



Toruń, 27 października 2025 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej magister Alice Goyal-Wypychowskiej,
zatytułowanej "*Light Conversion in Photosystem I-based
Artificial Systems*", przedstawionej Radzie Dyscypliny Nauki Fizyczne
Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu**

Rozprawa doktorska magister Alice Goyal-Wypychowskiej została przygotowana w Zakładzie Biofizyki Molekularnej na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem rozprawy doktorskiej jest prof. dr hab. Krzysztof Gibasiewicz, a rolę promotora pomocniczego pełni dr Sebastian Szewczyk. Zakres merytoryczny rozprawy obejmuje zakrojone na szeroką skalę eksperymentalne badania mechanizmów konwersji światła w układach hybrydowych opartych o białko fotosyntetyczne Fotosystem I (PSI). Z jednej strony Autorka skoncentrowała się na porównaniu wydajności transferu ładunku w strukturach złożonych z białek PSI naniesionych na podłoża przewodzące FTO. Eksperymenty te zostały przeprowadzone zarówno w roztworze (były to pomiary referencyjne) jak i dla struktur warstwowych. Drugim obszarem badań opisanym w rozprawie były eksperymenty mające na celu wykorzystanie sprzężenia między białkami PSI a metalicznymi nanostrukturami srebra. Tematyka badawcza podjęta w rozprawie jest aktualna i bardzo interesująca, zwłaszcza w kontekście prowadzonych od kilkunastu lat badań dotyczących wykorzystania naturalnych układów fotosyntetycznych do wytwarzania energii elektrycznej lub związków chemicznych. Badania przeprowadzone przez Doktorantkę wpisują się w ten nurt. Pozytywnie oceniam zrealizowany w ramach przygotowania rozprawy doktorskiej projekt, obejmujący zarówno syntezę nanostruktur metalicznych, ich charakteryzację strukturalną i optyczną, wytworzenie struktur hybrydowych zawierających PSI, a wreszcie przeprowadzenie dla szeregu tych struktur pomiarów fotoelektrochemicznych i optycznych, również z wykorzystaniem technik czasowo-rozdzielczych.

Stwierdzam, że rozprawa w zadowalającym stopniu prezentuje ogólną wiedzę Doktorantki w dyscyplinie nauki fizyczne i potwierdza umiejętność prowadzenia pracy badawczej. Jednocześnie stanowi ona oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego, wskazując jednocześnie na dalsze możliwe kierunki tych badań.

Zanim przejdę do dyskusji szczegółowej, chciałbym odnieść się do ogólnego wrażenia, które wywołuje lektura tej rozprawy doktorskiej. Manuskrypt ma w miarę logiczną, klasyczną strukturę, jest napisany w języku angielskim. Rozprawę czyta się dobrze, pomimo tego, że zwłaszcza w pierwszej części zawierającej wyniki badań przeprowadzonych dla PSI naniesionych na podłoża przewodzące FTO, tekst bywa silnie skondensowany, co po części wynika zapewne z faktu, że są to wyniki już opublikowane. Stanowi to pewne, choć nie do końca w mojej ocenie kompletne, uzasadnienie dla wykorzystania w tej części rozprawy jedynie rysunków pochodzących z artykułu naukowego. Pewien niedosyt z tym związany jest jednak skompensowany drugą częścią rozprawy, w której opisane są wyniki nieopublikowane. Uznaję zatem, że standard rozprawy doktorskiej jest zachowany.

Strona redakcyjna rozprawy doktorskiej jest poprawna. Choć nie jestem ekspertem w zakresie filologii angielskiej, to z łatwością znalazłem błędy stylistyczne, gramatyczne, związane z formatowaniem tekstu, opisem osi rysunków, sekwencją odniesień do rysunków, etc. Na szczęście nie ma takich uchybień zbyt wiele, i – co ważniejsze – ich obecność nie wpływa znacząco na lekturę samej rozprawy.

Na uznanie zasługuje włączenie do rozprawy doktorskiej rozdziału opisującego istniejący stan wiedzy w zakresie wykorzystania naturalnych układów fotosyntetycznych do konstrukcji ogniw elektrycznych czy paliwowych. Nie tylko umiejscawia to ocenianą rozprawę we właściwym kontekście, ale podkreśla także dodatkowo motywację do podjęcia się realizacji tak wymagającego i ambitnego projektu.

O ile przedstawioną mi do oceny rozprawę doktorską oceniam jako adekwatną dla ubiegania się o stopień doktora nauk fizycznych w dyscyplinie fizyka, to jej lektura skłania jednak do postawienia kilku pytań/problemów/zagadnień, które w moim odczuciu wymagają dodatkowego komentarza lub wyjaśnienia.

1. W części pierwszej rozprawy opisane są wyniki uzyskane dla białek PSI pochodzących z trzech różnych organizmów. Nie znalazłem w pracy uzasadnienia dla takiego wyboru.
2. W rozdziale 1.5 znajduje się informacja, że w kontekście zastosowań fotowoltaicznych wykorzystywano nanocząstki kadmu. Myślę, że to nieprawda. Podobnie, w dalszej części rozprawy Autorka próbuje udowodniać, że CdSe to metal (Tabela 2.3).
3. W odniesieniu do Rys. 1.6 chciałbym się dowiedzieć, jakie są względne relacje między rozmiarem użytych nanocząstek metalicznych a kompleksem PSI. Czasami wykonanie rysunku bez zachowania względnych zależności prowadzi do mylnych intuicji i niepoprawnych przewidywań.

4. Nanocząstki srebra użyte w rozprawie zostały zsyntezowane w heksanie (były zatem hydrofobowe), a następnie poprzez wymianę ligandów uczynione hydrofilowymi. Chciałbym się dowiedzieć jakie było uzasadnienie dla takiego podejścia. Synteza hydrofilowych nanocząstek srebra jest opisana w literaturze i wydaje się prostszym podejściem niż to wykorzystane w rozprawie. Czy były prowadzone eksperymenty, w których kontrolowano rozmiar albo morfologię nanocząstek srebra?
5. W rozprawie porównywane są wartości uzyskane w pomiarach fotoelektrochemicznych dla elektrod zbudowanych z PSI na FTO. Jednocześnie jednak, jak wynika z licznych zdjęć zamieszczonych w rozprawie, wielkość obszarów aktywnych wytworzonych fotoelektrod jest różna zależnie od fotosystemu, zastosowania nanocząstek srebra, etc. W związku z tym pojawia się pytanie o zasadność takiego porównania i o stopień zaufania dla uzyskanych wyników. W odpowiedzi na to pytanie może pomóc informacja, jak duży obszar fotoelektrody był oświetlany w eksperymencie. Dodatkowym aspektem związanym z tym zagadnieniem jest powtarzalność uzyskiwanych wyników: ile fotoelektrod każdego typu zostało wytworzonych i zbadanych i jak duży był rozrzut uzyskiwanych wartości.
6. Jakie jest uzasadnienie dla krzywych przedstawionych na Rys. 4.22? W przypadku nanocząstek hydrofobowych wartość średnia odpowiada minimum rozkładu, który sprawia wrażenie bimodalnego. W przypadku nanocząstek hydrofilowych zastosowany został inny rozmiar „kubelka”, więc bezpośrednie porównanie obu rozkładów jest utrudnione. Otrzymane wartości średnie wyznaczono z zadziwiającą dokładnością do setnych części nanometra, wartości te są pozbawione jakiegokolwiek szacowania błędu. W opisie tych wyników brakuje komentarza na temat bardzo dużego rozrzutu rozmiarów tych nanocząstek, sięgającego kilkuset procent.
7. Na stronie 108 Autorka napisała, że wyniki optycznych pomiarów stacjonarnych nie wskazują na jakiegokolwiek oddziaływanie między białkiem PSI a nanocząstkami srebra. Nie do końca się zgadzam z takim stwierdzeniem, gdyż w przypadku widm absorpcji wzajemne zależności między poszczególnymi pasmami zdecydowanie zmieniają się w miarę dodawania nanocząstek srebra do roztworu. Podobnie sytuacja wygląda w przypadku widm fluorescencji przedstawionych na Rys. 4.24.
8. Kontynuując wątek związany z pomiarem fluorescencji roztworów zawierających PSI i nanocząstki srebra, chciałbym się dowiedzieć dlaczego takie a nie inne długości fali wzbudzenia zostały wybrane w tym eksperymencie (400 nm, 431 nm, oraz 437 nm). Wszystkie one odpowiadają w mniejszym lub większym stopniu rezonansowi

plazmonowemu w nanocząstkach srebra, trudno więc oczekiwać znaczących jakościowych różnic między wynikami uzyskanymi dla tych wzbudzeń. Swoją drogą w rozprawie przedstawione są jedynie wyniki uzyskane dla wzbudzenia 400 nm, więc nie wiadomo, czy zmiana długości fali światła wzbudzającego spowodowała jakieś różnice w zachowaniu fluorescencji PSI. Brak jakiegokolwiek analizy wyników fluorescencji jest istotnym mankamentem rozprawy.

9. Kontynuując wątek mankamentów, to w mojej ocenie najlepszym i – praktycznie – niepodważalnym eksperymentalnym dowodem na oddziaływanie aktywnych optycznie materiałów z nanocząstkami metalicznymi jest pomiar zaników fluorescencji. Wskazuje on jednoznacznie, czy własności stanów wzbudzonych w tym przypadku fotosystemów PSI są modyfikowane przez charakterystyczny dla nanocząstek metalicznych rezonans plazmonowy. Nie rozumiem, dlaczego w celu weryfikacji tego efektu taki pomiar nie został przeprowadzony.

Podsumowując, rozprawa doktorska przygotowana przez magister Alice Goyal-Wypychowską opracowaniem interesujących zagadnień z zakresu interdyscyplinarnych badań dotyczących konwersji światła w hybrydowych układach zawierających fotosystemy PSI. Na szczególne podkreślenie zasługuje rozpiętość zagadnień poruszonych w rozprawie, obejmująca syntezę nanostruktur, wytwarzanie biofotoelektrod, charakteryzację morfologii i własności optycznych nanostruktur i ich kompozytów, czy wreszcie prowadzenie zaawansowanych pomiarów fotoelektrochemicznych i optycznych. Było to niewątpliwie zadanie ambitne i wymagające. Stwierdzam, że rozprawa prezentuje w stopniu zadowalającym ogólną wiedzę Doktorantki w dyscyplinie nauki fizyczne i potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Jednocześnie stanowi ona oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego. Podsumowując, przedstawiona mi do oceny rozprawa, zatytułowana "*Light conversion in Photosystem I-based artificial systems*", spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie magister Alice Goyal-Wypychowskiej do dalszych etapów procedury doktorskiej.



Sebastian Mackowski