

Recenzja rozprawy doktorskiej Alicji Mikołajczyk pt. „Metody komputerowego projektowania modyfikowanych powierzchniowo nanaocząstek tlenków metali o właściwościach fotokatalitycznych”

Przedstawione w recenzowanej pracy wyniki nawiązują do tematyki badań promotora rozprawy dr hab. Tomasza Puzyna, który zajmuje się nanomateriałami, w szczególności zaś nowym kierunkiem, który umownie określany jest jako nano-QSAR - modelowanie zależności między aktywnością a strukturą nanomateriałów. Zakres pracy jest przy tym wyjątkowo szeroki i obejmuje zarówno badania *in silico* jak typowe modelowanie molekularne badanych nanomateriałów, konstruowanie modeli QSAR, projektowanie molekularne nowych materiałów katalitycznych, jak również konstruowanie zaprojektowanych materiałów oraz testowanie ich projektowanych właściwości *in vitro* w laboratorium.

Tematyka pracy skupia się wokół dwóch głównych tematów, z których pierwszy to nanotechnologia, a drugi kataliza heterogeniczna. W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono nanomateriałom oraz ich potencjalnym zastosowaniom w chemii i gospodarce. Potencjalne aplikacje w elektronice, medycynie, energetyce, kosmetyce czy katalizie decydują, że materiały takie pojawiają się coraz częściej w naszym otoczeniu. Z kolei kataliza jest jednym z obszarów badań naukowych wpływających na cały szereg praktycznych zastosowań, wśród których nowe technologie przyjazne środowisku i ograniczające emisję szkodliwych gazów do atmosfery należą do podstawowych kierunków rozwoju tej dziedziny. Główny nurt badań w tym zakresie koncentruje się na zastosowaniu katalizy heterogenicznej ze względu na jej szereg zalet (szczególnie łatwość separacji układu katalitycznego od reagentów). W tym miejscu warto także zwrócić uwagę na potencjalne znaczenie wyników pracy w gospodarce. Ten aspekt pracy warto szczególnie podkreślić. Wiele rozdziałów pracy otwierają cytaty znanych ludzi nauki, filozofów. Aby pozostać w tym stylu warto podsumować ten aspekt badań Doktorantki anegdotą przytaczającą rozmowę między Michaeliem Faradayem a królową Wiktorią na temat elektryczności. Monarchini pyta do czego

może się przydać elektryczność. Na to Faraday odpowiada „nie wiem, ale z pewnością pewnego dnia zostanie opodatkowana” (Science, Technology, & Human Values, 31 2, 2006, 199-220). Potencjalne aplikacje wyników badań Doktorantki są bardzo ważnym atutem recenzowanej pracy.

Formalna struktura pracy nie odbiega od typowej dysertacji doktorskiej. Praca liczy 220 strony. Autorka cytuje 236 pozycji literaturowych. We wstępie przedstawia podstawowe fakty związane z nanotechnologią, omawia wybrane nanomateriały oraz ich struktury oraz problemy toksyczności oraz fotokatalitycznej aktywności nanomateriałów. Kolejne omawiane w tej części problemy dotyczą zagadnień związanych z chemometrią, w szczególności modelowaniem zależności QSAR oraz nano-QSAR. Ta część jest napisana nie tylko dobrze, ale co ważniejsze tekst jest interesujący i w dobry sposób przygotowuje czytelnika do dalszych części pracy związanej z badaniami.

Rozdział 3.1 Autorka formułuje główny cel pracy, którym jest opracowanie aktywnego w zakresie światła widzialnego fotokatalizatora dla chemii ochrony środowiska. Taką formułę celu uzasadnia brakiem ogólnej wiedzy oraz bardziej szczegółowych danych literaturowych, które umożliwiałyby efektywne projektowanie tego typu układów katalitycznych.

W kolejnym podrozdziale (3.2) formułuje podstawowe hipotezy pracy. Zwraca uwagę nowoczesny sposób stawiania zagadnień badawczych. W skrócie hipotezami tymi są:

1. Połączenie technik chemometrycznych i metod modelowania komputerowego umożliwia wybór optymalnego rdzenia nanocząsteczki o potencjale aplikacyjnym w fotokatalizie heterogenicznej.
2. Metody komputerowe są skutecznym narzędziem modelowania wpływu modyfikacji strukturalnych polegających na łączeniu dwóch lub większej liczby nanocząsteczek o różnej strukturze i właściwościach fizykochemicznych na zmianę struktury elektronowej, co jest przydatne dla projektowania nowych układów fotokatalitycznych.
3. Metody komputerowe są skutecznym narzędziem modelowania wpływu modyfikacji strukturalnych na cytotoxycznosc.
4. Połączenie eksperymentu laboratoryjnego oraz metod modelowania komputerowego pozwala na opracowanie inteligentnej strategii testowania, która wspiera proces

projektowania nowych nanomateriałów o potencjale aplikacyjnym w fotokatalizie heterogenicznej.

Uważam, że cel pracy sformułowany został szeroko, przy tym bardzo zgrabnie, pod względem redakcyjno-technicznym, a w tym czasie lub wręcz bardzo innowacyjnie. Poprzez przytoczone wyżej hipotezy Autorka zgrabnie łączy wyniki bardzo szerokich badań w jedną spójną monografię.

W rozdziale 4 Doktorantka omawia wyniki badań własnych. Rozdział ten podzielony został na cztery podrozdziały, w których omówiono kolejno:

- problemy oceny właściwości fizykochemicznych nanocząstek MeOx,
- wybór metodyki budowy uproszczonych modeli molekularnych nanocząstek heterogenicznych typu $Me_{mix}@MeOx$,
- modelowanie zależności między strukturą a aktywnością fotokatalityczną układów typu $Me_{mix}@MeOx$ metodami nano-QSAR,
- modelowanie zależności między strukturą a cytotoksycznością układów typu $Me_{mix}@MeOx$ metodami nano-QSAR.

W tak krótkiej recenzji trudno omówić szczegółowo bardzo bogaty materiał badawczy zrealizowany i omówiony w pracy pani Mikołajczyk. Odniosę się więc tylko do wybranych, ważniejszych moim zdaniem problemów omawianych badań.

Problematyka oceny właściwości fizykochemicznych sprowadza się do ustalenia kryterium wyboru deskryptorów oraz właściwości używanych do opisu badanych układów. Parametry te wykorzystywane są już na wstępie badań do wyboru odpowiednich tlenków, które użyte będą do konstruowania nanomateriałów. Na podkreślenie zasługuje moim zdaniem precyzyjny podział na deskryptory i właściwości. Ciekaw jestem, czy Autorka odniosła jakąś korzyść z takiego precyzyjnego podziału. Drugim godnym podkreślenia faktem jest wykorzystanie ceny surowców (Rys. 24 str. 102) jako decydującego parametru. To bardzo istotny parametr, który jest często lekceważony w praktyce badań naukowych, podczas gdy w końcowym efekcie to właśnie on decyduje o reakcji rynku na nowość, czyli jest innymi słowy istotnym elementem decydującym o innowacyjności nowego rozwiązania. Znaczenie czynników ekonomicznych w projektowaniu katalizatorów heterogenicznych (np. metanowania)

omawia np. publikacja (J.K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C.H. Christensen, Nat. Chem. 1 (2009)37–46).

W kolejnym rozdziale (4.2) Doktorantka omawia wyniki modelowania molekularnego badanych nanocząstek typu $Me_{mix}@MeOx$. Przeprowadzenie badań wymagało zarówno opracowanie metodyki modelowania, jak i samo modelowanie badanych układów katalitycznych. W szczególności rozdział ten omawia modelowanie fragmentów powierzchni sfunkcjonalizowanych nano- TiO_2 modyfikowanych powierzchniowo klastrami Au ($Au_8@TiO_2$). Autorka szczegółowo omawia problemy wpływu defektów sieci krystalicznej TiO_2 na strukturę elektronową badanych układów modelowych.

Rozdział 4.3 omawia wyniki modelowania zależności nano-QSPR między strukturą a aktywnością fotokatalityczną $Me_{mix}@MeOx$, w układzie $Au/Pd@TiO_2$. W ramach pracy przygotowano szereg takich nanomateriałów i poddano je testowaniu jako katalizatory reakcji rozkładu fenolu. Struktury bimetalicznych katalizatorów badano między innymi metodami EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) oraz HAADF (High Angle Annular Dark Field). Wyznaczono także powierzchnię właściwą otrzymanych nanomateriałów metodą BET. W tabeli 17 Doktorantka wymienia cały szereg parametrów wykorzystywanych do modelowania zależności nano-QSPR. Zależności te zostały otrzymane w sposób bardzo poprawny w oparciu o zbiory modelowe i testowe a uzyskane modele wykazują wysoką poprawność statystyczną. Wydajność reakcji degradacji fenolu (brak formalnej definicji o jaką wydajność chodzi) wynosi od ok. 1% do 19% (tabela 22 str. 150). Wyniki badań eksperymentalnych (zawartość Pd w próbce warunkuje aktywność katalityczną nanomateriału) oraz model QSPR pozwala Autorce na wnioskowanie, że mechanizm degradacji fenolu w świetle widzialnym stanowi synergiczny efekt absorpcji promieniowania w zakresie promieniowania widzialnego oraz elektronów do pasma przewodzącego TiO_2 .

Rozdział 4.4 stanowi studium cytotoksyczności *in vitro* nanoukładów typu $Au/Ag/Pt@TiO_2$. Podobnie jak w poprzednim rozdziale Autorka modeluje zależności między strukturą a działaniem takich układów. Zależności te określa jako nano-QSAR. Podobnie jak poprzednio doktorantka wymienia cały szereg parametrów wykorzystywanych do modelowania zależności nano-QSPR. Zależności te zostały otrzymane w sposób bardzo poprawny w oparciu o zbiory modelowe i testowe a uzyskane modele wykazują wysoką poprawność statystyczną. Wyniki zostały

przedyskutowane oraz porównane z danymi literaturowymi. Generalnie najważniejszym wnioskiem badań eksperymentalnych jest ten, że cytoksycywność rośnie wraz ze wzrostem stężenia Ag w klastrze Au/Ag/Pt. Efekt ten dobrze modeluje stężenie molowe Ag. Mechanizmem, który wskazuje Doktorantka jest możliwość tworzenia na powierzchni układu reaktywnych form tlenu tzw. ROS. Związki te wywołują mogą w komórkach stres oksydacyjny, prowadząc do ich uszkodzenia.

Podsumowując, przedstawiłem powyżej bardzo skrótowo treści recenzowanej pracy. Zakres wykonanych prac budzić musi duży szacunek. Na podkreślenie zasługuje niezwykle dojrzały sposób opisu wyników. Pracę oceniam bardzo wysoko. To nowoczesne i aktualne studium otwierające drogę do interesujących dalszych badań w zakresie modelowania aktywności fotokatalitycznej nanomateriałów oraz ich toksyczności, a także co ważniejsze projektowania takich materiałów.

W zasadzie w recenzowanej pracy trudno znaleźć słabe strony pod względem merytorycznym. Z obowiązku recenzenta mogę wymienić pewne drobne potknięcia stylistyczne np. *dostarczanie systematycznej wiedzy* (str. 10); połączenie [...] więcej nanocząstek w znaczeniu większej liczby nanocząstek. To zupełnie drobiazgi.

Warto tu dodać, że wyniki pracy pani Mikołajczyk zostały opublikowane w znaczących artykułach naukowych w czasopismach z listy filadelfijskiej. Doktorantka jest współautorką 7 publikacji. W trzech z nich jest pierwszym autorem. Łączny IF publikacji wynosi przy tym ok. 35. Doktorantka jest także autorem licznych doniesień konferencyjnych. Odbyla dwa staże zagraniczne w Jackson State University oraz brała udział w realizacji wielu grantów, w tym w szczególności jednego projektu EU NanoBRIDGES. Jest także kierownikiem grantu NCN PRELUDIUM. To dorobek imponujący.

Na podkreślenie zasługuje niesłychana dbałość o treść i szatę graficzną pracy. Trudno jednak, żeby było inaczej, kiedy praca w zasadzie w całości została wydrukowana w wiodących czasopismach zajmujących się nanotechnologią. Biorąc zaś pod uwagę merytoryczną wartość pracy, sądzę, że warto rozważyć wyróżnienie przygotowanej przez Doktorantkę rozprawy. Wniosek o wyróżnienie uzasadniania wysoki poziom merytoryczny pracy, która wnosi istotny wkład w modelowanie struktury nanomateriałów o potencjalnej aktywności fotokatalitycznej. Wiele opisywanych badań

ma charakter wysoko innowacyjny. Zarówno zakres przeprowadzonych badań, ich dojrzałość wskazują, że Doktorantka znacznie przekroczyła wymagany poziom pracy doktorskiej. Także sposób przygotowania rozprawy zasługuje na docenienie. Praca napisana jest bardzo poprawnym językiem. Czyta się ją z przyjemnością i zainteresowaniem. Z przekonaniem wnoszę więc o wyróżnienia pracy pani mgr Alicji Mikołajczyk.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o stopniach i tytułach naukowych, w związku z czym wnoszę o dopuszczenie pani Alicji Mikołajczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jarosław Polański

