



Dr hab. Marcin Sobczyk
Zespół Spektroskopii Molekularnej
i Fotochemii

Wrocław, 5.04.2018

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Zawiszy
„Otrzymywanie i badanie właściwości spektroskopowych związków typu $M_3(PO_4)_2$ i $M_5(PO_4)_3X$ i ich kompozytów (gdzie $M - Ca^{2+}, Sr^{2+}$, $X - OH^-, F^-$) domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców”

wykonanej pod kierunkiem dr hab. Rafała J. Wigiłusza, prof. INTiBS
przedstawionej jako monotematyczny cykl publikacji wraz z komentarzem

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Katarzyny Zawiszy została wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk. Dysertacja ma formę spójnego tematycznie zbioru czterech artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych z Listy Filadelfijskiej, w latach 2015-2017. Każdą publikację poprzedza kilkustronicowy komentarz, napisany w języku polskim wraz z oświadczeniem Doktorantki o jej wkładzie własnym w powstanie publikacji. Pani mgr Zawisza jest pierwszym autorem w trzech publikacjach i autorem korespondencyjnym dwóch artykułów.

Struktura rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Zawiszy jest typowa dla tego rodzaju opracowań. Jej pierwszą część stanowią trzy rozdziały, w których Autorka przedstawia cele naukowe badań, aktualny stan wiedzy, związany z tematyką pracy oraz właściwości spektroskopowe jonów lantanowców. W rozdziale 4 Doktorantka omówiła metody syntezy materiałów i stosowane metody badawcze.

Doktorantka we wstępie opisała motywację, jaka skłoniła ją do podjęcia badań w obszarze nowych procedur syntetycznych nanorozmiarowych fluoro- i hydroksyapatytów i ich właściwości spektroskopowych. W uzasadnieniu swoich badań Doktorantka przytoczyła szereg doniesień naukowych, w których wykazano, że hydroksyapatyty odgrywają istotną rolę w procesach gojenia i odbudowy kości. Aktualne badania ukierunkowane są na opracowanie metod syntezy tej grupy związków w skali nanometrycznej. Stwarza to liczne możliwości zastosowań tych materiałów w różnych gałęziach medycyny: jako nośniki leków, białek i genów czy również w terapii przeciwnowotworowej. Ponadto, domieszkowanie ich niektórymi jonami lantanowców, może poszerzyć ich spektrum zastosowań o biologiczne sondy fluorescencyjne. Modyfikacja powierzchni apatytów substancjami biologicznie aktywnymi może prowadzić do otrzymania materiału przeznaczonego do teranostyki.

Z tego względu tematyka badawcza podjęta przez Doktorantkę jest w pełni uzasadniona, bardzo aktualna i mieszcząca się w nowoczesnym nurcie badań naukowych.

Cel i zakres pracy doktorskiej Autorka przedstawiła w rozdziale 1. Niestety Doktorantka nie sformułowała jasnej tezy naukowej. Stwierdzenie, że celem pracy było otrzymanie i zbadanie materiałów nie stanowi tezy naukowej. Po literaturze rozprawy rozumiem, że istotą podjętego problemu naukowego jest opracowanie nowej metody (nowych metod) otrzymywania fluoro- i hydroksyapatytów i wyjaśnienie wpływu stężenia domieszek aktywnych (jony: Eu^{3+} oraz Er^{3+} i Yb^{3+}) oraz temperatury obróbki termicznej na właściwości fizykochemiczne materiałów. Kolejnym celem naukowym Doktorantki było opracowanie metody syntezy nanokompozytu apatytowego, pokrytego na powierzchni substancją biologicznie czynną i wyjaśnienie procesu uwalniania tej substancji z powierzchni nanocząstek i cytotoksyczności otrzymanych materiałów.

Materiały do badań Doktorantka otrzymała metodami hydrotermalnymi i Pechiniego. Cele badawcze realizowała prowadząc badania eksperymentalne z wykorzystaniem rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii luminescencyjnej.

Najobszerniejszą część stanowi przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską. W związku z tym, że wyniki badań zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopiśmie i kilkakrotnie zrecenzowane przez specjalistów, dalsze ich recenzowanie mija się z celem. Pozwolę sobie w tym miejscu wskazać najważniejsze moim zdaniem osiągnięcia Doktorantki:

- otrzymanie czystych fazowo nanorozmiarowych hydroksyapatytów strontu oraz wapnia, domieszkowanych jonami Eu^{3+} oraz wyjaśnienie wpływu obróbki termicznej materiału na jego morfologię i właściwości luminescencyjne;
- wyjaśnienie zależności pomiędzy wielkością ziaren a właściwościami luminescencyjnymi fluoroapatytów wapnia, domieszkowanych jonami Eu^{3+} ;
- otrzymanie kompozytu na bazie hydroksyapatytu wapnia i fosforanu wapnia z chemioterapeutycznym, wykazującego konwersję promieniowania wzbudzającego z zakresu bliskiej podczerwieni na zakres widzialny i wyjaśnienie mechanizmów tego zjawiska, jak również określenie aktywności cytotoksycznej badanych połączeń nanocząsteczek nieorganicznych z chemioterapeutycznym.

Doktorantka nie ustrzegła się pewnych błędów edytorskich i niezgrabności językowej. Zauważyłem nieścisłość między przewodnikiem do rozprawy doktorskiej a publikacją naukową, dotyczącą mechanizmu konwersji energii wzbudzenia z zakresu bliskiej podczerwieni na zakres widzialny, w nanokompozycie fosforanowym, domieszkowanym jonami Er^{3+} i Yb^{3+} (R.J. Wiglusz, B. Poznak, K. Zawisza, R. Pazik, RSC Adv., 5 (2015) 27610). W przewodniku do publikacji Autorka napisała, że obsadzenie poziomu $^4\text{F}_{9/2}$ jonu Er^{3+} odbywa się na drodze jednofotonowej, natomiast w publikacji proces ten tłumaczony jest w oparciu o mechanizm dwufotonowy. Biorąc pod uwagę schemat poziomów energetycznych jonów Er^{3+} i Yb^{3+} w badanym materiale, w obsadzeniu stanu $^4\text{F}_{9/2}$ jonu Er^{3+} , wzbudzanego linią 980 nm, uczestniczą dwa fotony, mimo, że nachylenia krzywych zależności intensywności emisji antystokesowskiej od mocy wzbudzenia są bliskie jedności. Niedociągnięcia widoczne są również w tłumaczeniu tytułów prac oryginalnych na język polski.

Przytoczone uwagi nie mają wpływu na moją bardzo pozytywną ocenę i wysoką jakość wykonanych przez Doktorantkę badań.

Warto podkreślić, iż zainteresowania naukowe doktorantki nie ograniczyły się tylko do tematyki rozprawy doktorskiej, o czym świadczą kolejne publikacje. Doktorantka jest współautorką w 13 publikacjach naukowych z Listy Filadelfijskiej. Ponadto swoje wyniki prezentowała w postaci posterów i prezentacji ustnych na 11 konferencjach międzynarodowych. Doktorantka była również wykonawcą w 4 projektach naukowych, finansowanych przez NCN.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że cele naukowe pracy zostały w pełni zrealizowane, a rozprawa doktorska zawiera wymagane elementy nowości naukowej, potwierdzone wynikami naukowymi, wchodzącymi w jej skład. Przedstawiona mi do oceny praca doktorska spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65/03, poz. 595 z późn. zm.) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.u. 2018, poz. 261). W związku z powyższym przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. W moim przekonaniu praca doktorska Pani mgr Katarzyny Zawiszy zasługuje na wyróżnienie, gdyż wzbogaca w znaczny sposób wiedzę w zakresie syntezy i właściwości fizykochemicznych nanorozmiarowych apatytów - grupy związków o dużym znaczeniu biologicznym.

M Sobczyk