

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Natalii Nedelko

**pt. „Własności magnetyczne wybranych biokompatybilnych magnetyków
(od kompleksów metalo-organiczných do nanocząstek)”**

Praca doktorska Pani mgr Natalii Nedelko pt. „Własności magnetyczne wybranych biokompatybilnych magnetyków (od kompleksów metalo-organiczných do nanocząstek)” jest obszernym (ponad 150 stronicowym) studium poświęconym badaniom szeregu sztucznie i w sposób naturalny hodowanych nanocząstek/struktur o własnościach magnetycznych. Praca mieści się w nurcie intensywnie rozwijanych badań biokompatybilnych materiałów magnetycznych, które dzięki nanotechnologii mają potencjalne zastosowania w badaniach i praktyce medycznej.

Praca ma charakter doświadczalny i składa się z 10 rozdziałów. Cztery pierwsze rozdziały stanowią wprowadzenie do podstawowej części pracy. Rozdział pierwszy „Wprowadzenie” wyjaśnia źródło zainteresowania badanymi obiektami. Rozdział drugi stanowi bardzo ładnie napisane, zwięzłe wprowadzenie do fizyki nanocząstek, czy nanostruktur magnetycznych. Rozdział trzeci poświęcony jest omówieniu technik badawczych stosowanych w dalszej części pracy. Omówione zostały magnetometr wibracyjny (Fonera), podatnościomierz zmiennoprądowy, bardzo zwięzłe wielozadaniowy układ firmy Quantum Design (używany w pracy głównie do pomiarów podatności i namagnesowania w wysokich polach magnetycznych) oraz, na zakończenie, została przedstawiona spektroskopia Mössbauera. Rozdział czwarty przedstawia charakterystyki strukturalne i magnetyczne żelaza (odmiany α -Fe) i jego tlenków Fe_3O_4 (magnetytu) i γ - Fe_2O_3 (maghemitu) – nanocząstki tych materiałów stanowiły przedmiot badań Autorki dysertacji.

Począwszy od rozdziału piątego Autorka przedstawia wyniki własne. Rozdział V poświęcony jest badaniom nanocząstek typu rdzeń–warstwa powierzchniowa, przy czym rdzeń stanowiło α -Fe, a warstwę powierzchniową różne tlenki żelaza. Badane były dwa układy próbek: as-grown i dodatkowo wygrzewane. Rozdział kończy się ważnymi wnioskami: w wyniku wygrzewania nastąpiło zwiększenie objętości klastrów Fe_3O_4 w warstwie tlenkowej (powierzchniowej) i poprawa stechiometrii magnetytu. Dobitnym świadectwem tego faktu jest zaobserwowanie przejścia Verweya. Należy tu dodać, że wynik ten zaprzecza twierdzeniom spotykanym w literaturze, że w układach niskowymiarowych przejście Verweya nie zachodzi, bądź zachodzi w temperaturach znacznie niższych niż obserwowane w kryształach objętościowych. Wiązanie wystąpienia przejścia Verweya z jakością warstwy powierzchniowej jest jedną z ciekawszych obserwacji Autorki pracy. Kolejny rozdział pracy (VI) poświęcony jest badaniom magnetosomów (nanokryształy produkowane przez bakterie) wypreparowanych z komórek bakterii *Magnetospirillum gryphiswaldense*. Autorka pracy analizując tu dane pomiarów namagnesowania dochodzi do wniosku, że brak typowych zachowań charakterystycznych dla superparamagnetyków jest spowodowany dużą energią anizotropii badanych nanoobjektów. Natomiast za anomalne zachowania zależności termoremanencji czy pól koercji w funkcji temperatury obserwowane w obszarze niskich temperatur według Autorki odpowiadają oddziaływania magnetostatyczne.

Rozdział VII poświęcony jest badaniom nano-kapsulek magnetycznych umieszczonych w roztworze wodnym. Badany w pracy układ był obiektem złożonym - polimerowe nano-kapsułki magnetyczne o średnicy około 200 nm zawierały gęsto upakowane nanocząstki maghemitu (γ - Fe_2O_3) o średnicach ~ 10 nm, zwilżone środkiem powierzchniowo czynnym. Jak sama Autorka wspomina, analiza własności takiego złożonego układu wymaga kompleksowych badań eksperymentalnych – przy czym jednoznaczna interpretacja wyników nie jest łatwa, a niekiedy niewykonalna. W rozdziale tym jako jedynym do tej pory obok badań metodami statycznymi Autorka wykorzystwała możliwości jakie dają badania zmiennoprądowe. Statyczne badania własności magnetycznych wykazały, że powyżej 200 K układ taki jest w stanie superparamagnetycznym, a w niższych temperaturach układ nie wykazuje przejścia do stanu zablokowanego. Badania podatności zmiennopolowej wykazały podobieństwo badanego układu do szkieł spinowych typu Heisenberga. Do najwartościowszych w tej części wyników należy uznać zaobserwowanie i odseparowanie po raz pierwszy procesów związanych z zamrożeniem składowej podłużnej i poprzecznej spinów. Rozdział VIII poświęcony jest badaniom molekularnych klastrów jonów żelaza Fe_8 . Celem badań w tej części pracy było określenie właściwości magnetycznych i stabilności

klastrów w kilku, ważnych z punktu widzenia zastosowań w medycynie, roztworach. Ta część pracy, choć przynosi konkretne rezultaty, wydaje się daleka, jak pisze sama Autorka, od ukończenia. Kontynuowane są prace (nie jest dla Recenzenta jasne czy dotyczy to również pracowni, gdzie wykonywana była praca doktorska) w poszukiwaniu roztworów optymalnych pod względem stabilności, biokompatybilności i parametrów ważnych z punktu widzenia MRI. Przedostatni rozdział pracy dotyczy badań kompleksów Fe-chitosan. Badania efektu Mössbauera pokazały, że w układzie tym jony żelaza są trójwartościowe i tworzą dwie sprzężone antyferromagnetycznie podsieci magnetyczne. Pomiary magnetyczne wykonane w stałych polach i zmiennych polach wskazują, że w niskich temperaturach następuje proces zamrażania (typu szkła spinowego) momentów magnetycznych. Autorka proponuje model tłumaczący obserwowane zjawiska – momenty magnetyczne jonów Fe usieciowanych w chitosanie tworzą niekolinearną strukturę. Struktura ta charakteryzuje się z kolei nie w pełni skompensowanymi sprzężeniami antyferromagnetycznymi.

Ostatnią część pracy stanowi zakończenie, stanowiące syntetyczne omówienie osiągniętych w pracy rezultatów oraz płynących z nich wniosków.

Bardzo mocną stroną pracy obok bogactwa zebranych faktów doświadczalnych, prób ich interpretacji, budowy modeli tworzenia uogólnień, jest bardzo szeroka dyskusja własnych wyników i interpretacji z danymi i tezami literaturowymi. Można tu wspomnieć, że liczba cytowanych przez Autorkę dysertacji prac wynosi blisko 250. Prac nie tylko przeczytanych, ale prac gruntownie przemyślanych o czym świadczą właśnie liczne odwołania i poważna dyskusja z wnioskami płynącymi z cytowanych prac.

Praca przygotowana jest bardzo starannie. Podzielona jest logicznie na rozdziały. Klarowne i dobrze opisane rysunki, staranny układ graficzny (np. wyraźne wypunktowanie podstawowych wniosków – niestety nie obejmujące wszystkich rozdziałów) ułatwiają czytanie. Oczywiście, jak każda praca, a szczególnie o tak znacznej jak recenzowana objętości, nie jest wolna od drobnych błędów. Na przykład w paragrafie 7.6 (strona 90 drugi wiersz od góry) Autorka odwołuje się do paragrafu 7.4 zamiast do 7.3. Może jeszcze jedna, w zasadzie nieistotna uwaga, Autorka używa terminu magnetyzacja – zamiast używanego w polskiej literaturze namagnesowania. (np. C. Kittel – Wstęp do fizyki ciała stałego – wydanie 1999, czy liczne artykuły w Postęпах Fizyki). Pisząc o mankamentach może jeszcze dodam, że brakowało mi niekiedy podania parametrów używanych w licznych prezentowanych dopasowaniach krzywych namagnesowania w funkcji pola magnetycznego, czy podatności w funkcji temperatury.

Podsumowując swoją recenzję uważam, że przedstawiona mi praca doktorska Pani mgr Natalii Nedelko wnosi istotny wkład do badań biokompatybilnych materiałów magnetycznych i w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Natalii Nedelko do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto biorąc pod uwagę zarówno wagę przedstawionych w pracy wyników jak też doskonały i głęboki sposób ich prezentacji wnoszę o wyróżnienie pracy.

W Dubrowo 14