

Wrocław, 01.09.2025 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Patryka Fałata
p.t.**

**„Synthesis and characterization of lanthanide ions doped materials showing concurrent
emission in UV and NIR spectral ranges”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Materiałów Zaawansowanych, Wydziału Chemii, Politechniki Wrocławskiej, pod kierunkiem dr hab. Dominiki Wawrzyńczyk prof. Politechniki Wrocławskiej. Rozprawa doktorska mgr inż. Patryka Fałata porusza zagadnienia obejmujące syntezę oraz badania fizykochemicznych, spektroskopowych i luminescencyjnych właściwości fluorkowych i tlenkowych luminoforów domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców. Istotne rozważania dotyczą potencjalnych, biologicznych zastosowań badanych materiałów luminescencyjnych, szczególnie w aktywowanych optycznie powierzchniach dezynfekcyjnych i wysokorozdzielczym obrazowaniu biomedycznym. Z tego względu, otrzymywano nano i micro – rozmiarowe luminofory wykazujące efektywną emisję zarówno w zakresie ultrafioletu UVC-UVA jak i bliskiej podczerwieni. Praca wykazuje przede wszystkim charakter eksperymentalny, poparty modelami teoretycznymi niezbędnymi w interpretacji obserwowanych zjawisk. Warto podkreślić, że w celu zwiększenia efektywności emisji w istotnych dla zastosowań biomedycznych zakresach spektralnych, wykorzystano różne techniki syntezy i strategie współdomieszkowania jonami aktywnymi optycznie. Ponadto, użyteczność praktyczna otrzymanych materiałów w zastosowaniach anty-patogennych i biomedycznych została potwierdzona licznymi eksperymentami i testami. Tematyka rozprawy jest istotna i bardzo aktualna, ponieważ odkrywane są nowe, inwazyjne i odporne na wiele czynników patogeny, mogące poważnie zagrażać zdrowiu człowieka. Natomiast, ulepszenie technik bioobrazowania przyczynia się do szybszej i dokładniejszej diagnostyki medycznej.

Rozprawa doktorska jest napisana w języku angielskim, liczy 224 strony i została podzielona na 9 rozdziałów. Praca zawiera 75 rysunków i 21 tabel, których lista znajduje się na stronach końcowych. Doktorant przedstawia bogatą i dokładnie zebraną bibliografię obejmującą źródła literaturowe, które dotyczą przede wszystkim obecnego stanu wiedzy o nieorganicznych materiałach luminescencyjnych domieszkowanych jonami lantanowców. Zebrana literatura jest umiejętnie wykorzystywana przez Autora przy wprowadzeniu do tematyki badawczej, analizy danych doświadczalnych i interpretacji obserwowanych zjawisk. Znaczna liczba 227 cytowanych prac z obszaru literatury światowej wskazuje na dobre przygotowanie Autora w zakresie wiedzy teoretycznej i badań eksperymentalnych obejmujących tematykę rozprawy doktorskiej.

Główne cele rozprawy dotyczyły (i) opracowania bimodalnych nano-platform zdolnych do wydajnej emisji w ultrafiolecie i bliskiej podczerwieni dla zastosowań w teranostyce; (ii) wykonania eksperymentów potwierdzających jakościowo i ilościowo zdolność emitowanej anty-Stokesowskiej emisji UV do rozkładu dwuniciowego DNA; (iii) przeprowadzenia eksperymentów wykorzystujących podczerwoną emisję luminoforów w bioobrazowaniu *in-vivo*; (iv) zwiększenia efektywności ultrafioletowej emisji anty-Stokesowskiej w nano/micro-rozmiarowych materiałach, zdolnej do eliminacji zagrażających zdrowiu wirusów; (v) otrzymania złożonych, nano-rozmiarowych struktur typu rdzeń – płaszcz, zwiększających wydajność emisji i zmniejszających niekorzystne efekty powiedzeniowe; (vi) syntezy i zbadania właściwości luminescencyjnych materiałów mikrokryształicznych w zakresie UV i NIR; (vii) wykorzystania emisji UVC potrójnie domieszkowanych mikrokryształicznych luminoforów w celu eliminacji bakterii i grzybów w postaci planktonu i biofilmów.

W rozdziale drugim czytelnik zostaje zaznajomiony z aktualnym stanem wiedzy dotyczącym materiałów luminescencyjnych domieszkowanych jonami lantanowców, oddziaływaniami promieniowania elektromagnetycznego z materią, istotnymi przejściami optycznymi w regionach UV - NIR i użytecznością tych długości fal w zastosowaniach dezynfekcyjnych i biomedycznych. W rozdziale trzecim opisano techniki otrzymywania nano i mikro-rozmiarowych luminoforów, skupiając się głównie na termalnej dekompozycji reagentów, metodzie hydrotermalnej, sol-gel i syntezie w ciele stałym. Syntezę oraz strukturalne, morfologiczne, spektroskopowe i funkcjonalne badania fluorkowych β -NaYF₄ i LiYF₄ nano i mikrokryształów domieszkowanych jonami Pr³⁺, Yb³⁺, Gd³⁺ i Tm³⁺ szczegółowo opisują rozdziały 4-7. Badania tlenkowych polikryształów zaprezentowane w rozdziale 8, dotyczą przede wszystkim krzemianów Y₂Si₂O₇ domieszkowanych Pr³⁺ oraz układów współ-

domieszkowanych jonami terbu i iterbu. W ostatnim rozdziale Autor podsumowuje wyniki badań i w wyciąga końcowe wnioski.

W następstwie przeprowadzonych prac otrzymano wyniki badań szczególnie istotne w projektowaniu nowych, wydajnych powierzchni dezynfekcyjnych i emitujących w bliskiej podczerwieni materiałów wykorzystywanych w bioobrazowaniu. Autor może pochwalić się wieloma znaczącymi osiągnięciami, z których za najbardziej istotne uważam:

- zbadanie efektywnej ultrafioletowej emisji w zakresie UVC, inicjowanej w nanorozmiarowych β -NaYF₄ i LiYF₄ współdomieszkowanych jonami Pr³⁺ i Yb³⁺ konwersją wzbudzenia z multipletów ³P_J prazeodymu. Analiza jakościowa i ilościowa potwierdziła możliwość wykorzystania emisji anty-Stokesowskiej UVC z maksimum przy 275 nm do skutecznego rozplatania nici DNA materiału biologicznego w roztworze wodnym. Z drugiej strony w następstwie transferu energii Yb-Pr, wydajna podczerwona emisja 1320 nm w obszarze drugiego okna optycznego może być wykorzystana w obrazowaniu medycznym;

- optymalizację syntezy i procesów optycznych prowadzących do otrzymania anty-Stokesowskiej luminescencji UVC, wystarczająco wydajnej do dezaktywacji niebezpiecznych dla człowieka wirusów. Nieaktywny optycznie płaszcz nanocząstek przyczynił się do redukcji niekorzystnych procesów powierzchniowych, jednocześnie wzmacniając ultrafioletową emisję. Denaturacja DNA w wodnym roztworze pozwoliła na selekcję najbardziej obiecujących materiałów luminescencyjnych zdolnych do optycznie inicjowanej dezaktywacji wirusów HSV-1 i HAdV-C5 odpowiednio posiadających i nieposiadających otoczki lipidowej. Badania biologiczne potwierdziły wirusobójczy potencjał ultrafioletowej emisji fluorkowych, nanorozmiarowych układów typu rdzeń-płaszcz i polikryształów domieszkowanych prazeodymem;

- zaprojektowanie wielowarstwowych struktur β -NaYF₄ typu rdzeń-płaszcz, w celu zwiększenia intensywności przejść radiacyjnych w zakresie UV i NIR, jako rezultat redukcji efektywności konkurencyjnych procesów niepromienistych i powierzchniowych. W wyniku badań postulowano potencjalnie wysoką użyteczność praktyczną złożonych nanorozmiarowych struktur domieszkowanych jonami Tm³⁺, Pr³⁺ i Yb³⁺ wykorzystując poza wcześniej wspomnianym prazeodymem, efektywną emisję tulu w zakresie UVA 340-380 nm i podczerwoną emisję neodymu;

- zbadanie i wykorzystanie zjawisk transferu energii pomiędzy jonami aktywnymi optycznie w celu zwiększenia efektywności luminescencji w kluczowych dla biomedycznych zastosowań zakresach spektralnych. Szczególnie w polikryształach β -NaYF₄ współdomieszkowanych Tm³⁺ i Pr³⁺ obserwowano znaczący intensyfikację przejść emisyjnych

około 288 nm i 348 nm. Transfer energii Pr-Tm może być użyteczny również dla emisji w obszarze okna biologicznego 650-950 nm, gdzie zdolność przenikania tkanek przez światło bliskiej podczerwieni jest zadowalające;

- wykazanie, że ultrafioletowa anty-Stokesowska emisja UVC i UVA krzemianowych luminoforów $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ współdomieszkowanych talem i prazeodymem skutecznie przyczynia się do eliminacji mikrobów (*A. baumannii*, *S. aureus*, *B. cereus*, *C. albicans*) niebezpiecznych dla ludzi z obniżoną odpornością. Generowana luminescencja UV pozwalała dezaktywować mikroorganizmy zarówno w formie planktonu, jak i biofilmów. Badania dowiodły, że poza wyżej energetycznymi przejściami Pr^{3+} UVC, emisja tulu UVA przy dłuższych falach przyczynia się do wydajnej aktywacji reaktywnych form tlenu w komórkach, skutecznie wzmacniając zdolności dezynfekcyjne.

Godna podkreślenia jest umiejętność Autora w rozwiązywaniu złożonych problemów badawczych i formułowania konstruktywnych wniosków. Wykonane badania i analizy wyczerpująco opisują obserwowane zjawiska i potencjał aplikacyjny materiałów luminescencyjnych. Jednakże poniżej wymieniam kwestie wymagające dodatkowego komentarza.

- Wykorzystywana w celach dezynfekcyjnych ultrafioletowa emisja Pr^{3+} związana jest z dozwolonymi przejściami z poziomów $4f^{n-1}5d$ prazeodymu. Uważam, że w rozdziale drugim zabrakło wyczerpującej charakterystyki tych przejść w optycznych materiałach fluorkowych i tlenkowych.

- W rozdziale 3.4.3 można przeczytać, że widma wzbudzenia dostarczają informacji o długościach fal zdolnych do wzbudzenia wyżej energetycznych stanów lantanowców. Z drugiej strony, używając przykładowo przestrajalnych, podczerwonych laserów można analizować niżej energetyczne stany donorów, monitorując emisję anty-Stokesowską akceptorów w zakresie UV-Vis.

- Efektywność emisji prazeodymu mocno zależy od stężenia domieszki. Czy dla badanych materiałów szacowano promień krytyczny, przy którym dynamika prędkości przejść promienistych stanów wzbudzonych równa jest prędkości transferu energii Pr-Pr, aby optymalnie dobrać stężenie jonów aktywnych optycznie?

- W przypadku badań emisji UVC w nanorozmiarowych materiałach $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Pr,Yb}$ optymalna koncentrację Yb wynosi 10 %. Z tego względu nasuwa się pytanie, jaka jest rola iterbu dla efektywności ultrafioletowej emisji prazeodymu wzbudzanej bezpośrednio w multiplety $^3\text{P}_1$ długością fali 447 nm.

- Krzywe zaniku luminescencji dla wyższych koncentracji iterbu na rysunkach 23a i 23c są raczej niewykładnicze. Półlogarytmiczna skala na osi rzędnych powinna potwierdzić to przypuszczenie. Które dokładnie funkcje były wykorzystywane do wyznaczenia eksperymentalnych czasów życia poziomów luminescencyjnych?

- Na rysunku 38(c) można zauważyć, znaczne poszerzenie ultrafioletowej emisji prazeodymu w części krótkofalowej dla mikrokrystalicznej próbki $\text{LiYF}_4:2\%\text{Pr}$, które nie jest widoczne w układach nanokrystalicznych.

- Intrygujący jest efektowny wzrost intensywności ultrafioletowej emisji przy 288 nm i 384 nm w układzie $\beta\text{-NaYF}_4:1\%\text{Pr}, 1\%\text{Tm}$, pomimo, że eksperymentalny czas życia stanu luminescencyjnego $^1\text{I}_6$ jest znacznie skrócony w tej próbce. Pasma absorpcji $^3\text{H}_6\text{-}^3\text{H}_4$ często charakteryzuje się wysokim przekrojem czynnym na absorpcję, zatem weryfikacja procesu konwersji w górę przy wzbudzeniu około 800 nm mogłaby dostarczyć cennych informacji o alternatywnych mechanizmach wzbudzenia poziomów luminescencyjnych.

- Brak emisji prazeodymu w krzemianie $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}, \text{Yb}, \text{Tm}$ przy wzbudzeniu 980 nm tłumaczone jest niedopasowaniem energetycznym poziomów jonów aktywnych optycznie, jednakże energie multipletów $^2\text{F}_{5/2}$ (Yb) i $^1\text{G}_4$ (Pr) charakteryzują się podobnymi zakresami energetycznymi.

Wymienione uwagi nie rzutują w istotny sposób na moją wysoką ocenę rozprawy doktorskiej mgr. inż. Patryka Fałata. Przedstawione cele badawcze zostały w pełni zrealizowane. Doktorant otrzymał szereg luminoforów w postaci nano i mikrokryształów, dokumentując i poprawnie interpretując oryginalne wyniki badań ich właściwości strukturalnych, morfologicznych, spektroskopowych oraz funkcjonalnych, głównie w obszarze zastosowań dezynfekcyjnych i diagnostycznych. Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. Patryka Fałata spełnia wszystkie wymagania ustawy o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

Uwzględniając rzetelność i nowatorski charakter przeprowadzonych badań, potwierdzoną użyteczność praktyczną otrzymanych materiałów luminescencyjnych oraz dorobek naukowy Autora, obejmujący publikacje w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym takich jak *Nanoscale*, *Materials Advances* czy *Journal of Luminescence*, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Patryka Fałata. Wniosek uzasadniam możliwością wykorzystania osiągnięć doktoranta w procesie projektowania i optymalizacji nowych, neutralnych powierzchni zdolnych do eliminacji niebezpiecznych dla zdrowia człowieka mikroorganizmów przy wykorzystaniu bezpiecznego promieniowania inicjującego użyteczną ultrafioletową emisję. Doktorant wykazał

wielofunkcyjność badanych materiałów, zdolnych również do efektywnej emisji w zakresie bliskiej podczerwieni, którą można wykorzystać w technikach bioobrazowania. Ponadto, mgr inż. Patryk Fałat prezentował swoje wyniki na kilkunastu konferencjach naukowych, odbył wizyty badawcze w wiodących jednostkach naukowych w Holandii i Niemczech oraz kieruje projektem NCN Preludium 23, dotyczącym innowacyjnych badań funkcyjnych nano- i mikrorozmiarowych luminoforów w układach polimerowych.

dr hab. Radosław Lisiecki

