

Streszczenie

Spośród wielu niezwykłych właściwości nanocząstek konwertujących energię w górę (*ang.* upconverting nanoparticles, UCNPs), chyba żadna nie jest tak fascynująca, jak ich zdolność do poszerzania granic wyobraźni dotyczących interakcji światła z materią. Nanomateriały te – domieszkowane trójwartościowymi jonami lantanowców – znane są ze swojej zdolności do sekwencyjnego pochłaniania kilku niskoenergetycznych fotonów, a następnie emisji pojedynczego fotonu o wyższej energii. Nieliniowy charakter tego procesu, w połączeniu z długożyjącymi pośrednimi stanami wzbudzonymi, które to charakteryzują jony ziem rzadkich, uczynił z nanocząstek konwertujących energię w górę materiał wręcz nieodzowny w wielu zastosowaniach, takich jak mikroskopia, bioobrazowanie, detekcja i fotonika. A jednak, pomimo tak szerokiego zakresu ewentualnych zastosowań, kluczowe pytania wciąż pozostają w mocy – nie tylko o to, jak uzyskać jaśniejsze sygnały, lecz także jak uzyskać precyzyjniejszą kontrolę nad samą emisją.

Ta praca zaczęła się więc od zwodniczo wręcz prostego pytania:

Czy można użyć światła nie tylko do wywołania emisji, lecz także do jej kształtowania?

Idea ta stała się inspiracją – swoistym *spiritus movens* – do zbadania, czy fotofizyczne ścieżki emisji można kontrolować poprzez **ko-wzbudzanie** – gdzie dwie niezależne wiązki, z których każda rezonuje z konkretnymi przejściami elektronowymi, potrafią *razem* ukształtować emisję w sposób nieosiągalny dla pojedynczej wiązki.

Aby to osiągnąć, opracowano dwuwiaźkowy układ optyczny, który to wykorzystywał współosiowe wzbudzanie wiązką lasera diodowego pracy ciągłej o długości fali 975 nm – rezonansową z przejściami w jonach iterbu obecnych w badanych materiałach obok innych jonów emitujących i będącą klasyczną długością fali ich wzbudzenia – oraz przestrajalną wiązką w bliskiej podczerwieni w zakresie 1050-1875 nm, generowaną w procesie różnicowej generacji częstotliwości. Układ ten zapewniał nie tylko precyzję wyboru długości fali, ale także stabilność widmową i przestrzenną, umożliwiając przeprowadzenie badań na kanwie ko-wzbudzania w szerokim zakresie warunków.

Podróż poprzez meandry właściwości fotofizycznych rozpoczęto od nanocząstek domieszkowanych tutelem – i po drodze odkryto efekty, które *przekroczyły wszelkie oczekiwania*. Dwa zakresy spektralne wiązki przestrajalnej – z maksimum przy **1213** oraz **1732 nm** – okazały się wyjątkowo owocne w ramach ko-wzbudzania: wiązka o każdej z tych długości fali osobno wywoływała niemalże pomijalny sygnał, lecz w połączeniu z 975 nm powodowała dramatyczne wręcz wzmocnienie obserwowanej emisji. W niektórych przypadkach emisja ta przekraczała wkład sumaryczny obu wiązek o **kilkaset procent** – innymi słowy, ich połączenie dawało *znacznie większą intensywność emisji* niż suma intensywności generowanych przez każdą z wiązek osobno. Do ilościowego ujęcia tego efektu wprowadzona została miara nadmiaru emisji, a także zaproponowano fenomenologiczne modele, by opisać zależność rzeczzonego nadmiaru od mocy wzbudzenia. Wykraczając poza zakres, gdzie nadmiar emisji pozostawał mierzalny, przejście do reżimu niskich mocy wzbudzenia uzewnętrzniło jeszcze bardziej intrygujące zjawisko: emisję *de novo* – światło powstające jedynie przy współdziałaniu obu wiązek, gdy żadna z nich samodzielnie nie jest w stanie go wywołać.

Aby zilustrować konsekwencje tegoż odkrycia, przeprowadzono bezpośrednią wizualizację wiązki 1732 nm – nieuchwytniej dla detektorów krzemowych – poprzez ko-wzbudzenie z wiązką 975 nm. Używając szkiełka mikroskopowego pokrytego nanocząstkami pełniącymi rolę luminoforu oraz standardowego aparatu fotograficznego do rejestracji emisji, doświadczenie to umożliwiło przestrzenne obrazowanie profilu wiązki w czasie rzeczywistym, z możliwością wyłączenia – służąc jako praktyczne potwierdzenie, iż możliwe jest znaczące poszerzenie konwersji spektralnej – swoiste zobaczenie promieniowania podczerwonego wykraczającego poza granice konwencjonalnych detektorów.

Następne badania objęły układy na bazie jonów erbu, gdzie również zaobserwowano efekty ujawniające się tylko na kanwie ko-wzbudzenia, choć każdy z nich o innym charakterze. Wiązka o długości fali **1523 nm** wzbudzała mierzalną emisję samodzielnie, lecz skutkowała tylko niewielkim nadmiarem emisji przy ko-wzbudzaniu wraz z wiązką 975 nm. Drugi zakres, z maksimum przy **1139 nm**, okazał się znacznie bardziej intrygujący: wiązka ta pozostawała beczynna w izolacji, lecz w warunkach ko-wzbudzenia z wiązką 975 nm prowadziła do wzmocnionej emisji. Ponieważ fotony o długości fali 1139 nm w jonach erbu odpowiadają wyłącznie absorpcji ze stanu wzbudzonego, użycie danej długości fali stało się modelowym przykładem niosącego efekty ko-wzbudzenia bez udziału absorpcji ze stanu podstawowego.

Dalsze badania z użyciem *jedynie* wiązki 1139 nm – czyli bez wiązki 975 nm – przy wysokiej jej mocy ujawniły nietypowe zachowanie intensywności mierzonej emisji, zależne od stężenia jonów erbu. Nagłe zmiany w odpowiedzi oraz zwiększona jej nieliniowość względem mocy wiązki wzbudzającej wskazywały na efekty sprzężenia zwrotnego – a może nawet **pętlę energetyczną**. I chociaż dokładne objaśnienie mechanizmów stojących za rzeczonymi obserwacjami wymaga dalszych badań, już teraz jest w pełni oczywiste, iż nie jest to tylko zakończenie – a preludium do czegoś zupełnie nowego.

Na końcu tej opowieści, która zaczęła się od pytania o kontrolę, pozostaje jedna trwała idea: ko-wzbudzenie to coś więcej niż tylko sposób na wzmocnienie emisji – to subtelne, ale i potężne narzędzie do jej kształtowania.