



Politechnika Warszawska

Wydział Fizyki

Warszawa, 21.05.2025

Prof. dr hab. inż. Mariusz Zdrojek

Recenzja rozprawy doktorskiej Karoliny Gronkiewicz

Uwagi wstępne

Praca doktorska magister Karoliny Gronkiewicz zatytułowana „Single-molecule fluorescence on multiayer graphene and graphene boron nitride hybrids” zrealizowana była w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, pod kierunkiem prof. dr hab. Philip’a Tinnefeld’a. Promotorem pomocniczym była dr Izabela Kamińska. Manuskrypt pracy napisany jest w języku angielskim.

Manuskrypt pracy doktorskiej przedstawiony jest w klasycznej formie – monografii, składającej się przede wszystkim z trzech głównych części (nie numerowanych): Wstęp i podstawy teoretyczne, Materiały i metody oraz Wyniki. Dodatkowo monografia zawiera listę skrótów używanych w pracy, motywację, podsumowanie i perspektywy, appendix oraz obszerną listę referencji (ponad 230 pozycji). Każda z głównych części podzielona jest na numerowane rozdziały i podrozdziały, których zawartość jest spójna ze wskazanym obszarem.

Autorka pracy doktorskiej prezentowała swoje wyniki na kilku konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym (2 wystąpienia ustne, 6 posterów). Na uwagę zasługuje prezentacja ustna na prestiżowej konferencji Graphene 2023. Na jej dorobek naukowy składa się współautorstwo czterech publikacji w recenzowanych periodykach naukowych, z czego dwie są ściśle związane są z tematyką jego rozprawy doktorskiej a kolejna praca z tej tematyki jest w trakcie przygotowania (status na dzień przygotowywania recenzji). Całkowita liczba cytowań wspomnianych prac wynosi 56 (według bazy Scopus), a index Hirsha wynosi 3, co jest wynikiem satysfakcjonującym na tym etapie rozwoju naukowego.

Jedna z prac, na której oparta jest dysertacja i w której mgr. Gronkiewicz jest pierwszym autorem opublikowana jest w prestiżowym czasopiśmie *Nanoscale*. Drugą z prac, gdzie jest współautorką opublikowano w jeszcze lepszym czasopiśmie *Advanced Materials* (IF: 27,4), choć jej wkład nie jest wyraźnie sprecyzowany. Niepublikowane dane, zawarte w dysertacji, są podstawą do kolejnych publikacji naukowych.

Praca napisana jest poprawnym językiem angielskim co sprawia, że czyta się ją bardzo dobrze a wyniki prezentowane są w sposób przejrzysty i estetyczny (z wyjątkiem zdjęć SEM).

Uwagi krytyczne i pytania

Niewątpliwym atutem pracy jest jej interdyscyplinarność, łącząc w sobie inżynierię materiałową i biomolekularną na poziomie nanoskali ze zjawiskami fizycznymi rządzącymi w tych układach. Interdyscyplinarność była prawdopodobnie powodem tego, że niektóre z obszarów zawartych w pracy były potraktowane zbyt pobieżnie, takie jak np. skromny opis charakterystyki właściwości materiałów 2D, mało szczegółowy opis komplementarnych technik badawczych używanych w pracy (AFM/Raman/SEM). Bardziej rażącym brakiem w pracy był mało czytelny charakter zdjęć SEM oraz brak ujęcia statystycznego w niektórych



Politechnika Warszawska

Wydział Fizyki

badaniach (np. punktowe widma Ramana). Uwagi te jednak nie wyływają krytycznie na moją ostateczną ocenę pracy.

Szczegółowe pytania i komentarze dotyczące pracy, które nasunęły się podczas analizy manuskryptu:

- Czy grafen faktycznie jest rewolucją jeśli chodzi o podłoża do badania fluorescencji pojedynczych fluoroforów? Czy są inne komplementarne materiały dające podobne możliwości? (str. 39)
- Jaka jest natura wiązania molekuł DNA z siecią krystaliczną grafenu? (str. 40)
- Na str. 55/56 opisana jest metodologia optymalizacji przenoszenia grafenu na podłoża szklane. Jakie są dowody na pozytywne wyniki tej optymalizacji? Brak jest danych. Czy używany grafen jest polikrystaliczny? Jak uzasadnione jest stwierdzenie wysokiej jakości warstw grafenu (nie tylko w sensie struktury ale również zanieczyszczeń powstałych w procesie przenoszenia)?
- Metodologia (str. 65) – jaka była moc lasera na próbce przy pomiarach widm Ramana? Zgaduję, że podana wartość 1mW to moc lasera.
- Rys. 9.3 Czy fluorescencja badana była dla próbki z podłożem grafenowym?
- Str. 79-81 Zdjęcia SEM są prawie nieczytelne i nie w pełni udowadniają jakość warstwy grafenowej. Widać niekiedy pęknięcia warstwy. Czy jest to kwestia jakości zdjęcia? Czy na tych próbkach robione były również pomiary AFM lub mapy ramanowskie?
- Widma ramanowskie na rys. 10.4 i 10.5 są robione dla pojedynczych punktów i udowadniają jedynie to, że w tych właśnie punktach mamy mono- i dwu warstwę. Pik D na wszystkich widmach świadczy o jakimś niepomijalnym poziomie defektów. Czy te widma są powtarzalne? Czy były robione mapy ramanowskie i histogramy parametrów modów 2D, G i D (nie tylko porównanie 4 punktów jak na rys. 10.6)?
- Str. 86. Autorka twierdzi, że „stosowana metoda zapewnia precyzyjną kontrolę nad liczbą warstw i ich jednorodnością na całym podłożu”. Na ile to stwierdzenie jest precyzyjne?
- Str. 86. Autorka twierdzi, że analizowała szerokość pików 2D jako wskaźnik jakości warstw, co jest słuszne. Ale gdzie są dane potwierdzające to stwierdzenie? Z ilu punktów na warstwach grafenu były zbierane?
- W rozdziale 2.3.2 i 2.3.3. czasem brakuje danych dla próbki z 3-warstwami grafenu (w szczególności rys. 10.11 jest interesujący). Jaki jest tego powód? Dlaczego rozrzut wartości kGET dla 3-warstwy jest większy niż dla pozostałych (rys. 10.11)?
- Przebiegi czasowe na rys. 10.17 c i d wykazują ciekawą bistabilność w stanie świecenia. Czy ten efekt jest powtarzalny na wszystkich badanych próbkach? Czy autorka próbowała stwierdzić jak rozkłada się czas obecności w obu stanach (histogram)?
- Rozdział 3.1. Zdjęcia AFM pokazują dość spore zanieczyszczenie warstw hBN. Czy zanieczyszczenia biorą się z procesu nanoszenia na podłoża? Czy w procesie optymalizacji faktycznie udało się usunąć wszystkie zanieczyszczenia? Jak była grubość warstw hBN? Czy były robione badania AFM i mapy ramanowskie dla najlepszych próbek?
- Czy zauważono różnice przy procesie unieruchomienia molekuł DNA na podłożu grafenu i hBN? Czy natura wiązania jest taka sama?
- Czy dla wykonanych heterostruktur hBN/grafen były robione badania jakości/czystości – Raman/AFM?



Politechnika Warszawska

Wydział Fizyki

Ocena wraz z uzasadnieniem

Warunki stawiane rozprawom doktorskim, zostały określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Zgodnie z tym przepisem rozprawa doktorska powinna prezentować ogólną wiedzę teoretyczną kandydatki w danej dyscyplinie oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, a ponadto przedmiotem rozprawy doktorskiej ma być oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Mając powyższe na uwadze, po kolei odnoszę się poniżej do tych przesłanek:

1. Stwierdzam, że rozprawa doktorska zawiera i poprawnie prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną z zakresu obejmującego dyscyplinę nauki fizyczne.

Uzasadnienie: Oceniam, że autorka pracy: (i) poprawnie zdefiniowała obszar badawczy i jasno określiła problem naukowy jakim się zajmuje, czyli badania zjawisk interakcji (transferu energii) pomiędzy nanostrukturami DNA na platformie zbudowanej z materiałów o strukturze dwuwymiarowej; (ii) w sposób poprawny przybliżyła opis zjawisk interakcji światła z materią skondensowaną, uwzględniając różnorodne procesy transferu energii (radiacyjne i nieradiacyjne); (iii) przybliżyła w sposób skrócony podstawowe właściwości grafenu jako platformy 2D, ale przede wszystkim w ujęciu związanym ze zjawiskiem transferu energii; (iv) obszernie opisała fundamenty związane z podstawowymi właściwościami nanostruktur DNA oraz zagadnienia związane z technologią DNA origami, również w świetle mechanizmów transferu energii w nanoskali; (v) przedstawia mechanizmy interakcji w systemie grafen-DNA; (vi) w sposób klarowny przybliża problematykę badań fluorescencji pojedynczych molekuł, w tym również tych gdzie grafen służy jako platforma oraz uwzględnia stosowaną w tym aspekcie metodologię; (vii) kompleksowo przybliża dostępną wiedzę związaną ze stosowaniem wielowarstw grafenowych i heksagonalnego azotu boru oraz ich heterostruktur służące jako podłoża w badaniach transferu energii z molekuł DNA do podłoża; (viii) w ogólności, w sposób prawidłowy nawiązuje do znanej w omawianym obszarze literatury, wykazując przy tym dość obszerną bibliografię; (ix) przedstawia wstęp teoretyczny, który jest adekwatny do podjętego przez nią problemu badawczego, co stanowi dobrą podstawę do zrozumienia wyników pracy.

2. Stwierdzam, że rozprawa doktorska jest dowodem na to, że kandydatka ubiegająca się o nadanie stopnia doktora wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Uzasadnienie: Uważam, że p. Karolina Gronkiewicz (i) prawidłowo zdefiniowała hipotezę badawczą, którą jest zrozumienie wpływu grafenu i heksagonalnego azotu boru na procesy transferu energii w nanostrukturach DNA na podstawie badań fluorescencji; (ii) przekonywująco uzasadniła celowość podjęcia się tej tematyki badawczej, biorąc pod uwagę istniejącą literaturę naukową; (iii) wykazała się wiedzą i umiejętnością przygotowania podłoży grafenowych (mono- i wielowarstwowych) wykorzystując proces transferu na grafenu z miedzie na podłożu szklane; (iv) udowodniła umiejętność przygotowania próbek z nanostrukturami DNA; (v) wykazała się znajomością techniki badawczej (mikroskopia konfokalna) będącej podstawowym narzędziem w prezentowanej oraz technik



Politechnika Warszawska

Wydział Fizyki

komplementarnych – SEM/Raman/AFM; (vi) wykazała się umiejętnością zbierania i analizy danych badawczych oraz ich zrozumiałej prezentacji;

(v) udowodniła również umiejętność przygotowania publikacji naukowych – w jednej będącej podstawą pracy doktorskiej jest pierwszym autorem; (vi) posiada umiejętność interpretacji i przedstawiania przekonujących wniosków na podstawie swoich wyników, podpierając się przy tym doniesieniami literaturowymi.

3. Stwierdzam, że rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Uzasadnienie: Ogólnym problemem naukowym wskazanym przez autorkę było zbadanie wpływ platformy z materiałów dwuwymiarowych (grafen, hBN) na zjawisko fluorescencji i dynamiki transferu energii w nanostrukturach DNA wykorzystując koncepcję GET (Graphene Energy Transfer). Mając na uwadze podjęty przez p. Gronkiewicz problem badawczy można wskazać następujące argumenty stanowiące o oryginalnym wkładzie autorki w jego rozwiązanie: (i) zmodyfikowała układ eksperymentalny do pomiaru fluorescencji (mikroskop konfokalny) w celu zwiększenia jego możliwości pomiarowych (zwiększenie zakresu spektralnego, możliwość selekcji wielu okien spektralnych); (ii) zbadała zmianę wydajności transferu energii na podłożu grafenowym z różną liczbą warstw (1-3), udowadniając zależność skalowania się wydajności GET dla nanostruktur origami DNA oraz pokazała zależność wygaszania fluorescencji od liczby warstw; (iii) wykazała zwiększenie rozdzielczości GET przy zastosowaniu dwuwarstwy grafenu w porównaniu do jednej, co może zwiększyć możliwości aplikacyjne platformy 2D w obszarze biosensoryki; (iv) zastosowała dwuwymiarowe heterostruktury grafen-hBN jako nową platformę do badania fluorescencji unieruchomionych na ich powierzchni prostopadłych struktur DNA (odpowiednio dla kombinacji grafen-hBN-DNA oraz hBN-grafen-DNA); (v) zbadała stabilność struktur DNA na powierzchni hBN wykazując brak dyfuzji tych struktur potwierdzając ich solidne zakotwiczenie na powierzchni.

W związku z powyższym, jednoznacznie stwierdzam, że ocena przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej jest pozytywna i może być ona podstawą uzyskania stopnia doktora w dyscyplinie nauki fizyczne ponieważ spełnia warunki określone w stosownej ustawie.

Niniejszym, wnoszę o dopuszczenie mgr Karoliny Gronkiewicz do kolejnych etapów procedury ubiegania się o stopień doktora.