

prof. dr hab. inż. Marek Przybylski

*Katedra Fizyki Ciała Stałego, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
i Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii,*

*Akademia Górniczo-Hutnicza,
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

R E C E N Z J A

pracy doktorskiej

p. mgr Dominika Drozda

pt.

„Synteza i właściwości fotosensybilizatorów hybrydowych opartych na glinokrzemianach warstwowych”

Rozprawa doktorska p. mgr Dominika Drozda dotyczy wytwarzania i własności fotosensybilizatorów i ich wykorzystania do fotochemicznego oczyszczania wody. Praca została wykonana pod kierunkiem dr hab. Krzysztofa Szczubiałki w Zespole Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów, Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

Przedstawiona rozprawa jest efektem kilkuletniej pracy p. Dominika Drozda w zespole prof. Marii Nowakowskiej, co już samo w sobie jest świetną rekomendacją. Biorąc jeszcze pod uwagę, że recenzowana praca jest kontynuacją nurtu badań uprawianych w tym zespole wielu lat, to nie dziwią wysokie oczekiwania związane z recenzowaną pracą. Przypuszczenia te potwierdzają się w trakcie lektury pracy, której wysoki poziom naukowy nie ulega wątpliwości.

Praca jest poświęcona problemom ważnym, bo czyż jest ważniejszy problem niż powszechny dostęp do czystej (oczyszczanej) wody? Przedmiotem badań są materiały syntetyzowane na bazie glinokrzemianów warstwowych i chromoforów, wykazujące własności fotosensybilizacyjne. Badania te są ważne nie tylko z powodów poznawczych, ale w szczególności ze względu na potencjalne zastosowania badanych materiałów w szczególności w fotochemicznym oczyszczaniu wody i ścieków.

Praca ma nietypowy układ: krótki (za krótki...) wstęp, wstęp teoretyczny (charakterystyka materiałów, podstawowe własności, metodyka badawcza, wreszcie podstawy fotochemii – rozdział V), krótki opis celów pracy (czyli rozdział VI umieszczony po, a nie przed wstępem teoretycznym, co jest o tyle niedogodne, że powoduje

zastanawianie się czytelnika nad merytoryczną zawartością tego wstępu w aspekcie nieznanymi jeszcze celów pracy), „encyklopedyczny” opis badanych materiałów (rozdział VII), opis aparatury i stosowanych procedur doświadczalnych (rozdział VIII). Można zadać pytanie, na ile tak szerokie wstępy są konieczne dla zachowania spójności pracy i interpretacji wyników uzyskanych przez Autora. Ale odpowiedź będzie korzystna dla Autora, który w większości opisuje to, co w dalszej części pracy wydaje się być potrzebne.

Część doświadczalna, czyli opis prowadzonych doświadczeń i ich wyników (rozdział IX), rozpoczyna się na stronie 67 i jest kontynuowany przez kolejnych 89 stron! Część doświadczalna to opis laboratoryjnej aktywności zawierający detaliczne wyniki prowadzonych pomiarów. Rozdział ten jest podzielony na cztery części bo autor badał cztery różne fotosensybilizatory hybrydowe (o czym zresztą - dlaczego akurat cztery, czemu akurat te cztery, itp. - można przeczytać dopiero w „Podsumowaniu”..... Nie ma osobnej części, w której uzyskane wyniki byłyby dyskutowane, choćby w aspekcie celów, jakie postawił sobie autor, czy też różnic pomiędzy poszczególnymi fotosensybilizatorami. Praca kończy się krótkim (2 strony) „Podsumowaniem i Wnioskami”. Ostatnie 7 stron to spis literatury. Spis rysunków i tabel (nigdy nie wiem po co się takie spisy zamieszcza...), czyli rozdziały (?) II i III, jest umieszczony na samym początku pracy. Łączna objętość pracy to 166 stron.

Niestandardowa jest nie tylko systematyka pracy, ale także numeracja rozdziałów, która tym samym „poziomem” numeracji traktuje spis treści (rozd. I), jak i kilkudziesięciostronicowy „Wstęp teoretyczny” (rozd. V).

Rozpoczynając czytanie odczuwałem brak konkretnego, jasnego i jednoznacznego wyjaśnienia celu pracy. We „Wstępie” (na stronie 1) poświęcone jest temu tylko jedno zdanie („Niniejsza praca poświęcona jest jednej z takich innowacyjnych metod fotochemicznych oczyszczania wody z zanieczyszczeń”) nie stanowiące jednak wyjaśnienia nawet ogólnej zawartości rozprawy. Dopiero na stronie 59, w rozdziale VI (o objętości nieco większej niż pół strony...) można przeczytać cele pracy w punktach, a poniżej kilka słów/zdań o ich umiejscowienie w trendzie aktualnych potrzeb cywilizacyjnych, etc.

Do części „teoretycznej” (rozdział V) pracy nie mam wielu uwag, jakkolwiek można mieć wątpliwości, czy w czasach, gdy doktoraty robi się na podstawie publikacji, konieczne jest opisywanie m.in. złóż i mineralogii bentonitu, czy komercyjnych złóż smektytów, w pracy doktorskiej poświęconej „syntezie i właściwościom fotosensybilizatorów hybrydowych”. Podobnie można zapytać, czy na tym poziomie konieczne jest przytaczanie prawa Grotthusa i Drapera, czy też prawa Einsteina-Starka. Jakkolwiek muszę przyznać, że opisy zjawisk i procesów fizycznych są jasne i zrozumiałe.

Oczywiście takie podejście wpływa na objętość pracy, która moim zdaniem nie musiałaby przekraczać 100 stron. Jednostronny druk czyni tę 166-stronicową pracę dziełem o pokaźnej grubości.

Z niektórymi sformułowaniami w tej części pracy można by polemizować z autorem. Np. nie bardzo rozumiem stwierdzenia ze strony 32 o atomach i cząsteczkach, które „po przejściu do stanu wzbudzonego nie mogą pozostawać w tym stanie zbyt długo”, albo uwaga o „zbieraniu emitowanej fluorescencji” (strona 36). Na tej samej stronie wątpliwości budzi też rysunek przedstawiającego schemat budowy spektrofluorymetru (np. opis „ruch w kierunku y”). Czasami brakuje też odnośników literaturowych, np. na stronie 37, gdzie omawiany jest zaproponowany przez M. Smoluchowskiego opis dyfuzji. Oczywiście takie usterki są czymś zupełnie normalnym i zdarzają się w każdej rozprawie doktorskiej.

Rozdział VII wymienia różne „materiały”. Należy się domyślać, że chodzi o materiały potrzebne do syntetyzowania fotosensybilizatorów, jakkolwiek w dalszym ciągu nie wiemy konkretnie jakich fotosensybilizatorów. Przydałaby się choć minimalna systematyka, która porządkowałaby te materiały np. względem kolejnych technologicznych etapów procesu otrzymywania fotosensybilizatorów.

Podobnie skonstruowano rozdział VIII, w którym autor nie omawia technik eksperymentalnych jako potrzebnych do pomiaru konkretnej wielkości charakteryzującej oczekiwane (lub nie...) własności. Po prostu wymienia co mierzono i z pomocą jakiego urządzenia, ewentualnie podając podstawowe jego parametry. A że stosowane techniki pomiarowe są absolutnie standardowe, opis wszystkich stosowanych metod/urządzeń zajął mniej niż 2 strony. Moim zdaniem Autor powinien krótko wyjaśnić dlaczego stosuje te właśnie techniki pomiarowe, ewentualnie wymienić bardziej przydatne a niedostępne... (jeśli takie są), etc. Z obowiązku recenzenta napiszę, że moim zdaniem podawanie polskich nazw metod/technik pomiarowych, a w nawiasach skrótów ich angielskich nazw, nie jest pomysłem najszcześniejszym...

Rozdział IX jest niezwykle dokładnym i pełnym opisem aktywności badawczej Autora, zawierającym szczegółowe informacje o ogromnej liczbie przeprowadzonych eksperymentów, których szczegółowe wyniki przedstawione są w kilkudziesięciu tabelach i na kilkudziesięciu rysunkach. Każda z czterech części, dedykowana innemu fotosensybilizatorowi, stanowi niejako osobną całość. Po „wnioskach” jest już tylko spis 118 dobrze dobranych pozycji literaturowych.

W pracy nie ma rozdziału, w którym Autor (i jego praca) stawiają interesujące pytania (zwykle nie na wszystkie udaje się odpowiedzieć pracując nad doktoratem....) otwierające pole do dalszych badań, co zwykle także jest traktowane jako osiągnięcie Doktoranta.

Podsumowując ocenę zawartości pracy, za mankament uważam niejasno sformułowany cel pracy w jej wstępnych rozdziałach i brak uzasadnienia wyboru syntetyzowanych fotosensybilizatorów.

Metodyka badań, a w szczególności zastosowane techniki pomiarowe takie jak pomiary fluorescencji, absorpcji, czy chromatografia są, moim zdaniem, prawidłowe do założonego celu pracy. Pomiary własności fotochemicznych zostały uzupełnione pomiarami struktury próbek (dyfrakcja i mikroskopia konfokalna) i skorelowane z wynikami tych pomiarów. Przeprowadzona analiza wyników pomiarowych jest (poza niewielkimi wyjątkami) pełna i logiczna.

Oceniając naukową stronę pracy należy natychmiast zauważyć, że praca jest przykładem solidnego rzemiosła i dużej pomysłowości Autora. Bardzo podobał mi się rozdział IX.2 poświęcony syntezie i własnościom fotosensybilizatora F64PcZn-Ben, w szczególności z powodu interesującej fizyki związanej z deficytem elektronów w tym związku i wynikającej z tego możliwości przenoszenia elektronu indukowanego światłem. Autor rozpoczyna od badań strukturalnych pozwalających na lokalizację ftalocyjaniny w bentonicie i od badań właściwości fotofizycznych F64PcZn. Następnie dodaje ten związek do oranżu beta-naftolowego AO7 i obserwuje degradację AO7 (m.in. na podstawie pomiaru zaniku absorpcji dla określonej długości fali). Bada wpływ tlenu na proces degradacji i formułuje hipotezy dotyczące mechanizmu degradacji. Najpierw testuje hipotezę o udziale w procesie tlenu singletowego. Wydajność kwantową produkcji tlenu singletowego określa metodą spektrofotometryczną i wylicza jej wartości liczbowe. Pozwala to na porównanie np. z wydajnością analogicznego procesu, ale zachodzącego w liposomach. Wreszcie autor sprawdza hipotezę o zdolności fotosensybilizatora F64PcZn do rozkładu oranżu beta-naftolowego AO7 na drodze reakcji redoks, hipotezę opartą o przypuszczenie przeniesienia elektronu z AO7 do mającej deficyt elektronów cząsteczki F64PcZn. Najciekawszym wynikiem badań tego fotosensybilizatora jest wykazanie, że jest on zdolny do rozkładu zanieczyszczeń na drodze przeniesienia elektronu światłem widzialnym.

Podobna konstrukcja logicznego prowadzenia opisu i wnioskowania jest zastosowana w pozostałych trzech częściach „części doświadczalnej” czyniąc pracę łatwą i ciekawą w czytaniu. Niestety, nie można tego powiedzieć o przynajmniej dwóch seriach rysunków: od rysunku 64 do rysunku 74 i od rysunku 86 do 96 pozbawionych jakiegokolwiek „przewodnika”, w ogóle nie wymienianych w tekście pracy i praktycznie w żaden sposób nie dyskutowanych.

Można oczywiście dyskutować, czy wnioski wyciągnięte z pomiarów są zawsze słuszne czy też nie są zbyt pochopne. Przykładem może być tabela na stronie 102 pokazująca ilości Po wiązane przez 1 mg gliny: różnice są na poziomie mikrograma. Bez

podania dokładności metody określania wiązanych ilości P_o , i określenia ilości gliny użytej w eksperymencie, wyciąganie wniosków wydaje się nieco ryzykowne.

Do interesujących wyników pracy zaliczyłbym m. in.:

- zsyntetyzowanie (z sukcesem) czterech różnych fotosensybilizatorów,
- wykazanie, że fotosensybilizatory te absorbują się na powierzchni gliny, a nawet interkalują do przestrzeni międzypakietowej zastosowanych glinokrzemianów,
- pomysł zastosowania barwników w syntezie fotosensybilizatorów umożliwiający absorpcję promieniowania widzialnego, a więc wykorzystanie światła słonecznego do fotosensybilizowania reakcji chemicznych,
- wykazanie, że fotosensybilizatory hybrydowe są efektywnymi generatorami singletowego tlenu i fotosensybilizowanego rozkładu zanieczyszczeń, m.in. fenolu i pentachlorofenolu (a więc typowych zanieczyszczeń środowiska naturalnego),
- wykazanie, że przynajmniej niektóre z zsyntetyzowanych i badanych fotosensybilizatorów mogą być stosowane jako fotokatalizatory rozkładu zanieczyszczeń (ze względu na ich fotostabilność umożliwiającą ich cykliczne używanie),
- zaobserwowanie własności absorpcyjnych fotosensybilizatorów hybrydowych umożliwiających absorbowanie substancji organicznych zawartych w wodzie.

Za najważniejsze osiągnięcia Autora przedstawione w recenzowanej rozprawie doktorskiej uważam:

- zastosowanie glinokrzemianów warstwowych (występujących w przyrodzie) i naturalnych barwników do syntezy fotosensybilizatorów umożliwiającego ich zastosowania do oczyszczania wód w standardzie tzw. zielonej chemii,
- zsyntetyzowanie fotosensybilizatorów hybrydowych w sposób umożliwiający wykorzystanie energii światła słonecznego (barwniki) do wielokrotnego rozkładu zanieczyszczeń (fotostabilność).

Znamienne jest „Podsumowanie”, w którym główną uwagę zwraca autor na spełnienie założeń „zielonej chemii” przez zsyntetyzowane przez niego sensybilizatory, czy też na fakt, że można sobie pozwolić na ich swobodne osiadanie na dnie oczyszczanych akwenów ze względu na ich nieszkodliwość dla środowiska.

Mam też kilka drobnych uwag „technicznych”, które wymieniam z obowiązku recenzenta. Dotycząc one np. podpisów pod rysunkami, które czasami są niepełne, nie zawsze precyzyjnie objaśniając zawartość rysunku. Np. na stronie 27 jest rysunek 2 bezpośrednio skopiowany ze źródła angielskojęzycznego; podtytuł na stronie 52 powinien brzmieć „Metody pośrednie pomiaru wydajności kwantowej produkcji tlenu singletowego”; na stronie 72 jest rysunek 12, na którym objętość jest wyrażana w %;

rysunki na stronie 74 przedstawiają widma fluorescencyjne, a „wygaszanie emisji” jest ich interpretacją; na stronie 130 jest rysunek 75 przedstawiający zmianę stężenia fenolu (poprzez pokazanie zmian w czasie wartości znormalizowanej do wartości początkowej), na którym odpowiednia oś jest opisana jako „stężenie fenolu” i ma źle dobraną skalę, etc. Za niepotrzebne i nieprzydatne uważam spisy rysunków i tabel zamieszczone na początku pracy. Poza drobnymi błędami językowymi jest też w pracy trochę błędów typograficznych. Zauważone usterki nie umniejszają oczywiście wartości merytorycznej pracy.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że praca nie stanowi opisu dokonań całego zespołu pracującego nad realizacją projektu badawczego, lecz jest samodzielnym opracowaniem własnych poczynań Autora. Przynajmniej takie odniosłem wrażenie. Wyraźnie wskazują też na to „Podziękowania” zamieszczone na początku pracy.

Jeszcze bardziej godnym podkreślenia jest dojrzałość naukowa z jaką Autor prowadził swoje badania. Każde posunięcie eksperymentalne wydaje się być przemyślane i uzasadnione wynikami wcześniejszych eksperymentów. Większość otrzymanych wyników jest szczegółowo interpretowana, i wszystkie, nawet najdrobniejsze, obserwacje do końca wyjaśnione.

W pracy nie ma osobnego spisu własnych publikacji autora. Nasuwa się pytanie, czy do prowadzenia przewodu doktorskiego zastosowano tzw. starą, czy tzw. nową procedurę? W spisie literatury nie znalazłem ani jednej publikacji, której autorem lub współautorem byłby p. mgr Dominik Drozd. Nie twierdzę oczywiście, że publikowanie wyników pracy doktorskiej musi nastąpić przed jej obroną. Jednak spostrzeżenie to jest zgodne z wrażeniem, że „część doświadczalna” jest wyczerpującym „raportem dokonań eksperymentalnych”, którego przygotowanie do syntetycznej publikacji wymaga jeszcze trochę pracy. Pan Dominik Drozd jest jednak współautorem 5 prac opublikowanych w czasopiśmie z tzw. listy filadelfijskiej, z których 4 wydają się być związane z jego pracą doktorską (jest ich pierwszym autorem). Wyniki swoich prac przedstawiał na jednej konferencji. Pan Dominik Drozd jest też współautorem trzech zgłoszeń patentowych.

Mając na uwadze pozytywną ocenę pracy doktorskiej p. mgr Dominika Drozda, stawiam wniosek o jego dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



prof. dr hab. inż. Marek Przybylski

Kraków, 15 września 2014