



prof. dr hab. inż. Łukasz Marciniak
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. Okólna 2
50-422 Wrocław
l.marciniak@intibs.pl

Wrocław 18.09.2023

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Kulpa-Greszty

pt.: " Synergia konwersji zmiennego pola magnetycznego

i promieniowania elektromagnetycznego na energię cieplną wybranych

manocząstek spineli magnetycznych do zastosowań w terapii fotomagnetotermicznej"

wykonanej pod opieką naukową dr. hab. Roberta Pązika, prof. UR

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza pod opieką merytoryczną dr. hab. Roberta Pązika, profesora Uniwersytetu Rzeszowskiego. Rozprawa przygotowana w języku polskim liczy 184 strony i została podzielona na 14 części zawierających cel pracy, życiorys, listę publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej oraz pełny dorobek naukowy Doktorantki, część wprowadzającą do badanego zagadnienia, opis metod syntez i technik eksperymentalnych zastosowanych do scharakteryzowania otrzymanych materiałów, opis

i dyskusję uzyskanych wyników oraz kopie publikacji wraz z oświadczeniami współautorów. Zamykający pracy spis literatury, liczący 189 pozycji, został przygotowany w sposób przemyślany i umiejętny potwierdzając duże rozeznanie Doktorantki w obszarze analizowanego zagadnienia.

Tematyka niniejszej rozprawy dotyczy projektowania nanomateriałów do zastosowań w bezkontaktowej generacji ciepła z wykorzystaniem takich bodźców indukujących jak promieniowanie magnetyczne oraz elektromagnetyczne. Jest to zagadnienie cieszące się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem środowiska naukowego wynikającym z wysokiego potencjału aplikacyjnego takich materiałów w termoterapiach nowotworowych, ale również w wielu innych zastosowaniach, wśród których warto wspomnieć o foto-termopolimeryzacji oraz trójwymiarowych drukarkach nowej generacji. W swojej pracy Doktorantka w sposób bardzo drobiazgowy analizuje wpływ składu chemicznego, morfologii i architektury nanomateriałów w postaci spineli na wydajność konwersji światła oraz zmiennego pola magnetycznego na ciepło. Doktorantka przeprowadziła bardzo rzetelną optymalizację zastosowanych metod syntezy z wielką skrupulatnością analizując każdy z ich etapów mogący wpływać na właściwości fizykochemiczne finalnych materiałów. Odpowiedni i umiejętny dobór technik eksperymentalnych wykorzystanych do charakteryzacji otrzymanych materiałów świadczy o dużym doświadczeniu i świadomości badawczej pani Kulpa-Greszty. Chciałbym podkreślić wysoką rzetelność i wartość merytoryczną przeprowadzonych badań oraz wnikliwość przeprowadzonej w pracy dyskusji otrzymanych wyników. Na pochwałę zasługuje sposób przygotowania pracy od strony graficznej i tekstowej. Doktorantka we wprowadzeniu w sposób

wyważony przybliży czytelnikowi pojęcia i zagadnienia niezbędne do zrozumienia analizowanego w dalszej części pracy zagadnienia. Dzięki temu przedstawioną do recenzji pracę czyta się z lekkością i wielkim zainteresowaniem.

Do najważniejszych wniosków niniejszej rozprawy zaliczam:

1. Wykazanie wysokiej wydajności równoczesnej, bezkontaktowej konwersji promieniowania elektromagnetycznego oraz zmiennego pola magnetycznego różnych materiałów ferrytowych, ich heterostruktur.
2. Wykazanie, że hipertermia indukowana w trybie synergii dwóch znacząco różnych czynników generujących ciepło w nanomateriałach ferrytowych jest znacząco bardziej wydajna niż w przypadku zastosowania jedynie zmiennego pola magnetycznego.
3. Wykazanie, że anizotropia kształtu nanocząstek silnie wpływa na indukcję ciepła generowanego w analizowanych materiałach.

Autorka w bardzo dobry sposób wyważyła proporcje pieniędzy częścią wprowadzającą o charakterze częściowo teoretycznym a opisem uzyskanych wyników. Poziom merytoryczny przedstawionej pracy oceniam bardzo wysoko. Jednakże obowiązek recenzenta nakazuje mi zwrócić uwagę na kwestie wymagające dodatkowego wyjaśnienia:

1. Opisując wyniki przedstawione w pracy P2 Doktorantka wspomina o braku cytotoksyczności ferrytów modyfikowanych kwasem etydrynowym. Chciałbym zwrócić uwagę, iż cytotoksyczność jest zwykle uzależniona od dawki. Dlatego w przypadku takich twierdzeń należy doprecyzować w jakim zakresie stężeń preparatu obserwowano brak cytotoksyczności.

2. Publikacja P2: Nie jest dla mnie jasne z czego wynikają tak spektakularne różnice w przyrostach temperatury opisywanego materiału o morfologii „star-like” względem jego odpowiednika o morfologii „cubic”. Dokładna analiza zdjęć z transmisyjnej mikroskopii elektronowej przedstawiona w tej pracy wskazuje na niewielkie różnice w morfologii otrzymanych nanocząstek. Czy wyniki krzywych grzewczych były weryfikowane w ramach kilku pomiarów? Czy zachęcona tak korzystnymi wynikami Doktorantka podejmowała próby dalszej modyfikacji kształtu nanocząstek w celu wzmocnienia obserwowanego efektu?
 3. Strona 36. Należy zwrócić uwagę, iż zgodnie z regulacjami ujętymi w ANSI Z136.1-2000 wydanymi przez International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection bezpieczny limit stosowanej gęstości mocy optycznej zależy od stosowanej długości fali i w przypadku długości fali z zakresu bliskiej podczerwieni jest on czysto zdecydowanie wyższy (np. 1 W/cm^2 dla $\lambda=1064 \text{ nm}$) niż podany w pracy. Jest to kolejny argument przeważający na korzyść stosowania promieniowania elektromagnetycznego o długości fali z zakresu okien optycznych w terapii fototermicznej.
 4. Bardzo ciekawe wyniki przedstawione zostały w pracy Dalton Trans., 2023, 52, 2580. Poczynione obserwacje wskazujące na najwyższy przyrost temperatury dla próbki CoFeiO4 core warte są dogłębnej analizy. Czy Doktoranta wykonała pomiar krzywych grzewczych dla analizowanych układów również w postaci proszków, a jeśli tak to czy uzyskano analogiczną zależność maksymalnej uzyskanej temperatury od architektury nanocząstki?
-

5. Mechanizm generacji ciepła pod wpływem oświetlenia w analizowanych materiałach promieniowaniem laserowym jest niezależny od długości fali wzbudzenia z zakresów spektralnych NIR I i NIR II. Obserwowane różnice w wartościach SAR oraz maksymalnych przyrostach temperatury dla długości fali wzbudzenia 808 nm i 1122 nm Doktorantka tłumaczyła różnicami wartości absorpcji dla poszczególnych długości fali. Czy Doktorantka podejmowała próby renormalizacji parametru SAR uwzględniającej współczynnik absorpcji analizowanych materiałów w celu wyznaczenia parametru określającego efektywność konwersji światła na ciepło w sposób niezależny od długości fali wzbudzenia?
 6. Istotną wartością dodaną którą warto byłoby załączyć w pracy jest porównanie parametrów SAR bądź tempa wzrostu temperatury dla wszystkich opisanych materiałów. Taka analiza porównawcza ułatwiłaby czytelnikowi dobór odpowiedniego materiału i jego morfologii dopasowany do wymogów konkretnego zastosowania.
 7. Dlaczego w pracy jako parametr charakteryzujący intensywność oświetlenia Doktorantka stosowała moc optyczną zamiast gęstości mocy optycznej? Nawet niewielkie skupienie wiązki wzbudzającej może prowadzić do znacznego wzrostu gęstości mocy optycznej a tym samym indukować istotne zmiany w tempie przyrostu temperatury analizowanych materiałów/koloidów. Będę wdzięczny za podanie zakresu zmienności gęstości mocy optycznej stosowanych przez Doktorantkę w badaniach.
 8. Na stronach 36 i 37 można zauważyć literówki w nazwisku autora jednego z modeli wyznaczania wydajności konwersji światła na ciepło - opisywany jest model Roper'a a nie jak zaznaczono w pracy model „Rope'a”.
-

9. Uwaga o charakterze sugestii: W przedstawionej w części opisowej pracy klasyfikacji materiałów wykorzystywanych do konwersji światła na ciepło warto uwzględnić również materiały luminescencyjne domieszkowane jonami metali przejściowych. Ich istotną przewagą nad materiałami domieszkowanymi jonami lantanowców jest dużo wyższy przekrój czynny na absorpcję, a tym samym bardziej efektywne wykorzystanie promieniowania wzbudzającego w generacji ciepła.

W większości powyższe uwagi wynikają z dociekań recenzenta wywołanych bardzo interesującymi wynikami badań i nie wpływają w sposób istotny na merytoryczny poziom pracy, który oceniam bardzo wysoko.

Na szczególną uwagę zasługuje dorobek naukowy Doktorantki. Pani Kulpa-Greszta jest współautorką 22 prac naukowych opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach. Rozległa tematyka prac wykraczających poza cykl publikacji ujętych w niniejszym doktoracie świadczy o szerokich horyzontach i zainteresowaniach Doktorantki. Całkowita liczba cytowań tych prac (>150) oraz wynikający stąd indeks Hirscha ($h=7$) świadczą dobitnie o tym, iż wyniki prac eksperymentalnych Doktorantki spotkały się z istotnym zainteresowaniem środowiska naukowego. Pani Kulpa-Greszta jest ponadto współautorką jednego patentu i jednego zgłoszenia patentowego RP. Ponadto, była zaangażowana w realizację dwóch projektów naukowych oraz odbyła miesięczny staż zagraniczny we Francji.

Nie mam żadnych wątpliwości, że rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Kulpa-Greszty spełnia wszystkie ustawowe wymagania określone w art. 186 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 oraz Przepisy wprowadzające ustawę-Prawo o szkolnictwie wyższym

i nauce z dnia 3 lipca 2018 roku. W związku z powyższym przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w uznaniu wysokiego poziomu merytorycznego przeprowadzonych i opisanych w niniejszej rozprawie badań oraz doceniając wybitny dorobek naukowy Doktorantki wnioskuję o **wyróżnienie** rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Magdaleny Kulpa-Greszty.



Łukasz Marciniak