

Kraków 22.08.2017

Dr hab. Ewa Dryzek, prof. IFJ PAN
Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk
im. H. Niewodniczańskiego
Oddział Fizyki Materii Skondensowanej
Zakład Badań Strukturalnych
ul. Radzikowskiego 152
31-342 Kraków

**Recenzja rozprawy doktorskiej
pt. „Development of novel plastic scintillators
based on polyvinyltoluene for the hybrid J-PET/MR tomograph”
autor: mgr inż. Anna Wieczorek**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska pt. „Development of novel plastic scintillators based on polyvinyltoluene for the hybrid J-PET/MR tomograph” przygotowana została pod opieką promotorską prof. dr hab. Pawła Moskala w Zakładzie Fizyki Jądrowej Instytutu Fizyki im. M. Smoluchowskiego na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Promotorem pomocniczym pracy doktorskiej był dr Andrzej Kochanowski z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Pani mgr inż. Anna Wieczorek wykonała pracę doktorską w ramach studiów doktoranckich prowadzonych przez Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

Doktorantka jest współautorką imponującej liczby 42 publikacji w tym 28 wykazanych w bazie Web of Science oraz zgłoszenia patentowego pt. „Zastosowanie 2-(4-styrylofenylo)benzoksazolu oraz scyntylator polimerowy”.

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było opracowanie i charakterystyka nowatorskiego scyntylatora. Znajdzie on zastosowanie w cyfrowym skanerze pozytonowej tomografii emisyjnej (PET). Pierwszy prototyp skanera nazwanego Jagiellonian PET (J-PET) został zbudowany w oparciu o paski scyntylatorów plastikowych długości 50 cm na Uniwersytecie Jagiellońskim. Nowatorskie rozwiązanie zastosowane przez Doktorantkę polega na wykorzystaniu 2-(4-styrylofenylo)benzoksazolu jako substancji przesuwającej widmo emisji w kierunku dłuższych fal (wavelength shifter). Otrzymany scyntylator charakteryzuje się między innymi dużą wartością odwrotności liniowego współczynnika absorpcji światła określaną jako efektywna długość pochłaniania światła przez ośrodek (light attenuation length). Ma to zasadnicze znaczenie w przypadku scyntylatorów w postaci długich pasków, które są kluczowym elementem nowego skanera J-PET. Warto podkreślić, że do chwili obecnej scyntylatory plastikowe nie były badane w perspektywie ich zastosowania w skanerach PET. Ze względu na znacznie niższe koszty wytwarzania w porównaniu do szeroko stosowanych w skanerach PET scyntylatorów nieorganicznych stwarzają one możliwości obniżenia kosztów produkcji oraz przy zastosowaniu fotopowielaczy krzemowych (SiPM) budowę urządzenia hybrydowego łączącego dwie metody diagnostyczne tj. PET i rezonans

magnetyczny (MRI). Wszystko to sprawia, że tematyka podjęta w pracy doktorskiej jest ważna, aktualna i niezbędna do realizacji projektu J-PET.

W pracy przedstawiono metodę syntezy chemicznej 2-(4-styrylofenylo)benzoksazolu oraz metodę wytwarzania scyntylatorów J-PET w procesie polimeryzacji. Kluczowym zagadnieniem podjętym przez autorkę było zoptymalizowanie stężenia 2-(4-styrylofenylo)benzoksazolu tak, aby otrzymane scyntylatory charakteryzowały się maksymalną wydajnością świetlną. Charakterystyka działania otrzymanych scyntylatorów została przeprowadzona w oparciu o badania widma emisji, wydajności świetlnej oraz czasu narastania impulsu i czasu wyświecania. Pozwoliło to na porównanie wyprodukowanego scyntylatora J-PET z najlepszymi dostępnymi na rynku komercyjnymi scyntylatorami plastikowymi. Doktorantka przeprowadziła również badania, które rzucają światło na zagadnienie stabilności termicznej struktury otrzymanego scyntylatora, co jest istotne z punktu widzenia określenia jego warunków pracy.

Krótkie omówienie pracy

Praca napisana jest w języku angielskim, liczy 89 stron włączając Abstrakt i krótkie Streszczenie w języku polskim, listę używanych skrótów oraz spis literatury (105 pozycji). Dysertacja została podzielona na 10 rozdziałów. Zawiera łącznie 40 rysunków (w tym zdjęcia otrzymanych scyntylatorów, prototypu skanera J-PET i nowego pieca do produkcji scyntylatorów paskowych) oraz 12 tabel.

W rozdziale 1 stanowiącym wstęp zostały przedstawione najważniejsze przesłanki podjętej przez Doktorantkę tematyki badań oraz został sformułowany cel badań. Rozdział ten prezentuje również układ całej pracy.

W rozdziale 2 Autorka w sposób skrótowy przedstawia podstawy PET podkreślając wysokie koszty scyntylatorów nieorganicznych stosowanych w konwencjonalnych skanerach PET, następnie krótko prezentuje ideę skanera zbudowanego w oparciu o znacznie tańsze paskowe scyntylatory plastikowe J-PET, który mógłby współpracować ze skanerem rezonansu magnetycznego.

Rozdział 3 zawiera ogólne informacje dotyczące scyntylatorów nieorganicznych i organicznych. Przedstawiony jest w nim mechanizm scyntylacji w scyntylatorach plastikowych, które najczęściej są układami złożonymi z trzech elementów: bazy polimerowej, pierwszego dodatku fluoroscencyjnego (scyntylatora) i drugiego dodatku fluoroscencyjnego (substancji przesuwającej widma emisji w kierunku dłuższych fal). W rozdziale tym podane są przykłady substancji najczęściej stosowanych jako bazy polimerowe i dodatki fluoroscencyjne oraz podane są informacje na temat 2-(4-styrylofenylo)benzoksazolu.

W rozdziale 4 wyliczone zostały metody doświadczalne użyte w pracy. W sposób ogólny i bardzo skrótowy wspomniano proces polimeryzacji prowadzący do otrzymania nowego scyntylatora oraz metody eksperymentalne użyte do wyznaczenia jego parametrów takich jak wydajność świetlna, widmo emisyjne, czas narastania impulsu i czas wyświecania. Wspomniano również o zastosowaniu kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz spektroskopii czasu życia pozytonów (PALS) do określenia temperatur przejść termicznych i zmian strukturalnych w próbkach scyntylatora.

W dalszej części pracy, czyli w Rozdziałach 5-9 mgr inż. Anna Wieczorek zaprezentowała metodę otrzymywania oraz wyniki badań próbek scyntylatora J-PET wraz z ich analizą i porównaniem z najlepszymi komercyjnymi scyntylatorami.

Rozdział 5 prezentuje trzy związki chemiczne, które były wzięte pod uwagę jako potencjalne substancje przesuujące widmo oraz wyniki pomiarów wydajności świetlnej scyntylatorów zawierających badane substancje względem stylobenu.

Rozdział 6 opisuje proces polimeryzacji w masie zastosowany do otrzymania scyntylatorów J-PET.

Rozdział 7 stanowi istotną część pracy. Zawiera on wyniki badań właściwości scyntylatora J-PET i porównanie z najlepszymi komercyjnymi scyntylatorami plastikowymi. Doktorantka zmierzyła widma absorpcji i emisji światła dla nowej substancji przesuującej widmo emisji w kierunku dłuższych fal 2-(4-styrylofenylo)benzoksazolu oraz dla scyntylatora J-PET, w którym zastosowano tę substancję. Pozwoliło to na wyciągnięcie ważnego wniosku, że poszerzenie widma emisji dla większych długości fal światła w porównaniu z widmem scyntylatora BC-420 sprawia, że w większym stopniu przekrywa się ono z obszarem maksymalnej wydajności kwantowej fotopowielaczy krzemowych. Zastosowanie fotopowielaczy krzemowych stanowi dalszą perspektywę budowy skanera J-PET. Równie ważne było określenie optymalnego stężenia substancji przesuującej widmo emisji tak, aby otrzymać maksymalną wydajność świetlną. Doktorantka określiła również parametry czasowe scyntylatora J-PET tj. czas narastania impulsów i czas wyświecania.

W rozdziale 8 pt. „Structure of J-PET scintillators” Doktorantka przedstawia wyniki badań lepkości, które posłużyły do oszacowania, czy masa molekularna otrzymanych w procesie polimeryzacji scyntylatorów J-PET jest optymalna. Bardzo interesujące wydaje się zastosowanie PALS do określenia zmian objętości swobodnych w funkcji temperatury i porównanie otrzymanych wartości temperatur wskazujących na zmiany strukturalne z wynikami pomiarów DSC.

Rozdział 9 opisuje produkcję scyntylatorów J-PET w postaci długich pasków oraz wyniki pomiarów absorpcji fotonów scyntylacyjnych w scyntylatorach o takim kształcie.

Rozdział 10 zawiera końcowe wnioski oraz podsumowanie całej rozprawy doktorskiej.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska wnosi istotny wkład do projektu budowy skanera J-PET. Dysertacja ma przede wszystkim charakter aplikacyjny i bez wątplenia można ją określić jako interdyscyplinarną. Kandydatka do stopnia doktora rozwiązała problem naukowy polegający na opracowaniu efektywnej technologii otrzymywania nowego scyntylatora spełniającego wysokie wymagania umożliwiające jego zastosowanie do budowy skanera J-PET. Doktorantka z całą pewnością osiągnęła postawione cele i aby tego dokonać musiała zapoznać się dogłębnie z wieloma zagadnieniami z różnych dziedzin nauki od chemii organicznej i inżynierii materiałowej do metod eksperymentalnych fizyki jądrowej. Ta wiedza była niezbędna, aby zrealizować kolejne etapy badań od procesu polimeryzacji do określenia właściwości i pomiarów ważnych parametrów otrzymanych scyntylatorów. Osiągnięcie sukcesu wiązało się z przemyślanym wyborem odpowiednich substancji mających potencjał jako dodatki scyntylacyjne i żmudną pracą, której rezultatem było opracowanie składu chemicznego i całej procedury polimeryzacji. Ogromne wrażenie robi sam pomysł użycia substancji, która pomimo swoich różnorodnych innych zastosowań

nie była do tej pory stosowana jako dodatek scyntylacyjny czyli 2-(4-styrylofenylo)benzoksazolu. Równie ważnym osiągnięciem jest otrzymanie jednorodnego materiału scyntylacyjnego nie obciążonego wadami, które mogłyby niekorzystnie wpływać na pracę wyprodukowanych z niego scyntylatorów. Jest to szczególnie warte podkreślenia w przypadku produkcji scyntylatorów o stosunkowo dużych rozmiarach. Bardzo interesujące jest także zastosowanie metody PALS, która pozwala śledzić zmiany lokalnych objętości swobodnych z temperaturą, co umożliwiło uzyskanie dodatkowych informacji na temat stabilności termicznej otrzymanych scyntylatorów.

Uwagi krytyczne i pytania do Doktorantki

Praca jest napisana starannie i przejrzyście. Jednak zapoznając się z jej treścią czytelnik może mieć pewien niedosyt wynikający częściowo z przyjętej przez Doktorantkę koncepcji pracy, która w zbyt małym stopniu zdaniem recenzentki uwzględnia aspekt dydaktyczny.

Ze względu na szeroki zakres zagadnień poruszanych w pracy wydaje się, że Autorka powinna poświęcić nieco więcej miejsca omówieniu np. oddziaływania kwantów gamma z materią, które zachodzi w scyntylatorze, ponieważ określa ono kształt zależności liczby zliczeń od amplitudy sygnału z fotopowielacza opisanych w Rozdziale 5, czy też histogramów ładunku na anodzie fotopowielacza prezentowanych w Rozdziale 7.

Zdaniem recenzentki zamieszczenie listy używanych skrótów na początku pracy (zamiast na jej końcu) a nawet dodatkowo podanie pewnych definicji np. parametrów używanych do oceny jakości fotopowielaczy stosowanych przez producentów sprawiłoby, że praca stałaby się bardziej przyjazna dla czytelnika.

Pewnego doprecyzowania wymaga również opis eksperymentu zamieszczony w Rozdziale 5. Eksperyment ten posłużył do wyznaczenia względnej wydajności świetlnej scyntylatorów zawierających różne dodatki scyntylacyjne przesuwające widmo emisji w kierunku dłuższych fal. Uzupełnienia wymagają informacje dotyczące schematu rozpadu zastosowanego izotopu $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$, czy też użytej aparatury pomiarowej. Istotne byłoby również wyjaśnienie, dlaczego względne położenie krawędzi Comptona definiuje względną wydajność świetlną. Jakie dodatkowe czynniki należy wziąć pod uwagę przy interpretacji wyników i czy w przypadku badanych scyntylatorów można zaniedbać różnice w wydajności kwantowej fotokatody fotopowielacza? Na Rys. 7 pokazana jest tylko zależność otrzymana dla stylobenu, który był materiałem odniesienia. Jak wyglądają zależności dla badanych scyntylatorów? Ponadto wzór funkcji Fermiego użytej do opisu kształtu krawędzi Comptona, wzór (1) na str. 28, nie jest poprawny.

Wyjaśnienia wymaga również, to w jaki sposób została wyznaczona wartość względnej wydajności fluorescencji scyntylatora J-PET w stosunku do antracenu podana w Tabeli 12. na str. 76.

Uwagi redakcyjne

Pod względem redakcyjnym praca jest starannie przygotowana. Jednak Doktorantka nie ustrzegła się przed drobnymi błędami językowymi i pewnymi nieścisłościami, które ze względu na obowiązki recenzenta są wymienione poniżej.

- W podpisie pod Rys. 13 jest napisane „Absorption and emission spectra of 2,5-diphenyloxazole (PPO) are marked with green solid line and green dashed line.” Linia kreskowana na rysunku jest czerwona.
- Na str. 37 Autorka odwołuje się do Rys. 14, jako przedstawiającego widmo emisji scyntylatora J-PET. Jest jednak ono pokazane na Rys. 15.
- We wzorze (7) na str. 52 opisującym lepkość właściwą zamiast n_r powinno być η_r .
- Lepkość zredukowana na osi pionowej na Rys. 24 (str. 52) powinna być wielkością mianowaną.
- Interpretacja Rys. 31 na str. 62: „At temperature 300 K the size of free volume is doubled.” Z rysunku wynika, że rozmiar objętości swobodnych tj. objętość w nm^3 podwaja się, ale w jeżeli weźmie się pod uwagę cały zakres temperatury, w którym przeprowadzone zostały pomiary: zmiana od 0.08 do 0.16 nm^3 .

Podsumowanie

Pracę mgr inż. Anny Wieczorek uważam, za interesującą i wartościową ze względu na jej walory poznawcze ale przede wszystkim z uwagi na jej dużą potencjalną wartość aplikacyjną. Uwagi krytyczne zamieszczone w niniejszej recenzji nie wpływają na jej wysoką ocenę.

Warto również wspomnieć, że pracując w zespole, który podjął się budowy skanera J-PET Doktorantka została współautorką wielu publikacji wychodzących poza zakres recenzowanej dysertacji.

Reasumując stwierdzam, iż przedłożona do recenzji praca pt. „Development of novel plastic scintillators based on polyvinyltoluene for the hybrid J-PET/MR tomograph”, której autorką jest mgr inż. Anna Wieczorek” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (art. 13) z dnia 14 marca 2003 r. i wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Eme Dyzala