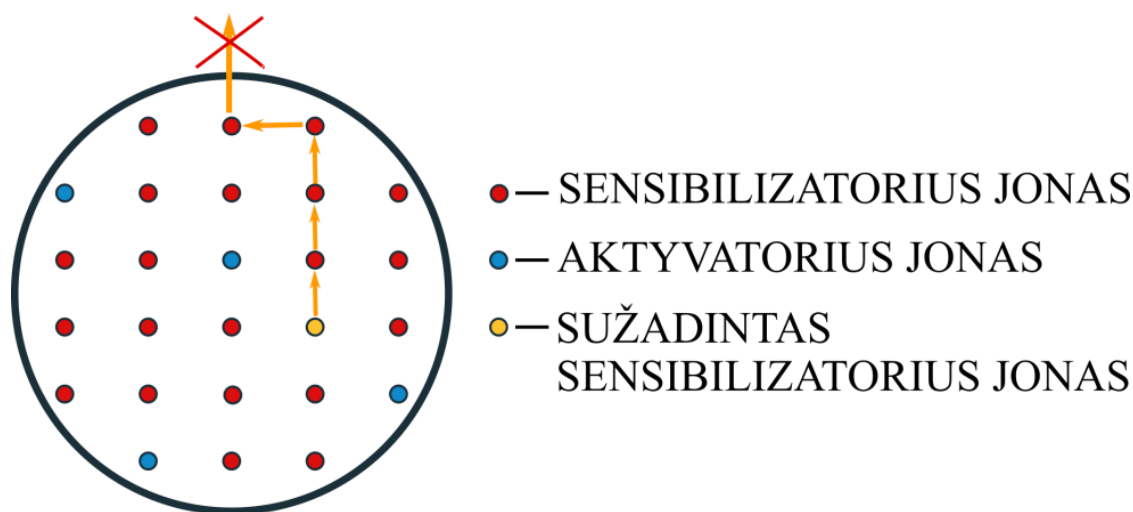
Kad nanodalelėje galėtų įvykti energijos apkonversijos procesas jos matrica yra legiruojama lantanidų jonais, kurie suteikia nanodalelėms liuminescencinius centrus ir yra vadinami aktyvatoriais. Išskyrus keletą išimčių (išimtys: La^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}) lantanidų jonai dažniausiai turi daugiau nei vieną aukštesnės energijos $4f$ lygmenį, ką galime matyti 2 paveiksle. Tačiau vien to energijos apkonversijai neužtenka. Norint gauti energijos apkonversiją, žadinami lantanidų jonai turi pasižymėti tinkama energetinių lygmenų „pakopine struktūra“. Dauguma lantanidų jonų tokios energetinės struktūros neturi, tai padaro juos netinkamus tokiam žadinimui. Tokia energetinių lygmenų struktūra pasižymi Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} lantanidų jonai, kurie ir yra dažniausiai naudojami apkonvertuojančioms nanodalelėms. Energijos apkonversijos liuminescencijos našumas tik aktyvatoriais jonais legiruotose nanodalelėse kenčia nuo prastos sužadavimo spinduliuotės sugerties. Sugerties problemą galima išspręsti didinant aktyvatorių lantanidų jonų koncentraciją medžiagoje. Tačiau tas sukelia nespindulinės kryžminės relaksacijos atsiradimą. Kryžminė relaksacija padaro aktyvatorių jonų koncentracijos didinimą netinkamu būdu liuminescencijos pagerinimui. Dėl šito apkonvertuojančios nanodalelės legiruotos tik aktyvatoriais jonais yra neefektyvios [8].



2 pav. Dalinė lantanidų jonų energetinė diagrama [8].

Apkonvertuojančių nanodalelių efektyvumo problema gali būti išspręsta pasinaudojant sensibilizatoriais jonais. Sensibilizatorius jonas su pakankamai geru sugerties pagavos skerspjūviu žadinimo spinduliuotės srityje įmaišomas greta aktyvatorių jonų į kristalinę gardelę. Šie jonai gerai sugeria spinduliuotę ir gerai sugertą energiją perduoda aktyvatoriams jonams. Plačiausiai naudojamas sensibilizatorius jonas Er^{3+} ir Tm^{3+} aktyvatoriams jonams yra Yb^{3+} . Yb^{3+} jonai

pasižymi labai paprasta energetinių lygmenų struktūra ir turi tik vieną galimai sužadinaimą energetinį lygmenį, kuris gerai atitinka tarpus tarp aktyvatorių jonų energetinių lygmenų. Paprastai Yb^{3+} jonai maišomi į nanodalelę didelėmis koncentracijomis (18 – 20 %). Sensibilizatorių jonų koncentracija yra ribojama, nes pasiekus dideles koncentracijas stipriai sumažėja atstumas tarp sensibilizatorių jonų. Tai paskatina vykti energijos migracijai, kurios metu sužadavimo energija keliauja nanodalelėje dėl energijos pernašos tarp sensibilizatorių jonų, kaip yra pavaizduota 3 paveiksle. Energijos migracijos metu energija gali nukeliauti iki nanodalelės krašto, kur ji gali būti deaktyvuojama dėl sąveikos su tirpiklio molekulėmis ar ligandų molekulėmis. Aktyvatorių jonų koncentracija palaikoma maža (<0,5%) siekiant išvengti kryžminės relaksacijos [8].

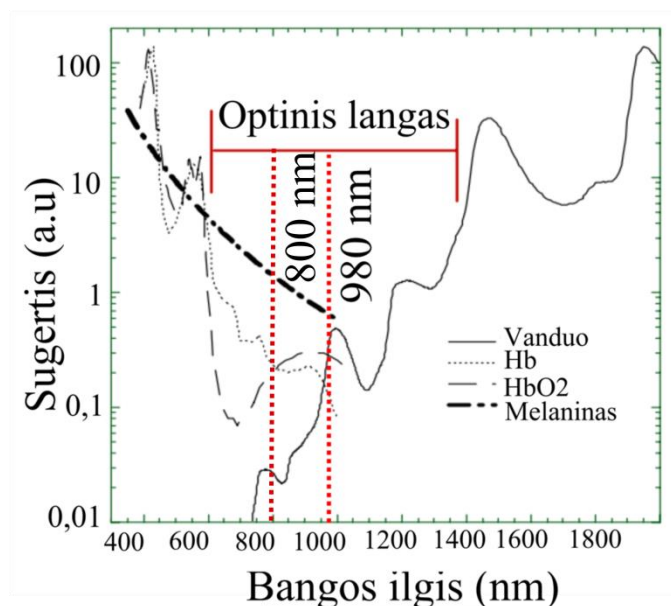


3 pav. Energijos migracija dėl sensibilizatorių jonų. Sužadavimo energija migruoja nanodalelės viduje, dėl energijos pernašos tarp jonų. Energijai pasiekus nanodalelės kraštą ji gali būti užgesinama.

2.3 Žadinimo spinduliuotė

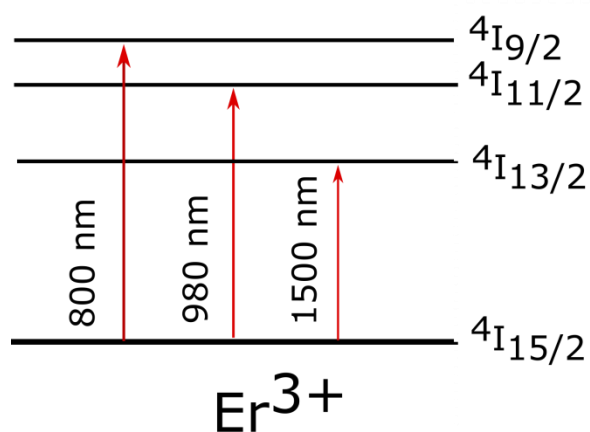
Apkonvertuojančios nanodalelės gali būti sužadamos pakankamai siaurame artimosios infraraudonosios spinduliuotės spektriniame lange. Tam dažniausiai yra naudojamas 980 nm bangos ilgio lazeris. Taikant 980 nm lazerį apkonvertuojančių nanodalelių žadinimui biologiniuose audiniuose išryškėja viena svarbi problema - vanduo. Vanduo yra viena iš svarbiausių biologinių audinių sudedamųjų dalių ir pasižymi nemaža fotonų sugertimi ties 980 nm.[8] Tas riboja šios spinduliuotės skvarbą biologiniuose audiniuose. Taip pat fotonų energija gali pavirsti termine energija biologiniuose audiniuose, kas gali sukelti terminius audinių pažeidimus esant nuolatiniam lazerinio spinduliuotės apšvietimui. Dėl šių priežasčių būtų optimalu priderinti kitokią spinduliuotę skirtą žadinimui, taikant apkonvertuojančias nanodaleles biologiniuose audiniuose. Sprendimas galėtų būti - žadinimui naudojama 800 nm spinduliuotė, nes šioje spektro vietoje

biomolekulės pasižymi minimalia spinduliuotės sugertimi. Vanduo šioje spektro dalyje taip pat pasižymi mažesne spinduliuotės sugertimi. Tai matyti 4 paveiksle optinio skaidrumo lango schemoje [8].



4 pav. *Biologinis optinio skaidrumo langas. Raudonos punktyrinės linijos žymi žadinimo spinduliuotės vietas optinio skaidrumo lango srityje [10].*

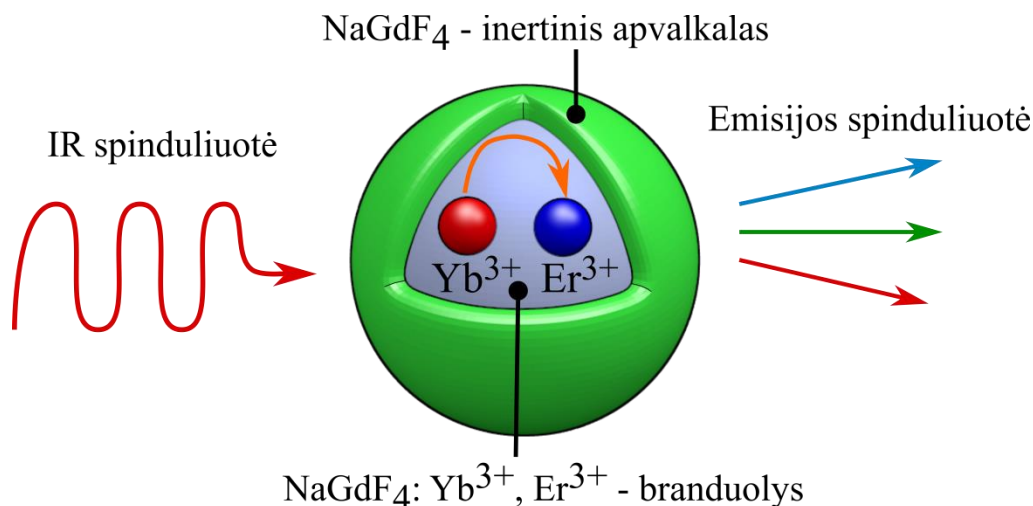
Apkonvertuojančių nanodalelių žadinimui naudojant 800 nm spinduliuotę susiduriama su nauja problema. Standartinių apkonvertuojančių nanodalelių liuminescencija yra sunkiai detektuojama žadinant 800 nm spinduliuotę, nes daug aktyvatorių (Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}) ir dažnai naudojamas sensibilizatorius (Yb^{3+}) pasižymi nedideliu sugerties pagavos skerspjūviu ties 800 nm spinduliuote. Šią problemą galbūt būtų galima išspręsti pasinaudojant Nd^{3+} jonais, kurie pasižymi ir geru 800 nm spinduliuotės sugerties pagavos skerspjūviu ir sužadavimo energija gali būti efektyviai pernašama jiems iš sužadintų Yb^{3+} sensibilizatorių jonų [8]. Žinoma, žadinimui gali būti naudojama ir kito bangos ilgio spinduliuotė iš IR spektro srities: Ho^{3+} jonai gali būti sužadinami 1160 nm fotonais, kurie sukelia šuolį iš 5I_8 pagrindinės energetinės būsenos į 5I_6 tarpinį energetinį lygmenį, Er^{3+} jonai gali būti sužadinami 1500 nm fotonais iš $^4I_{15/2}$ pagrindinės energetinės būsenos į $^4I_{13/2}$ tarpinį energetinį lygmenį, Er^{3+} jonų dalinė žadinimo schema pateikta 5 paveiksle. Tačiau naudojant šią spinduliuotę susiduriama su tomis pačiomis problemomis, kaip ir 980 nm spinduliuotės atveju [8].



5 pav. Dalinė Er^{3+} jonų žadinimo schema.

3. Nanodalelių dydis ir apvaskalai

Vienas iš būdų kontroliuoti apkonvertuojančių nanodalelių optines savybes yra keisti jų dydį. Didėjant nanodalelių dydžiui išauga jų emisijos intensyvumas, ilgėja jų gesimo kinetikos ir tuo pačiu sužadintos būsenos gyvavimo trukmės [11]. Tas vyksta dėl to, kad mažesnės nanodalelės pasižymi didesniu paviršiaus ploto ir tūrio santykiu. Kuo šis santykis yra didesnis tuo didesnė nanodalelės dalis sąveikauja su aplinka, kur sužadinimo energija gali būti prarasta dėl sąveikos su didelės energijos vibracija pasižyminčiais ligandais ir tirpikliu, pavyzdžiui vandeniui, kuris yra universaliai pripažįstamas, kaip puikus gesiklis [11]. Su nanodalelės paviršiumi susijęs sužadinimo energijos gesinimas gali įvykti dvejopai: 1) priemaišiniai jonai, esantys nanodalelės paviršiuje, gali būti tiesiogiai gesinami sąveikaujant su gesinimo centrais, 2) energija, sugerta lantanidų jonų nanodalelės tūryje, gali atsitiktiniu būdu migruoti ir nukeliauti gan nemažus atstumus nanodalelėje ir pasiekti jos kraštą, kur energija užgesinama. Taigi keičiant apkonvertuojančių nanodalelių dydį, kinta ir jų optinės savybės, kas buvo pastebėta senesniuose darbuose [12 - 16]. Kitas efektyvus būdas kontroliuoti apkonvertuojančių nanodalelių optines savybes yra uždengti jas inertiniu apvaskalu, kaip pavaizduota 6 paveiksle. Apkonvertuojančios nanodalelės pasižyminčios branduolio/inertinio apvaskalo struktūra yra padarytos iš aktyvaus vidinio branduolio, kuris yra legiruotas lantanidų jonais ir iš išorinio apvaskalo, kuris dažniausiai yra sudarytas iš tos pačios medžiagos, kaip ir nanodalelės kristalinė matrica. Toks neaktyvus inertinis apvaskalas atitolina sužadinimo energijos gesimą sukeliančias didelės energijos vibracijomis pasižyminčias grupes, tirpiklio molekules ir taip sumažina apkonvertuojančių nanodalelių paviršiaus gesinimo poveikį. Toks inertinis apvaskalas pagerina apkonvertuojančių nanodalelių emisijos intensyvumus, kas buvo pastebėta senesniuose moksliniuose darbuose [12 - 16].



6 pav. Nanodalelių ($\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{NaGdF}_4$) su inertiniu apvaskalu schema.

Energijos apkonversijos liuminescencijos pagerinimui, taip pat gali būti naudojami vadinamieji aktyvūs apvaskalai. Aktyvūs apvaskalai nuo inertinių skiriasi tuo, kad jie, kaip nanodalelės branduolys yra legiruotas lantanidų jonais, kurie suteikia aktyviam apvaskalui liuminescencijos centrus. Senesniuose darbuose [17], buvo pasiūlyta, kaip pagerinti energijos apkonversijos liuminescenciją padengiant aktyvius nanodalelių branduolius aktyviu apvaskalu. Darbe buvo pastebėta, kad $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}$ nanodalelės dengtos aktyviu apvaskalu gali ryškiai padidinti energijos apkonversijos emisijos intensyvumą. Darbe pabrėžiama [17], kad aktyvus nanodalelės apvaskalas atlieka dvi funkcijas: 1) jis apsaugo nanodalelę nuo nespindulinės relaksacijos jos paviršiuje, taip pat, kaip inertinis apvaskalas, 2) taip pat leidžia išgauti kelių spalvų apkonversijos liuminescencijos emisiją, jei apvaskalas legiruojamas kitokiais aktyvatoriais jonais, nei aktyvus branduolys. Tokios nanodalelės buvo pademonstruotos senesniuose darbuose [18]. Minėtame darbe heksagonalinės branduolio/apvaskalo struktūra pasižymintios $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanodalelės buvo susintetintos siekiant gauti nanodaleles pasižymintias keliaspalve emisija.

4. Paviršiaus modifikacija

Apkonvertuojančios nanodalelės pasižymi keliomis patraukliomis savybėmis. Pagrindinė jų savybė yra tai, kad jos emituoja UV ir regimąją spinduliuotę, kai yra žadinamos naudojant IR spinduliuotę. Žadinančiosios IR spinduliuotės bangos ilgis pakliūna į biologinio optinio skaidrumo langą, ko rezultatas yra tai, kad spinduliuotė gali giliai prasiskverbti į biologinį audinį. Žadinimas pakankamai mažo intensyvumo IR lazeriu sumažina biologinių molekulių autofluorescenciją ir leidžia gauti geresnį signalo/triukšmo santykį. IR spinduliuotė taip pat mažiau

kenkia biologiniams audiniams. Didelė dalis kitų geriau žinomų fluoroforų žadinami UV spinduliuote, kurios ilgalaikis poveikis gali sukelti DNR pažaidas ir ląstelių mirtį. Fotosensibilizuotoje navikų terapijoje dauguma tradicinių fotosensibilizatorių yra žadinami regimąja spinduliuote, kas juos paverčia neefektyviais taikant giliai esantiems augliams [8]. Tą padeda išspręsti apkonvertuojančios nanodalelės, kurios sužadamos IR srityje ir emituoja fotonus UV ir regimojoje srityse, o jų energijos pakanka sužadinti tokius sensibilizatorius. Šios savybės padaro šias nanodaleles ypač tinkamas pritaikymui biomedicinos srityje [8]. Tam nanodalelės turi būti paverčiamos tirpiomis vandenyje, kas padaroma pasitelkiant paviršiaus modifikacijas.

Apkonvertuojančių nanodalelių paviršiaus modifikacijos naudojamos papildyti nanodalelių paviršiaus savybes su fizikinėmis, cheminėmis, biologinėmis savybėmis, kurios nerandamos neapdirbtoje medžiagoje [8]. Paviršiaus modifikacija gali būti atliekama daugybe skirtingų būdų ir paveikti skirtingas nanodalelių paviršiaus charakteristikas: šiurkštumą, hidrofiliškumą, paviršiaus krūvį, biosuderinamumą, reaktyvumą [8]. Sintezės procesas paprastai reikalauja ligandų dalyvavimo. Ligandai, prikibę prie nanodalelių paviršiaus, ne tik kontroliuoja jų augimą sintezės metu, bet ir padeda išvengti nanodalelių agregacijos. Dauguma sintezės metodų, kurių metu gaunamos aukštos kokybės apkonvertuojančios nanodalelės, panaudoja organinius ligandus, dėl ko gaunamos nanodalelės yra hidrofobiškos [8]. Tas reikšia, kad gautos sintezės metu nanodalelės nėra tirpios polinėje terpėje, tai yra vandenyje [19] ir reikalauja papildomo apdirbimo. Apdirbant nanodaleles jų paviršius yra modifikuojamas. Kad apkonvertuojančios nanodalelės galėtų būti pritaikomos biomedicinos srityje, jos turi būti suderinamos su biologine terpe, tai yra būti tirpios vandenyje. Jos turi būti padaromos iš hidrofobiškų ir hidrofiliškas. Paviršiaus modifikacija turėtų pagerinti apkonvertuojančių nanodalelių fotostabilumą ir suteikti platformą, prie kurios būtų galima prikabinti biologines molekules ir kitokias medžiagas, reikalingas nanodalelių pritaikymui biologinėje terpėje. Modifikuojant apkonvertuojančių nanodalelių paviršius, kad jos taptų biologiškai suderinamos yra laikomasi tam tikrų kriterijų. Nanodalelės su modifikuotu paviršiumi turi būti: 1) stabilios plačiame pH ruože ir aukštose druskų koncentracijose, 2) lengvai funkcionalizuojamos, 3) neiškreiptos paviršiaus modifikacijos proceso ar prie jos prikabintos biomolekulės savybių, 4) minimaliai reaguojančios su molekulėmis, kurios randamos biologinėje terpėje [8].

Siekiant paversti apkonvertuojančias nanodaleles tirpiomis vandenyje yra taikomos šios pagrindinės paviršiaus apdirbimo strategijos vadinamos:

- 1) ligandų mainai (*angl. ligand exchange*) – ligandai, esantys ant nanodalelės paviršiaus, yra pakeičiami kitais,
- 2) ligandų oksidacija (*angl. ligand oxidation*) – šis metodas remiasi nesotintų C=C dvigubų jungčių, esančių liganduose, (pavyzdžiui: oleino rūgštis) pavertimu karboksirūgštimis (HCO_2), kas padaro nanodaleles tirpias vandenyje,

- 3) sintezė be ligandų (*angl. ligand free sythesis*) – šio metodo metu ligandai, esantys nanodalelės paviršiuje, pašalinami pasinaudojant rūgštimi,
- 4) ligandų trauka (*angl. ligand attraction*) – šis metodas yra paremtas hidrofobine-hidrofobine van der Waals sąveika tarp polimerų ir ligandų dengiančių nanodalelę. Hidrofobiški ligandai sąveikauja su polimero hidrofobine dalimi, o tuo metu hidofilinė polimero dalis nukreipta į tirpiklio molekules ir su jomis sąveikauja. Tai padaro nanodaleles tirpias vandenyje,
- 5) paviršiaus silanizacija (*angl. surface silanization*) – turbūt pats populiariausias paviršiaus modifikacijos metodas, silano reagentai sąveikauja tiesiai su nanodalelės paviršiumi, sukurdami kietą apvaskalą [8].

5. Tirpiklio poveikis nanodalelių optinėms savybėms

Norint pritaikyti apkonvertuojančias nanodaleles panaudojimui biologiniuose audiniuose jos turi būti paverčiamos tirpiomis vandenyje (4 skyrius). Nėra gerai ištirta, kaip nanodalelių paviršiaus modifikacijos ir tirpiklis gali paveikti jų optines savybes. Capobianco ir kiti [20] pastebėjo vandens daromą poveikį apkonvertuojančių nanodalelių optinėms savybėms. Šiame darbe buvo pastebėta, kad $\text{NaGdF}_4:\text{Ho}^{3+}$, Yb^{3+} nanodalelės pasižymi skirtingais emisijos intensyvumais vandenyje ir toluene. Darbe buvo pastebėta, kad modifikuojant nanodalelių paviršių dengiančią oleino rūgštį į azelaino rūgštį ir pakeičiant tirpiklį iš tolueno į vandenį apkonversijos emisijos intensyvumas sumažėja. To priežastis gali būti tai, kad azelaino rūgštis su trumpa C9 grandine neapsaugo nanodalelės taip efektyviai nuo aplinkos, kaip oleino rūgštis su ilgesne C18 grandine. Didesnė dalis atsakomybės dėl sumažėjusios apkonversijos emisijos intensyvumo priskiriama vandens molekulėms, skatinančioms sužadintų lantanidų jonų nespindulinę relaksaciją. Pats vanduo yra universaliai pripažįstamas kaip labai geras gesiklis dėl didelės energijos – OH vibracinių modų. Kiti darbai taipogi pastebėjo emisijos intensyvumų pokyčius pakeitus organinį tirpiklį vandeniui [21]. Šiame darbe mokslininkai pastebėjo, kaip keičiasi $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} ir $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} apkonvertuojančių nanodalelių emisijos intensyvumai pakeitus jų tirpiklį iš cikloheksano (dengta oleino rūgštimi) į vandenį (dengta silicio apvaskalu ir karbonizuota gliukoze). Pakeitus nanodalelių tirpiklį iš cikloheksano į vandenį pastebimas emisijos intensyvumo sumažėjimas. Šio sumažėjimo pagrindinė priežastis - tirpiklio poveikis. Buvo pastebėta, kad karbonizuota gliukoze dengtos nanodalelės vandenyje pasižymi geresniais emisijos intensyvumais, nei nanodalelės dengtos silicio apvaskalu. Tas aiškinama tuo, kad silicio apvaskalas labiau sklaido žadinimo spinduliuotę ir karbonizuota gliukoze, esanti ant nanodalelės paviršiaus, sėkmingiau nustumia tirpiklio molekules toliau nuo sužadintųjų lantanidų jonų nanodalelėje. R.Arpe ir kt. [22]

tyrė nespindulinius vandens energijos apkonversijos gesinimo mechanizmus, atsakingus už mažą energijos apkonversijos našumą, vandeniniuose tirpaluose: plikų ir siliciu padengtų $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} ir $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ nanodalelių atveju dvejuose tirpikliuose (H_2O ir D_2O). Minėtame darbe buvo svarstyta, kad vandenyje energijos apkonversijos sužadavimo energija yra daugiausiai prarandama dėl sensibilizatorių jonų $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ skatinamos energijos migracijos, kurios metu sužadavimo energija migruodama per Yb^{3+} jonus gali nanodalelėje nukeliauti didelį atstumą ir būti prarasta nanodalelės paviršiuje dėl tirpiklio. Toluenas nėra vienintelis organinis tirpiklis sukeliantis apkonvertuojančių nanodalelių optinių savybių pokyčius. T. Cong ir kt. [23] ištyrė keletos organinių tirpiklių poveikius apkonversijos liuminescencijai, tokių kaip: dimetilo demamido (*angl. dimethyl demamide*)(DMF), dimetilo sieros oksido (*angl. dimethyl sulfoxide*)(DMSO), etanolio. Moksliniame darbe buvo pastebėta, kad tirpiklio pakeitimas sukelia ne tik apkonvertuojančių nanodalelių emisijos intensyvumo pokyčius, bet ir sužadintos būsenos gyvavimo trukmių pokyčius. Taip pat buvo nustatyta, kad kai apkonvertuojančių nanodalelių paviršius paliečia tirpiklio, pasižymintio didelės vibracijos modomis, molekulės, jų gesinimo efektas nebegali būti pašalintas tiesiog pakeitus tirpiklį.

6. Gesimo kinetikos

Apkonvertuojančių nanodalelių optines savybes gali nusakyti ne tik emisijos intensyvumas, emisijos smailių padėtis, bet ir gesimo kinetikos, su kuriomis taip pat yra gaunamas sužadintos būsenos gyvavimo trukmės parametras. Gaunamos sužadintos būsenos gyvavimo trukmės gali svariai prisidėti bandant geriau suprasti nespindulinės energijos relaksacijos kelius apkonvertuojančiose nanodalelėse, kurie kol kas nėra gerai ištyrinėti. Gyvavimo trukmės jau buvo tam panaudotos senesniuose darbuose [24, 11, 25]. Seniau atlikti darbai rodo, kad gesimo kinetikų kreivės nukrypsta nuo moneksponentinės elgsenos, kas buvo pastebėta $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ir $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ nanodalelių atveju [24]. Sekantis darbas patvirtino štai tokią tendenciją [11]. Šiame darbe buvo nustatyta, kad LaF_3 nanodalelės su lantanidų jonų priemaišomis (Eu, Er, Nd, Ho), ištirpintos organiniuose tirpikliuose, pasižymi biekspontiniu gesimo kinetikų elgesiu. Šiam efektui darbe buvo pasiūlytas paaiškinimas teigiantis, kad gesimo kinetikų biekspontinis elgesys išplaukia iš to, kad skiriasi tikimybės įvykti relaksacijai nanodalelės tūryje ir jos išorėje. Tyrimai buvo tęsiami ir tolesniuose darbuose buvo pasiūlytas modelis, kuris priskiria sužadavimo būsenos gesimo kinetikų biekspontinį elgesį gesimui, kuris kyla iš įvairių molekulių esančių nanodalelės išorėje [25]. Kiti darbai nagrinėjo, kaip energijos apkonversijos liuminescencija gali būti paveikta padengiant nanodalelės branduolį įvairiais apvalkalais [26]. Šiame darbe buvo nagrinėjamos apkonvertuojančios nanodalelės su tokiomis struktūromis: branduolys ($\text{NaYF}_4:_{0,3}\text{Yb}^{3+},_{0,05}\text{Tm}^{3+}$),

branduolys/aktyvus apvalkalas ($\text{NaYF}_4:0,3\text{Yb}^{3+}, 0,05\text{Tm}^{3+}/\text{NaYbF}_4$), branduolys/inertinis apvalkalas ($\text{NaYF}_4:0,3\text{Yb}^{3+}, 0,05\text{Tm}^{3+}/\text{NaYF}_4$), branduolys/aktyvus apvalkalas/inertinis apvalkalas ($\text{NaYF}_4:0,3\text{Yb}^{3+}, 0,05\text{Tm}^{3+}/\text{NaYbF}_4/\text{NaYF}_4$). Visų šių nanodalelių su skirtingomis struktūromis gesimo kinetikos buvo išmatuotos ir iš jų gautos vidutinės sužadintos būsenos gyvavimo trukmės. Išanalizavus gautus duomenis buvo pastebėta, kad bet koks naudojamas apvalkalas sumažina paviršiaus gesimo įtaką, kas lemia tai, kad padidėja liuminescencijos intensyvumas ir sužadintos būsenos gyvavimo trukmės. Gesimo kinetikos buvo išmatuotos ties 802 nm esančia emisijos smaile ir sužadintos būsenos gyvavimo trukmės buvo palygintos visų nanodalelių struktūrų atveju. Gauti rezultatai išsirikiavo ilgėjimo tvarka: branduolys, branduolys/aktyvus apvalkalas, branduolys/inertinis apvalkalas, branduolys/aktyvus apvalkalas/inertinis apvalkalas. Apvalkalo storis, kuriuo yra dengiami apkonvertuojančių nanodalelių branduoliai taip pat gali lemti sužadintos būsenos gyvavimo trukmes, tai buvo pademonstruota senesniuose darbuose [27]. Pastebėta, kad tiek emisijos intensyvumas, tiek sužadintos būsenos gyvavimo trukmės vis didėja, didėjant inertinio apvalkalo storiui ant nanodalelių branduolių.

7. Tyrimo metodika

7.1 Naudoti įrenginiai

Fluorescencijos emisijos spektrų ir gyvavimo trukmės matavimams buvo naudotas *Edinburgh Instruments Fluorescence Spectrometer FLS980* (7 paveikslas). Šis spektrometras matuoja fluorescencijos gyvavimo trukmes naudodamas laike koreliuotą pavienių fotonų skaičiavimo metodą (angl. *Time-Correlated Single Photon Counting*), kuris bus aptartas plačiau 7.2 skyriuje. Žadinimui naudojome infraraudonosios spinduliuotės (IR) 980 nm lazerį, kuris generuoja impulsus, kurių trukmės yra dešimtys mikrosekundžių. Žadinant lazerio galia matavimo metu buvo 1W, tai buvo maksimali galima vertė. Visi tirti apkonvertuojančių nanodalelių bandiniai buvo matuoti 10 mm storio kvarcinėje kiuvetėje. Spektrometru gauti duomenys buvo apdoroti naudojant programą Origin.



7 pav. Edinburgh Instruments FLS980 spektrometras.

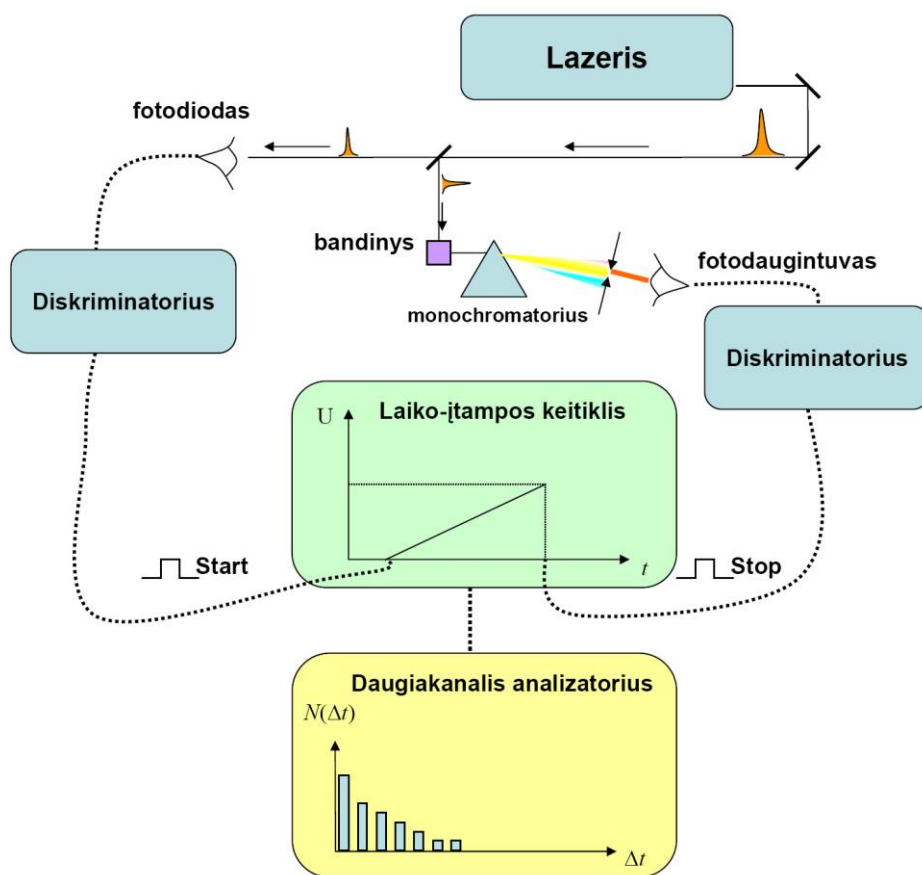
7.2 Laike koreliuotas pavienių fotonų skaičiavimo metodas

Laike koreliuotas pavienių fotonų skaičiavimo metodas (angl. Time - Correlated Single Photon Counting) – tai vienas iš keletos egzistuojančių laiko skyros fluorescencijos registravimo metodų. Molekulė sužadinama lazerio impulsu. Sužadinta molekulė po tam tikro laiko tarpo Δt išspinduliuos fotoną. Daug kartų išmatavus laiko tarpą Δt (t.y. sužadinus molekules daugeliu impulsų), gauname verčių pasiskirstymą pagal tikimybę, kad molekulė išspinduliuos fotoną tam tikru laiko momentu [28.]. Tai ir yra padaroma taikant šį fluorescencijos registravimo metodą, kurio principinė schema pateikta 8 paveiksle [28].

Didelio pasikartojimo ultratrumpi lazerio impulsai yra siunčiami į bandinį. Lazerio impulsas padalijamas. Tam panaudojamas pluošto daliklis, kuris padalija lazerio impulsą į dvi dalis. Viena iš dalių nukreipiama į fotodiodą, kuris sugeneruoja elektrinį impulsą, kuris keliauja į diskriminatorių. Diskriminatorius iš diodo impulso sugeneruoja skaitmeninį „start“ impulsą. Šis „start“ impulsas po to yra panaudojamas paleidžiant laiko – įtampos keitiklį. Laiko – įtampos keitiklis priskiria įtampos vertę, proporcingą laiko tarpui dar dviejų elektroninių signalų („start“ ir „stop“). Antroji atskelta lazerio impulso dalis pataiko į bandinį ir jį sužadina. Ilgai sužadintoje būsenoje bandinys neužsibūna ir po tam tikro laiko tarpo relaksuodamas išspinduliuoja fotoną. Bandinio fluorescencijos fotonas užregistruojamas fotodaugintuvu. Gautas signalas iš fotodaugintuvo pereina į diskriminatorių, kol taip pat patenka į laiko – įtampos keitiklį. Tuomet sugeneruojamas skaitmeninis „stop“ signalas. Laiko – įtampos laikiklyje atsiranda įtampa, kuri

proporcinga laiko tarpui tarp bandinio sužadavimo ir bandinio išspinduliuoto fotono detektavimo. Daugiakanalis analizatorius gautas įtampas paskirsto į kanalus pagal tų įtampų vertes. Registruojama fluorescencijos gesimo histograma. Kanalai, kurie atitinka dažniausiai stebimas laiko trukmes tarp „start“ ir „stop“ signalų, sukaupia didžiausias vertes, o kanalai kurie „pamato“ vos keletą fotonų sukaupia mažas vertes. Gaunamas sužadintos būsenos gyvavimo trukmių statistinis pasiskirstymas [28].

Laike koreliuotas pavienių fotonų skaičiavimo metodas yra geras tuo, kad jam nereikalingi dideli lazerio intensyvumai, lazerio stabilumas nėra labai reikšmingas. Šis metodas yra kaupiamasis, tai yra fotonus galima skaičiuoti tol, kol signalo – triukšmo santykis pasieks norimą lygį ir leist atsakyti į iškilusius klausimus. Jis taip pat yra pakankamai pigus ir stipriai išpopuliarėjo atsiradus diodiniais lazeriams [28].



8 pav. Laike koreliuoto pavienių fotonų skaičiavimo metodo principinė schema. [28]

Gautąsias gesimo kinetikas (histogramas) galima aprašyti eksponentiškai ir išgauti norimus koeficientus tokius, kaip sužadintos būsenos gyvavimo trukmės. Lygtis aprašanti gesimo kinetikas eksponentiškai yra:

$$I(t) = I_0 \sum_i A_i e^{-t/\tau} \quad (1)$$

Čia I_0 amplitudė laiko momentu $t = 0$, t – laikas, τ – sužadintos būsenos gyvavimo trukmė, A_i – amplitudinė vertė. Kai gesimo kinetika aprašoma keliomis eksponentėmis ir yra gaunamos kelios sužadintos būsenos gyvavimo trukmės jas galima apibendrinti vidutine verte:

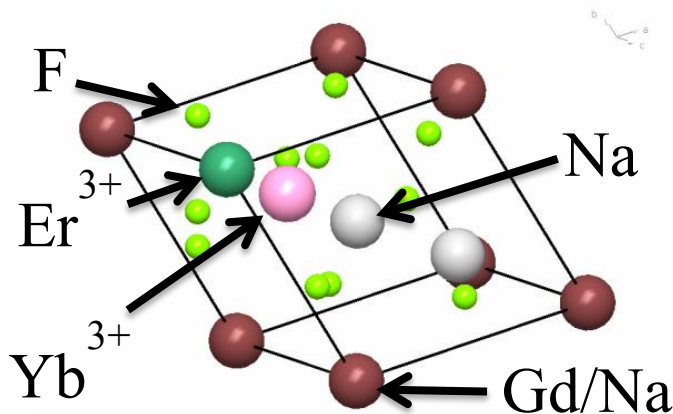
$$\tau_{vid} = \frac{A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2}{A_1 \cdot A_2} \quad (2)$$

7.3 Tiriamos medžiagos

Darbe buvo tiriamos apkonvertuojančios nanodalelės, kurias susintetino kolegos iš VU Chemijos fakulteto ir kolegos iš Kanados, Kvebeko Universiteto, Nacionalinio mokslinių tyrimų instituto (*angl. National Institute of Scientific Research*). Darbo metu buvo tirtos susintetintos $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}^{3+}_{0,18}$, $\text{Er}^{3+}_{0,02}$ pagrindo apkonvertuojančios nanodalelės ir $\text{LiY}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}^{3+}_{0,18}$, $\text{Tm}^{3+}_{0,02}$ pagrindo apkonvertuojančios nanodalelės. Nanodalelės buvo susintetintos pasinaudojant terminio skilimo (*angl. thermal decomposition*) sintezės metodu aprašytu senesniuose darbuose [29]. Apkonvertuojančių nanodalelių kristalinė fazė buvo nustatyta joms esant miltelių pavidalu taikant rentgeno struktūrinę analizę (XRD). Nanodalelių morfologija buvo ištirta naudojant skenuojančiąją elektronų mikroskopiją (SEM). Visos tirtosios nanodalelės buvo β struktūros, $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}^{3+}_{0,18}$, $\text{Er}^{3+}_{0,02}$ nanodalelių pavyzdinė kristalinės gardelės schema pateikta 9 paveiksle. Apkonvertuojančios $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}^{3+}_{0,18}$, $\text{Er}^{3+}_{0,02}$ nanodalelės yra tiesiog nanokristalai, kurių kristalinėje gardelėje, kai kurie Na (natrio) ir Gd (gadolinio) atomai yra pakeisti Er^{3+} ir Yb^{3+} priemaišomis. Tas pats galioja ir $\text{LiY}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}^{3+}_{0,18}$, $\text{Tm}^{3+}_{0,02}$ nanodalelių atveju, kur Li (ličio) ir Y (itrio) atomai yra pakeisti Tm^{3+} ir Yb^{3+} . Šios priemaišos suteikia apkonvertuojančioms nanodalelėms savybę sugerti spinduliuotę. Tirtąsias apkonvertuojančias nanodaleles galima išskirti į 3 grupes:

- Kanadoje susintetintos β - $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}^{3+}_{0,18}$, $\text{Er}^{3+}_{0,02}$ nanodalelės (NAGFYE H₂O S, M, L). Apkonvertuojančių nanodalelių dydis (skersmuo) 14, 40, 75 nm, bandinių koncentracija atitinkamai: ~ 1,6, ~ 0,8, ~ 1,3 mg/ml. Nanodalelės buvo tirpintos vandenyje (dengtos citratu).
- Kanadoje susintetintos β - $\text{LiY}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}^{3+}_{0,18}$, $\text{Tm}^{3+}_{0,02}$ nanodalelės (CAN5). Šių nanodalelių dydis yra 53x40 nm. Nanodalelės tirpios vandenyje (3 identiški bandiniai dengti skirtingais dangalais: citratu, fosfolipidais (DPPE - PEG), SiO₂), bandinių koncentracija atitinkamai: ~ 4,4, ~ 6, ~ 4 mg/ml.

- VU Chemijos fakultete susintetintos β - $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}^{3+}_{0,18}, \text{Er}^{3+}_{0,02}$ nanodalelės (DBM 1197, 1200, 1212, 1213). Nanodalelės 12 nm ir 12 nm dengtos 7 ($d = 12 + 7$) nm storio NaGdF_4 inertiniu apvalkalu skirtinguose tirpikliuose. Nanodalelės buvo tirpintos toluene (dengtos oleino rūgštimi)(DBM 1197, 1200) ir vandenyje (dengtos Tween80)(DBM 1212, 1213). Visų bandinių koncentracija 1 mg/ml.



9 pav. $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ apkonvertuojančių nanodalelių pavyzdinė kristalinės gardelės schema.

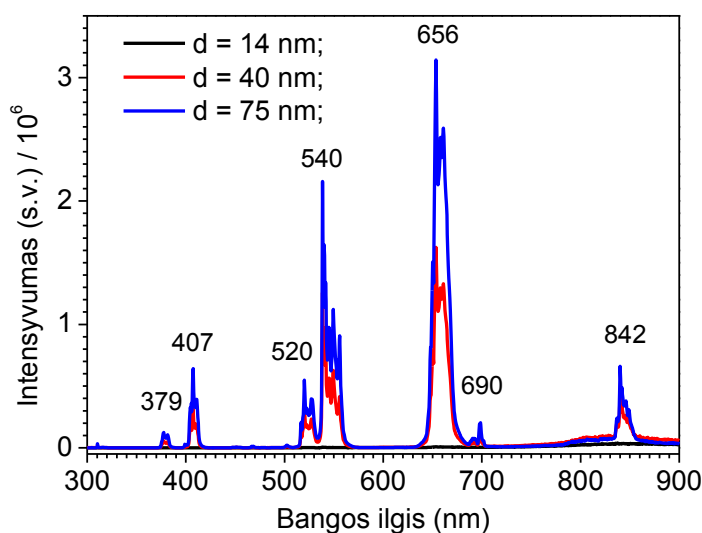
8. Rezultatai

8.1 Apkonvertuojančių nanodalelių dydžio poveikis gesimo kinetikoms

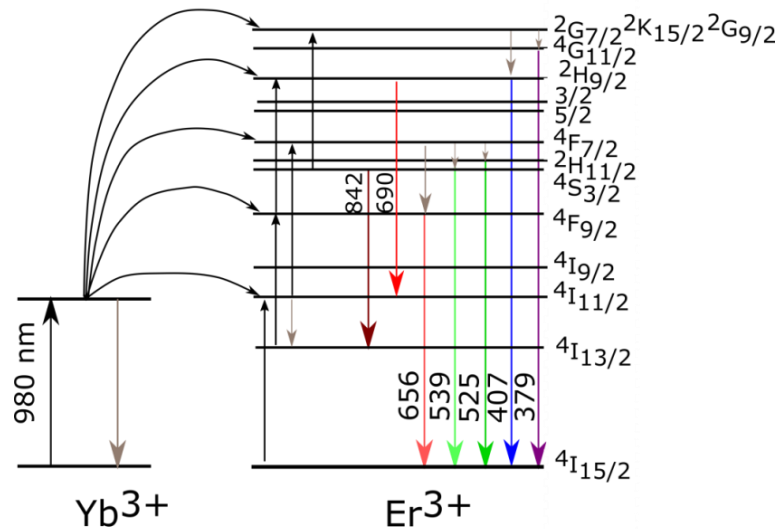
Pirmiausiai, išmatavome $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (NAGFYE H_2O S, M, L) apkonvertuojančių nanodalelių emisijos spektrą, kuris yra pavaizduotas 10 paveiksle. Nanodalelės buvo ištirpintos vandenyje. Šios nanodalelės buvo dengtos citratu, kad jos būtų tirpios vandenyje. Bandiniai buvo matuojami kambario temperatūroje 10 mm storio kvarcinėje kiuvetėje. Emisijos spektrai buvo gauti žadinimui naudojant 1W galios IR 980 nm lazerį.

IR 980 nm lazerio spinduliuotės fotonų energija atitinka energetinį tarpą tarp Er^{3+} jonų $^4I_{15/2}$ ir $^4I_{11/2}$ energetinių lygmenų, kas matoma energetinėje diagramoje (11 paveiksle). Sugėrus spinduliuotės fotoną Er^{3+} jonas sužadinas į $^4I_{11/2}$ energetinį lygmenį iš kurio Er^{3+} jonas gali būti žadinamas į $^4F_{7/2}$ lygmenį sugerdamas dar vieną fotoną arba nespinduliniu būdu relaksuoti į $^4I_{13/2}$ lygmenį iš kurio jis gali būti žadinamas į $^4F_{9/2}$ lygmenį. Iš $^4F_{7/2}$ ir $^4F_{9/2}$ energetinių lygmenų Er^{3+} jonas gali būti žadinamas į dar aukštesnius energetinius lygmenis. Šitai pasiekiamas pakopinis Er^{3+} jonų sužadimas, ko rezultatas yra 7 ryškiai matomos emisijos smailės emisijos spektre (10 paveikslas), kurios pastebimos ties: 379, 407, 520, 540, 656, 690, 842 nm. Šioms emisijos smailėms

galima priskirti energetinius šuolius, kurie pavaizduoti 11 paveiksle. Atitinkamos emisijos smailės gali būti priskiriamos šiems energetiniams šuoliams: 379 (${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 407 (${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 520 (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 540 (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 656 (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 690 (${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 842 (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$). 10 paveiksle matome nanodalelių emisijos spektrus sunormuotus pagal koncentraciją į 1 mg/ml. Galime pastebėti, kad emisijos intensyvumai didėja didėjant jų dydžiui (skersmeniui) nuo 14 nm iki 75 nm, tai atitinka ir literatūroje pateiktus rezultatus [12 - 16]. Apkonvertuojančių nanodalelių dydžiui padidėjus nuo 14 iki 40 nm emisijos intensyvumas ties 540 nm emisijos smaile paauga ~ 2400 kartų, o didėjant nuo 40 iki 75 nm emisijos intensyvumas ties ta pačia emisijos smaile padidėja ~1,72 karto. Matome, kad esant mažesniems nanodalelių dydžiams jų optinės savybės yra jautresnės jų dydžio pokyčiams.

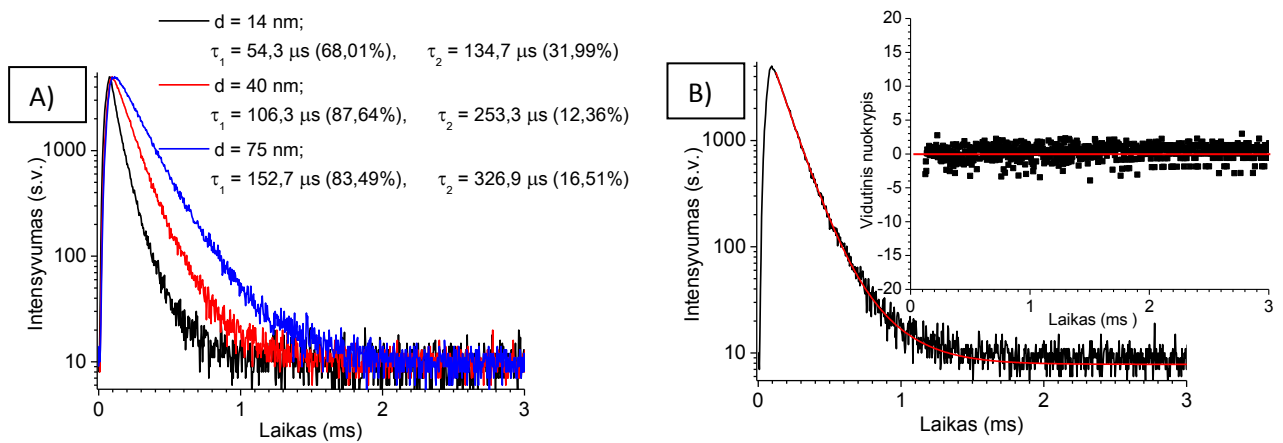


10 pav. $NaGdF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$ nanodalelių ($NAGFYE M H_2O$) ($d = 14, 40, 75$ nm) emisijos spektras. Nanodalelės tirpintos vandenyje (dengtos citratu). Emisijos spektrai normuoti pagal koncentraciją į 1mg/ml.



11 pav. Er^{3+} ir Yb^{3+} lantanidų jonų energetinė diagrama.

Išmatavome minėtųjų apkonveruojančių nanodalelių sužadintos būsenos gesimo kinetikas, kurių emisijos spektrai matomi 10 paveiksle. Jos buvo palygintos tarpusavyje, tai pavaizduota 12 A) paveiksle. Gesimo kinetikos buvo išmatuotos ties 540 nm esančia emisijos smaile. Vizualiai galime pastebėti, kad didėjant nanodalelių dydžiui ilgėja ir jų gesimo kinetikos: 14 nm dydžio nanodalelių gesimo kinetika trumpiausia (juoda kreivė), 75 nm dydžio nanodalelių gesimo kinetika ilgiausia (mėlyna kreivė). Gautosios gesimo kinetikos buvo aproksimuotos naudojant eksponentinę funkciją. Buvo pastebėta, kad matuotų nanodalelių gesimo kinetikos aproksimuojasi dvejomis eksponentėmis, tą patvirtina ir 12 B) paveiksle pateiktas vidutinio nuokrypio grafikas 40 nm dydžio nanodalelių atveju. Tokiam gesimo kinetikų dvi eksponentiniam elgesiui pritaria ir senesni moksliniai darbai [11, 24, 25]. 12 A) paveiksle matome, kad aproksimacijos metu gautosios sužadintos būsenos gyvavimo trukmės ilgėja didėjant nanodalelių dydžiui nuo 14 – 75 nm. Didėjimas pasireiškia abiejų laiko komponentių atveju: tiek greitosios (τ_1), tiek lėtosios (τ_2).

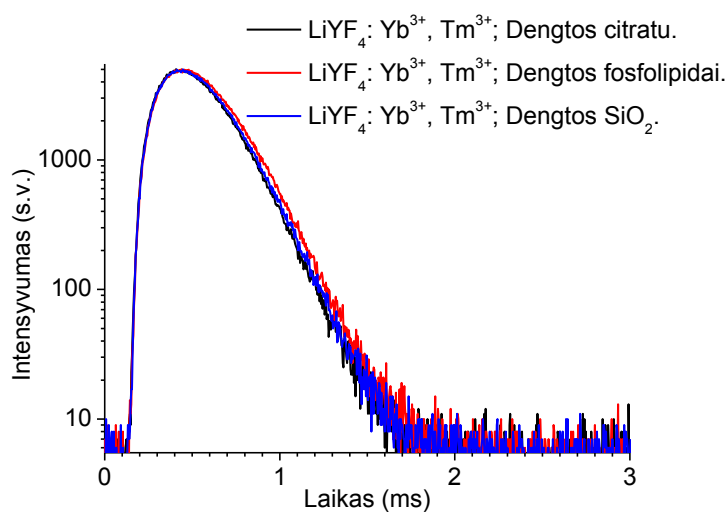


12 pav. A) $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ($\text{NAGFYE M H}_2\text{O}$) nanodalelių ($d = 14, 40, 75 \text{ nm}$) sužadintos būseno gesimo kinetikų palyginimas. Nanodalelės tirpintos vandenyje (dengtos citratu). B) $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanodalelių ($d = 40 \text{ nm}$) gesimo kinetikos aproksimacija dvejomis eksponentėmis kartu su vidutinio nuokrypio grafiku. Gesimo kinetikos buvo matuotos ties 540 nm emisijos smaile.

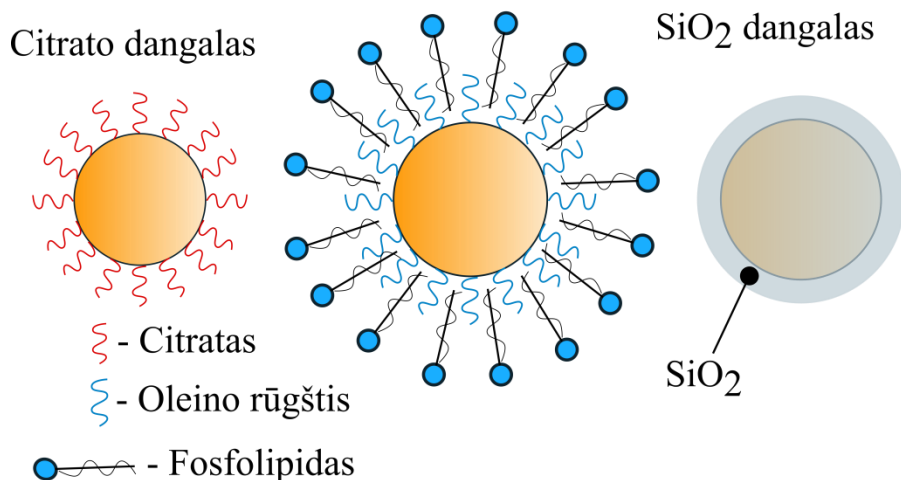
8.2 Dangalo poveikis nanodalelių branduolio gesimo kinetikoms

Kaip kad buvo minėta 5 šio darbo skyriuje, žinome, kad ne tik tirpiklis veikia apkonvertuojančių nanodalelių optines savybes, bet ir paviršiaus modifikacijos naudojamos nanodaleles padaryt tirpiomis vandenyje [8, 20 - 23]. Tačiau moksliniuose darbuose pagrindiniu sužadavimo energijos gesinimo šaltiniu yra įvardijamas tirpiklis. Matuodami savo bandinius patikrinome, kaip gesimo kinetikos priklauso nuo naudojamo apkonvertuojančių nanodalelių dangalo, tai pateikta 13 paveiksle. Gesimo kinetikos buvo išmatuotos $\text{LiYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (CAN5) nanodalelių tirpintų vandenyje atveju. Šios nanodalelės buvo padengtos šiais dangalais: citratu, fosfolipidais (DPPE - PEG), SiO_2 . Šie trys dangalai buvo pasirinkti, nes jie pasižymi trimis skirtingomis struktūromis, kaip galima matyti 13 paveiksle pateiktoje dangalų schemoje. Citrato molekulės yra trumpos ir modifikuojant nanodalelių paviršių jos pilnai pakeičia oleino rūgšties molekules. Fosfolipidai (DPPE - PEG) yra ilgos molekulės, kurios savo hidrofobine dalimi prisiega prie oleino rūgšties molekulių hidrofobinės dalies. SiO_2 dangalas yra kietas inertinis apvalkalas. Gesimo kinetikos buvo išmatuotos ties 452 nm , kas atitinka vieną iš Tm^{3+} jonams būdingų emisijos smailių [1]. 13 paveiksle matome, kad esant skirtingiems dangalams gesimo kinetikos truputį skiriasi. Grafike matome, kad apkonvertuojančių nanodalelių dengtų citratu gesimo kinetika yra greičiausia, tuomet seka nanodalelės su SiO_2 apvalkalu ir fosfolipidų sluoksniu. Tačiau šie gesimo kinetikų skirtumai yra minimalūs ir nereikšmingi. Literatūroje randama informacija dalinai patvirtina šią mintį ir priskiria didžiąją dalį dėl sužadavimo energijos gesinimo tirpiklio molekulėms [8, 20 - 23]. Dėl šių priežasčių tolesniuose skyriuose tirdami tirpiklio poveikį

apkonvertuojančių nanodalelių gesimo kinetikoms į dangalų poveikį nekreipėme dėmesio ir orientavomės tik į tirpiklio daroma įtaką apkonvertuojančių nanodalelių optinėms savybėms.



Fosfolipidų dangalas

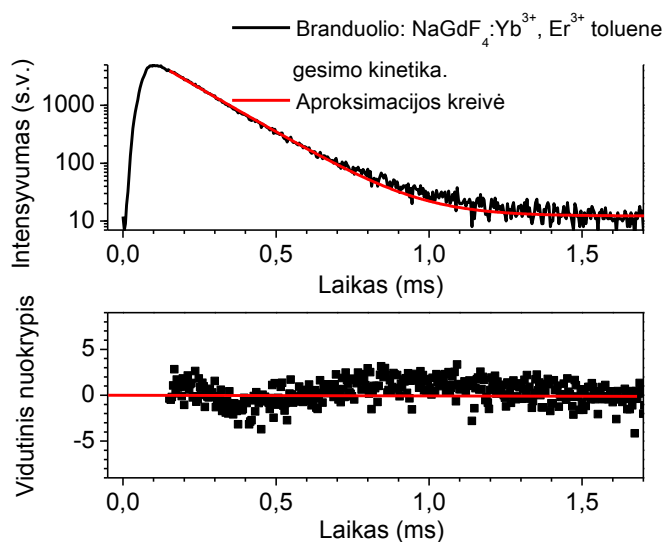


13 pav. $\text{LiYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (CAN5) gesimo kinetikų palyginimas esant skirtingiems nanodalelių dangalams. Greta pateikta ir dalinė dangalų struktūros schema. Nanodalelių dydis 53×40 nm. Nanodalelės ištirpintos vandenyje ir dengtos dangalais: citratu, fosfolipidais (DPPE - PEG), SiO_2 . Gesimo kinetikos matuotos ties 452 nm emisijos smaile.

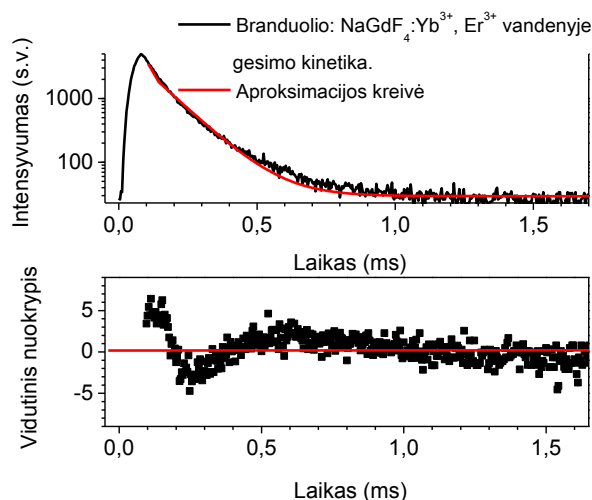
8.3 Tirpiklio poveikis nanodalelių branduolio gesimo kinetikoms

Ištyrę dangalų poveikį apkonvertuojančių nanodalelių optinėms savybėms patikrinome, kaip tą daro tirpiklis. Į dangalo įtaką nekreipėme dėmesio, dėl 8.2 skyriuje pateiktų priešasčių. Tyrėme 12 nm skersmens branduolio $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (DBM 1197, 1200, 1212,

1213) nanodalelių gesimo kinetikų skirtumus vandenyje (dengtos Tween80) ir toluene (dengtos oleino rūgštimi). Šis palyginimas buvo atliktas būtent šių nanodalelių atveju, nes šie bandiniai yra vienodi ir skiriasi tik terpė, kurioje jie yra ištirpinti. Iš literatūros žinome, kad apkonvertuojančios nanodalelės pasižymi didesniais emisijos intensyvumais toluene, nei vandenyje [20], tas taip pat buvo patvirtinta senesniame darbe [30]. Išmatavome gesimo kinetikas ties 540 nm emisijos smaile abiejų tirpiklių atvejais, jas pavaizduotas matome 14 ir 15 paveiksluose. Iš pradžių, gesimo kinetikos buvo aproksimuotos viena eksponente. Iš pateiktų vidutinio nuokrypio grafikų galime pastebėti, kad monoeksponentinė aproksimacija nėra tinkama tiek nanodalelių vandenyje (15 paveikslas), tiek toluene (14 paveikslas) atvejais, dėl gaunamo didelio vidutinio nuokrypio. Atlikę šiuos matavimus, taip pat, patvirtinome, kad nanodalelių branduolių gesimo kinetikos apsiraso dvejomis eksponentėmis, šiuo atveju nepaisant nei tirpiklio (nesvarbu ar vanduo ar toluenas), nei dangalo (nesvarbu ar citratas [8.1 skyrius], ar Tween80 [15 paveikslas], ar oleino rūgštis (14 paveikslas)).

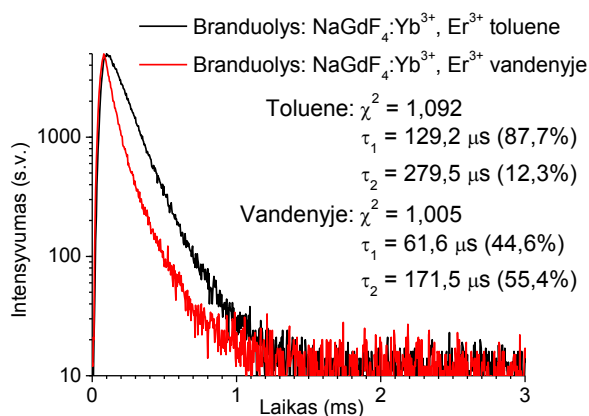


14 pav. $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (DBM 1197) apkonvertuojančių nanodalelių branduolių gesimo kinetika aproksimuota viena eksponente kartu su vidutinio nuokrypio grafiku toluene (dengtos oleino rūgštimi). Gesimo kinetika matuota ties 540 nm emisijos smaile, dalelių dydis $d = 12 \text{ nm}$.



15 pav. $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (DBM 1212) apkonvertuojančių nanodalelių branduolių gesimo kinetika aproksimuota viena eksponente kartu su vidutinio nuokrypio grafiku vandenyje (dengtos Tween80). Gesimo kinetika matuota ties 540 nm emisijos smaile, dalelių dydis $d = 12 \text{ nm}$.

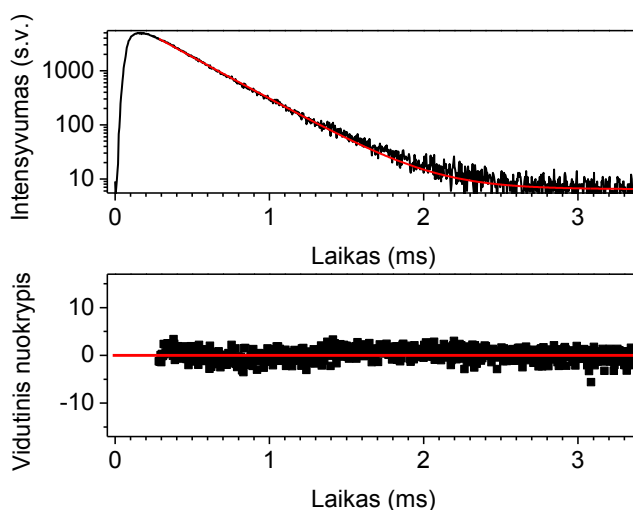
Nepavykus aproksimuoti gesimo kinetikų monoeksponente, jos buvo aproksimuotos naudojant dvejų eksponentių funkciją. Aproksimuojant nanodalelių gesimo kinetikas dvejomis eksponentėmis gavome sužadintos būsenos gyvavimo trukmes. Gesimo kinetikas kartu su aproksimuojant gautais parametrais pavaizduotos 16 paveiksle. 16 paveiksle matome, kad toluene ties 540 nm emisijos smaile gesimo kinetika yra vizualiai ilgesnė, nei vandenyje. Aproksimuojant gautų sužadintos būsenos gyvavimo trukmių tiek trumpesnės (τ_1), tiek ilgesnės (τ_2) laiko komponentės toluene yra ilgesnės. Pastebime, kad toluene trumposios komponentės amplitudinė vertė (87,7%) yra daug didesnė už ilgosios komponentės vertę (12,3%), kai vandenyje trumposios komponentės amplitudinė vertė (44,6%) yra artimesnė ilgosios komponentės vertei (55,4%).



16 pav. $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ apkonvertuojančių nanodalelių branduolių gesimo kinetikų toluene (dengtos oleino rūgštimi) (DBM 1197) ir vandenyje (dengtos Tween80) (DBM 1212) palyginimas ties 540 nm emisijos smaile. Greta pateikti parametrai gauti aproksimuojant dvejomis eksponentėmis. Dalelių dydis $d = 12 \text{ nm}$.

8.4 Inertinio apvalkalo poveikis nanodalelių gesimo kinetikoms skirtinguose tirpikliuose

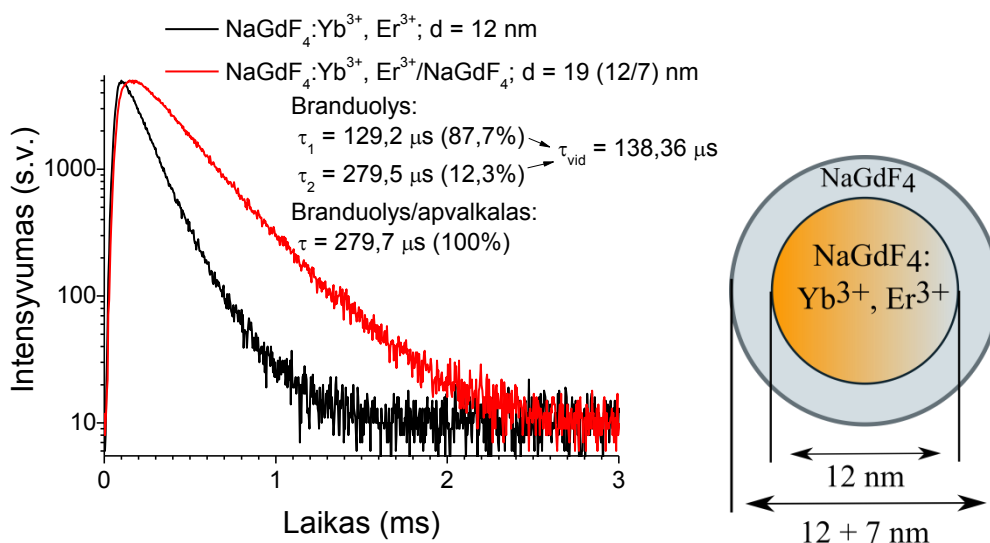
Patikrinome, kaip inertinis apvalkalas paveikia apkonvertuojančių nanodalelių optines savybes abiejuose tirpikliuose: vandenyje ir toluene. Tam mes išmatavome sužadintos būsenos gesimo kinetikas, kai nanodalelės yra uždengtos inertiniu apvalkalu (NaGdF_4) toluene ir vandenyje ties 540 nm emisijos smaile. Nanodalelių skersmuo be apvalkalo 12 nm, o su apvalkalu 19 (12 + 7) nm. 17 paveiksle matome nanodalelių su inertiniu apvalkalu toluene $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{NaGdF}_4$ sužadintos būsenos gesimo kinetiką su vidutinio nuokrypio grafiku. Iš pradžių nanodalelių su inertiniu apvalkalu gesimo kinetiką aproksimavome viena eksponente ir pastebėjome pakitimą lyginant su paprasto aktyvaus branduolio atveju aptartu 8.3 skyriuje. Matome, kad vidutinio nuokrypio grafikas parodo gerą atitikimą aproksimuojant gesimo kinetiką viena eksponente, vietoje dvejų kaip buvo aktyvaus branduolio be apvalkalo atveju (14 paveikslas).



17 pav. $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{NaGdF}_4$ (DBM 1200) apkonvertuojančių nanodalelių branduolių gesimo kinetika aproksimuota viena eksponente kartu su vidutinio nuokrypio grafiku toluene (dengtos oleino rūgštimi). Gesimo kinetika matuota ties 540 nm emisijos smaile. Dalelių su apvalkalu dydis $d = (12+7)$ nm.

Palyginome sužadintos būsenos gesimo kinetikas nanodalelių branduolių su nanodalelių branduolių dengtų inertiniu apvalkalu toluene. Tai pateikta 18 paveiksle. Pirmiausiai, pastebime, kad uždėtas inertinis apvalkalas ant apkonvertuojančių nanodalelių branduolių ryškiai pailgina jų gesimo kinetiką. Siekiant palyginti sužadintos būsenos gyvavimo trukmes gautas dviekponente aproksimacija su monoeksponentine aproksimacija apskaičiavome dvejų gautų sužadintos būsenos gyvavimo trukmių vidutinę vertę (naudojome 2 formulę, kuri yra pateikta 7.2

skyriuje). Lyginant pastebime, kad sužadintos būsenos gyvavimo trukmės paauga nuo $\tau_{\text{vid}} = 138,36$ μs $\tau = 279,7$ μs apvilkus daleles inertiniu apvaskalu.



18 pav. $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (DBM 1197) ir $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{NaGdF}_4$ (DBM 1200) apkonvertuojančių nanodalelių gesimo kinetikos aproksimuotos dviem eksponentėmis $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ atveju ir viena eksponente $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{NaGdF}_4$ atveju toluene. Greta pateikti aproksimacijos metu gauti parametrai. Gesimo kinetikos matuotos ties 540 nm emisijos smaile.

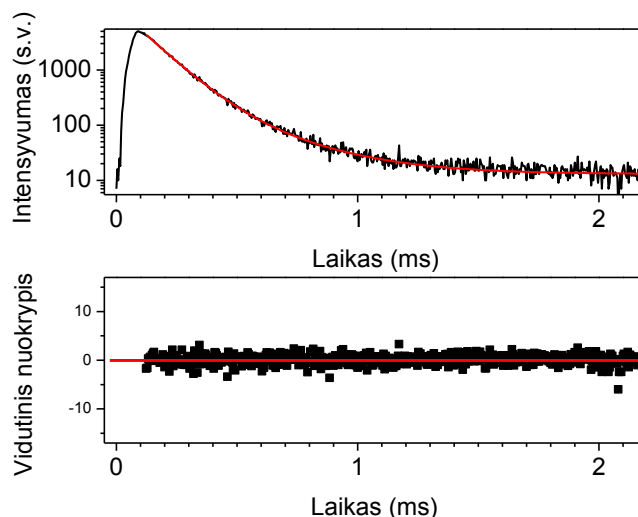
Dalelių branduolių dydis $d = 12$ nm, su apvaskalu $d = (12+7)$ nm.

2 lentelėje pateikti praeitime darbe tirtų apkonvertuojančių nanodalelių sužadintos būsenos gyvavimo trukmių rezultatai [31]. Šios nanodalelės taip pat buvo tirpios toluene. Jų aktyvus branduolys buvo padarytas $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ pagrindu su NaGdF_4 inertiniu apvaskalu, kurio storis yra didėjantis: 6 nm branduolio atveju $d = 6+5, 6+6, 6+7$ nm, o 12 nm branduolio atveju $d = 12+1, 12+3, 12+5$ nm. Matome, kad sužadintos būsenos gyvavimo trukmės yra didesnės 12 nm branduolio atveju, taip pat, kad didinant inertinio apvaskalo storį ilgėjo ir šios trukmės. Matome, kad kaip ir 18 paveiksle matomų rezultatų atveju ant nanodalelių branduolio užauginus inertinį apvaskalą gesimo kinetikos apsiraso viena eksponente vietoje dvejų, viena laiko komponentė išnyksta. Taigi tas patvirtina šiame darbe gautus rezultatus (18 paveikslas).

2 lentelė. $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanodalelių su NaGdF_4 inertiniu apvaskalu ties 407 nm esančia emisijos smaile. Sužadintos būsenos gyvavimo trukmės gautos senesniame darbe [31].

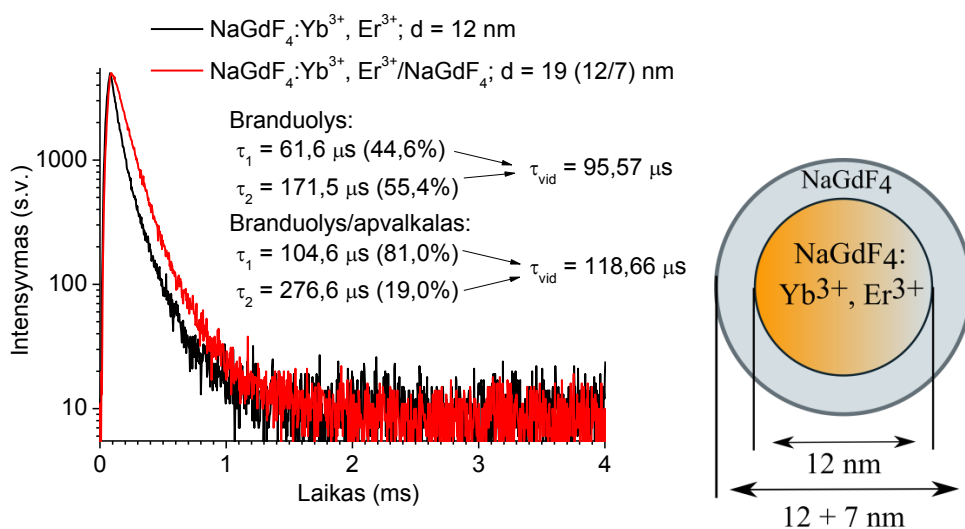
Nanodalelių dydis (diametrai)	$\tau_1, \mu\text{s}$	$\tau_2, \mu\text{s}$	$\tau_{\text{vid}}, \mu\text{s}$
12 nm	34,2 (62,40%)	179,4 (37,60%)	49,25
12 + 1 nm	63,9 (100%)	-	-
12 + 2 nm	124,4 (100%)	-	-
12 + 3 nm	180,5 (100%)	-	-
6 nm	37,1 (81,85%)	156,5 (18,15%)	43,03
6 + 5 nm	53,73 (100%)	-	-
6 + 6 nm	67,43 (100%)	-	-
6 + 7 nm	93,75 (100%)	-	-

Patikrinome, kaip inertinis apvaskalas paveikia gesimo kinetikas vandenyje ties 540 nm emisijos smaile, taip pat kaip darėme nanodalelių ištirpintų toluene atveju. Priešingai negu toluene, kur inertinio apvaskalo užauginimas lėmė tai, kad gesimo kinetika pasidarė aproksimuojama monoeksponente, o ne dviem (kaip buvo aktyvaus branduolio atveju), vandenyje gesimo kinetika ir toliau išlaiko dvi eksponentinį elgesį, tas puikiai matoma iš vidutinio nuokrypio grafiko (19 paveikslas). Paveiksle matome sužadintos būsenos gesimo kinetikos aproksimaciją su vidutinio nuokrypio grafiku aproksimuojant dvejomis eksponentėmis.



19 pav. $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{NaGdF}_4$ (DBM 1213) apkonvertuojančių nanodalelių branduolių gesimo kinetika aproksimuota dvejomis eksponentėmis kartu su vidutinio nuokrypio grafiku vandenyje (dengta Tween80). Gesimo kinetika matuota ties 540 nm emisijos smaile. Dalelių su apvaskalu dydis $d = (12+7)$ nm.

Palyginome gesimo kinetikas aktyvių branduolių ir branduolių su inertiniu apvaskalu vandenyje (20 paveikslas). Matome, kad kaip ir tolueno atveju gesimo kinetikos uždėjus inertinį apvaskalą vizualiai pailgėja, tačiau tas pasireiškia, ne taip ryškiai, kaip tolueno atveju. Pastebime, kad vidutinės sužadintos būsenos gyvavimo trukmės uždėjus apvaskalą paaugo nuo 95,57 μs iki 118,66 μs , taigi sužadintos gyvavimo trukmės uždėjus inertinį apvaskalą padidėjo mažiau, nei toluene. Pastebime, kad vandenyje ant nanodalelių užvilkus apvaskalą trumposios komponentės (τ_1) amplitudinė vertė stipriai išaugo nuo 44,6 % iki 81%, kai tuo pačiu analogiškai ilgosios komponentės (τ_2) amplitudinė vertė stipriai sumažėjo nuo 55,4 % iki 19 %.



20 pav. $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (DBM 1212) ir $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{NaGdF}_4$ (DBM 1213) apkonvertuojančių nanodalelių gesimo kinetikos aproksimuotos dviem eksponentėmis $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ atveju ir dviem eksponentėmis $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{NaGdF}_4$ atveju vandenyje. Greta pateikti aproksimacijos metu gauti parametrai. Gesimo kinetikos matuotos ties 540 nm emisijos smaile. Dalelių branduolių dydis $d = 12 \text{ nm}$, su apvaskalu $d = (12+7) \text{ nm}$.

Diskusija

Literatūriniai šaltiniai ir mūsų atlikti tyrimai parodė, kad apkonvertuojančių nanodalelių emisijos intensyvumas priklauso nuo nanodalelių dydžio. Didėjant dalelių dydžiui mažėja nanodalelių paviršiaus ploto/tūrio santykis, kas lemia, kad mažėja sąveika su terpe, kurioje jos ištirpintos. Didėjant nanodalelių dydžiui auga jų emisijos intensyvumai (10 paveikslas) ir ilgėja sužadintos būsenos gyvavimo trukmės (12 A) paveikslas), tai atitinka ir literatūrinius rezultatus [12 - 16].

Mūsų rezultatai parodė, kad mūsų matuotų nanodalelių NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ atveju jų dangalas (citratas, fosfolipidai, SiO₂) nedaro didelės įtakos nanodalelių gesimo kinetikoms (13 paveikslas). Gautieji gesimo kinetikų skirtumai yra gana maži. Citrato, fosfolipidų (DPPE - PEG) ir SiO₂ dangalai vienas nuo kito skiriasi. Citrato molekulės yra polimerinės ir trumpos ir modifikacijos metu pakeičia oleino rūgšties molekules [32]. Fosfolipidai yra ilgos, storos molekulės, kurios prikabinamos tiesiai ant oleino rūgšties molekulių, jų hidrofobinė dalis kabinasi prie oleino rūgšties hidrofobinės dalies, o hidrofilinė dalis lieka nukreipta į nanodalelės aplinką, kas jas padaro tirpiomis vandenyje [33]. SiO₂ dangalas yra kietas, inertinis apvaskalas [8]. Tačiau panašu, kad tokių stuktūros skirtumų nepakanka, kad būtų pastebimi kažkokie gesimo kinetikų skirtumai. Panašu, kad nei vienas iš šių dangalų neatstumia tirpiklio molekulių toliau negu kiti. Fosfolipidai (DPPE – PEG) yra didelės molekulės lyginant su citrato molekulėmis, tačiau didesnės apsaugos nuo aplinkos iš rezultatų nepastebime, kas leidžia manyti, kad galbūt vandens molekulės gali prasiskversti tarp fosfolipidų ligandų ir vis tiek sukelti stiprų gesinimo efektą pakankamai priartėdamos. SiO₂ atveju skirtumai yra taip pat minimalūs. Panašu, kad nepaisant to, kad SiO₂ yra kietas, inertinis dangalas, jis taip pat nesukelia ryškių gesimo kinetikų skirtumų. Senesni moksliniai darbai taip yra pastebėję, kad toks SiO₂ apvaskalas, kai kuriais atvejais, netgi padaro apkonvertuojančių nanodalelių optinių savybes prastesnes, kas priskiriama sužadavimo spinduliuotės sklaidymui, dėl SiO₂ dangalo [21]. Šie rezultatai parodo, kad dangalo poveikis yra nereikšmingas lyginant su tirpiklio poveikiu energijos apkonversijos liuminescencijai.

Mūsų rezultatai parodė, kad NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanodalelių branduolių gesimo kinetikos apsirašo dvejomis eksponentėmis, kai nanodalelės ištirpintos vandenyje ir dengtos citratu [12 paveikslas]. Taip pat, pastebėjome, kad tokia tendencija išlaikoma ir kitų bandinių atveju, kai nanodalelės vėlgi tirpintos vandenyje (dengtos Twee80) ir kai nanodalelės tirpintos toluene (dengtos oleino rūgštimi) [14 – 16 paveikslai]. Ši tendencija buvo pastebėta ir ankstesniuose moksliniuose darbuose [11, 24, 25]. Vienas iš senesnių darbų [25] tam sudarė modelį, kuris priskiria tokį gesinimą grupėms esančioms nanodalelės išorėje ir gaunamas sužadavimo būsenos gyvavimo trukmių komponentes priskyre vidiniui ir išoriniui gesinimui. Tuomet patikrinome, kaip

pakito gesinimas NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanodalelėse uždengus jas NaGdF₄ inertiniu apvaskalu [17 - 20 paveikslai]. Pastebėjome, kad gesimo kinetikos ir tuo pačiu sužadintos būsenos gyvavimo trukmės ryškiau pailgėjo toluene. Tą galima aiškinti tiesiog tuo, kad vanduo yra geresnis gesiklis, nei toluenas ir pasižymi didele fononų energija. Pastebėjome, kad toluene, kai nanodalelių aktyvus branduolys yra uždengiamas inertiniu apvaskalu, gesimo kinetikos elgesys tampa monoeksponentinis. Mes įsitikinome, kad toks gesimo kinetikų elgesio pokytis nėra vienkartinis atvejis mūsų rezultatuose, tai taip pat patvirtina senesnis mūsų atliktas darbas [31], kurio rezultatų dalis yra pavaizduota 2 lentelėje. Šioje lentelėje galima pastebėti, kad kai NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ aktyvius branduolius uždengiame inertiniu apvaskalu viena iš laiko komponentių pranyksta, tas matoma tiek 6, tiek 12 nm branduolių atveju. 19 ir 20 paveiksluose matome, kad vandens atveju gesimo kinetikos elgiasi kitaip. Vandenyje tirpūs NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanodaleles uždengus inertiniu apvaskalu pastebime, kad dvieksoponentinis gesimo kinetikų elgesys neišnyksta, bet pakinta amplitudinės vertės. Kai nanodalelė be apvaskalo jos laiko komponentių amplitudinės vertės yra artimos τ_1 (44,6%), τ_2 (55,4%), kai uždedamas inertinis apvaskalas amplitudinės vertės pakinta. Greitosios laiko komponentės (τ_1) amplitudinė vertė išauga nuo 44,6% iki 81%, kai lėtosios laiko komponentės (τ_2) vertė atitinkamai sumažėja nuo 55,4% iki 19%. Kadangi vandens molekulės sąveikauja su nanodalele per tam tikrą atstumą, inertinis apvaskalas turėtų nustumti vandens molekules toliau nuo nanodalelės liuminescencinių centrų. Šitaip atitraukus vandens molekules jų paviršiaus sąveika turėtų išlikti vis dar stipri, tačiau vandens molekulių gesimo įtaka į nanodalelių tūrį turėtų sumažėti. Kas leistų spėti, kad τ_2 laiko komponentė aprašo, kaip tik tūrinius gesimo efektus ir lieka dominuoti tik išoriniai. Tačiau šitam patvirtinti turimų duomenų neužtenka ir reikia atlikti papildomus tyrimus.

Išvados

1. Apkonvertuojančių $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ aktyvių branduolių sužadintos būsenos relaksacija aprašoma dvejomis eksponentėmis. Tai nurodo, kad branduolyje yra du sužadintos būsenos relaksacijos kanalai. Juos pagal literatūrą galima priskirti paviršiniam ir tūriniam sužadinimo gesinimui.
2. Tiriant aktyvių branduolių, apvilktų skirtingais dangalais: citratu (trumpa polimerinė grandinėle pakeičianti oleino rūgštį), fosfolipidais (stora, ilga molekulė prikabinama ant oleino rūgšties) ir SiO_2 (kietas apvalkalas), sužadintos būsenos relaksaciją, nustatyta, kad dangalas neturi įtakos sužadintos būsenos trukmei. Dvieksponentinis gesimo kinetikų elgesys taip pat nepriklauso nuo dangalo tipo.
3. Apkonvertuojančių nanodalelių sužadintos būsenos gyvavimo trukmės priklauso nuo terpės (tirpiklio). Vandens fononų energija yra daug didesnė nei tolueno, dėl to sužadintos būsenos gyvavimo trukmės yra ilgesnės toluene.
4. Inertinis apvalkalas sumažina nanodalelės sąveiką su aplinkos molekulėmis, ko rezultate pailgėja sužadintos būsenos gyvavimo trukmės. Inertinis apvalkalas veikia gesimo kinetikas skirtingai toluene ir vandenyje. Sužadintos būsenos gyvavimo trukmės stipriau pailgėja toluene lyginant su vandeniu. Toluene ištirpintų $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanodalelių branduolius uždengus NaGdF_4 inertiniu apvalkalu gesimo kinetikos lieka tik vienas sužadintos būsenos relaksacijos kanalas.

Literatūros sąrašas

1. Vishal Kale „BLUE AND UV-EMITTING UPCONVERSION NANOPARTICLES: Synthesis and (Bio) Analytical Applications“, disertacija, Tartu universitetas, 2015.
2. Guanying Chen, Hailong Qiu, Paras N. Prasad and Xiaoyuan Chen „Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics“, *Chemical reviews*, Vol. 114 (10), pp. 5161–5214, 2014.
3. Feng Wang and Xiaogang Liu "Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals", *Chemical Society Reviews*, Vol. 38, pp. 976 - 989, 2009.
4. F. C. R. Auzel „Upconversion and Anti – Stokes Processes with f and d Ions in Solids“, *Chemical Reviews*, Vol. 104, pp. 139 – 174, 2004.
5. Jay S. Chivian, W. E. Case, and D. D. Eden „The photon avalanche: A new phenomenon in Pr^{3+} - based infrared quantum counters“, *Applied Physics Letters*, Vol. 35, pp. 124, 1979.
6. Feng Wang, Renren Deng, Juan Wang, Qingxiao Wang, Yu Han, Haomiao Zhu, Xueyuan Chen and Xiaogang Liu „Tuning upconversion through energy migration in core–shell nanoparticles“, *Nature Materials*, Vol. 10, pp. 968 – 973, 2011.
7. Karl W. Kramer, Daniel Biner, Gabriela Frei, Hans U. Gudel, Markus P. Hehlen, and Stefan R. Lu „Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors“, *Chemistry of Materials*, Vol. 16, pp. 1244-1251, 2004.
8. F. Zhang „Photon Upconversion nanomaterials“, *Springer*, 2015.
9. M. Haase and H. Shafer, 2011, „Upconverting Nanoparticles“, *Angewandte Chemie*, Vol. 50, pp. 5808-5829, 2011.
10. Michael R Hamblin and Tatiana N Demidova „Mechanisms of Low Level Light Therapy“, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Vol. 6140, pp. 614001, 2006.
11. Jan W. Stouwdam and Frank C. J. M. van Veggel „Near-infrared Emission of Redispersible Er^{3+} , Nd^{3+} , and Ho^{3+} Doped LaF_3 Nanoparticles“, *Nano Letters*, Vol. 2, pp. 733 – 737, 2002.
12. Hao-Xin Mai, Ya-Wen Zhang, Ling-Dong Sun, and Chun-Hua Yan „Highly Efficient Multicolor Up-Conversion Emissions and Their Mechanisms of Monodisperse NaYF_4 : Yb, Er Core

- and Core/Shell-Structured Nanocrystals“, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 111, pp. 13721 – 13729, 2007.
13. Yu Wang, Langping Tu, Junwei Zhao, Yajuan Sun, Xiangui Kong, and Hong Zhang „Upconversion Luminescence of β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺@ β -NaYF₄ Core/Shell Nanoparticles: Excitation Power Density and Surface Dependence“, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 113, pp. 7164 – 7169, 2009.
14. John-Christopher Boyer, Marie-Pascale Manseau, Jill I. Murray, and Frank C. J. M. van Veggel „Surface Modification of Upconverting NaYF₄ Nanoparticles with PEG-Phosphate Ligands for NIR (800 nm) Biolabeling within the Biological Window“, *Langmuir*, Vol. 26, 1157 – 1164, 2009.
15. John-Christopher Boyer and Frank C. J. M. van Veggel „Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles“, *Nanoscale*, Vol. 2, 1417 – 1419, 2010.
16. Noah J. J. Johnson, Andreas Korinek, Cunhai Dong, and Frank C. J. M. van Veggel „Self-Focusing by Ostwald Ripening: A Strategy for Layer-by-Layer Epitaxial Growth on Upconverting Nanocrystals“, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 13, pp. 11068 – 11071, 2012.
17. Fiorenzo Vetrone, Rafik Naccache, Venkataramanan Mahalingam, Christopher G. Morgan, and John A. Capobianco „The Active-Core/Active-Shell Approach: A Strategy to Enhance the Upconversion Luminescence in Lanthanide-Doped Nanoparticles“, *Advanced Functional Materials*, Vol. 19, pp. 2924 – 2929, 2009.
18. Hai-Sheng Qian and Yong Zhang „Synthesis of Hexagonal-Phase Core-Shell NaYF₄ Nanocrystals with Tunable Upconversion Fluorescence“, *Langmuir*, Vol. 24, pp. 12123 – 12125, 2008.
19. F. Wang, Y. Zhang, X. Fan, M. Wang "One-pot synthesis of chitosan/LaF₃:Eu³⁺ nanocrystals for bio-applications", *Nanotechnology*, Vol 17. pp. 1527 - 1532, 2006.
20. Rafik Naccache, Fiorenzo Vetrone, Venkataramanan Mahalingam, Louis A. Cuccia and John A. Capobianco „Controlled Synthesis and Water Dispersibility of Hexagonal Phase NaGdF₄:Ho³⁺/Yb³⁺ Nanoparticles“, *Chemistry of Materials*, Vol. 21, pp. 717 – 723, 2009.
21. Z. Li, H. Guo, H. Qian, Y. Hu "Facile microemulsion route to coat carbonized glucose on upconversion nanocrystals as high luminescence and biocompatible cell - imaging probes", *Nanotechnology*, Vol. 21, pp. 315105, 2010.

22. Riikka Arppe, Iko Hyppänen, Niina Perälä, Riikka Peltomaa, Martin Kaiser, Christian Würth, Simon Christ, Ute Resch-Genger, Michael Schäferling, and Tero Soukka "Quenching of the upconversion luminescence of NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ and NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ nanophosphors by water: the role of the sensitizer Yb³⁺ in non-radiative relaxation", *The Royal Society of Chemistry*, Vol. 00, pp. 1 – 14, 2013.
23. Tie Cong, Yadan Ding, Shuang Xin, Xia Hong, Hong Zhang, and Yichun Liu "Solvent-Induced Luminescence Variation of Upconversion Nanoparticles", *Langmuir*, Vol. 32, pp. 13000 - 13206, 2016.
24. K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, and M. Haase "Liquid-Phase Synthesis of Doped Nanoparticles: Colloids of Luminescing LaPO₄:Eu and CePO₄:Tb Particles with a Narrow Particle Size Distribution", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, pp. 2824 - 2828, 2000.
25. Jan W. Stouwdam, Gerald A. Hebbink, Jurriaan Huskens, and Frank C. J. M. van Veggel "Lanthanide-Doped Nanoparticles with Excellent Luminescent Properties in Organic Media", *Chemistry Materials*, Vol. 15, pp. 4604 - 4616, 2003.
26. Hailong Qiu, Chunhui Yang, Wei Shao, Jossana Damasco, Xianliang Wang, Hans Ågren, Paras N. Prasad and Guanying Chen "Enhanced Upconversion Luminescence in Yb³⁺/Tm³⁺-Codoped Fluoride Active Core/Active Shell/Inert Shell Nanoparticles through Directed Energy Migration", *Nanomaterials*, Vol. 4, pp. 55 - 68, 2014.
27. Fan Zhang, Renchao Che, Xiaomin Li, Chi Yao, Jianping Yang, Dengke Shen, Pan Hu, Wei Li and Dongyuan Zhao "Direct Imaging the Upconversion Nanocrystal Core/Shell Structure at the Subnanometer Level: Shell Thickness Dependence in Upconverting Optical Properties", *Nanoletters*, Vol. 12, pp. 2852 - 2858, 2012.
28. Vengris M. Kinetinė spektroskopija: paskaitų konspektas.- Vilnius, 2006 – 2008.- 71p.
29. Dovile Baziulyte - Paulaviciene, Vitalijus Karabanovas, Marius Stasys, Greta Jarockyte, Vilius Poderys, Simas Sakirzanovas, Ricardas Rotomskis "Synthesis and functionalization of NaGdF₄:Yb, Er@NaGdF₄ core - shell nanoparticles for possible application as multimodal contrast agents", *Beilstein Journal of Nanotechnology*, Vol. 8, pp. 1815 - 1824, 2017.
30. Aivaras Vilkas „TIRPIKLIO POVEIKIS NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ NANODALELIŲ SUŽADINIMO ENERGIJOS APKONVERSIJAI“, magistrinis kursinis darbas, Vilniaus Universitetas, 2018.

31. Aivaras Vilkas „NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanodalelių sužadintos būsenos gyvavimo trukmės priklausomybės nuo branduolio dydžio ir apvalkalo storio tyrimai“, magistrinis kursinis darbas, Vilniaus universitetas, 2017.
32. T. Cao, T. Yang, Y. Gao, Y. Yang, H. Hu, F. Li "Water - soluble NaYF₄: Yb/Er upconversion nanophosphos: Synthesis, characteristics and application in bioimaging", *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 13, pp. 392 - 394, 2010.
33. L – L. Le, R. Zhang, L. Yin, K. Zheng, W. Qin, P. R. Selvin, Y. Li „Biomimetic surface engineering of lanthanide – doped upconversion nanoparticles as versatile bioprobes“, *Angewandte Chemie*, Vol. 51, pp. 1 – 6, 2012.

Summary

Effect of the medium, shell and coating to the excitation lifetimes of the NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ upconverting nanoparticles

Aivaras Vilkas

Lanthanide-doped upconverting nanoparticles are the new kind of nanoparticles that utilizes nonlinear optical process called upconversion and have potential to be used as biomarkers in bioimaging. These nanoparticles have a few features that gives them advantage over other nanoparticles such as quantum dots. During upconversion process multiple low energy excitation photons are converted to the higher energy emission. For excitation NIR (near-infrared) is usually used. Since various biological tissues have optical transparency window in NIR spectrum it makes these particles great for bioimaging. Using NIR not only gives better light penetration of biological tissues, but also allows to avoid various photodamage effects that can be caused by the higher energy radiation such as UV. In case of upconverting nanoparticles there are less worries about toxicity than there are in other particles such as quantum dots, which contains various toxic elements, in example: cadmium [1].

In order to overcome the limitations of the application of the nanoparticles its surface quenching effects must be understood better. There are not a lot of scientific works that investigate environment quenching effects of the upconverting nanoparticles. Water is universally reconized as the very good quencher and is pretty important , because nanoparticles have to be rendered dispersable in it before it can be used in biological systems. Most of the scientific works, which investigate solvent quenching effects on the nanoparticles mostly investigate the effect of water and usually do not pay a lot of attention to the quenching effects of the other, organic solvents. In this work we investigated environment quenching of the nanoparticles. To this end we measured decay profiles of the NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ upconverting nanoparticles. Decay profiles of the nanoparticles were measured using time correlated single photon counting method. For the excitation IR 980 nm laser was used. After measurements decay profiles were fitted with exponential function and then excitation lifetimes of the nanoparticles were obtained. We investigated how decay profiles and excitation lifetimes differs in different solvents: water and toluene, and how it depends on different coatings of the nanoparticles. We also checked how NaGdF₄ inert shells affects decay profiles and excitation lifetimes in different solvents. Obtained results: decay profiles and excitation lifetimes were compared and exponential behavior of the decay profiles were discussed.

Santrauka

TERPĖS, APVALKALO IR DANGALO ĮTAKA APKONVERTUOJANČIŲ NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ NANODALELIŲ SUŽADINTOS BŪSENOS GYVAVIMO TRUKMEI

Aivaras Vilkas

Apkonvertuojančios nanodalelės su lantanidų jonų primaišomis yra naujos kartos nanodalelės, pasižyminčios netiesinės optikos reiškiniu vadinamu energijos apkonversija. Dėl to, jos gali potencialiai būti panaudojamos biožymenų vietoje ar biovaizdinimui. Šios nanodalelės pasižymi keliomis savybėmis, kurios padaro jas pranašesnes lyginant su kitomis nanodalelėmis, tokiomis kaip kvantiniai taškai. Energijos apkonversijos metu keletas mažesnės energijos fotonų paverčiami didesnės energijos fotonu. Žadinimo spinduliuotei paprastai naudojama artimojo infradonojo spektro srities spinduliuotė. Kadangi biologinių audinių optinio skaidrumo langas yra artimosios infraraudonosios spinduliuotės srityje, tai šios nanodalelės yra puikiai tinkamos biovaizdinimui. Žadinimui naudojant artimosios infraraudonosios srities spinduliuotę pasiekama geresnė audinio skvarba ir tai atsiranda galimybė išvengti fotopažaidų, kurias gali sukelti didesnės energijos fotonai, pavyzdžiui UV spinduliuotės. Naudojant apkonvertuojančias nanodaleles nereikia daug rūpintis dėl jų toksiškumo, priešingai nei kvantinių taškų atveju, į kurių sudėtį įeina ir toksiški elementai, tokie kaip: kadmis.

Siekiant geriau pritaikyti apkonvertuojančias nanodaleles reikia geriau suprasti jų paviršiaus gesinimo efektus. Išleista pakankamai nedaug mokslinių darbų, nagrinėjančių apkonvertuojančių nanodalelių aplinkos gesimo efektus. Vanduo paprastai yra universaliai pripažįstamas, kaip puikus gesiklis ir yra svarbus tuo, kad nanodalelės turi būti ištirpintos jame prieš tai, kai jos gali būti panaudojamos biologinėse sistemose. Dauguma mokslinių darbų, kurie tiria nanodalelių tirpiklio gesinimo efektus daugiausiai dėmesio skiria vandeniui ir labai nedaug kitiems organiniams tirpikliams. Šiame darbe mes tyrėme apkonvertuojančių nanodalelių aplinkos gesinimą esant skirtingiems gesikliams ir nanodalelių dangalams. Tam mes matavome NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanodalelių gesimo kinetikas. Gesimo kinetikos buvo išmatuotos naudojant laike koreliuotų pavienių fotonų matavimo metodą, žadinant 980 nm IR lazeriu. Išmatavus gesimo kinetikas, jo buvo aproksimuotos panaudojant eksponentinę funkciją. Aproksimuojant buvo gautos nanodalelių sužadintos būsenos gyvavimo trukmės. Patikrinome, kaip gesimo kinetikos ir sužadintos būsenos gyvavimo trukmės skiriasi esant skirtingiems apkonvertuojančių nanodalelių tirpikliams ir skirtingiems dangalams. Taip pat patikrinome, kaip NaGdF₄ inertiniai apvalkalai paveikia gesimo kinetikas ir sužadintos būsenos gyvavimo trukmes. Visų tirtų nanodalelių gesimo kinetikos ir sužadintos būsenos gyvavimo trukmės buvo palygintos ir jų gesimo kinetikų eksponentinis elgesys aptartas.