

Poznań, 8 września 2025 roku

Prof. dr hab. Tomasz Grzyb

Zakład Ziem Rzadkich, Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Patryka Fałata

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

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska pana mgra inż. Patryka Fałata została zrealizowana i napisana pod kierunkiem pani dr hab. inż. Dominiki Wawrzyńczyk, prof. PWR, na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Praca została napisana w języku angielskim, w postaci monografii naukowej i zawiera wszystkie wymagane ustawowo jak i zwyczajowo elementy, charakterystyczne dla tego typu opracowań.

Tematyka badań przedstawionych w rozprawie dotyczy materiałów domieszkowanych jonami lantanowców, wykazujących właściwość emisji w zakresie ultrafioletu (UV) oraz bliskiej podczerwieni (NIR), a także możliwości ich zastosowania biomedycznego. Doktorant, tym samym, prowadził badania o interesującej i przede wszystkim aktualnej tematyce materiałów funkcjonalnych. Poza przedstawieniem i interpretacją danych dotyczących syntezy oraz właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów, doktorant wykazał i udowodnił także, że materiały te można praktycznie wykorzystać. Zasluguje to na podkreślenie, ponieważ nie jest to częstą praktyką. Prowadzenie badań interdyscyplinarnych z pogranicza chemii, fizyki oraz biologii nie jest łatwe i wymaga umiejętności szerszego spojrzenia na problem naukowy, co jak można wywnioskować po treści rozprawy, jest cechą pana mgra inż. Patryka Fałata.

Celem prowadzonych badań, na co wskazuje pierwszy rozdział rozprawy, było: otrzymanie nanocząstek domieszkowanych jonami lantanowców jako bimodalnych nanoplateform teranostycznych (emisja UV i NIR); zademonstrowanie czy emitowane przez otrzymane materiały promieniowanie UV może degradować dwuniciowe DNA; wykazanie potencjału materiałów do bioobrazowania; zbadanie jak zaplanowana strategia wzmacniania emisji UV w skali nano- i mikrometrycznej wpływa na

indukowaną naświetlaniem eradykację wirusów; optymalizacja emisji w zakresie UV poprzez zaprojektowanie i otrzymanie nanocząstek core@multi-shell o różnym składzie rdzenia jak i powłok; synteza luminoforów nieorganicznych w postaci krystalicznych proszków do analizy procesów wzmacniania emisji UV i NIR; otrzymanie proszków potrójnie domieszkowanych lantanowcami i ocenę ich skuteczności w fotoindukowanym działaniu germicydalnym wobec bakterii i grzybów.

Cele te, w mojej ocenie, zostały osiągnięte. W szczególności autor rozprawy wykazał się umiejętnością syntezy nanocząstek o różnym rozmiarze – od kilkunastu do kilkudziesięciu nanomonerów, w tym nanocząstek o złożonej strukturze core@shell, zaawansowaną metodą wykorzystującą kontrolowaną reakcję strącenia lub rozkładu w rozpuszczalnikach organicznych o wysokiej temperaturze wrzenia. Doktorant otrzymał w ten sposób fluorki NaYF_4 , LiYF_4 oraz $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{YF}_4$ domieszkowane jonami lantanowców, a także ich modyfikacje typu core@shell. Ponadto, doktorant wykorzystał metodę hydrotermalną do otrzymania ww. fluorków oraz metodę syntezy w cieple stałym otrzymując mikrokryształy lub mikrokryształiczne proszki. Dodatkowo, doktorant otrzymał także luminescencyjne krzemiany $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ metodą zol-żel.

Oprócz biegłości w zakresie syntezy materiałów, na podstawie pracy doktorskiej można również wywnioskować, iż pan mgr inż. Patryk Fałat jest także doświadczony w zakresie analizy właściwości strukturalnych, morfologicznych jak i spektroskopowych otrzymanych materiałów. Co jednak najważniejsze, nadrzędny cel, którym było otrzymanie emisji ww. materiałów w zakresie UV poprzez wzbudzenie promieniowaniem widzialnym, został osiągnięty. Wykorzystując proces konwersji energii w górę oraz promieniowanie wzbudzające o długości fali 447 nm, doktorant zaobserwował emisję otrzymanych materiałów w zakresie 250 – 290 nm lub nawet do 380 nm, w zależności od badanego układu. Emisja ta była efektem procesów energetycznych w jonach Pr^{3+} lub Tm^{3+} . Tym samym, materiały te, mogły zostać zbadane pod kątem ich właściwości dezynfekcyjnych. Pan mgr inż. Patryk Fałat umiejętnie wykorzystując skład otrzymanych nanocząstek, tj. wykorzystując właściwości spektroskopowe jonów Pr^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} oraz Nd^{3+} jak i ich właściwości strukturalne, uzyskał emisję w zakresie podczerwieni (na skutek konwersji fotonów w dół). Cechy te umożliwiają zastosowanie materiałów w bioobrazowaniu, co z resztą zostało potwierdzone przez doktoranta.

Rozprawa doktorska jest mocno wzbogacona wynikami eksperymentów biomedycznych, w których doktorant wykorzystał otrzymane przez siebie materiały emitujące promieniowanie UV do degradacji DNA, inaktywacji wirusów (adenowirusa HAdV-C5 i wirusa opryszczki HSV-1), a także inaktywacji wybranych gatunków grzybów i bakterii. Przeprowadzone eksperymenty, mimo nieznacznych niedociągnięć, a także biorąc pod uwagę fakt, iż doktorant ubiega się o stopień naukowy doktora w zakresie nauk chemicznych, a nie biologicznych, są w mojej ocenie wystarczająco przekonujące, aby potwierdzić pożądane właściwości fototoksyczne otrzymanych materiałów.

Zapoznając się z treścią dysertacji, natknąłem się na kilka nieścisłości, które co prawda nie zmieniają mojej pozytywnej oceny pracy jednak wymagają wyjaśnienia:

1. Mechanizm kooperatywnego przeniesienia energii przedstawiony na Rys. 9c sugeruje, że jon aktywatora może zostać wzbudzony do poziomu E_1 promieniowaniem o tej samej długości fali co jon sensybilizatora lub poprzez proces przeniesienia energii od jonu sensybilizatora. Tym samym proces ten (CUC) nie różniłby się niczym od tych, wykazanych na Rys. 9a (GSA – wzbudzenie ze stanu podstawowego) i Rys. 9b (ETU – up-konwersyjny transfer energii). W procesie kooperatywnego przeniesienia energii „jednoczesne” przeniesienie energii od dwóch jonów sensybilizatora jest właśnie dlatego wymagane do wzbudzenia jonu aktywatora, ponieważ brak jest stanu pośredniego, odpowiadającego przeniesieniu energii $SEN(E_1) \rightarrow ACT(E'_1)$. Przykładem są materiały domieszkowane parami jonów Yb^{3+}/Tb^{3+} lub Yb^{3+}/Eu^{3+} .
2. Czy przedstawione widma emisji zostały skorygowane na czułość używanych detektorów? Jeśli tak, to jak wykonano ich korekcję? W szczególności widma zebrane w zakresie UV mogą zostać zniekształcone ze względu na zmienną czułość fotopowielaczy.
3. Skąd może wynikać zmienność rozmiarów nanocząstek $NaYF_4$ domieszkowanych jonami Pr^{3+} i Yb^{3+} , których zdjęcia, wykonane z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej, przedstawiono na Rys. 18? Jak wynika z opisu przeprowadzonego eksperymentu, warunki syntezy były takie same, poza zmiennym stosunkiem stężeń jonów Y^{3+} , Pr^{3+} i Yb^{3+} .
4. Przedstawione na Rys. 38 widma emisji nanocząstek domieszkowanych jonami Pr^{3+} i Gd^{3+} nie wskazują na wpływ jonów Gd^{3+} na emisję jonów Pr^{3+} . Widma są też zawężone do zakresu 250 – 280 nm, co uniemożliwia stwierdzenie czy emisja jonów Gd^{3+} przy około 310 nm była zaobserwowana. Teoretycznie możliwe jest przeniesienie energii $Pr^{3+} \rightarrow Gd^{3+}$ (są na ten temat doniesienia literaturowe), co mogłoby skutkować wygaszeniem emisji jonów Pr^{3+} w zakresie 260 – 270 nm oraz emisją jonów Gd^{3+} przy długości fali około 310 nm. Czy faktycznie emisji tej nie zaobserwowano? Jeśli tak, to dlaczego?
5. Jaka może być przyczyna braku emisji jonów Tm^{3+} powiązana z przejściami promienistymi z poziomów niższych niż 1I_6 i 1D_2 o których mowa w rozdziale 6.4.2 (Rys. 48). Jeśli zaobserwowano pasma emisji jonów Tm^{3+} z maksimami przy 350 i 370 nm, można by się spodziewać także, m.in. emisji (nawet bardziej intensywnej) związanej z przejściem $^1D_2 \rightarrow ^3F_3$, z maksimum przy około 450 nm i $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ z maksimum przy około 470 nm (a także innych).
6. W niektórych publikacjach naukowych pasmo emisji jonów Tm^{3+} z maksimum przy około 350 nm opisywane jest jako powiązane z przejściem $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$, a nie $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$ jak przedstawiono w pracy. Dlaczego autor dysertacji zdecydował się na powiązanie ww. pasma z przejściem z poziomu 1I_6 a nie 3P_0 skoro teoretycznie na skutek przeniesienia energii od jonu Pr^{3+} do jonu

Tm³⁺ w pierwszej kolejności powinien zostać obsadzony drugi z wymienionych poziomów energetycznych?

7. Dlaczego intensywność emisji jonów Nd³⁺ w zakresie podczerwieni nanocząstek core@shell, przedstawiona na Rys. 50 ulega zmniejszeniu wraz z przyrostem powłok? Pokrycie nanocząstek powłoką powinno dać efekt odwrotny do obserwowanego, który szczególnie widoczny powinien być przy porównaniu emisji nanocząstek NaYF₄:Nd³⁺ i NaYF₄:Nd³⁺@NaYF₄.
8. Uwaga na przyszłość – w badaniach biologicznych, m.in. takich jak określenie toksyczności materiału, ważne jest, aby zanalizować otrzymane wyniki pod względem ich statystycznej istotności i zawsze przedstawiać kontrolę. Często badany efekt może być statystycznie nieistotny mimo obserwowanej zmiany absorpcji czy innych analizowanych czynników.

Podsumowując, uważam, że rozprawa doktorska pana mgra inż. Patryka Fałata zawiera wiele interesujących oraz wartościowych wyników badań naukowych, stanowiących nowość naukową w zakresie syntez nanomateriałów, ich właściwości optycznych oraz biologicznych. Założone cele pracy zostały zrealizowane. Ponadto, doktorant wykazał aktywność publikacyjną – jest współautorem 7 publikacji wg. Google Scholar, a także aktywność w zakresie upowszechniania wyników swoich badań na konferencjach naukowych (11 według spisu na ostatnich stronach rozprawy). Oprócz tego, warto także podkreślić, iż doktorant jest w przededniu rozpoczęcia realizacji projektu Preludium Narodowego Centrum Nauki „POLY-LLAMA: Funkcjonalne powierzchnie polimerowe do fotoindukowanej dezynfekcji wspomaganej materiałami domieszkowanymi jonami lantanowców”, co jest z pewnością efektem doświadczenia zdobytego w trakcie realizacji doktoratu jak również dowodem nowatorskości prowadzonych badań.

Nieliczne uwagi i sugestie nie umniejszają mojej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej pana mgra inż. Patryka Fałata. Stwierdzam, że rozprawa spełnia wymagania ustawowe (art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce) dotyczące nadawania stopni i tytułów naukowych i wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, ze względu na wysoką wartość naukową otrzymanych wyników i liczne elementy nowości stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.