

Prof. dr hab. Elżbieta Jartych
Politechnika Lubelska
ul. Nadbystrzycka 38 A
20-618 Lublin
e.jartych@pollub.pl

Lublin, dnia 15 listopada 2022 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Winiarczyk pt:
"Oddziaływania nadsubtelne w modyfikowanych powierzchniowo nanocząstkach
magnetytu"**

Recenzja została przygotowana na zlecenie Pana Dyrektora Instytutu Fizyki UMCS dr hab. Ryszarda Zdyba, prof. UMCS (pismo z dn. 6.10.2022 r.) na podstawie uchwały Rady Naukowej Instytutu Fizyki UMCS z dn. 26 września 2022 r.

Ocena układu rozprawy doktorskiej

Rozprawa na 178 stronach zawiera tekst, 89 rysunków, 22 tabele, 51 wzorów oraz 228 odnośników literaturowych. Składa się ze wstępu, siedmiu rozdziałów oraz podsumowania. We wstępie rozprawy określono tematykę badań dotyczącą zastosowania spektroskopii mössbauerowskiej w analizie właściwości magnetycznych nanocząstek magnetytu otrzymywanego metodą współstrącania a następnie modyfikowanych powierzchniowo wybranymi związkami organicznymi. W części teoretycznej pracy w kolejnych rozdziałach opisano spektroskopię mössbauerowską i parametry oddziaływań nadsubtelnych, właściwości magnetyczne nanocząstek i wybrane metody ich syntezy, sposoby modyfikacji powierzchni oraz zastosowanie nanocząstek w hipertermii. W części eksperymentalnej scharakteryzowano materiał badań, opisano zastosowane metody badawcze i szczegóły preparatyki próbek. Ostatni, obszerny rozdział poświęcono przedstawieniu wyników badań, ich interpretacji i wnioskom szczegółowym. Praca kończy się podsumowaniem i wnioskami ogólnymi. Układ rozprawy oceniam jako prawidłowy, z tym zastrzeżeniem, że nieelegancko wygląda w spisie treści w rozdziale nr 8 wielokrotne powtarzanie tytułów podrozdziałów „spektroskopia Mössbauera”, „pomiar kalorymetryczny”, „podsumowanie”, etc..

Ocena zastosowanego piśmiennictwa w ramach rozprawy doktorskiej

Bibliografia zawiera 228 pozycji. Większość cytowanych prac zostało opublikowanych w latach 2000-2021 w czasopiśmie naukowych z różnych dyscyplin, takich jak: fizyka, chemia, inżynieria materiałowa, nanotechnologia, medycyna. Pokazuje to, że podjęta w dysertacji tematyka badawcza jest aktualna i interdyscyplinarna. Inne źródła z lat 1950-1970 oraz 1982-1998 stanowią artykuły naukowe i podręczniki akademickie, z których zaczerpnięto wiedzę merytoryczną o magnetyzmie ciał, oddziaływaniach nadsubtelnych i metodach charakteryzacji materiałów. W spisie bibliograficznym zdarzają się drobne błędy, np. brak roku publikacji (poz. [26]), brak tytułu (poz. [113]), błąd w nazwisku (poz. [174]). Ponadto jest on niejednolity, niektóre nazwy czasopism są pełne, dla innych zastosowano skróty.

Wskazanie oraz ocena celu pracy kandydata

Celem głównym rozprawy doktorskiej było pokazanie, jaki wpływ na oddziaływania nadsubtelne oraz wybrane właściwości fizykochemiczne nanocząstek magnetytu mają różne warunki syntezy chemicznej. Cel został jasno określony i jest ciekawy zarówno ze względów poznawczych jak i aplikacyjnych. Dzięki zastosowaniu spektroskopii mössbauerowskiej poznano oddziaływania nadsubtelne w nanocząstkach magnetytu o różnych rozmiarach zarówno w postaci niemodyfikowanej jak i modyfikowanej powierzchniowo wybranymi surfaktantami. Duże znaczenie praktyczne mają wyniki badań kalorymetrycznych nanocząstek ze względu na możliwe zastosowania w dziedzinie hipertermii cieczy magnetycznych. Sformułowano także trzy tezy badawcze, które zachęcają do czytania i są pretekstem do przeprowadzenia badań. Mam jednak następujące zastrzeżenie: najpierw powinna być postawiona teza (lub tezy), co wynikać powinno z analizy aktualnego stanu wiedzy, a następnie sformułowane cele, które służyć będą udowodnieniu tez.

Wskazanie oraz ocena zastosowanych metod badawczych

Główną metodą badawczą wykorzystaną w niniejszej pracy w badaniach próbek nanocząstek magnetytu jest spektroskopia mössbauerowska oparta na ^{57}Fe . Jest to metoda właściwa do rozpoznawania żelaza metalicznego, żelaza w postaci tlenków i wodorotlenków oraz innych faz zawierających w swym składzie żelazo. W zmierzonym widmie mössbauerowskim danej próbki można zaobserwować wiele różnych składowych podwidm, które niosą informację o oddziaływaniach nadsubtelnych poszczególnych faz. Udział procentowy danej składowej może być oszacowany z powierzchni linii widmowych. Struktura krystaliczna badanego materiału była określana na podstawie dyfraktogramów zaś morfologia nanocząstek była obserwowana za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM. Dyfrakcja rentgenowska XRD potwierdziła otrzymanie podczas syntez krystalicznego magnetytu. Dzięki metodom XRD i TEM otrzymano wyniki dotyczące rozmiarów wytworzonych nanocząstek oraz rozkładu ich wielkości. W przypadku nanocząstek o modyfikowanej surfaktantami powierzchni w celu uzyskania informacji o ich rozmiarach i stopniu aglomeracji zastosowano także metodę dynamicznego rozpraszania światła DLS. Proces adsorpcji surfaktantów, które modyfikowały powierzchnię nanocząstek magnetytu był badany za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR, dzięki czemu uzyskano informacje o obecności grup funkcyjnych charakterystycznych dla danego związku opłaszczającego. Właściwości termiczne, w szczególności potencjał grzewczy nanocząstek określono stosując pomiary kalorymetryczne. Wszystkie zastosowane w pracy metody badawcze oceniam jako trafne i niosące wiarygodne i cenne informacje o strukturze i właściwościach fizykochemicznych badanych materiałów.

Ocena części rozprawy doktorskiej dotyczącej omówienia wyników badań

Okolo 43 % tekstu rozprawy stanowi szczegółowe omówienie wyników badań. Opisano kolejno cztery serie pomiarowe mające na celu poznanie wpływu na strukturę i właściwości nanocząstek następujących czynników: (a) metody syntezy, (b) stężenia zasady amonowej, (c) rodzaju związku organicznego użytego do powierzchniowej modyfikacji nanocząstek oraz (d) jednoczesnego procesu syntezy i funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek. We wcześniejszym rozdziale scharakteryzowano materiał odniesienia, tj. magnetyt objętościowy (a także maghemit) opisując wyniki badań dyfraktometrycznych i mössbauerowskich w zależności od temperatury. Dla każdej serii próbek dyfraktogramy zostały opracowane metodami Rietveld'a i Williamsona-Halla, dzięki czemu uzyskano dane

o parametrach sieci krystalicznej, średnich rozmiarach nanocząstek i średnim poziomie naprężenia sieci. Na podstawie obrazów mikroskopowych TEM sporządzono histogramy przedstawiające rozkład wielkości nanocząstek. Wyniki badań techniką DLS przedstawiono w formie rozkładów średnic hydrodynamicznych nanocząstek. Widma FTIR nanocząstek modyfikowanych powierzchniowo porównywano z widmami referencyjnymi a ich analiza potwierdziła obecność powłok opłaszczających.

Najważniejszą częścią opisu wyników badań z punktu widzenia tematu rozprawy są widma mössbauerowskie. Zarejestrowano je z dobrą statystyką i opracowano w większości przypadków metodą dyskretnych składowych. W przypadku nanocząstek niemodyfikowanych o średnich rozmiarach 6,6 nm oraz 8,3 nm dla zmierzonych w różnych temperaturach widm zastosowano metodę rozkładu pól nadsubtelnych. Opracowanie numeryczne wyników pozwoliło uzyskać parametry oddziaływań nadsubtelnych, które przedstawiono w wielu tabelach. Większość składowych występujących w widmach została zinterpretowana, tj. przypisana konkretnym położeniom jonów żelaza Fe^{2+} i Fe^{3+} w sieci krystalicznej magnetytu (maghemitu). Najważniejszym wynikiem badań mössbauerowskich było udowodnienie, że uzyskane podczas syntezy nanocząstki są superparamagnetyczne i największy nacisk w interpretacji widm położono na określeniu udziału procentowego fazy superparamagnetycznej.

Wszystkie wyniki badań przedstawiono w sposób jasny, szczegółowo je opisując i interpretując. Dla każdej serii próbek zrobiono podsumowanie i wyciągnięto wnioski. W ten sposób przedstawiony opis jest logiczny i daje możliwość prześledzenia wieloletniej systematycznej pracy badawczej.

Informacje dotyczące praktycznego zastosowania uzyskanych wyników badań

Głównym wynikiem przeprowadzonych badań mającym znaczenie praktyczne jest pokazanie, że uzyskane nanocząstki magnetytu zarówno niemodyfikowane, jak i modyfikowane powierzchniowo, posiadają zdolność do generowania ciepła w zewnętrznym polu magnetycznym. Potwierdza to ich potencjalne zastosowanie w hipertermii cieczy magnetycznych jako metody terapeutycznej w leczeniu chorób nowotworowych oraz metody wspomagającej radioterapię czy chemioterapię. Wysoki potencjał grzewczy wykazały próbki nanocząstek opłaszczonych chitozanem i przygotowanych z udziałem ultradźwięków.

Informacje o nieprawidłowościach w ocenianej rozprawie

W ogólności rozprawa jest dobrze napisana i zilustrowana czytelnymi, kolorowymi rysunkami. Autorka nie ustrzegła się jednak pewnych nieprawidłowości natury merytorycznej i redakcyjnej.

Uwagi merytoryczne:

- (1) w opisie wyników ze spektroskopii mössbauerowskiej niejednolicie przedstawiono uzyskane z widm wartości parametrów oddziaływań nadsubtelnych, tzn. (i) dla serii I brakuje tabel z parametrami dla próbki 2 i 3 w zależności od temperatury (pokazano tylko zależność nadsubtelnego pola magnetycznego i udział składowej paramagnetycznej od temperatury, Rys. 34 i 35), (ii) dla serii II także brakuje wartości parametrów oddziaływań nadsubtelnych poszczególnych składowych, o czym jest mowa w tekście na str. 98 i 104, (iii) brak widm i tabel dla próbek serii IV, tj. CS 15 i US CS 15;

- (2) w przypadku serii III i IV nie zinterpretowano dużych, tj. powyżej 1 mm/s, wartości przesunięcia izomerycznego; w Tabelach 11-14 wątpliwość budzą składowe, których udział w widmie oszacowano na 1 – 2 %, właśnie o dużych wartościach IS ;
- (3) w Tabelach 11-14 oraz 18-21 z wynikami analizy widm mössbauerowskich występują symbole N , RI , których nie objaśniono w podpisie lub w tekście pracy; ponadto z widm wyznacza się dla danej składowej sekstetowej wartość indukcji nadsubtelnego pola magnetycznego w teslach, więc powinna być ona oznaczona literą B (lub B_{hf}) a nie H (co oznacza natężenie);
- (4) w większości tabel z wyznaczonymi z eksperymentu wielkościami podano wartości liczbowe bez niepewności, co w fizyce jest bardzo ważne;
- (5) dla niektórych różnych wielkości fizycznych użyto tych samych symboli, np. σ we wzorze (17) na str. 23 oznacza naprężenie zaś w Tabeli 7 na str. 94, Tabeli 10 na str. 113 i Tabeli 17 na str. 141 oznacza odchylenie standardowe; natomiast dla średniego rozmiaru nanocząstek (nanokrystalitów) użyto trzech różnych symboli, tj. D na str. 22, x_0 na str. 82, d na str. 94;
- (6) metoda Williamsona-Halla pozwala wyznaczyć średni rozmiar krystalitów wraz ze średnim poziomem odkształceń sieci krystalicznej; tę drugą wielkość wyraża się w [%], tak jak w Tabeli 5 na str. 81, natomiast w Tabeli 9 str. 110 i Tabeli 16 str. 137 wielkość nie posiada jednostki; dlaczego użyto określenia naprężenie sieci a nie odkształcenie sieciowe, zwłaszcza że taki termin występuje w opisie metody na str.61;
- (7) w opisie wyników badań kalorymetrycznych przydałaby się informacja, ile wynosiło natężenie zewnętrznego pola magnetycznego; dlaczego ferrofluidy nanocząstek serii II, II i IV w chwili zero miały różne temperatury?
- (8) w opisie preparatyki próbek serii I wśród odczynników wymieniono kwas DMSA, a chyba ta seria dotyczyła niemodyfikowanych nanocząstek magnetytu; w jaki sposób przepuszczano azot przez roztwór? jaka była masa końcowa syntezowanych cząstek? czy materiału z jednej syntezy wystarczyło na badania wszelkimi użytymi metodami?

Uwagi natury redakcyjnej:

- (1) zamiast „spektroskopia Mössbauera” powinno się używać sformułowania „spektroskopia efektu Mössbauera” albo „spektroskopia mössbauerowska”;
- (2) niefortunne sformułowanie na str. 9 „poprzez manipulację warunkami syntezy” można by zastąpić frazą „poprzez dobór odpowiednich warunków syntezy”;
- (3) w podpisie rysunku 42 str. 100 użyto terminu „punkty” a widzimy kółka nie punkty; w podpisach rysunków z krzywymi grzewczymi powinno być „Zależność temperatury ferrofluidu od czasu...”; w podpisach rysunków 49 str. 112 i 74 str. 140 powinno być „Histogramy rozkładu wielkości nanocząstek ...”;
- (4) żargon – „piki dyfrakcyjne”;
- (5) nieliczne literówki (str. 26 – „Neel’a” zamiast „Néel’a”, str.35 – „zapewnienie hydrofilowość” zamiast „zapewnienie hydrofilowości”, str. 42 – „ dl/dT ” zamiast „ dT/dt ”, str. 53 – „są mniej wyraźne rozdzielone” zamiast „mniej wyraźnie rozdzielone”, str. 75 „stosunek molowym” zamiast „stosunek molowy”, str. 112 – „wartości” zamiast „wartości”, str. 141 – „mn” zamiast „nm”;
- (6) używanie frazy „na poniższym rysunku” czy w „poniższej tabeli”, podczas gdy dany rysunek lub tabela znalazły się na następnej stronie;
- (7) liczne powtórzenia sformułowań oraz nieliczne błędy interpunkcyjne.

W celu uniknięcia nieprawidłowości w stosowaniu symboli i jednostek oraz skrótów nazw, dobrym rozwiązaniem jest umieszczenie w pracy wykazu stosowanych oznaczeń i skrótów.

Ocena oryginalności rozwiązania problemu naukowego

Podjęta tematyka badań wpisuje się w ważną dziedzinę nauki – nanotechnologię, a konkretnie zastosowanie nanocząstek tlenków żelaza w terapii i diagnostyce medycznej. Oryginalnym pomysłem było przeprowadzenie badań mössbauerowskich, które potwierdziły występowanie stanu superparamagnetycznego w syntezowanych nanocząstkach magnetytu. Najciekawszym uzyskanym wynikiem badań jest pokazanie, że powłoki organiczne na powierzchni nanocząstek przyczyniają się do ograniczenia oddziaływań dipolowych pomiędzy nimi, co prowadzi do obniżenia temperatury blokowania. Ze względów aplikacyjnych ważne wyniki przeprowadzonych badań dotyczą potencjału grzewczego nanocząstek. Nowatorski sposób syntezy nanocząstek modyfikowanych powierzchniowo chitozanem z jednoczesnym zastosowaniem ultradźwięków przyczynił się do poprawy ich właściwości grzewczych, co może skutkować potencjalnym zastosowaniem w hipertermii.

Ocena ogólnej wiedzy kandydata w dyscyplinie oraz umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej

Przedstawiona do oceny praca doktorska pokazuje, że badania przeprowadzono starannie, kompleksowo i systematycznie. Autorka wykonała ogrom pracy podczas preparatyki próbek wykorzystując wiedzę z chemii. Przeprowadzono szereg badań stosując wiele metod. Otrzymane wnioski znajdują pełne potwierdzenie w danych doświadczalnych a wyznaczony cel pracy został osiągnięty. Publikacje, które ukazały się w latach 2017-2021 w *Nukleonice*, *Acta Physica Polonica A* oraz *Hyperfine Interactions* stanowią oparcie dysertacji i świadczą o dużym zaangażowaniu Doktorantki w długotrwały proces badawczy wymagający systematyczności i rzetelności. Ponadto Doktorantka uczestniczyła w siedmiu tematycznych konferencjach naukowych w Polsce przedstawiając wyniki swoich badań w formie plakatów (5) i referatów ustnych (2). Na podstawie ocenianej rozprawy doktorskiej mogę stwierdzić, że poziom ogólnej wiedzy mgr Katarzyny Winiarczyk jest wysoki a zdobyte w ciągu lat pracy nad dysertacją doświadczenie pozwoli Jej na samodzielne prowadzenie pracy naukowej.

Podsumowanie

Pomimo przedstawionych wcześniej drobnych zastrzeżeń natury merytorycznej i redakcyjnej oraz braku wymaganego streszczenia w języku polskim i angielskim **rozprawę doktorską mgr Katarzyny Winiarczyk z uwagi na aktualność i znaczenie badań, ich aspekt aplikacyjny oraz uzyskane interesujące wyniki oceniam pozytywnie, stwierdzam, że spełnia ona warunki określone w art. 13 ust. 1 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Lublin, 15.11.2022

Elżbieta Jartych