

Prof. dr hab. Czesław Kapusta
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

30.05.2018.

**Opinia o rozprawie doktorskiej pani Łucji Rodzik-Czałka
pod tytułem
„Nanostrukturalne funkcjonalne materiały hybrydowe do konstrukcji biosensorów”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, której autorem jest pani Łucja Rodzik-Czałka, została zrealizowana w ramach studiów doktoranckich na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego, przy wsparciu finansowym uzyskanym przez nią z grantu Narodowego Centrum Nauki, Preludium-2016/21/N/ST5/00883, „Fluorescencyjne biosensory oparte na kropkach kwantowych i zasadach purynowych/pirymidynowych – synteza, właściwości i potencjalne zastosowania. Promotorem rozprawy jest pani Prof. dr hab. Maria Nowakowska z Wydziału Chemii UJ. Przedmiotem rozprawy są nowe materiały do konstrukcji czujników umożliwiające określenie stężenia zasad azotowych i nukleozydów w płynach fizjologicznych. Jako cel pracy doktorskiej Autorka postawiła otrzymanie i scharakteryzowanie układów kropek kwantowych tellurku kadmu i zasad purynowych/pirymidynowych jako nowych biosensorów fluorescencyjnych do selektywnej detekcji zasad azotowych i nukleozydów.

Rozprawa składa się z dwóch części – literaturowej i doświadczalnej, poprzedzonych wstępem, a zakończona jest streszczeniem, wykazem dorobku naukowego Autorki i liczącą 138 pozycji bibliografią. Całość mieści się na 122 stronach druku, jest zilustrowana 53 rysunkami i wykresami, a część wyników liczbowych zamieszczona jest w pięciu tabelach. W części doświadczalnej wyodrębnione są dwa rozdziały, z których każdy jest opatrzony abstraktem graficznym obrazującym schemat cząsteczkowy reakcji otrzymywania układu

będącego kluczowym elementem danego sensora oraz wykresy przedstawiające jego reprezentatywne cechy i właściwości. Każdy rozdział zakończony jest podsumowaniem przedstawiającym syntetycznie przeprowadzone prace, uzyskane rezultaty i wynikające z nich wnioski.

We wstępie Autorka przedstawia zwięźle przedmiot prac i dziedzinę w której zawiera się problematyka naukowa i technologiczna prowadzonych badań, formułuje cel i tezę rozprawy oraz opisuje pokrótce jej zawartość. Część literaturowa zawiera opis zjawiska fluorescencji i właściwości układów w których ono zachodzi, z uwzględnieniem efektu rezonansowego przeniesienia energii wzbudzenia. Przedstawiony jest w niej też dość szczegółowy opis nanocząstkowych materiałów półprzewodnikowych (zwanymi żargonowo, choć obecnie już praktycznie oficjalnie, kropkami kwantowymi), ich rodzajów, syntezy, właściwości oraz metod modyfikacji powierzchni i biokoniugacji. W tej części opisane są również właściwości zasad azotowych, nukleozydów i ich pochodnych, ze szczególnym uwzględnieniem ich roli w organizmie człowieka.

Część doświadczalna, która stanowi około dwie trzecie objętości rozprawy, zawiera opis eksperymentu (Część eksperymentalna) i dwa rozdziały opisujące szczegóły preparatyki, charakteryzacji i badania właściwości dwóch rodzajów wytworzonych układów biosensorowych. Część eksperymentalna przedstawia opis użytych do syntezy materiałów, szczegółów preparatyki poszczególnych układów, koniugatów oraz uzyskanych biosensorów. Zawiera także krótki opis metod użytych do charakteryzacji otrzymanych układów. Obejmują one analizę pierwiastkową, dynamiczne rozpraszanie światła, spektrofluorymetrię, spektrofotometrię, spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera, dyfraktometrię rentgenowską, spektroskopię fotoelektronów, mikroskopię sił atomowych, transmisyjną mikroskopię elektronową oraz jej wysokorozdzielczą odmianę.

Rozdział 1 opisuje proces otrzymywania biosensora CdTe-tymina i jego wszechstronnej charakteryzacji na poszczególnych etapach oraz przedstawia wyniki badań spektroskopowych i spektrofluorometrycznych nanocząstek (kropek

kwantowych) CdTe i ich koniugatu z tyminą w oddziaływaniu z zasadami azotowymi, nukleozydami i modyfikowanymi nukleozydami. Badania w oddziaływaniu z zasadami azotowymi i nukleozydami były przeprowadzane także w środowisku sztucznego moczu, tj. w docelowych warunkach pracy otrzymanego biosensora. W tym rozdziale zostały również przedstawione analogiczne prace zrealizowane dla koniugatu CdTe-guanina. Stwierdzono, że obydwa układy mają bardzo dobre właściwości spektralne, tj. szerokie pasmo absorpcji i wąskie pasmo emisji. Zaobserwowano, że intensywność fluorescencji koniugatów ulega znacznemu wzmocnieniu w obecności komplementarnej zasady azotowej, jej nukleozydu, lub zmodyfikowanego nukleozydu. Efekt ten występuje również w środowisku sztucznego moczu i nie jest obserwowany dla zasad niekomplementarnych.

Rozdział 2 prezentuje proces otrzymywania i charakteryzacji układu biosensorowego CdTe z guaniną i nanocząstkami złota z cytozyną wykorzystującego rezonansowe przeniesienie energii wzbudzenia fluorescencji pomiędzy koniugatami CdTe-guanina - nanocząstki złota-cytozyna. Stwierdzono jego czułość na obecność wolnej guaniny, przy niewrażliwości na obecność adeniny i tyminy. Czułość sensora na guaninę i niewrażliwość na tyminę potwierdzona została również w warunkach sztucznego moczu. Rozprawę zamyka trzystronicowe streszczenie prezentujące w zwięzły sposób przeprowadzone prace, ich rezultaty i wynikające z nich wnioski.

Wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej pokazują, że Autorce udało się z powodzeniem (i z nadatkiem) osiągnąć założony cel i potwierdzić tezę co do możliwości zaprojektowania i otrzymania nowego biosensora wykorzystującego odpowiednio sfunkcjonalizowane kropki kwantowe, pozwalającego na czułą i selektywną detekcję zasad azotowych i nukleozydów. Pani Łucja Rodzik-Czałka jest również współautorką czterech prac opublikowanych w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Rezultaty swoich badań prezentowała na kilkunastu konferencjach, głównie międzynarodowych, gdzie dwie z prezentacji były jej wystąpieniami ustnymi.

Rozprawa jest napisana w sposób przejrzysty, starannie zredagowana, z wyczerpującymi odniesieniami do literatury. Autorka pominęła jednak dwie swoje prace opublikowane w prestiżowych czasopismach: Nanotechnology 28 (2018=7) i Journal of Colloid and Interface Science 514 (2018). Zdaniem recenzenta powinny one być zacytowane, jako, że dotyczą bezpośrednio tematu rozprawy. Autorka nie ustrzegła się też przed kilkoma usterkami typograficznymi i drobnymi błędami, np.: na str. 18 gdzie wprowadzona wielkość $J(\lambda)$ (str 18) nie występuje w opisywanym równaniu (8), na str 19, gdzie powinno być „Półprzewodniki w stanie podstawowym mają ...”, na str. 20, gdzie przy rezonansie cyklotronowym nie powinno być wyrazu „jonów”, na str. 55 i 108, gdzie powinno być „kubicznej struktury blendy ...”), na str. 97, gdzie powinno być „średnica cząstki”, a nie „struktury krystalicznej”, czy na str. 110, gdzie powinno być „wykazuje maksimum przy długości fali 540 nm ...” Dwóm rysunkom na str. 47 i rysunkowi 18 brakuje opisu osi, a podpisy rysunków 15, 18 i 21 mają usterki.

Recenzowana rozprawa prezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny, a wymienione powyżej drobne niedociągnięcia tej oceny nie podważają. Przedstawione w niej badania stanowią ważny krok na drodze projektowania i wytwarzania nowych układów biosensorowych. Podsumowując stwierdzam, że praca spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej Autorki, pani Łucji Rodzik-Czałka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę poziom naukowy przedstawionych w rozprawie badań, ich interdyscyplinarność (chemia-biochemia-fizyka-biofizyka-nanotechnologia) i kompleksowość oraz duże znaczenie dla rozwoju metod detekcji substancji będących między innymi markerami groźnych chorób, składam wniosek o jej wyróżnienie.

