

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Goździuk-Gontarz
pt. „Pozyt w nanoobjętościach polimerów”

Przedstawiona do recenzji rozprawa została napisana w Katedrze Fizyki Materiałowej Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie, pod kierunkiem dr hab. Bożeny Zgardzińskiej, prof. UMCS. Poświęcona jest badaniom doświadczalnym biopolimerów, które mają pełnić rolę matrycy w konstrukcji biosensorów do detekcji śladowych ilości zanieczyszczeń wód ksenobiotykami. Obecnie, badania nad biopolimerami i biosensorami cieszą się ogromną popularnością wśród naukowców z uwagi na fakt, iż biopolimery są materiałami odnawialnymi, biozgodnymi i biodegradowalnymi, natomiast biosensory charakteryzują się prostą i taną konstrukcją oraz wysoką czułością i selektywnością. Mając powyższe na uwadze, uważam, że wybrana tematyka badawcza jest ważna i atrakcyjna, zarówno z perspektywy czysto poznawczego punktu widzenia, jak również dla bezpośrednich zastosowań w przemyśle, medycynie czy ochronie środowiska naturalnego.

Głównym celem badań była weryfikacja postawionej hipotezy badawczej wskazującej na istnienie korelacji pomiędzy właściwościami biopolimerowych matryc w nanoskali, a właściwościami detekcyjnymi biocujników wykorzystujących te matryce w konstrukcji biosensorów przeznaczonych do detekcji śladowych zanieczyszczeń wód ksenobiotykami. Do analizy nanostruktury matryc biopolimerowych zsyntezowanych na bazie olejów sojowego i lnianego wykorzystano spektroskopię czasów życia pozytonów (PALS). W celu wyznaczenia parametrów detekcyjnych biosensorów powstałych na bazie wybranych matryc biopolimerowych zastosowano techniki elektrochemiczne takie jak woltamperometria cykliczna i chronoamperometria.

Treść pracy podzielono na wstęp, trzynaście rozdziałów zawierających opis teoretyczny oraz analizę uzyskanych wyników, wnioski i spis wykorzystanej literatury. Rozprawa liczy ogółem 133 strony, zawiera 102 rysunki, 21 tabel i 75 wzorów. Cytowanych jest 194 pozycji bibliograficznych, głównie artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. W tym miejscu chciałbym podkreślić, że zaproponowany tytuł „Pozyt w nanoobjętościach polimerów” uważam za zbyt ogólny jak na pracę doktorską. Powinien precyzyjniej wskazywać na konkretny obszar badań lub stosowane materiały. W przedstawionej do recenzji pracy brakuje także streszczenia w języku polskim oraz w języku angielskim.

We wstępie rozprawy zarysowano tematykę badań, uzasadniono wybór materiału oraz sformułowano główny cel pracy, którym była weryfikacja postawionej hipotezy o istnieniu korelacji między budową biopolimerów na poziomie nanoskali, a parametrami detekcyjnymi biosensorów.

Pierwsze trzy rozdziały rozprawy to obszerny opis obecnego stanu wiedzy z zakresu anihilacji pozytonów. W rozdziale pt. „Pozytony” Autorka przedstawia informacje dotyczące odkrycia pozytonu, opisuje jego właściwości, procesy kreacji i anihilacji oraz sposoby zastosowania zjawiska anihilacji w badaniach materiałowych i medycynie. W kolejnym rozdziale Autorka opisuje pozyt, modele tworzenia się pozytu w materii oraz mechanizmy jego anihilacji. Rozdział pt. „Metody eksperymentalne badania zjawiska anihilacji” dotyczy opisu technik eksperymentalnych wykorzystujących anihilację w badaniach struktury ciał stałych takich jak: ACAR, DBAR i PALS. Warto tutaj podkreślić, że zgodnie z informacjami przedstawionymi w tym rozdziale, Autorka samodzielnie zaprojektowała prosty i przyjazny dla użytkownika interfejs do obsługi spektrometru cyfrowego PALS, będącego na wyposażeniu Instytutu Fizyki UMCS. Projekt został wykonany w środowisku LabView w wersji 2019 i został szczegółowo opisany na stronach 43-48. Moim zdaniem, przygotowanie interfejsu można traktować jako istotne osiągnięcie Doktorantki, które ułatwiło jej oraz przyszłym badaczom pracę z cyfrowym spektrometrem PALS.

W rozdziałach 5-8 przedstawiono informacje dotyczące biosensorów, w szczególności ich konstrukcji, podstawowych parametrów i możliwych zastosowań, a także technik elektrochemicznych, takich jak woltamperometria cykliczna i chronoamperometria, za pomocą których Autorka wyznaczała parametry detekcyjne przygotowanych przez siebie biosensorów. Rozdział 9 zawiera podstawowe informacje o ksenobiotykach, natomiast w rozdziale 10 Autorka opisuje ogólny podział polimerów ze szczególnym uwzględnieniem biopolimerów oraz przedstawia ich wybrane właściwości na poziomie nanostruktury. W tym rozdziale dowiadujemy się również w jaki sposób technika PALS może zostać wykorzystana w badaniach nad polimerami.

W mojej opinii, dziesięć pierwszych rozdziałów pracy jest napisane zwięźle, klarownie i może być w przyszłości wykorzystane jako krótkie kompendium wiedzy przez osoby zainteresowane zagadnieniami związanymi z anihilacją pozytonów, biosensorami i polimerami. Strona merytoryczna jak i formalna tej części nie budzą moich większych zastrzeżeń. Kilka uwag krytycznych:

- Z danych zawartych w Tabeli 1 można błędnie wnioskować, że ładunek elektryczny elektronu i pozytonu jest taki sam i wynosi $-1,602 \cdot 10^{-19}$ C.

- W Tabeli 2 oraz na Rysunku 6 Autorka zapisuje stan tripletowy o-Ps jako 3S_0 . Zdecydowanie powinno być 3S_1 .
- Na stronie 49, Autorka wspomina autora programu LT, którym jest dr hab. Jerzy Kansy, nie dr Jan Kansy.
- KCl to chlorek potasu a nie chlorek sodu (str. 60).
- Na stronie 65 znajduję pewną nieścisłość przy opisie ksenobiotyków. Autorka definiuje ksenobiotyki jako grupę substancji chemicznych, które nie występują naturalnie, są obce dla organizmu ludzkiego a pomimo to wchodzą w reakcje biochemiczne. Kilka zdań później do głównych źródeł ksenobiotyków zaliczone zostały mikotoksyny (toksyny wytwarzane przez grzyby), które są jednak pochodzenia naturalnego i występują w przyrodzie.

W rozdziale 11 Autorka nawiązuje do głównego celu swoich badań, czyli badaniom korelacji między budową biopolimerów na poziomie nanoskali, a parametrami detekcyjnymi biosensorów. Następnie, w rozdziale 12, opisane zostały wszystkie próbki biopolimerów będących przedmiotem badań. Zgodnie z informacją zawartą w tym rozdziale, próbki zsyntezowano na bazie epoksydowanego oleju lnianego (oznaczone jako ELO) lub na bazie akrylowanego epoksydowanego oleju sojowego (AESO). Dodatkowo, poszczególne próbki zawierały dodatki takie jak: fotoinicjator PI, eter trójglicydyłowy trimetylolopropanu (RD1), 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (DMPA) czy też dimetakrylan waniliny (VDM, VDA). Wykonano je przez zespół naukowców z Litwy w ramach polsko-ukraińsko-litewsko-słowackiej współpracy naukowej. Mam na uwadze, że doktorantka nie syntezowała badanych przez siebie próbek, jednakże uważam, że w tym rozdziale brakuje bardziej szczegółowych informacji nt. metody syntezy oraz oceny jakości przygotowanych próbek. Brak tego typu informacji rodzi obawę o powtarzalność badań opisanych w przedłożonej pracy. Rozdział 13 zawiera precyzyjny opis przeprowadzonych pomiarów PALS oraz elektrochemicznych. Rozdział ten jest napisany w sposób przejrzysty i rzetelny.

Rozdział 14. przedłożonej do oceny rozprawy stanowi opis, analizę i interpretację uzyskanych wyników badań. Liczy on 42 strony i jest najistotniejszą oraz najciekawszą częścią pracy mgr inż. Magdaleny Goździuk-Gontarz. Autorka podzieliła go na cztery części. Pierwsza dotyczy oceny stabilności matryc biopolimerowych w temperaturach 18 °C i -150 °C. Następnie prezentowane są wyniki badań zmian nanostruktury biopolimerów w funkcji temperatury oraz pomiary sorpcji/desorpcji wody dejonizowanej, roztworu 0,9% NaCl i

zanieczyszczonej wody pobranej z rzeki Dniepr. Badania te w głównej mierze zostały przeprowadzone z wykorzystaniem techniki PALS. Na końcu rozdziału przedstawiono wyniki pomiarów elektrochemicznych dla biosensorów skonstruowanych na bazie wybranych matryc biopolimerowych.

Materiał badawczy przedstawiony w rozdziale 14. jest bardzo obszerny i obrazuje ogrom pracy doświadczalnej wykonanej przez doktorantkę. Dla przykładu, aby przygotować Rys. 69 przedstawiający parametry τ_3 i I_3 w funkcji czasu dla czterech próbek należało wykonać pomiar i następnie przeprowadzić analizę kilkudziesięciu widm PALS. Podobnych zestawień uzyskanych wyników badań w formie graficznej jest kilkanaście co w prosty sposób przekłada się na kilkaset zmierzonych i przeanalizowanych widm PALS. Sposób prezentacji tak dużej ilości uzyskanych danych jest bardzo przejrzysty. Większość istotnych wyników Autorka zaprezentowała w formie graficznej lub umieściła w tabelach co pozwala na wyrobienie sobie jakościowego poglądu na charakter procesów zachodzących w badanych materiałach.

Analizę numeryczną zmierzonych widm PALS uważam za poprawną. Większość widm opisano za pomocą programu LT zakładając trzy dyskretne składowe, które zostały przypisane odpowiednio do aktów anihilacji p-Ps, anihilacji swobodnej oraz anihilacji o-Ps poprzez proces *pick-off*. Wyznaczono czasy życia oraz intensywności poszczególnych składowych. Autorka skupiła się na analizie zmian składowej długożyjącej (o-Ps), która jest bezpośrednio związana z rozmiarem i ilością wolnych objętości w badanych biopolimerach. Należy jednak zauważyć, że nie wykorzystano w pełni możliwości programu LT, który pozwala także na analizę składowej długożyjącej przy założeniu log-normalnego rozkładu wartości czasów życia pozytonów. Taka analiza umożliwiłaby wyznaczenie rozkładu wielkości obszarów swobodnej objętości, co w przypadku polimerów wydaje się być bliższe rzeczywistości niż wyznaczenie jedynie jednej wartości opisującej średni rozmiar wolnej objętości. Szczególnie w przypadku pomiarów sorpcji/desorpcji wody trudno jest przyjąć, że wszystkie pory w badanym materiale jednocześnie i równomiernie wypełniają się tą samą ilością molekuł H₂O. Uważam, że tego typu analiza widm PALS znacznie podniosłaby wartość naukową pracy.

W mojej opinii, interpretacja większości uzyskanych wyników jest prawidłowa. W przypadku badań dotyczących oceny stabilności matryc ELO/PI, ELO/10RD1/PI, AESO/VDM, AESO/VDM/DMPA w temperaturach 18 °C i -150 °C, Autorka poprawnie interpretuje dane przedstawione na Rysunkach 69 i 70. Brak zmian parametrów τ_3 i I_3 w czasie 20 godzin, w którym próbki były utrzymywane w zadanej temperaturze wskazuje, iż stres termiczny wywołany niską temperaturą nie wpływa destrukcyjnie na nanostrukturę badanych matryc. W przypadku pomiarów PALS dla biopolimerów w funkcji temperatury, Autorka

właściwie identyfikuje występowanie przejść fazowych z fazy szklistej do plastycznej w badanych materiałach oraz prawidłowo wyznacza temperatury tych przejść. Interpretacja wyników uzyskanych z pomiarów elektrochemicznych także nie budzi moich wątpliwości. Wyznaczone parametry operacyjne biosensorów skonstruowanych na bazie badanych matryc biopolimerowych (Tabele 20 i 21) jasno wskazują, że najbardziej obiecujące są matryce zawierające AESO z dodatkiem VDM. Fakt ten można powiązać z wynikami PALS, które wskazują, że matryce te charakteryzują się relatywnie dużymi rozmiarami wolnych objętości oraz małymi stałymi czasowymi procesów sorpcji i desorpcji wody dejonizowanej (Tabela 13). Wynik ten zdaje się potwierdzać występowanie korelacji między budową biopolimerów na poziomie nanoskali, a parametrami detekcyjnymi biosensorów. Analizując uważnie wyniki przedstawione rozdziale 14. zauważyłem jednak kilka nieścisłości, które chciałbym omówić.

- Na stronie 92 Autorka pisze, że spośród czterech matryc ELO/PI, ELO/10RD1/PI, AESO/VDM, AESO/VDM/DMPA, jedynie matryca AESO/VDM/DMPA wyraźnie wykazuje mniejszy rozmiar i niższą frakcję wolnych objętości. Zgadza się z tym spostrzeżeniem. Jeżeli tak właśnie jest to następane zdanie: *„Na podstawie otrzymanych wyników wytypowano - z uwagi na największe uzyskane rozmiary wolnych objętości, że najbardziej obiecującą matrycą do produkcji biosensorów jest próbka AESO z dodatkiem VDM”* nie jest do końca spójne ze zdaniem poprzednim. Mogę nawet dodać, że z Rysunku 75 wynika, że to matryca ELO/10RD1/PI charakteryzuje się najwyższą frakcją wolnej objętości w temperaturach powyżej 260 K. Dlaczego więc już na tym etapie badań odrzucono matryce ELO/PI i ELO/10RD1/PI?
- Jeżeli występuje korelacja między budową biopolimerów na poziomie nanoskali, a parametrami detekcyjnymi biosensorów, to jak wytłumaczyć fakt, że matryce ELO/PI, ELO/10RD1/PI, AESO/VDM posiadające podobny rozmiar wolnych objętości charakteryzują się znaczącymi różnicami w wyznaczonych parametrach operacyjnych biosensorów (Tabela 20)? Dodatkowo stałe czasowe procesów sorpcji i desorpcji przedstawione w Tabeli 13 dla matrycy ELO/10RD1/PI są znacznie wyższe niż dla ELO/PI. Jednocześnie parametry detekcyjne dla matrycy ELO/10RD1/PI są wyraźnie lepsze niż dla ELO/PI.
- Na stronie 112 Autorka pisze, że istotnym zagadnieniem z punktu widzenia zastosowania matryc było zbadanie procesu sorpcji różniących się składem wód. W tym celu wytypowano 4 próbki (AESO:VDA= 1:0,25 (mol), AESO:VDA= 1:0,5 (mol)+PI, AESO:VDM= 1:1 (mol), AESO:VDM= 1:1 (mol)+PI), dla których przeprowadzono

badania sorpcji/desorpcji w trzech cieczach. Nie przeprowadzono jednak pełnych badań elektrochemicznych dla tych próbek. Wykonano jedynie pomiary dla próbek AESO:VDA= 1:0,25 (mol). Dlaczego?

Rozprawę kończy podsumowanie, w którym Autorka przedstawiła wnioski wyciągnięte na podstawie przeprowadzonych badań. Uważam, że wyciągnięto poprawne wnioski, które znajdują dobre odzwierciedlenie w treści pracy. Dodatkowo, została zaproponowała kontynuacja badań w tej tematyce. Kolejne badania mogłyby dotyczyć opracowania mobilnego biosensora do detekcji ksenobiotyków, jak również sprawdzenia czy przygotowane biosensory można używać wielokrotnie.

Stronę redakcyjno-językową przedstawionej do recenzji rozprawy oceniam bardzo dobrze. Praca napisana jest starannie pod względem stylistycznym oraz w dobrej szacie graficznej. Praca jest także dobrze zredagowana. Jak zawsze w tego typu obszernych tekstach zdarzają się drobne usterki natury stylistyczno-językowej oraz redakcyjnej. Z recenzenckiego obowiązku przytaczam większą część z nich:

- Str. 8 i 10 – brak górnego indeksu przy symbolu e^+ .
- W całym tekście jednostki fizyczne i liczby są czasem pisane kursywą a czasem bez. Np. na str. 8 mamy „1022 keV”, a następnie „0,1-1 MeV”. Na stronach 29-31 mamy „511 keV”, „3 ÷ 4 m”, „0,3 ÷ 0,5 mrad”, „1,1 ÷ 1,2 keV”, natomiast na kolejnych stronach są już zapisy w postaci: „142 ns”, „1274 keV”, „511 keV”.
- Str. 51 – „W konsekwencji analiza miejsce...”, powinno być „W konsekwencji analiza ma miejsce...”.
- Str. 58 – „enzymu”, powinno być „enzymy”.
- Str. 69 – brak wyjustowania tekstu znajdującego się poniżej Rys. 55.
- Str. 70 – „które ich definiują własności w makroskali”, powinno być „które definiują ich własności w makroskali”.
- Str. 79 – „aby uzyskać równomierne obciążenie obydwu głowicach”, powinno być „aby uzyskać równomierne obciążenie w obydwu głowicach”.
- Str. 107-109 – podpis pod Rys. 89 został rozdzielony na dwie strony; Tabela 13 także znajduje się na dwóch stronach; „w tabeliTabela 14”, powinno być „w tabeli 14”.
- Str. 110 – opis do Rys. 91. Utrata czy przyrost masy próbek?
- Str. 111 – „w tabeli Tabela 15”, powinno być „w tabeli 15”; przed zdaniem „Największą wartość stałej...” pojawiło się niepotrzebnie „ELO”.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca, niezależnie od pewnych niedostatków interpretacyjnych i kilku usterek redakcyjnych, jest wartościowym opracowaniem naukowym stanowiącym oryginalne rozwiązanie problemu badawczego. Całość badań jest dobrze zaplanowana i zrealizowana z użyciem właściwych metod badawczych prowadzących do uzyskania zakładanych celów, a otrzymane wyniki poszerzają dotychczasową wiedzę. Przedstawiona rozprawa wskazuje także, że mgr inż. Magdalena Goździuk-Gontarz posiada szeroką wiedzę teoretyczną w zakresie przedstawionej tematyki badawczej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Goździuk-Gontarz spełnia wszystkie wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Rafał Gdaczak