



KATEDRA
BIOFIZYKI

Lublin, 1 września 2025 r.

Prof. dr hab. Rafał Luchowski
Katedra Biofizyki, Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Ocena rozprawy doktorskiej Pani Alice Goyal Wypychowskiej pt. "Light Conversion in Photosystem I-based Artificial Systems"

Historia ludzkości została ukształtowana przez trzy wielkie rewolucje, które głęboko zmieniły podstawy społeczeństwa i cywilizacji. Rewolucja rolnicza, która rozpoczęła się około 10 000 lat temu, umożliwiła przejście od koczowniczych społeczności łowiecko-zbierackich do osiadłych społeczeństw rolniczych, kładąc podwaliny pod zorganizowane państwa i złożone struktury społeczne. Rewolucja przemysłowa XVIII wieku wprowadziła zmechanizowaną produkcję, masową urbanizację i nowe systemy gospodarcze, zasadniczo zmieniając dynamikę pracy, handlu i społeczeństwa. Obecnie jesteśmy świadkami trwającej rewolucji energetycznej i cyfrowej, charakteryzującej się przejściem na niskoemisyjne źródła energii oraz szybkim rozwojem technologii informacyjnych, automatyzacji i sztucznej inteligencji. W kontekście obecnej transformacji energetycznej badania opisane w rozprawie doktorskiej pani Alice Goyal Wypychowskiej nabierają szczególnego znaczenia. Dostarczają solidnych danych na temat procesów na poziomie molekularnym, leżących u podstaw transferu elektronów w ogniwach fotowoltaicznych, a także strategii poprawy ich wydajności. Praca ta oferuje zarówno cenne spostrzeżenia, jak i metodologie, które wspierają dalsze udoskonalanie technologii fotowoltaicznej.

Rozprawa doktorska pani Alice Goyal Wypychowskiej została przygotowana pod wspólną opieką dra hab. Krzysztofa Gibasiewicza, prof. UAM, oraz dra Sebastiana Szewczyka

z Katedry Biofizyki Molekularnej Wydziału Fizyki i Astronomii, uznanych ekspertów w dziedzinie badań nad fotosyntezą i procesami pokrewnymi. Podczas konferencji Polskiego Towarzystwa Biofizycznego w Nałęczowie usłyszałem, jak prof. Gibasiewicz, omawiając pewien temat, posłużył się określeniem „szczegółowiej o szczególe”. Mam wrażenie, że ta idea od dawna przyświeca jego badaniom i że konsekwentnie stara się ją przekazywać młodym naukowcom – w tym również doktorantce. Liczba parametrów analizowanych przez panią Goyal Wypychowską była rzeczywiście imponująca, a ich uważne śledzenie i interpretacja wymagały znacznego nakładu pracy i koncentracji.

Doktorantka zdobywała doświadczenie badawcze głównie w ramach zespołu naukowego Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, jednak część prac eksperymentalnych została przeprowadzona we współpracy z Uniwersytetem Warszawskim – a konkretnie z Solar Fuels Lab – oraz z Wydziałem Biologii tej samej uczelni, w ramach współpracy partnerskiej. Wyniki tych badań zostały opublikowane w latach 2022–2023 w trzech czasopismach naukowych o wysokim współczynniku wpływu: *Photochemical & Photobiological Sciences* (IF 3,1), *International Journal of Molecular Sciences* (IF 5,6) oraz *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (IF 3,0). W publikacjach tych doktorantka jest wymieniona odpowiednio jako pierwszy, drugi i trzeci autor. Ostatnia z publikacji nie wchodzi w zakres badań objętych pracą doktorską.

Rozprawa została przygotowana w języku angielskim, liczy 156 stron i wyróżnia się przejrzystą strukturą oraz dbałością o spójność i logiczny układ treści, co w znacznym stopniu ułatwia jej odbiór. We wstępie autorka zamieściła podziękowania, spis treści, streszczenia w języku polskim i angielskim (zgodnie z wymogami formalnymi), wykaz rysunków i tabel, a także zestawienie użytych skrótów i symboli. Taki układ elementów porządkujących nie tylko ułatwia orientację w pracy, lecz także świadczy o staranności i precyzji autorki w jej przygotowaniu.

W rozdziale pierwszym i drugim przedstawiono zwięzły przegląd podstawowych aspektów biofizyki kompleksów antenowych fotosystemu I (PSI), ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości strukturalnych i potencjalnych zastosowań w konstrukcji ogniw fotowoltaicznych. Dalej autorka przedstawia charakterystykę nanocząstek metalicznych

i analizuje możliwości modyfikacji właściwości PSI w ich bezpośrednim sąsiedztwie. Rozdział III dotyczy metodologii i aspektów technicznych przygotowania próbek i pomiarów.

Wyniki badań autorka przedstawia w rozdziale IV zatytułowanym „*Results and Discussion*”. Rozdział ten dokumentuje realizację szeregu ambitnych i wymagających znacznego nakładu czasu zadań badawczych, podjętych w ramach projektu doktorskiego. Ich wykonanie wymagało zarówno wiedzy specjalistycznej dotyczącej przygotowywania próbek, jak i wysokich kompetencji w zakresie biofizyki oraz spektroskopii molekularnej. Opisane eksperymenty tworzą spójną – i zapewne w dużej mierze chronologiczną – sekwencję, w której rezultaty wcześniejszych badań stanowiły punkt wyjścia do planowania i realizacji kolejnych etapów pracy.

W badaniach analizowano transfer elektronów wewnątrz kompleksu PSI oraz pomiędzy PSI, elektrolitem i przewodzącym podłożem szklanym, wykorzystując czasowo-rozdzielczą spektroskopię absorpcyjną. Prace te prawdopodobnie stanowią kontynuację wcześniejszych badań prof. Maćkowskiego z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika. Głównym celem było wyjaśnienie przyczyn bardzo niskiej wydajności kwantowej konwersji światła w prąd (wartości w dużej mierze niezależnej od stopnia agregacji PSI czy rodzaju izolatu), obserwowanej w ogniwach fotowoltaicznych konstruowanych z białek PSI – zarówno w zawiesinie wodnej, jak i po ich unieruchomieniu na przewodzącym szkłe. W ramach badań oceniano efektywność rozdzielania ładunków w natywnych centrach reakcji PSI osadzonych w środowisku nienaturalnym, sprawność ewentualnej wewnętrznej rekombinacji ładunków oraz skuteczność transferu elektronów z PSI do elektrolitu. Analizując charakterystyczne czasy życia tych procesów, odnoszące się do transferu elektronów od pierwotnego donora do klastrów żelazowo-siarkowych (F_X , F_A i F_B), doktorantka zidentyfikowała kluczowy czynnik ograniczający niskie wartości fotoprądu – mianowicie rekombinację ładunków oraz ograniczoną sprawność transferu elektronów poza PSI.

Prawdopodobnie przypadkowy błąd w przechowywaniu próbek (bez dodatku glicerolu) paradoksalnie okazał się pomocny w identyfikacji problemu, a jednocześnie ujawnił potencjalną zaletę – „uszkodzona” forma kompleksu PSI sinic może znaleźć zastosowanie w konstrukcji ogniw biofotowoltaicznych. Choć z punktu widzenia integralności strukturalnej PSI jest to zjawisko niekorzystne, doktorantka zauważyła, że właśnie ta „defektywna” forma kompleksu

może być korzystniejsza w zastosowaniach fotowoltaicznych. Dodatkowym atutem jest niższy potencjał redoks zredukowanego F_x^- , co dodatkowo sprzyja wykorzystaniu w systemach sztucznych. Kluczowym parametrem analiz przeprowadzonych przez panią Goyal Wypychowską okazał się tzw. *offset*, interpretowany jako prawdopodobieństwo ucieczki elektronu z PSI do elektrolitu. Wartość tego parametru odpowiada frakcji elektronów, które nie ulegają rekombinacji wewnątrz PSI, lecz mają szansę „wydostać się” na zewnątrz, przechodząc z PSI do elektrolitu w układzie fotoelektrochemicznym. Dla PSI pozyskanych z sinic *Synechocystis* i *Cyanidioschyzon merolae* wynosiła ona około 4%, natomiast dla *Chlamydomonas reinhardtii* osiągała poziom 30–40%. Badania wskazywały, że w przypadku sinic i *C. merolae* głównym ograniczeniem jest rekombinacja wewnętrzna, natomiast u *C. reinhardtii* była nią bariera dla transportu ładunku na granicy kompleksu PSI i powierzchnia elektrody, uniemożliwiająca elektronom dotarcie do tej ostatniej. Dalsze badania przeprowadzone przez panią Goyal Wypychowską wykazały, że podczas osadzania kompleksów PSI na elektrodach przewodzących, większość z nich traci swoją naturalną zdolność do transportu elektronów. Efekt ten można częściowo ograniczyć poprzez zastosowanie czynników redukujących, co z powodzeniem wykorzystała doktorantka. Ostatecznie ustalono, że głównymi przyczynami utraty aktywności są utrudniona dostępność części kompleksów oraz szybkie procesy rekombinacji ładunków. Kluczowy problem polegał na tym, że rekombinacja ładunków zachodziła szybciej, niż transfer elektronów między PSI a elektrodami.

Ostatni kierunek badań koncentrował się na szczegółowej charakterystyce nanocząstek metalicznych, które doktorantka zastosowała w eksperymentach z udziałem PSI. Analizy obejmowały zarówno identyfikację pasm plazmonowych odpowiedzialnych za lokalne wzmocnienie pola elektromagnetycznego, jak i badania morfologiczne, których celem było zapewnienie kompatybilności nanocząstek z białkiem PSI. W kolejnym rozdziale swojej rozprawy pani Goyal Wypychowska przedstawiła wyniki badań nad zastosowaniem nanocząstek metalicznych w układach biohybrydowych zawierających PSI – zarówno w roztworze, jak i po unieruchomieniu na przewodzącej elektrodzie. Celem było ustalenie, czy efekt plazmonowy może zwiększyć wydajność rozdzielania ładunków i generowania fotoprądu. W eksperymentach doktorantka starała się precyzyjnie utrzymywać aktywność PSI oraz zapobiegać agregacji układów hybrydowych. Wykorzystując spektroskopię absorpcyjną z rozdzielczością czasową, przeprowadziła analogiczne badania, mające wykazać, czy

kompleksy PSI--nanocząstki metaliczne charakteryzują się wyższą efektywnością rozdzielania ładunków. Analizowała stopień rekombinacji ładunków oraz sprawność transferu elektronów. W niektórych układach, poprzez dostrojenie pasma plazmonowego nanocząstek do zakresu absorpcji PSI, uzyskała rezonansowe wzmocnienie pola elektromagnetycznego, co prowadziło do zwiększonej absorpcji światła. Założeniem było, że nanocząstki będą pełnić rolę lokalnych anten i mostków elektronowych, wzmacniając kontakt między PSI, a elektrodą oraz poprawiając ogólną wydajność systemu. Niestety, w praktyce tak zaprojektowany układ nie spełnił oczekiwań -- nanocząstki srebra nie poprawiły efektu fotowoltaicznego.

Rozprawa doktorska została przygotowana starannie, z dobrze opracowanymi ilustracjami, które -- za zgodą redakcyjną -- są kopiami materiałów opublikowanych we współautorstwie pani Goyal Wypychowskiej. Nie stwierdziłem w rozprawie żadnych poważnych błędów; drobny błąd został wymieniony poniżej:

- Str 72, Wersy 15 i 26 odnoszą się do niewłaściwie wskazanych rysunków.

Wyniki przedstawione w rozprawie niewątpliwie poszerzają granice wiedzy, ale rodzą jednocześnie pewne pytania, które formułuję poniżej:

- Na podstawie własnych doświadczeń eksperymentalnych chciałbym zapytać, czy w przypadku budowanych układów fotowoltaicznych opartych na fotosystemach większym wyzwaniem nie okazuje się ich fotostabilność, niż rekombinacja ładunków?
- W naturalnych układach fotosyntetycznych PSI działa w ścisłej współpracy z innymi kompleksami oraz z błoną lipidową. Czy widzi Pani sens budowania ogniw biofotowoltaicznych wykorzystujących całe błony tylakoidowe, zamiast samego PSI?
- Dane wskazują, że rekombinacja w PSI stanowi istotne ograniczenie. Czy uważa Pani, że z perspektywy bioinżynierijnej zjawisko to można obejść stosując metody fizyczne (np. modyfikację elektrod, nanostruktury) lub biologiczne (mutacje PSI, modyfikacje białka)? Jak wyobraża Pani sobie przyszłość tego typu modyfikacji -- w kierunku fizyki czy biologii?
- Badania były prowadzone głównie na skali mikroskopowych elektrod. Jak wyobraża Pani sobie skalowanie takich systemów do makroskopowych ogniw? Jakie fundamentalne wyzwania pojawiają się przy próbie przeniesienia tego układu do skali praktycznego urządzenia (w kontekście np. stabilności białek, kosztu nanomateriałów)?

Podsumowując, należy podkreślić, że pani Alice Goyal Wypychowska złożyła rozprawę doktorską opartą na licznych, samodzielnie prowadzonych badaniach, o wysokim stopniu innowacyjności i złożoności. Eksperymenty przedstawione w pracy zostały starannie zaprojektowane na poziomie koncepcyjnym i przeprowadzone z dużą precyzją. Zarówno stopień trudności podjętego problemu badawczego, jak i jakość jego rozwiązania w pełni odpowiadają standardom wymaganym od rozpraw doktorskich, co potwierdza zgodność pracy z kryteriami określonymi w obowiązujących przepisach. Znaczna część wyników uzyskanych w ramach projektu została opublikowana w formie artykułów naukowych w prestiżowych, recenzowanych czasopismach międzynarodowych.

W świetle powyższego rekomenduję, aby pani Alice Goyal Wypychowska została dopuszczona do kolejnych etapów postępowania doktorskiego, w szczególności do publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Biorąc pod uwagę zakres przeprowadzonych badań oraz znaczenie uzyskanych wyników, rekomenduję również uznanie tej rozprawy doktorskiej za wyróżniającą się. Głównym osiągnięciem rozprawy pani Goyal Wypychowskiej jest kompleksowa identyfikacja i szczegółowa charakterystyka mechanizmów odpowiedzialnych za ograniczoną wydajność ogniw fotowoltaicznych opartych na Fotosystemie I. Osiągnięcie to uzupełnione zostało przez opracowanie dobrze uzasadnionych modyfikacji mających na celu złagodzenie tych ograniczeń oraz podjęcie wstępnych kroków w kierunku ich zastosowania w praktycznych układach. Choć przeprowadzone badania nie doprowadziły do natychmiastowych ani spektakularnych rezultatów aplikacyjnych, stanowią one istotny wkład naukowy, oferując dogłębną analizę procesów pośrednich i czynników wtórnych wpływających na wydajność takich systemów. W tym sensie rozprawa nie tylko poszerza fundamentalną wiedzę w tej dziedzinie, lecz także tworzy solidne podstawy do przyszłych badań, które mogą pomóc w przejściu do ich technologicznej implementacji.

Uprzejmie proszę o przyjęcie moich rekomendacji.

