

LÁTHATÓ INFRAVÖRÖS SUGÁRZÁS?

Számos anyag képes a fényvel kölcsönhatásba lépni: például a színes tárgyak, oldatok a látható fény egy részét elnyelik, az égbolt pedig a fény szóródása miatt kék. A fényelnyelést követő fénykibocsátás (azaz a fotolumineszcencia) pedig egy ritkább természeti jelenség. Ekkor a gerjesztett részecske vagy molekula külső elektronjai kerülnek magasabb energiaszintre, majd fénykibocsátás közben lépnek vissza alapállapotukba. Ez figyelhető meg többek közt a különleges optikai tulajdonságokkal bíró kvantumpótyóknél is, melyek felfedezéséért a 2023. évi kémiai Nobel-díjat ítélték.

Mindennapi életünkől vett lumineszcenciajelenségek közül pedig a bankjegyek eredetiségvizsgálatánál alkalmazott UV-megvilágítás esetét lehet kiemelni. Altalános az elnyelt fény energiája nagyobb a kibocsátott sugárzásénál, ennek oka pedig a részecskék és molekulák rezgése miatt bekövetkező veszteségekben keresendő. A korábban említett pénzvizsgálat során is ezt tapasztaljuk: UV-megvilágítás hatására a besugárzásnál kisebb energiájú, látható fényt bocsát ki a gerjesztett részecske.

Létezik azonban az anyagoknak egy olyan csoportja, mely képes a gerjesztő sugárzásénál nagyobb energiájú fotonokat kibocsátani. Ezeket felkonvertáló tulajdonságú anyagoknak nevezzük. Ezen anyagok közül legnagyobb jelentőséggel a felkonvertáló nanorészecskék bírnak.

A felkonvertáló nanorészecskék (nanoméretű szilárd szemcsék) képesek a kisenergiájú, közeli infravörös gerjesztés hatására nagyobb energiájú, látható és UV-tartományú fény kibocsátására.

A jelenség magyarázata

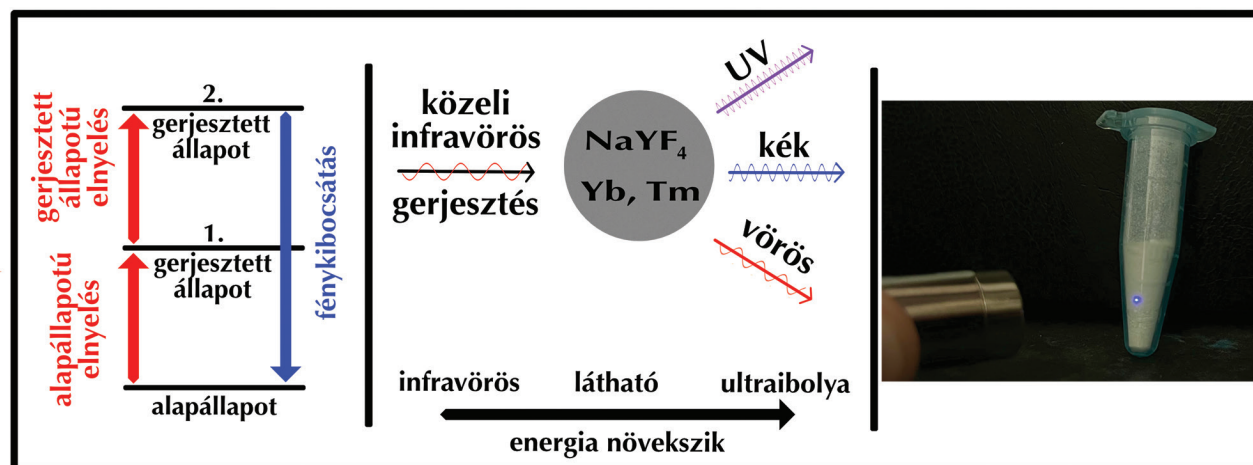
Hogyan lehetséges ez? Bizonyára mindannyian hallottunk már az energiamegmaradásról, így könnyen megérthetjük, hogy egyetlen foton elnyelését követően – egy eredetileg alapállapotú – rendszer nem adhat le az elnyelt foton energiájánál több energiát. A magyarázatot a felkonvertálás jelenségére az biztosítja, hogy a rendszer két vagy több kisebb energiájú foton egymást követő elnyelése után egyetlen nagyobb energiájú fotont bocsát ki. Az egy foton elnyelése által már gerjesztett állapotú ionok további energiafelvétele azonban feltételekhez kötött. Ennek létrejöttéhez egy igen

Az alábbi cikk a BME, a ProProgressio Alapítvány és az Élet és Tudomány közös cikkpályázatán hallgatói kategóriában díjat nyert.



komplex összetételű és szerkezetű nanorészecske szükséges: a felkonvertáló nanorészecskék egy nehezen gerjeszthető rezgésű alapvázból (pl. NaYF_4 , LaF_3) állnak, melyet ritkaföldfémionokkal (a periódusos rendszerben az f-mezőben elhelyezkedő elemekkel) adalékolnak. Ez azt jelenti, hogy az alapváz ittrium vagy lantán tartalmát helyettesítjük bizonyos százalékban hasonló méretű adalékionokkal (leggyakrabban itterbium-, túlium- vagy erbiumionokkal). Ezen hozzáadott

A felkonvertálás jelenségét magyarázó ábrák és a jelenséget szemléltető kép



ritkaföldfémek felelnek a felkonvertálásért. Különleges tulajdonságuk oka, hogy gerjesztett, metastabil energiaállapotaik relatíve hosszú élettartamúak, így nagyobb valószínűséggel következhet be egy második foton gerjesztett állapotban való elnyelése. A többszörösen gerjesztett energiaszintről alapállapotba visszatérve pedig lehetővé válik a gerjesztő sugárzás-hoz képest nagyobb energiájú foton kibocsátása.

Potenciális felhasználások

A felkonvertálás jelensége rendkívül különleges, megértése már önmagában jelentős kihívást jelent, azonban a témában zajló kutatások fő irányzata a lehetséges alkalmazások feltárása. Jelentős felhasználási lehetőséget jelent a gyógyszerhatóanyag-leadó rendszerek területe. A felkonvertálás jelensége előidézhető a szervezeten belül is a szövetekben mélyre-hatoló közeli infravörös sugárzással történő gerjesztéssel. Ekkor az alkalmazott sugárzásnak nincs káros hatása a szervezetre. A felkonvertáló nanorészecskék felületéhez az azok által kibocsátott fényre érzékeny anyagok rögzíthetők. Fénykibocsátást követően a fényérzékeny molekulák szerkezete megváltozik, a hozzájuk kapcsolt gyógyszerhatóanyagok felszabadulnak, és a beágyazó szövetekbe, sejtekbe jutnak: tehát célzott, fotodinámias rákterápiára is alkalmas lehet a felkonvertálás jelensége. Emellett – hasonló elvek alapján – biológiai jelzőanyagként is szolgálhatnak

képkalkotó vizsgálatok során. Zajlanak kutatások a felkonvertáló nanorészecskék napelemcellákban való hasznosítására, illetve fényforrásként való felhasználására is. A kibocsátott fény intenzitásának hőmérsékletfüggése pedig szenzorikai alkalmazást tehet lehetővé. A legtöbb alkalmazás esetén nanorészecskék formájában előnyös a felkonvertáló anyagok előállítás – mi is ezzel foglalkozunk a Kolloidkémia Csoportban. Mielőtt azonban ennek részleteivel foglalkoznánk, ismerkedjünk meg a téma megértéséhez nélkülözhetetlen kolloidkémiai fogalmakkal!

A nanorészecskékről dióhéjban

A kolloidok az anyagi világ olyan szerveződési szintjét képviselik, amelyekben egy kismolekulás (folytonos) közegben 1–500 nm méretű részecskék találhatók elosztatva ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). A nanorészecskék felülettel bíró kolloidrészecskék, azaz mikrofázisok. A legkisebb méretű részecskékben (pl. a kvantumpöttyökben) összemérhető a felületi és tömbfázisbeli atomok száma, így a felületi kölcsönhatások jelentősége sokkal nagyobb, mint a közönséges makroszkopikus anyagok világában. Éppen ennek köszönhetően széles körű a felhasználásuk: többek között lehetnek katalizátorok, érzékelők, gyógyszerhordozók. A nanorészecskék előállítására számos olyan módszer dolgoztak ki, amelyek ismétlődően és nagyon jól szabályozott módon képesek adott alakú és méretű

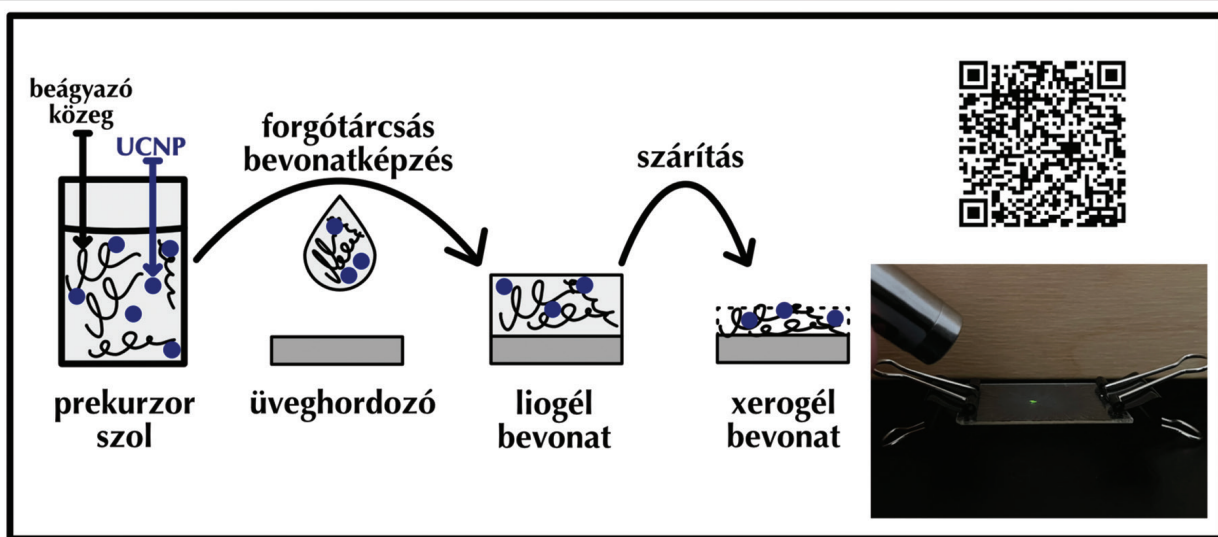
nanorészecskék kialakítására, amely azért előnyös, mivel a részecskék alakja és mérete befolyásolja egyéb fontos tulajdonságaikat is.

Folyadékkozegekben nanorészecskéket elosztatva (szakmai kifejezéssel: diszpergálva) szuszpenzió keletkezik. Ezen szuszpenziók akkor tekinthetők időben állandónak, ha az egyedi részecskék nem tapadnak össze, és nem is ülepednek vagy fölözödnének. A nanorészecskék szuszpenzióit gyakran szerves adalékanyagok segítségével stabilizálják, amelyek a felületeiken megtapadva védik azokat az összetapadástól. Kiemelendő, hogy a felületi szerves ligandumok a felkonvertáló nanorészecskék fénykibocsátását is támogatják, mert gátolják a részecskék által felvett energia egyéb módon történő átadását a beágyazó közeg molekuláinak.

Bevonatok fejlesztése

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki és Biomérnöki Karának Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszékén, a Kolloidkémia Csoportban nanométeres rétegvastagságú, különleges funkciók elérésére alkalmas bevonatok fejlesztésével is foglalkozunk. A bevonatokat ún. szol-gél eljárással alakítjuk ki. Az eljárás alapja az, hogy egy oldatfázisban végbemenő kémiai reakció során a bevonat anyagát képző polimermolekulák vagy nanorészecskék, azaz „szolok” keletkeznek. A szolt ezután különböző módszerekkel (pl. mártásos vagy

A felkonvertáló nanorészecskéket tartalmazó bevonatok előállítási módja és kép egy láthatatlan, infravörös lézerrel megvilágított, felkonvertálást mutató bevonatról



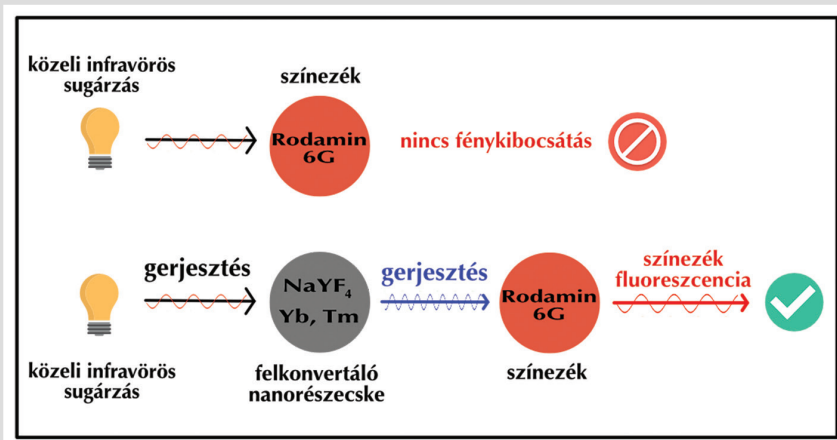
forgótárcsás eljárással) egy szilárd hordozón (gyakran üveglapon) terítjük, ekkor nagy folyadéktartalmú gél (liogél) keletkezik. Hőkezelés által addig szárítjuk a bevonatokat, míg a folyadék a vékonyréteg belsejéből is távozik, és száraz gélle (xerogél) nem alakul. Emellett a hőkezelési lépés során még befejeződnek a kémiai reakciók, valamint a bevonat szerkezete is stabilizálódik. Ha felkonvertáló nanorészecskéket oszlatunk el a bevonatképzésre alkalmas szolban, akkor képesek vagyunk felkonvertálás jelenségét mutató többalkotós, kompozit vékonyrétegek előállítására. Az ilyen különleges bevonatok számos felhasználásnál előnyök lehetnek: napelemcellákban hasznosíthatóvá válhat a Napból érkező infravörös sugárzás is, nanoléptékű szenzor segítségével mérhetjük a hőmérsékletet, de akár széles hullámhossztartományon működő, öntisztuló bevonatokat is képesek lehetünk a bevonatban rögzített felkonvertáló nanorészecskék és fotokatalizátorok együttes alkalmazásával előállítani. Sőt, ha az emberi szövetet „mímelő” beágyazó közeget választunk bevonataink anyagául, akkor az orvostudományi hasznosítások kutatására alkalmas modellrendszereket is előállíthatunk.

A besugárzás hatására fényt kibocsátó anyagok jellemzésére a fluoreszcencia spektroszkópia szolgál. A mérés során a mintát egy adott hullámhosszon megvilágítjuk, és a minta által kibocsátott fény intenzitását vizsgáljuk különböző hullámhosszokon. Ha a kibocsátott fény intenzitását a hullámhossza függvényében ábrázoljuk, emissziós spektrumot kapunk. A módszer alkalmas azonos mérési körülmények között vizsgált rendszerek összehasonlítására, egy spektrumon belül pedig a különböző, alapállapotba való visszatéréshez vezető, ún. relaxációs utak is tanulmányozhatóak.

Az előállított nanorészecskék további jellemzését pedig például elektronmikroszkópos felvétel (alak- és méretmeghatározás), illetve röntgen-diffrakciós mérés (kristályfázis megállapítása) alapján végezzük, de rengeteg más anyagtudományi vizsgálati módszer alkalmas még erre a célra.

Energiaátadás és színezékmolekulák

A felkonvertáló nanorészecskék kis-energiájú fényt nagyobb energiájúvá alakítanak, még hozzá igen szemléletes



A színezékmolekulák és felkonvertáló nanorészecskék között fellépő energiaátadási folyamatot bemutató sematikus ábra

módon a láthatatlan infravörös sugárkat tesz láthatóvá (l. QR kód segítségével hozzáférhető videók). Sok esetben a gyakorlati felhasználás alapvető feltétele azonban (pl. hatóanyag-leadásnál, fotoaktivitásnál) a közeli infravörös sugárzás általa felkonvertáló nanorészecskékben felhalmozódó energia más rendszerben való hasznosulása.

A BME Kolloidkémia Csoportjában sikerült Rodamin 6G fluoreszcens színezékmolekulák és felkonvertáló nanorészecskék között energiaátadást kimutatnunk: közeli infravörös megvilágítás hatására a színezék nem fluoreszkál, mert a besugárzás energiája ekkor nem elegendő ahhoz, hogy gerjesztesse azt. Felkonvertáló nanorészecskék jelenlétében azonban a színezék már mutat fluoreszcenciát: fényt bocsát ki infravörös megvilágítás hatására. Ez annak köszönhető, hogy a közeli infravörös gerjesztés hatására a nanorészecskék olyan hullámhosszú fotonokat is kibocsátanak, amelyek gerjesztik a színezékmolekulákat. Az ilyen módon, közvetve gerjesztett színezék pedig fénykibocsátás mellett tér vissza alapállapotába. Egyik legizgalmasabb eredményünk, hogy a jelenséget sikerült mind szuszpenzióban, mind bevonatban kimutatnunk. Számos gyakorlati felhasználás (például napelemek, fényforrások, szenzorok) előtt új kapukat nyithatnak a felkonvertálást mutató bevonatokban fellépő energiaátadási folyamatok.

A felkonvertálás jelensége igen ígéretes és újszerű területe az anyagtudományi, nanotechnológiai kutatásoknak. A kutatók előtt azonban – mint

szinte minden tudományos fejlesztőmunka esetén – számos megoldandó akadály áll. Az egyik fő fejlesztési irány a nanorészecskék által kibocsátott fény intenzitásának további növelése. A megfelelő szerkezet és összetétel mellett kiemelt jelentőségű a nanorészecskék beágyazó közeggel való kölcsönhatása. Ha a részecskéket körülvevő közeg energiát vesz fel a gerjesztett nanorészecskéktől, akkor csökken a kibocsátott fotonok száma, tehát kisebb lesz a kibocsátott fény intenzitása. Ennek elkerülése érdekében, szerves felületi ligandumokat vagy inert, szervesetlen anyagú héjakat „építenek” a felkonvertáló részecskéken. A Kolloidkémia Csoportban is fejlesztünk mag-héj típusú nanorészecskéket, továbbá a kialakított bevonatok esetén is igyekszünk olyan beágyazó közeget választani, amelyek nem okoznak jelentős veszteséget a kibocsátott fényintenzitásban. Ennek az elvárásunknak eleget téve bevonataink fő beágyazó közegének egy környezetbarát biopolimert, a kitozánt választottuk. A kitozán megfelelően stabil, és kisebb molekulák számára átjárható bevonatok kialakítására alkalmas. A kitozán beágyazó közegben eloszlatott felkonvertáló nanorészecskék nagy intenzitású fényt bocsátanak ki, továbbá a bevonatokat modellszínezék oldattal érintkezésbe hozva a felkonvertáló nanorészecskék energiaátadási folyamatokban is részt vesznek, melyek vizsgálatával közelebb juthatunk a felkonvertáló tulajdonságú nanoszemcsés bevonatok hasznosításának gyakorlati megvalósításához.

BORBÁS BALÁZS