

Rzeszów 2025-09-08

Prof. Dr hab. Robert Pązik

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Patryka Fałata:

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

Przedstawiona do recenzji dysertacja doktorska Pana mgr inż. Patryka Fałata ma charakter monografii napisanej w języku angielskim, którą wsparły cztery publikacje naukowe. Postępowanie prowadzone jest w ramach dyscypliny nauki chemiczne. Praca została wykonana pod opieką naukową Pani Dr hab. Dominiki Wawrzyńczyk na Wydziale Chemicznym, Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu. Pani promotorka jest bez wątpliwości rozpoznawalnym ekspertem w obszarze badań związanych z syntezą materiałów i charakteryzacją ich właściwości fizykochemicznych ze szczególnym uwzględnieniem spektroskopii elektronowej kationów lantanowców.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Patryka Fałata dotyczy syntezy oraz charakterystyki właściwości fizykochemicznych materiałów nieorganicznych modyfikowanych strukturalnie za pomocą wybranych kationów lantanowców ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości emisyjnych o potencjalnych możliwościach zastosowań w obszarze biomedycznym. Główny cel pracy został precyzyjnie określony jako wykorzystanie różnych strategii syntetycznych na drodze do optymalizacji właściwości optycznych w zakresie UV oraz NIR pod kątem nieinwazyjnego bioobrazowania, dezynfekcji promieniowaniem UV i terapii fotodynamicznej. Grupa związków, która została wybrana do badań obejmuje popularne fluorki MYF₄, gdzie M oznacza jednododatni kation sodowy lub potasowy oraz krzemian itrowy Y₂Si₂O₇. Właściwości luminescencyjne zostały nadane poprzez odpowiednie podstawienie w matrycach krystalicznych trójdodatnich kationów lantanowców takich jak Tm³⁺, Pr³⁺, Gd³⁺, Yb³⁺, Nd³⁺ oraz poprzez zastosowanie par jonowych

najczęściej z towarzyszącym jonem Yb^{3+} . Autor wykorzystał różne metody syntezy materiałów, co pozwoliło na swobodną kontrolę kluczowych parametrów. Otrzymano nanozwiązki o strukturze wielowarstwowej o zdefiniowanym rozmiarze, morfologii oraz składzie chemicznym, co stanowiło kluczowy element wpływania na końcowe właściwości luminescencyjne. Warto podkreślić, że oprócz rozbudowanej preparatyki i charakterystyki podstawowych właściwości fizykochemicznych Pan mgr inż. Patryk Fałat wykonał również badania zmierzające do potwierdzenia potencjału aplikacyjnego wytworzonych materiałów w obszarze szeroko pojętej biomedycyny.

Uważam, że postawione cele badawcze były ambitne i spełniły oczekiwania w zakresie badań podstawowych, ich aktualności oraz oczekiwań społecznych w wymiarze aplikacyjności. Praca ma silny charakter interdyscyplinarny. Dla porządku, zacznę swoją recenzję od oceny przygotowania rozprawy pod kątem jej edycji, poprawności językowej, przejrzystości rysunków i innych elementów wpływających na odbiór przekazywanych informacji. Natomiast najważniejsza ocena związana z merytoryczną wartością osiągnięcia będzie stanowiła element końcowy mojej recenzji.

W kontekście przygotowania pracy doktorskiej to Pan mgr inż. Patryk Fałat zaproponował zwyczajowy podział swojej rozprawy na część teoretyczną oraz doświadczalną. Całość obejmuje dziewięć rozdziałów i zawarta została na 224 stronach. Pierwszy rozdział poprzedzony jest streszczeniami w języku polskim i angielskim. Skupia się na identyfikacji problemów naukowych, definiuje szczegółowe cele pracy oraz zawiera zwięzły opis zawartości poszczególnych rozdziałów, co jest ciekawym rozwiązaniem ponieważ ułatwia czytelnikowi nawigację w rozprawie. Drugi rozdział ma charakter czysto teoretyczny, gdzie doktorant przedstawia wyselekcjonowane przez siebie zagadnienia teoretyczne, które mają istotne znaczenie dla realizacji pracy. Oba rozdziały objętościowo zajmują 24 strony i okraszone są ważnymi rysunkami i schematami. Część doświadczalna rozpoczyna się wraz z rozdziałem trzecim, gdzie Pan Patryk skupił się na przedstawieniu kluczowych technik preparatyki materiałów oraz na zastosowanej metodologii badawczej wykorzystanej w charakteryzacji właściwości fizykochemicznych.

Rozdziały od czwartego do ósmego bezpośrednio dotyczą przedstawienia i omówienia najważniejszych wyników badawczych. Ta część rozprawy budzi we mnie trochę kontrowersji ponieważ autor buduje swoją narrację zachowując strukturę tych rozdziałów tak jak w typowej publikacji naukowej okraszając je krótszym bądź dłuższym wstępem. Następnie przedstawia metody i materiały wykorzystane do wykonania badań w obrębie konkretnego zagadnienia przewodniego, potem przechodzi do opisu metod eksperymentalnych i opisu wyników wraz z dyskusją. Na koniec zawiera najważniejsze wnioski oraz podziękowania dla współautorów wraz z określeniem wkładu własnego i reszty zespołu wspierającego. Ten schemat się powtarza w kolejnych rozdziałach. Taki styl pisania rozprawy dla mnie osobiście jest nie do końca zrozumiały i mam wrażenie, że Pan mgr inż. Patryk Fałat nie mógł się zdecydować czy pisze monografię czy będzie to autoreferat. Tego rodzaju organizacja części doświadczalnej powoduje, że motywacja stojąca za podjętą tematyką powtarza się w każdym z nich, a przecież cele pracy zostały już zdefiniowane wcześniej i nie ma potrzeby przedstawiać ich po raz kolejny. Co więcej, powtórzeniu ulega część dotycząca strategii syntezy, aczkolwiek jest bardziej uszczegółowiona i oczywiście to samo dotyczy się metodologii. Dodatkowo, autor uzupełnia w rozdziałach część metodologiczną, która powinna zostać napisana tylko w miejscu do tego przeznaczonym (patrz rozdział trzeci). Ta uwaga dotyczy w szczególności opisywania wyników interakcji materiałów z układami biologicznymi. Skoro autor decyduje się włączyć te interdyscyplinarne wyniki, które garściami czerpią z nauk chemicznych, fizycznych, biologicznych to metodologia powinna zaistnieć wcześniej. Jestem przekonany, że zabrakło tu cierpliwości i determinacji, bądź pomysłu jak to ze sobą połączyć, aby uzyskać spójniejszą całość, trochę szkoda. Jednakże, uwagi te w żadnym przypadku nie decydują o merytorycznej ocenie rozprawy. Stanowią one jednak pewną wskazówkę na przyszłość, że sposób przekazu, organizacji dokumentu i edycji jest ważnym elementem pracy naukowca.

Całość pracy wieńczy rozdział dziewiąty będący syntezą najistotniejszych wyników, określenia przyszłościowych kierunków badawczych. Ostatnie elementy rozprawy stanowią spis pozycji

cytowanej literatury (227), lista rysunków (75), zestawienie tabel (21), a także dodatek zawierający związane dane o przebiegu dotychczasowej kariery naukowej Pana mgr inż. Patryka Fałata. Rozprawa została napisana poprawnym i zrozumiałym językiem, układ rozdziałów jest klasyczny z logiczną ich kolejnością. Autor zadbał o staranne przygotowanie całości pracy. Jedyna krytyczna uwaga to wyjście poza schemat w kontekście formy części doświadczalnej, który według mojej opinii lokuje ją gdzieś pomiędzy monografią a autoreferatem. Znalazłem też kilka drobnych uchybień, mianowicie na stronie 22 w tekście i rysunku zastosowano inne jednostki określające pole magnetyczne. Brak konsekwencji w tytule podrozdziału 2.1.1. w odniesieniu do podrozdziału 2.1.2 zabrakło wyrazu *radiation* oraz drobna uwaga edytorska nowe akapity powinny zaczynać się od wcięcia, co byłoby ukłonem w stronę czytelnika i ułatwiło organizację tekstu. Wszystkie powyższe uwagi nie wążą na ocenie merytorycznej doktoratu do której właśnie przechodzę zgodnie z opisem poniżej.

W przypadku najważniejszego aspektu pracy doktorskiej, a więc wartości badań, wpływu na dyscyplinę prezentowanych osiągnięć, to już na wstępie moja ocena jest pozytywna. Tematyka poruszanych zagadnień dotyczy wykorzystania szerokiego wachlarza technik syntezy materiałów z rodziny fluorków, poczynawszy od klasycznego NaYF_4 poprzez LiYF_4 domieszkowanych wybranymi kationami lantanowców, wielowarstwowych struktur typu rdzeń-otoczka (*core-shell*) o kontrolowanym składzie chemicznym poszczególnych, nanomateriałów oraz otrzymywaniu krzemianu itrowego ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Lista przygotowanych materiałów, różnorodność technik, skutecznych prób optymalizacji właściwości luminescencyjnych jest imponująca. Świadczy to o swobodzie i opanowaniu takich metod syntezy jak dekompozycja termiczna, zol-żel, hydrotermalna ze wspomaganiem mikrofalowym czy też klasyczna technika opartą o reakcje w ciele stałym. Warsztat jest naprawdę bardzo dobry i obejmuje również preparatykę materiałów wielowarstwowych o modulowanych właściwościach emisyjnych. Bez spornie widać ogromny nakład pracy włożony przez doktoranta choćby w sam fakt otrzymywania materiałów i bardzo świadomym działaniu w kierunku optymalizacji właściwości fizykochemicznych.

W zakresie doboru materiałów nie mam wątpliwości, że w przypadku prób osiągnięcia wydajnych emiterów wykorzystujących różne procesy transferu energii dobór związków bazujących na fluorkach jest trafny i dobrze umotywowany. Natomiast wybór matrycy opartej o związki krzemianów, w tym właśnie $Y_2Si_2O_7$, nie do końca mnie przekonuje. Szczególnie gdy tak mocny nacisk położony został na wybór matryc o niskiej energii drgań sieci, co jak autor sam przyznaje jest istotnie ważne dla osiągnięcia założonych celów pracy, a więc wysokiej efektywności mechanizmów transferu energii. Dodatkowo wiadomym jest, że krzemian itrowy jest związkiem, który wymaga użycia wysokich temperatur i jest kapryśny ze względu na występowanie odmian polimorficznych, co może powodować, że jakakolwiek kontrola bądź optymalizacja właściwości emisyjnych będzie mocno skomplikowana. Również sporym utrudnieniem jest utrzymanie czystości fazowej oraz stopnia krystalizacji, wybór tego krzemianu w kontekście całej pracy jest kłopotliwy, o czym autor sam też wspominał i co potwierdza się w wynikach syntezy. Jeśli celem ma być kontrola nad efektywną emisją w zakresie UVC to być może można było wybrać matrycę łatwiejszą w otrzymywaniu, o wysokiej transparentności optycznej w szerokim zakresie spektralnym (nawet do VUV) opartą o związki z rodziny boranów lub fosforanów (np. $La_2CaB_{10}O_{19}$ lub $Ca_9Al(PO_4)_7$). Jest to jedyna z niespójności pracy, która nie została wystarczająco dobrze uzasadniona. Biorąc pod uwagę wszystko to, co autor napisał na temat kryteriów doboru matryc oferujących najbardziej korzystne właściwości do inkorporacji kationów ziem rzadkich, szczególnie w kontekście bazowania na procesach związanych z transferami energii, stanowi to jednak odejście od tych reguł.

Wszystkie uzyskane materiały zostały zbadane z wykorzystaniem adekwatnych technik badawczych (XRD, TEM, SEM-EDS, FTIR, techniki spektroskopii elektronowej) z dbałością o szczegóły i ze świadomością kontrolowania właściwości fizykochemicznych. Tą część pracy dotyczącą charakterystyki materiałów oceniam wysoko. Autor z dużą swobodą łączy aspekty syntetyczne z właściwościami strukturalnymi, rozmiarem cząstek i ich wpływem na końcowe właściwości emisyjne. W całym tym zakresie praca wpisuje się doskonale w dyscyplinę nauki

chemiczne. Na uwagę zasługuje fakt, że Pan mgr inż. Patryk Fałat oprócz badań podstawowych mocno zaangażował się w próbę poszukiwania dróg potencjalnych zastosowań wytworzonych przez siebie materiałów. Wymagało to interdyscyplinarnego podejścia na gruncie dyscyplin takich jak nauki fizyczne (spektroskopia elektronowa), nauki biologiczne szczególnie w ujęciu badania cytotoksyczności materiałów, uszkodzeń DNA, niszczenia patogenów oraz obszar biomedyczny związany z próbą implementacji związków i wykorzystania procesów transferu energii do dezynfekcji powierzchni, bioobrazowania i innych nowoczesnych zastosowań. Takie podejście wzmacnia rozprawę, poszerza jej zakres, wykracza poza ramy jednej dyscypliny i jest dużą zaletą. Całość pracy, pomimo wcześniej opisanych problemów oceniam pozytywnie, aczkolwiek rola recenzenta zobowiązuje do poruszenia również kwestii, które wymagają doprecyzowania i taką listę pytań prezentuję poniżej:

- (1) w dyskusji o optycznych bramkach biologicznych warto napisać wprost o głębokościach penetracji dla zakresu NIR i od czego ona zależy z punktu widzenia możliwości aplikacji wyników w zastosowaniach biomedycznych w sposób bardziej krytyczny. Ważnym aspektem jest również fakt dotyczący bezpiecznych limitów gęstości optycznych wiązki wzbudzającej w tym samym kontekście, co warunkuje użyteczność wielu potencjalnie ciekawych materiałów w obszarze biomedycznym.
- (2) W pracy pominięty został jeden z najbardziej popularnych jonów o drabinkowej strukturze poziomów, mianowicie Er^{3+} . Z jakiego powodu kation ten nie znalazł się w sferze zainteresowania autora jako klasyczny przykład emitery w procesach konwersji energii w górę?
- (3) W pracy opiera Pan bioobrazowanie na modelu *proof-of-concept* na bazie zęba pokrytego tkanką mięśniową piersi kurczaka o grubości 4 mm stosując jak dobrze zrozumiałem zawiesinę cząstek o stężeniu 100 mg/ml w chloroformie. Stężenie to, wydaje się krytycznie wysokie. W jaki sposób widzi Pan możliwość wykorzystania obrazowania na żywym organizmie? Jaki los czeka cząstki po obrazowaniu? Czy jest to stężenie optymalne oraz jakie zagrożenia Pan identyfikuje przy przejściu na model zwierzęcy?

(4) W części 2.4. o matrycach dla jonów lantanowców jako warunek kwalifikacji materiałów do zastosowań biologicznych stawia Pan stabilność chemiczną szczególnie w warunkach hydrolitycznych i niską energię drgań sieci. Takie przedstawienie tego zagadnienia prowokuje dalsze pole do dyskusji i spłyca w tym miejscu znaczenie bardziej istotnych parametrów. Proszę o komentarz.

(5) Odniosę się bezpośrednio do rozdziału 4, ale to się powtarza również w innych częściach. Próba wykorzystania materiałów do dezynfekcji za pomocą UVC jest bardzo ciekawa. Wykazał Pan, że proponowane układy są zdolne do emisji UVC i w konsekwencji powodują uszkodzenia DNA oraz inaktywuje wirusy oraz niszczy bakterie. Poszerza Pan ten wachlarz aplikacji o możliwość konstrukcji nowych terapii. Jak konkretnie można to realizować skoro układ jest zdolny do emisji UV-C i eliminuje patogeny na drodze indukcji uszkodzeń, przecież równie dobrze będzie też niszczył komórki normalne, które są podobnie wrażliwe. Jak zagwarantować selektywność działania w rzeczywistych warunkach jeśli mówimy o terapiach?

(6) To jest konsekwencja wcześniejszych pytań, co z bezpieczeństwem takiej formy niszczenia patogenów, jeśli generowane UVC może uszkadzać układy biologiczne?

Wszystkie zidentyfikowane przeze mnie kwestie mają charakter dyskusyjny i nie umniejszą wartości merytorycznej pracy. Chciałbym również zaznaczyć, że na uwagę zasługuje fakt, że Pan mgr inż. Patryk Fałat opublikował wyniki swoich badań w postaci czterech recenzowanych artykułów naukowych w czasopismach specjalistycznych o zasięgu międzynarodowym: *Rare Metals*, *Journal of Luminescence*, *Materials Advances* i *Nanoscale*. Efekty badań zaprezentował na 11 konferencjach krajowych i międzynarodowych, uzyskał kilka ważnych nagród i stypendiów m.in. DAAD i NAWA. W swoim życiorysie naukowym zdobył projekt Preludium fundowany przez NCN, brał udział w realizacji projektu w ramach programu Sheng NCN oraz odbył kilka ważnych staży naukowych m. in. na Technical University Dresden, Niemcy (Prof. G. Cuniberti) oraz dwukrotnie Utrecht University, Holandia (Prof. A. Meijerink).



Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Patryka Fałata stanowi zbiór interesujących i oryginalnych wyników własnych, które poszerzają wiedzę w zakresie technik syntezy, optymalizacji właściwości strukturalnych oraz luminescencyjnych wybranych związków domieszkowanych kationami lantanowców. Mocną stroną pracy doktorskiej jest próba implementacji zaprojektowanych materiałów w obszarze biomedycznym oraz jej interdyscyplinarność. Pomimo, kilku polemicznych kwestii uważam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Patryka Fałata spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zawarte w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U 2024.1571 tj. z dnia 2024.10.24) i wnioskuję o jego dopuszczenie do dalszych etapów postępowania doktorskiego.


Prof. Dr hab. Robert Pązik