

Prof. dr hab. Elżbieta Jartych  
Politechnika Lubelska  
ul. Nadbystrzycka 38 A  
20-618 Lublin  
e.jartych@pollub.pl

Lublin, dnia 8 kwietnia 2024 r.

### **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Goździuk-Gontarz pt. "Pozyt w nanoobjętościach polimerów"**

Recenzja została przygotowana  
na zlecenie Pana Dyrektora Instytutu Fizyki UMCS prof. dr hab. Ryszarda Zdyba,  
zgodnie z uchwałą Rady Naukowej Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie.

#### **Ocena układu rozprawy doktorskiej**

Rozprawa na 133 stronach zawiera tekst, 102 rysunki lub fotografie, 21 tabel, 75 wzorów oraz 194 odnośniki literaturowe. Składa się ze wstępu, trzynastu rozdziałów oraz wniosków. We wstępie rozprawy określono tematykę badań, która dotyczy zastosowania spektroskopii czasów życia pozytonów PALS do analizy nanostruktury wybranych biopolimerów. W części teoretycznej pracy w kolejnych rozdziałach opisano historię odkrycia i cechy pozytonu, właściwości i modele powstawania atomu pozytonu w materii, metody eksperymentalne badania zjawiska anihilacji, techniki elektrochemiczne oraz rodzaje, parametry i zastosowania biosensorów do wykrywania zanieczyszczeń wód ksenobiotykami. Zasadniczą część podstaw teoretycznych stanowi rozdział o zastosowaniu techniki PALS do badań struktury matryc polimerowych. W oparciu o dokonany przegląd literatury postawiono hipotezę i wytyczono cel badań. W części eksperymentalnej przedstawiono szczegóły przygotowania próbek oraz metodykę pomiarów PALS i elektrochemicznych. Ostatni, obszerny rozdział poświęcono przedstawieniu wyników badań, ich interpretacji i wnioskowi szczegółowemu. Praca kończy się wnioskami oraz spisem pozycji bibliograficznych. Układ rozprawy oceniam jako prawidłowy.

#### **Ocena zastosowanego piśmiennictwa w ramach rozprawy doktorskiej**

Bibliografia zawiera 194 pozycje, co jest pokaźną liczbą. Cytowane prace obejmują głównie czasopisma naukowe z dyscyplin, takich jak: fizyka, chemia, biologia, inżynieria materiałowa, medycyna. Pokazuje to, że podjęta w dysertacji tematyka badawcza jest interdyscyplinarna. Ze źródeł zaczerpnięto wiedzę merytoryczną o pozytonie, atomie pozytonu, zjawisku anihilacji, biopolimerach i sensorach. Cytowane prace zostały opublikowane w latach 1928-2023, jedna pochodzi z roku 1883 – zacytowana ze względów historycznych, 103 pozycje ukazały się po roku 2000, co świadczy o aktualności tematu podjętych badań. W spisie bibliograficznym zdarzają się drobne błędy, np. skróty nazw czasopism napisano w większości dużymi literami, w niektórych przypadkach zaś małymi [26], [96], [138], etc. Lista cytowanych prac zawiera także 4 artykuły naukowe, w których p. M. Goździuk-Gontarz jest współautorką, w 3 z nich na pierwszym miejscu.

## **Wskazanie oraz ocena celu pracy kandydatki**

Celem głównym rozprawy doktorskiej było pokazanie, jak dzięki spektroskopii czasów życia pozytonów można zbadać nanostrukturę matryc biopolimerowych i wytypować spośród nich najlepszy materiał, który może być zastosowany w czujniku do określania stężenia ksenobiotyków zanieczyszczających zbiorniki wodne. Dzięki wnikliwej analizie aktualnego stanu wiedzy na temat biosensorów jasno sformułowano cel pracy, który jest ciekawy zarówno ze względów poznawczych jak i aplikacyjnych. Wykorzystanie techniki PALS pomogło poznać rozmiary wolnych objętości w matrycach biopolimerowych na bazie epoksydowego oleju lnianego oraz akrylowanego epoksydowego oleju sojowego. Po raz pierwszy wykonano takie badania w zadanych warunkach wilgotności oraz w szerokim zakresie temperatury określając temperatury przejść fazowych badanych matryc. Uzyskana wiedza na temat właściwości matryc biopolimerowych w nanoskali, z którymi ściśle wiążą się właściwości detekcyjne bioczujników może przyczynić się do opracowania mobilnego biosensora do wykrywania śladowych ilości ksenobiotyków w wodach.

## **Wskazanie oraz ocena zastosowanych metod badawczych**

Głównymi metodami badawczymi wykorzystanymi w niniejszej pracy w badaniach matryc biopolimerowych były: spektroskopia czasów życia pozytonów PALS oraz pomiary elektrochemiczne. Za pomocą spektrometru analogowego lub cyfrowego PALS zarejestrowano widma czasowe dwóch grup próbek. W pierwszej grupie badano matryce biopolimerowe na bazie epoksydowego oleju lnianego ELO oraz akrylowanego epoksydowego oleju sojowego AESO zawierające odpowiednie fotoinicjatory i związki poprawiające gęstość usieciowienia. Drugą grupę próbek stanowiły matryce AESO czyste, z fotoinicjatorem PI, zawierające substancje zwiększające lepkość VDA lub VDM oraz zawierające zarówno fotoinicjator jak i dodatek zwiększający lepkość. W ramach pracy doktorskiej zaprojektowano interfejs do obsługi spektrometru cyfrowego PALS wiążący proces zbierania widm ze zmianą warunków pomiarowych, tj. ze zmianą temperatury. Każde widmo czasowe zostało poddane analizie numerycznej, dzięki której określono udział składowych anihilacyjnych. Przy zastosowaniu modelu Tao-Eldrupa z uzyskanych danych doświadczalnych wyznaczono rozmiary wolnych objętości, które zmieniają się pod wpływem zmian temperatury i ciśnienia w komorze pomiarowej. Przeprowadzono systematyczne badania: (i) stabilności nanostruktury matryc biopolimerowych w wybranych temperaturach, (ii) czasów życia i natężenia składowej *orto*-pozytu w funkcji zwiększającej się a następnie malejącej temperatury w zakresie  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  oraz (iii) czasów życia i natężenia składowej *orto*-pozytu dla wybranych matryc z obydwu grup w zdefiniowanych warunkach wilgotności, w tym w wodzie z naturalnego zbiornika zanieczyszczonego ksenobiotykami. Pomiary elektrochemiczne obejmowały voltamperometrię cykliczną i chronoamperometrię. Dzięki voltamperometrii ustalono optymalne natężenie prądu pracy danej matrycy biopolimerowej, zaś chronoamperometria pozwoliła wyznaczyć parametry próbek, takie jak czułość i zakres liniowości.

Wszystkie zastosowane w pracy metody badawcze oceniam jako trafne i niosące wiarygodne informacje o nanostrukturze badanych matryc biopolimerowych.

## **Ocena części rozprawy doktorskiej dotyczącej omówienia wyników badań**

Okolo 43 % tekstu rozprawy stanowi szczegółowe omówienie wyników badań. W rozdziale 12 scharakteryzowano materiał badań, tj. dwie grupy matryc biopolimerowych, które uzyskano w procesie fotopolimeryzacji. Próbkę zsyntetyzowaną przez zespół



naukowców z Litwy miały ściśle określony kształt i wymiary tak, aby wraz ze źródłem promieniotwórczym  $^{22}\text{Na}$  stanowiły układ „kanapkowy” umieszczony w uchwycie dopasowanym do rozmiarów komory pomiarowej spektrometru PALS. To pozwoliło sprawnie przeprowadzić pomiary, tj. zarejestrować widma z dobrą statystyką a następnie w sposób systematyczny opisać kolejne serie wyników.

Widma czasowe PALS zostały w większości opracowane za pomocą programu LT 9.2 autorstwa J. Kansego, natomiast dla wyników uzyskanych spektrometrem cyfrowym dodatkowo użyto programu NOC autorstwa R. Zaleskiego. W wyniku opracowania numerycznego otrzymano wielkości czasów życia i natężenia składowych odpowiadających anihilacji *para*-pozytu, anihilacji swobodnej i anihilacji *orto*-pozytu. Na podstawie danych pomiarowych z PALS wyznaczono rozmiary wolnych objętości w oparciu o model Tao-Eldrupa przy założeniu ich geometrii sferycznej oraz frakcje wolnych objętości w obydwu grupach badanych matryc biopolimerowych. Z każdej grupy wytypowano te próbki, które charakteryzowały się największymi rozmiarami wolnych objętości, jako najbardziej obiecujące matryce do produkcji biosensorów. Dla tych próbek przeprowadzono badania sorpcji/desorpcji wody dejonizowanej, roztworu 0,9 % NaCl oraz wody zanieczyszczonej w naturalny sposób uzyskując stałe czasowe procesów sorpcji i desorpcji.

Większość wyników badań przedstawiono w formie wykresów: (i) zależności czasów życia  $\tau_3$  i natężenia *orto*-pozytu  $I_3$  od czasu oraz rosnącej i malejącej temperatury oraz (ii) zależności rozmiarów wolnych objętości i ich frakcji od temperatury dla obydwu grup badanych matryc biopolimerowych. Część wyników dotyczących temperatur przejść fazowych czy stałych czasowych procesów sorpcji/desorpcji zawarto w tabelach. Natomiast wyniki badań elektrochemicznych otrzymane w ramach współpracy z zespołem naukowców z Ukrainy przedstawiono w formie wykresów kalibracyjnych i charakterystyk chronoamperometrycznych. Rezultaty badań opisano w sposób jasny, szczegółowo je interpretując. Dla każdej serii próbek zrobiono podsumowanie i wyciągnięto wnioski. W ten sposób przedstawiony opis jest logiczny i daje możliwość prześledzenia systematycznej pracy badawczej.

### **Informacje dotyczące praktycznego zastosowania uzyskanych wyników badań**

Głównym wynikiem przeprowadzonych badań mającym znaczenie praktyczne jest wyłonienie najbardziej obiecującej matrycy do konstrukcji biosensora. Zarówno technika PALS jak i metody elektrochemiczne wykazały, że matryca na bazie akrylowanego epoksydowego oleju sojowego AESO zawierająca dimetakrylan waniliny VDM jako plastyfikator posiada najlepsze właściwości sorpcyjne, parametry detekcyjne, wydajność, liniowość i czułość. Z punktu widzenia zastosowań otrzymane wyniki badań mogą poprowadzić do skonstruowania mobilnego biosensora do detekcji ksenobiotyków w zanieczyszczonych zbiornikach wodnych. Możliwe są też przyszłe zastosowania w medycynie i przemyśle spożywczym.

### **Informacje o nieprawidłowościach w ocenianej rozprawie**

W ogólności rozprawa jest dobrze napisana i zilustrowana kolorowymi rysunkami. Ponieważ badania dotyczyły wybranych matryc polimerowych, w szczególności biopolimerów, uważam, że tytuł rozprawy jest zbyt ogólny. Główną techniką badawczą była spektroskopia czasów życia pozytonów PALS, więc tytuł rozprawy mógłby brzmieć: „Pozyt w nanoobjętościach wybranych biopolimerów”. Autorka nie ustrzegła się drobnych nieprawidłowości natury merytorycznej i redakcyjnej.

#### Uwagi merytoryczne:

- (1) w części teoretycznej:
  - wzór (1) nie przedstawia funkcji falowej elektronu lecz związek pomiędzy masą i energią tej cząstki;
  - w Tabeli 1 – powinno być „masa/energia spoczynkowa”;
  - we wzorze (21) – we współczynniku  $4\pi\epsilon_0\epsilon$  źle oznaczono  $\epsilon$  jako przenikalność dielektryczną ośrodka; powinno być  $4\pi\epsilon_0\epsilon_r$ , gdzie  $\epsilon_r$  jest przenikalnością dielektryczną względną ośrodka;
  - str. 31 – jest: „Amplituda takiego kwantu jest wprost proporcjonalna do energii elektronu...” – powinno być: „Amplituda takiego sygnału...”;
  - str. 49 – przed wzorem (59) jest sformułowanie „krzywą eksponentyjną” – powinno być „eksponencjalną”;
  - str. 60 – KCl to chlorek potasu, nie chlorek sodu;
- (2) w opisie wyników: jednostka frakcji wolnych objętości  $f_V$  na rysunkach, czyli [%] nie wynika ze wzoru (70);
- (3) czy znana była zawartość zanieczyszczenia ksenobiotykami wody z rzeki Dniepr? dlaczego nie wykonano badań dla wody zanieczyszczonej w sposób zaplanowany, o znanym stężeniu ksenobiotyków?;
- (4) proszę wytłumaczyć znak minus przy natężeniu prądu na charakterystykach chronoamperometrycznych.

#### Uwagi natury redakcyjnej:

- (1) stosowanie żargonu: str. 55 – „mierzy się w niej prąd” zamiast „natężenie prądu”; str. 77 – „wewnątrz zimnego palca”; str. 83 – „... wykraczających poza wąsy błędów zmian”; str. 119 – „stosunek nachylenia kalibracji B do powierzchni elektrody roboczej”;
- (2) literówki: np. str. 27 – „orto-pozytu może anihilować”; str. 49 – „...obróbka widm przez przeanalizowaniem ich w programie”; str. 53 – „Jest to reakcja, podczas których...”; str. 69 – „...jej zmian wywoławczych działaniem czynników zewnętrznych”; str. 78 – „3-ktornie” zamiast „3-krotnie”; w nagłówkach Tabel 9-12 – „Temperatury przejść frazowych...”; str. 114 – „Ta próbka nie wykazują...”; str. 115 – „Takie wynik...” oraz „po czyn następnie...”;
- (3) rysunki powinny posiadać wszelkie opisy większą czcionką; słabo widoczne są kolory na Rys. 43; w podpisie Rys. 101 a) powinno być „w zależności od czasu” a nie „od stężenia ABTS”; aby zwiększyć czytelność rysunków z wynikami z PALS, można byłoby dodać opisy w postaci legendy, wtedy nie byłoby potrzeby nazywać symboli i kolorów w podpisach pod rysunkami (które są bardzo rozbudowane);
- (4) błędy formatowania: podpisy pod Rys. 82, 89, 100 nie mieszczą się na stronie, podobnie Tabela 13 nie w całości znajduje się na str. 108;
- (5) powtórzenia sformułowań i fraz: np. str. 77 – „układ umożliwił”; str. 101 – „Wartości  $\tau_3$  ... osiągają takie same wartości”; str. 109 i 111 – „w tabeli Tabela 14”, „w tabeli Tabela 15”;
- (6) błędy interpunkcyjne: np. str. 24 – [43],0. ; str. 32 – brak kropki na końcu zdania „... wartości względnej natężenia” lub str. 51 „...zapisuje bieżącą temperaturę w dokumencie log.exe”.

### **Ocena oryginalności rozwiązania problemu naukowego**

Podjęta tematyka badań wpisuje się w ważne zagadnienia związane z wykorzystaniem materiałów pochodzenia naturalnego, co jest ważne z punktu widzenia ochrony środowiska.



Oryginalnym pomysłem było przeprowadzenie badań wybranych matryc biopolimerowych za pomocą spektroskopii czasów życia pozytonów PALS, a badania w zadanych warunkach wilgotności wykonano po raz pierwszy. Przedstawiona do oceny praca doktorska pokazuje, że badania wykonano starannie, kompleksowo i systematycznie. Dzięki technice PALS oraz pomiarom chronoamperometrycznym wykazano istnienie korelacji pomiędzy nanostrukturą wybranych matryc biopolimerowych a właściwościami detekcyjnymi biosensorów wykorzystujących te matryce. Tym samym postawiona w pracy hipoteza została udowodniona. Ze względów aplikacyjnych oryginalnym wynikiem jest wskazanie konkretnych matryc zawierających AESO i VDM jako obiecującego materiału do konstrukcji biosensora wykrywającego ksenobiotyki w zbiornikach wodnych.

### **Ocena ogólnej wiedzy kandydatki w dyscyplinie oraz umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej**

Autorka wykonała ogrom pracy podczas przygotowania próbek do pomiarów techniką PALS, zarejestrowania widm czasowych i ich numerycznego opracowania. Otrzymane wnioski znajdują pełne potwierdzenie w danych doświadczalnych a wyznaczony cel pracy został osiągnięty. Pozytywnie oceniam obszerną część teoretyczną pracy, co wymagało sięgnięcia do źródeł zarówno historycznych, jak i aktualnych artykułów naukowych. Publikacje ze współautorstwem kandydatki, które ukazały się w latach 2021-2023 w *Acta Physica Polonica A i B* oraz *Materials* stanowią oparcie dysertacji i świadczą o wysokim poziomie naukowym przeprowadzonych badań. Na uwagę zasługuje też umiejętność prowadzenia współpracy naukowej kandydatki ze specjalistami z Ukrainy, Litwy i Słowacji. Na podstawie ocenianej rozprawy doktorskiej mogę stwierdzić, że poziom ogólnej wiedzy mgr Magdaleny Goździuk-Gontarz jest wysoki a zdobyte w ciągu lat pracy nad dysertacją doświadczenie pozwoli Jej na samodzielne prowadzenie pracy naukowej.

### **Podsumowanie**

Pomimo przedstawionych wcześniej drobnych zastrzeżeń natury merytorycznej i redakcyjnej oraz braku wymaganego streszczenia w języku polskim i angielskim **rozprawę doktorską mgr Magdaleny Goździuk-Gontarz z uwagi na aktualność, oryginalność i znaczenie badań, ich aspekt aplikacyjny oraz uzyskane interesujące wyniki oceniam pozytywnie, stwierdzam, że spełnia ona warunki 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 dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Lublin, 8.04.2024

Elżbieta Jartych

