



Kraków 15 marca 2024

Dr hab. Ewa Dryzek, prof. IFJ PAN

Oddział Fizyki Materii Skondensowanej

Zakład Badań Strukturalnych

[ewa.dryzek@ifj.edu.pl](mailto:ewa.dryzek@ifj.edu.pl)

## Recenzja Rozprawy Doktorskiej

Tytuł: **POZYT W NANOOBJĘTOŚCIACH POLIMERÓW**

Autor: **mgr inż. Magdalena Goździuk-Gontarz**

Przedłożona do recenzji rozprawa została przygotowana pod opieką promotorską dr hab. Bożeny Zgardzińskiej w Katedrze Fizyki Materiałowej w Instytucie Fizyki Uniwersytetu im. Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

Autorka podjęła w niej tematykę dotyczącą badań biopolimerów, które mogą być zastosowane jako matryce w konstrukcji biosensorów do detekcji śladowych zanieczyszczeń wód ksenobiotykami.

Głównym celem badań była weryfikacja postawionej hipotezy badawczej wskazującej na istnienie korelacji pomiędzy właściwościami matryc biopolimerowych wynikających z ich budowy na poziomie nanoskali (struktury lokalnych objętości swobodnych), a parametrami detekcyjnymi zbudowanych w oparciu o te matryce biosensorów stosowanych do określenia stężenia ksenobiotyków w wodzie. Badania pozwoliły na wyłonienie spośród szeregu matryc biopolimerowych poddanych analizie tych o najlepszych parametrach. Główną metodą zastosowaną do badań nanostruktury biopolimerów zsyntezowanych na bazie olejów sojowego i lnianego była spektroskopia czasu życia pozytonów (ang. Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS). W badaniach parametrów detekcyjnych biosensorów otrzymanych z użyciem wybranych matryc wykorzystano techniki elektrochemiczne: woltamperometrię cykliczną i chronoamperometrię.

Należy stwierdzić, że problematyka przedłożonej do oceny rozprawy jest interesująca i ważna ze względu na jej aspekt aplikacyjny. Biosensory służące do wykrywania ksenobiotyków w wodzie stanowią istotne narzędzie do monitorowania jakości wód i wykrywania zagrożeń toksykologicznych. Badania przeprowadzone przez Doktorantkę dotyczyły jednego z elementów konstrukcyjnych biosensora, w którym receptorem jest enzym lakaza, tj. matrycy polimerowej, w której cząsteczki enzymu są unieruchomione. Zastosowanie jako matrycy biopolimerów otrzymanych na bazie oleju sojowego i oleju

lnianego podkreśla nowatorskość przeprowadzonych badań. Oleje sojowy i lniany jako surowce odnawialne są jednymi z najbardziej obiecujących materiałów wyjściowych do syntezy polimerów, które mogłyby zastąpić surowce ropopochodne.

Matryca spełnia istotną rolę w zapewnieniu optymalnej pracy biosensora, ponieważ powinna zagwarantować łatwość dostępu badanej substancji (analitu) do unieruchomionego w niej enzymu. Wiedza o mikrostrukturze (czy też nanostrukturze jak to jest sformułowane w rozprawie) materiału polimerowego stanowiącego matrycę jest istotna dla polepszenia parametrów pracy biosensorów amperometrycznych. Zastosowanie do tego celu PALS jako metody analizy struktury matryc polimerowych również wpisuje się w nowatorski charakter prowadzonych przez Autorkę badań. Metoda ta daje unikatową możliwość wyznaczenia wielkości lokalnych objętości swobodnych, które mają wpływ na szereg własności materiałów polimerowych (w tym na dyfuzję). Ponadto pomiary sorpcji i desorpcji wody w badanym materiale przy użyciu PALS są unikatowe na skalę światową.

### Omówienie i ocena rozprawy doktorskiej

Praca liczy 133 strony, włączając obszerny spis literatury (194 pozycje) i jest podzielona tradycyjnie na dwie części: literaturową i doświadczalną.

Pierwsza część pracy (Rozdziały 1-10) w założeniu stanowi przegląd istniejącego stanu wiedzy dotyczącego poruszanych w niej zagadnień. Pozwoliła ona Autorce na wprowadzenie szeregu pojęć i definicji z zakresu spektroskopii anihilacji pozytonów oraz użytych przez nią technik elektrochemicznych w powiązaniu z elementami wiedzy o polimerach i biosensorach.

Po krótkim wstępie, zawartym w Rozdziale 1, w którym Autorka wyjaśnia istotę i ogólne założenia pracy, kolejne trzy rozdziały przybliżają spektroskopię anihilacji pozytonów. Rozdział 2 zawiera krótki rys historyczny dotyczący odkrycia pozytonu, opis jego właściwości, zjawiska anihilacji pozytonów w materii oraz przytacza przykłady zastosowań tego zjawiska w różnych dziedzinach. Rozdział 3 dotyczy pozytu i systematycznie opisuje modele jego powstawania. W Rozdziale 4 przedstawiono metody eksperymentalne wykorzystujące zjawisko anihilacji pozytonów w tym pomiar rozkładu kąтового korelacji kwantów anihilacyjnych, pomiar poszerzenia dopplerowskiego linii anihilacyjnej, pomiar natężenia anihilacji trójkwantowej i spektroskopię czasu życia pozytonów. Rozdział ten wykracza poza przegląd istniejącej wiedzy, ponieważ omawia również projekt interfejsu graficznego do sterowania pracą cyfrowego spektrometru PALS, który został wykonany przez Doktorantkę w środowisku LabView. Spektrometr ten został następnie wykorzystany w prowadzonych przez nią badaniach. Zostały tu również podane wyniki testów porównawczych spektrometru cyfrowego i używanego wcześniej przez nią spektrometru analogowego. W Rozdziale 5 zaprezentowano w skrótowy sposób dwie techniki elektrochemiczne użyte w badaniach, tj. woltamperometrię cykliczną i chronoamperometrię. Rozdział 6 przedstawia biosensory, ich podział i zastosowanie ze szczególnym uwzględnieniem biosensorów enzymatycznych z transduktorem amperometrycznym będących przedmiotem badań. W Rozdziale 7 zebrano informacje dotyczące enzymu lakazy będącego receptorem w biosensorze zbudowanym w oparciu o badane matryce polimerowe. W Rozdziale 8 omówiono parametry operacyjne biosensorów amperometrycznych, w których szybkość reakcji enzymu z substratem jest wprost proporcjonalna do wartości natężenia prądu

wytworzonego przez transduktor. Rozdział 9 pokrótce omawia ksenobiotyki jako jeden z najpoważniejszych problemów ekologicznych. Ostatni rozdział w tej części pracy, tj. Rozdział 10, przedstawia zastosowania techniki PALS w badaniach polimerów z uwzględnieniem dotychczas opublikowanych prac odnoszących się do badań matrycy polimerowych.

Zakres i struktura tej części rozprawy nie budzą zastrzeżeń. Dobór przedstawionych w niej informacji jest starannie przemyślany. Poruszane zagadnienia opisane są w sposób zrozumiały i rzeczowy. Można by jedynie zasugerować przesunięcie fragmentu Rozdziału 4 dotyczącego prac, które wykonała Autorka przy uruchamianiu cyfrowego spektrometru czasu życia pozytonów do części doświadczalnej rozprawy.

Część doświadczalną rozprawy rozpoczyna Rozdział 11, w którym Autorka formułuje hipotezę badawczą i przedstawia cele badań. Rozdział 12 stanowi opis biopolimerów będących przedmiotem badań wraz ze zdjęciami próbek. W Rozdziale 13 przedstawiono szczegółową metodykę pomiarów PALS i pomiarów elektrochemicznych. W szczególności zawiera on opis komory pomiarowej, której zastosowanie umożliwia oprócz pomiarów w zależności od temperatury również kontrolę ciśnienia nad próbką i badanie procesu sorpcji par.

Obszerny rozdział 14 stanowi główną część pracy opisującą osiągnięcia Doktorantki, w której zostały przedstawione wyniki badań i przeprowadzono ich dyskusję. Należy podkreślić, że zrealizowanie tak kompleksowych badań za pomocą PALS wymagało od Autorki dużego nakładu pracy i staranności. Opracowanie wyników pomiarów zostało poprzedzone dogłębną analizą, w której rozważono możliwość rozkładów średnich czasów życia pozytonów w zmierzonych widmach analizując je za pomocą programu MELT, tak aby optymalnie dobrać parametry przy dalszym opracowaniu widm za pomocą programu LT. Stanowi to wzorcowy przykład podejścia do planowania pomiarów PALS dla materiałów polimerowych. Niewątpliwie Autorka wykazała się dogłębną znajomością PALS jako metody badawczej.

Prezentacja wyników badań została przeprowadzona bazując na podziale ze względu na zastosowane metody badawcze, wśród których PALS było metodą wyjściową, a otrzymane przy jej użyciu wyniki stanowiły podstawę dalszych prac. Taki sposób prezentacji nawiązuje do postawionej hipotezy badawczej. Przedmiotem badań było kilka grup próbek biopolimerów różniących się składem, otrzymanych z użyciem lub bez użycia fotoinicjatora polimeryzacji. W tekście Rozdziału 14 zabrakło jednak wyraźnego rozgraniczenia informacji dotyczących wyników badań dla poszczególnych grup próbek. Takie rozgraniczenie np. w formie dodatkowych podrozdziałów ułatwiłoby czytelnikowi śledzenie kolejnych wyborów dokonywanych przez Autorkę dotyczących wytypowania próbek do dalszych badań przy zachowaniu ciągu logicznego prowadzonego wyводу.

Na uwagę zasługuje fakt, że Doktorantka sięgnęła również po inne metody eksperymentalne. Dla wytypowanych próbek wyniki badań sorpcji i desorpcji wody wykonanych za pomocą PALS zostały skorelowane z wynikami otrzymanymi przy użyciu typowych metod charakteryzowania materiałów polimerowych, jak badanie pęcznienia i desorpcji w powietrzu. Pozwoliło to wyznaczyć zależność między zredukowaną frakcją objętości swobodnych a współczynnikiem wypełnienia otrzymanym z pomiarów pęcznienia.

Jest to interesujący wynik ze względu na pewne kontrowersje dotyczące znaczenia i poprawności użycia tej wielkości, którą można otrzymać wykorzystując charakterystyki anihilacyjne orto-pozytu w materiale polimerowym.

Bardzo duże wrażenie wywołuje zakres podjętych przez Doktorantkę badań doświadczalnych. Należy podkreślić jej wielotorowe podejście do postawionego zagadnienia, które nie ograniczyło się tylko do badań sorpcji i desorpcji dla czystej wody. Mając na względzie realne warunki pracy biosensorów, zostały przeprowadzone również badania dla roztworu soli fizjologicznej i wody z zanieczyszczeniami pobranej z naturalnego zbiornika.

Wytypowane przez Autorkę polimery zostały następnie użyte do konstrukcji bioelektrod na bazie lakazy, dla których wykonano badania elektrochemiczne.

Rozdział 15 przedstawia wnioski wyciągnięte na podstawie przeprowadzonych badań i propozycje dalszych prac prowadzących do opracowania mobilnego biosensora do detekcji ksenobiotyków oraz możliwości wielokrotnego wykorzystania biosensora. Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorantka potwierdziła postawioną hipotezę badawczą. Opierając się na wynikach badań PALS, wskazała biopolimery charakteryzujące się największymi rozmiarami lokalnych objętości swobodnych i najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi. Biopolimery te okazały się posiadać najlepsze parametry detekcyjne w kontekście zastosowań w biosensorach.

Należy stwierdzić, że przedłożona rozprawa jest wyczerpującym i wartościowym opracowaniem naukowym. Jednak mimo ogólnej poprawności, przedłożoną pracę charakteryzują pewne niedoskonałości wymagające skomentowania. Poniżej zebrano uwagi merytoryczne dotyczące ocenianej pracy wymagające odpowiedzi ze strony Doktorantki.

#### Uwagi merytoryczne

- Podrozdział 4.1. POMIAR ROZKŁADÓW KĄTOWYCH KWANTÓW ANIHILACYJNYCH

Metoda ta *de facto* polega na rejestracji koincydencji dwóch kwantów anihilacyjnych, co należałoby uwzględnić w jej polskiej nazwie. Jest to uwzględnione w podanej nazwie angielskiej Angular Correlation of Positron Annihilation Radiation. Przy omawianiu pomiaru jednowymiarowego rozkładu korelacji kątowych kwantów anihilacyjnych, który jest nawiasem mówiąc metodą raczej historyczną, może warto byłoby wspomnieć o dwuwymiarowym rozkładzie (2D-ACAR), zwłaszcza, że wśród różnych interesujących przykładów zastosowań zjawiska anihilacji pozytonów nie zostały uwzględnione badania powierzchni Fermiego.

- Podrozdział 4.3. POMIAR NATĘŻENIA ANIHILACJI TRÓJKWANTOWEJ

W porównaniu do metody pomiaru koincydencji trzech kwantów anihilacyjnych omówienie analizy widma energetycznego jest bardzo skąpe (jeden krótki akapit), po przeczytaniu, którego trudno się zorientować, że dotyczy on zupełnie innej aparatury niż ta przedstawiona na rysunku powyżej.

- Podrozdział 12. BADANE MATRYCE BIOPOLIMEROWE

Czytając ten rozdział nasuwa się wrażenie, że brakuje bardziej przejrzystego i spójnego zestawienia wyjaśniającego, czym był podyktowany taki a nie inny dobór poszczególnych substancji modyfikujących badane matryce.

- Podrozdział 14.2. POMIARY MATRYC BIOPOLIMEROWYCH W FUNKCJI TEMPERATURY

Uwaga dotyczy częściowo staranności języka w opisie wyników pomiarowych, do której mam zastrzeżenie. Opisując zależność temperaturową  $\tau_3$  Autorka mówi o dwóch przejściach fazowych. O ile przejście szkliste może być traktowane jako przejście fazowe drugiego rodzaju, to nasycenie zależności  $\tau_3$  w wyższych temperaturach przejściem fazowym najprawdopodobniej nie jest, co więcej Autorka pisze w dalszej części podrozdziału o „reżimie nasycenia  $\tau_3$ ”. Byłoby wskazane nieco szersze omówienie tego zjawiska.

- Strona 91.

Określenie „zarodki aromatyczne” które ma zawierać fotoinicjator DMPA i których obecność ma redukować wolne objętości jest niejasne. Czy oznacza ono obecność pierścieni aromatycznych w strukturze cząsteczki? Czy na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć wnioski dotyczące wpływu pierścieni aromatycznych w strukturze innych użytych substancji na objętości swobodne w otrzymanych biopolimerach?

Całość rozprawy napisana jest na ogół poprawnym językiem. Zamieszczone rysunki i tabele są czytelne, opatrzone poprawnymi i wyczerpującymi podpisami. Dobra strona redakcyjna pracy w początkowej części niestety pogarsza się pod koniec tekstu.

#### Bardziej istotne uwagi redakcyjne

- Strona 24. Brak odwołania do pozycji literaturowej nr 44. Zamiast tego jest 0.
- Strona 25. Omówienie modelu pęcherzykowego tworzenia pozytonu w cieczech.  
„Ten sam parametr na wpływ na promień powstającego pęcherzyka – im mniejsza wartość napięcia powierzchniowego, tym mniejszy jest pęcherzyk.” Im mniejsza wartość napięcia powierzchniowego tym większy jest pęcherzyk.
- Strona 25. „Parzystość kwantów musi być równa wartości parzystości przestrzennej” Zapewne chodziło tu o parzystość układu elektron-pozyton, co wynika z dalszej części tekstu.
- Strona 28. „Czas pomiędzy przejściem jądra neonu ze stanu wzbudzonego do podstawowego wynosi 3,6 ps” W istocie jest to czas połowicznego zaniku stanu wzbudzonego jądra związany z szerokością tego stanu jądrowego.
- Strona 93. W dyskusji użyto sformułowania, że pewne wielkości nie wykazują istotnych zmian „wykraczających poza wąsy błędów”. Sugerowałabym użycie terminu niepewności pomiarowe zamiast błędy

- Strona 100. Najprawdopodobniej na końcu strony w zdaniu podsumowującym omówienie wyników dotyczących AESO z dodatkiem VDA został użyty skrót VDM zamiast VDA. Z kolei na następnej stronie omawiając wyniki dla ostatniej grupy próbek zawierających VDM w zdaniu: "Z uwagi na dużą ilość zebranych danych doświadczalnych zdecydowano się na prezentację tych wyników w dwóch pakietach: próbki AESO+VDA oraz próbki AESO+VDA+PI." został użyty skrót VDA zamiast VDM. Brak staranności w użyciu akronimów niestety utrudnia czytanie pracy.
- Strona 118. Podsumowanie podrozdziału 14.3  
„Powyższe pomiary wskazują, że odpowiedź amperometryczna badanych matryc będzie zbliżona do warunków laboratoryjnych (woda dejonizowana) w przypadku prowadzenia analiz na próbkach pobranych z naturalnych zbiorników wód zanieczyszczonych, o ile będą to zbiorniki wody słonej.”  
Prawdopodobnie chodziło o: „o ile nie będą to zbiorniki wody słonej”.
- Strona 124. Sformułowanie „pozostałe typy bioelektrod charakteryzowały się krótszą liniowością” nie jest ścisłe. Prawdopodobnie chodziło o węższy zakres liniowości.

Pragnę podkreślić, że pomimo powyżej wskazanych krytycznych uwag, przedłożona do recenzji rozprawa doktorska zawiera wartościowe i oryginalne wyniki. Istotna jest również jej potencjalna wartość aplikacyjna.

Reasumując stwierdzam, iż przedłożona do recenzji praca pt. „Pozyt w nanoobjętościach polimerów”, której Autorką jest mgr inż. Magdalena Goździuk-Gontarz spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018r Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i wnoszę o dopuszczenie Doktorantkę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Eme Dmycu*