



UNIWERSYTET  
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



Berkeley, 11 października 2018

Prof. dr hab. Ewa Górecka

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Recenzja Pracy Doktorskiej mgr Katarzyny Brach pt.: 'Ciekłokrystaliczne DNA domieszkowane nanostrukturami' wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Recenzowana dysertacja została opracowana pod opieką naukową prof. dr hab. inż. Marka Samocia. Rozprawa posiada klasyczny układ właściwy dla pracy doktorskiej, składa się z przedstawienia celu badań, wstępu, opisu metod badawczych, przedstawienia i analizy otrzymanych wyników eksperymentalnych, krótkiego podsumowania badań i bibliografii. Rozprawa obejmuje 159 strony. Autorka odwołuje się do 318 właściwie dobranych publikacji.

Wyniki badań autorki zostały częściowo opublikowane, Katarzyna Brach jest współautorką 6 publikacji, w 4 z nich jest pierwszą autorką co potwierdza znaczny jej wkład merytoryczny w opublikowane badania.

We wstępie rozprawy doktorskiej autorka omówiła krótko stan wiedzy na temat ciekłokrystalicznych właściwości DNA, właściwości nanocząstek złota i srebra, opisała też zastosowane techniki eksperymentalne, etc. Stan wiedzy dotyczący badanych materiałów jest przedstawiony w ogólności dość przejrzyście chociaż niektóre sformułowania w tej części pracy budzą moje zastrzeżenia. Na stronie 8 autorka pisze o 'fazie precholesterowej' – mimo, że zajmuję się ciekłymi kryształami od wielu lat to faza taka nie jest mi znana, brak odniesienia literaturowego uniemożliwia weryfikację tego co autorka określa tą nazwą. W niektórych podręcznikach, na uproszczonych rysunkach fazę chiralnego nematyka przedstawia się w sposób warstwowy jednak użycie sformułowania jak na stronie 9, że cząsteczki 'są rozmieszczone w obrębie płaskiej warstwy' jest błędne. Faza cholesterolowa nie posiada dalekozasięgowego uporządkowania translacyjnego, a molekuly z pewnością nie tworzą warstw. Sformułowanie, ze strony 10, że 'direktor wykonuje obrót wokół własnej osi' nie jest ściśle – w chiralnym nematyku dyrektor obraca się wokół osi do niego prostopadłej. Nie jest też zrozumiałe co oznacza sformułowanie 'faza ulega pofałdowaniu' (strona 11) czy 'wybrzuszenie bardziej intensywnego pasma' (strona 16). Należy stwierdzić, że w wielu miejscach autorka pracy używa sformułowań nieco kolokwialnych, co może nie jest dużą wadą pracy, ale czasami utrudnia jej zrozumienie.

W przypadku doboru metod eksperymentalnych wydaje się brakować zastosowania metod rentgenowskich, które mogłyby potwierdzić rodzaj i parametry badanych faz ciekłokrystalicznych, np. interesującym byłoby potwierdzenie czy i jak domieszkowanie nanocząstkami wpływa na wielkość komórki krystalograficznej fazy kolumnowej.

Część badawcza dysertacji zawiera omówienie wyników eksperymentalnych dotyczących wpływu domieszkowania nanocząstek o różnej wielkości i morfologii na właściwości ciekłokrystaliczne DNA. Badania domieszkowania poprzedzone zostały analizą struktury molekularnej badanego DNA, wpływu na nią absorpcji światła, pH, etc.

W przypadku małych sferycznych nanocząstek Au i Ag/Au autorka zauważyła, że mają one tendencję do gromadzenia się w defektach struktury faz ciekłokrystalicznych. Efekt ten jest znany i obserwowany był dla fazy cholesterolowej, faz błękitnych, dogłębnie w kilku publikacjach opisany był też przez grupę E. Lacaze dla faz smektycznych. Nowością przedstawionej pracy jest to, że autorka obserwuje go również w fazie kolumnowej tworzonej przez DNA, otrzymanej po całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika. Czego brakuje w pracy to głębszej analizy jaki jest mechanizm tego procesu, np. pełniejszego wyjaśnienia dlaczego periodyczność rozkładu nanocząstek otrzymana z mikroskopii fluorescencyjnej i SHG jest dwa razy większa niż periodyczność defektów widzianych w mikroskopii polaryzacyjnej (rys. 5.6 i 5.8), jaka jest struktura defektów które gromadzą nanocząstki, etc. Duże uznanie budzi trójwymiarowe obrazowanie defektów, metodą map intensywności dwufotonowej fluorescencji (rysunek 5.9), otrzymana struktura pokazuje, że 'ziggakowate defekty' obserwowane przez autorkę to najprawdopodobniej defekty typu 'focal conic'. W komórkach szklanych, w których odparowywanie rozpuszczalnika jest utrudnione, i w których faza cholesterolowa/kolumnowa współistniała z fazą izotropową efekt 'dekorowania' defektów nanocząstkami nie był obserwowany, nanocząstki miały tendencję do gromadzenia się w fazie izotropowej. Wydaje się, że mechanizm dekorowania defektów i gromadzenia nanocząstek w fazie izotropowej prawdopodobnie nie jest aż tak różny, oba efekty są zapewne związane z tendencją do gromadzenia się nanocząstek w obszarach o zmniejszonymi uporządkowaniu.

W przypadku domieszkowania nanoprętami złota materiału DNA autorka opisuje wpływ domieszki na stabilność fazy ciekłokrystalicznej i helisę fazy cholesterolowej. Wydaje się, że w przypadku nanoprętów funkcjonalizowanych CTABem i PSS efekt ten jest przeciwny. Opisane wyniki wydają się potwierdzać tezę autorki, że decydująca jest polarność nanopręta. Tę część pracy uważam za bardzo ciekawą i nowatorską, jednak trochę brakuje w badaniach statystycznego podejścia do otrzymanych wyników. W przypadku próbek, które mają tendencje do zmiany stężenia (parowanie

rozpuszczalnika), zmian kinetycznych (faza LC pojawiają się dopiero po kilku dniach), w których obszary dwufazowe nie są bez znaczenia, badania stabilności czy też struktury fazy są bardzo utrudnione. Informacja o powtarzalności wyników byłaby bardzo wskazana.

Ostania część pracy dotyczy domieszkania 'nanogwiazdkami' złota, w tym wypadku zaobserwowano silną agregację nanocząstek, co może wynikać z ich wielkości i małej monodispersyjności. Agregacja jednoznacznie została potwierdzona metodami optycznymi. Zastanawiające i nie do końca wyjaśnione w pracy jest dlaczego mimo agregacji i segregacji nanocząstki z fazy ciekłokrystalicznej, zmieniają one, wprawdzie tylko nieznacznie, właściwości ciekłokrystaliczne badanego materiału (skok helisy i stabilność termiczną).

Tematyka recenzowanej rozprawy jest aktualna – dotyczy ona materiałów hybrydowych, bazujących na nanocząstkach metalicznych. Praca ma wartości poznawcze i dobrze wpisuje się w aktualne kierunki badań miękkiej materii. Przedstawione w recenzji uwagi krytyczne nie mają wpływu na pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej. Recenzentka pragnie również podkreślić, że autorka miała niełatwe zadanie, gdyż jak pokazały jej badania oddziaływania nanocząstek metali z DNA zależą od bardzo wielu czynników. Autorka rozprawy wykazała się dobrą znajomością tematyki, właściwym doбором metod badawczych i opanowaniem metodyki badawczej oraz umiejętnością interpretacji wyników badań. Podsumowując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Katarzyny Brach spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim (rozporządzenie MENiS z dnia 15 stycznia 2004; Dz. U z 2004., nr. 15 poz. 128 z późniejszymi zmianami oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki; Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami) i w związku z tym zwracam się z uprzejmą prośbą do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Brach do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Em Gorek