

Doc. dr hab. Maria Bałanda
Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego
Polska Akademia Nauk

Recenzja pracy doktorskiej

Autor: **Nataliya Nedelko**

Tytuł: **"Własności magnetyczne wybranych biokompatybilnych magnetyków –
(od kompleksów metalo-organicznych do nanocząstek)"**

Praca wykonana pod kierunkiem Prof. dr hab. Anny Ślawnickiej-Waniewskiej
w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie

Rozprawa doktorska Pani mgr Natalii Nedelko poświęcona jest własnościom magnetycznym kilku nanostruktur, w których nośnikiem momentu magnetycznego są atomy lub jony żelaza. Wybrane obiekty badań, uznawane za nieszkodliwe dla organizmów żywych i ważne ze względu na rolę, jaką mogą pełnić w diagnostyce i terapii medycznej, to materiały nowe, bardzo interesujące oraz cenne, z powodu złożonych metod ich otrzymywania. Przedmiotem pracy były następujące układy:

- utlenione powierzchniowo nanocząstki żelaza
- magnetosomy, zawierające biogeniczne nanokryształy magnetytu
- ferrocien z kapsułkami zawierającymi nanocząstki maghemitu
- roztwory wysokospinowych klastrów molekularnych Fe₈ oraz
- metalo-organiczne kompleksy Fe-chitosan.

Celem pracy było określenie oddziaływań magnetycznych i wynikłego rodzaju uporządkowania spinowego w badanych układach, a także poznanie dynamiki procesów zachodzących przy zmianie temperatury i pola magnetycznego. W rozprawie przedstawiono rezultaty stało- i zmiennoprądowych pomiarów magnetycznych, spektroskopii Mössbauera, oraz mikroskopii i dyfrakcji elektronowej. Autorka zebrała bogaty materiał doświadczalny oraz przeprowadziła wnikliwą i bardzo kompetentną analizę obserwowanych zachowań. Każdy z wymienionych układów reprezentuje inny rodzaj magnetycznego materiału nanostrukturalnego, praca jest więc bardzo obszerna, a do przedstawienia problematyki i dyskusji wyników konieczne było skorzystanie ze znacznej liczby pozycji literaturowych. Autorka cytuje 247 artykułów, wśród których znajduje się 6 pozycji, których jest współautorką. Trzeba w tym miejscu zaznaczyć, że tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna i cieszy się ogromnym zainteresowaniem, jako że włącza się w priorytetową dziedzinę fizyki dotyczącą własności nanomateriałów oraz możliwości ich zastosowań. Materiały zaproponowane do badań doktorantce przez Panią Promotor były syntetyzowane w większej mierze za granicą, a możliwość udziału w międzynarodowej współpracy naukowej niewątpliwie cennym wyzwaniem. Z przedstawionego zadania P. mgr Nedelko wywiązała się wyśmienicie, a przedstawiona rozprawa doktorska świadczy o dojrzałości naukowej autorki i zasługuje na najwyższe uznanie. W świetle aktualności tematyki główny tytuł pracy: „Własności magnetyczne wybranych biokompatybilnych magnetyków”, nie odzwierciedla dokładnie jej zawartości. Pojęcie magnetyka wiąże się tradycyjnie z układem makroskopowym i chyba lepszym określeniem byłyby „materiały biokompatybilne” lub „nanomateriały”, zresztą w całej pracy żadna próbka nie była nazwana magnetykiem. Dobrze więc, że praca ma jeszcze podtytuł: „od kompleksów metalo-organicznych do nanocząstek”, dobrze oddający atrakcyjną zawartość rozprawy.

Rozprawa liczy 156 stron i zawiera: wstęp (4 strony), trzy rozdziały (32 strony) przedstawiające aktualny stan badań układów nanocząstek magnetycznych, metody eksperymentalne używane w pracy oraz dane literaturowe na temat żelaza i jego tlenków, a następnie pięć rozdziałów (110 stron), zawierających wyniki badań i ich analizę, a więc stanowiących zasadniczą część rozprawy. Pracę kończy 5-cio stronicowe podsumowanie, spis publikacji autora oraz bibliografia. Rozprawa napisana jest przejrzyście i czyta się ją z przyjemnością. Poniżej postaram się przedstawić szczegółowo konstrukcję rozprawy oraz jej główne wnioski. Zamieszczam też swoje komentarze i ewentualne uwagi; proszę doktorantkę o ustosunkowanie się do nich w czasie obrony.

We wstępie autorka przedstawia nanocząstki magnetyczne i magnetyki molekularne jako nowoczesne materiały znajdujące coraz szersze zastosowania w biotechnologii, farmacji i medycynie. Nanocząstki mogą służyć jako czynniki kontrastowe przy obrazowaniu za pomocą rezonansu magnetycznego, do separacji magnetycznej związków chemicznych, do magnetycznie sterowanego dostarczania leków, a także do terapii metodą lokalnej hypertermii. Warunkiem niezbędnym do zastosowania tych materiałów jest biokompatybilność, odpowiedni rozmiar, jednakowy kształt, duża podatność magnetyczna, odpowiednie własności relaksacyjne, a także trwałość własności fizycznych i chemicznych. Poszukiwanie materiałów o odpowiednich parametrach jest przedmiotem intensywnych prac, przy czym najpopularniejsze są nanostruktury na bazie żelaza, powszechnie uznawane jako biozgodne. Właśnie badaniom różnych nanomateriałów z żelazem lub/i jego tlenkami poświęcona jest rozprawa.

Rozdział drugi zawiera najbardziej istotne informacje na temat jednodomenowych cząstek magnetycznych, energii anizotropii magnetyków nanowymiarowych i superparamagnetyzmu. Oprócz modelu opisującego cząstki izolowane autorka przedstawia bardziej adekwatny do opisu układów rzeczywistych, układ cząstek oddziałujących. Podaje przykłady uporządkowania magnetycznego typu szkła spinowego występujące w układach sprzężonych dipolowo cząstek, następnie rozważa wpływ oddziaływań dipolowych na procesy relaksacyjne. Doktorantka zwraca uwagę na trudności we właściwym zidentyfikowaniu stanu szklanego, tzn. odróżnieniu przejścia fazowego od procesu niejednorodnego blokowania momentów magnetycznych nanocząstek. Końcowy akapit tego rozdziału, zawierającego 70 cytowań najbardziej reprezentatywnych pozycji literaturowych, dotyczy efektów powierzchniowych, istotnych dla własności nanoukładów, a słabo jeszcze poznanych.

W rozdziale trzecim opisane są metody badawcze stosowane w pracy, a więc magnetometria i spektroskopia mössbauerowska. Pomiar magnetyczny wykonywane były przy pomocy magnetometru z drgającą próbką (VSM) i podatnościomierza zmiennoprądowego firmy Oxford Instruments oraz wielozadaniowego układu do pomiaru wielkości fizycznych (PPMS) firmy Quantum Design. W rozdziale przedstawiono zasady działania tych przyrządów, zakresy zmienianych parametrów, czułość oraz scenariusze pomiarów. Więcej miejsca poświęcono efektowi Mössbauera, oddziaływaniom nadsubtelny decydującym o strukturze widma i informacjom, jakie można dzięki tej metodzie otrzymać. Spektroskopia mössbauerowska, jako metoda lokalna, bardzo pomocna w badaniach materiałów o niejednorodnej strukturze magnetycznej a także w rejestracji blokowania momentu magnetycznego superparamagnetyków była z powodzeniem wykorzystana przez doktorantkę. W rozdziale przedstawiono też zalety pomiaru EM w zewnętrznym polu magnetycznym; szkoda jednak, że informacje te nie zostały poparte żadnym cytowaniem.

Rozdział czwarty podaje podstawowe charakterystyki strukturalne i magnetyczne (wśród nich wartości pól nadsubtelnych) dla α -Fe, Fe_3O_4 i γ - Fe_2O_3 , głównych faz występujących w badanych materiałach.

Zasadniczą część pracy inaugurują rezultaty badań nanocząstek żelaza, gdzie rdzeń stanowiła ferromagnetycznie uporządkowana faza α -Fe, a morfologia warstwy powierzchniowej zawierającej tlenki zależna była od obróbki termicznej. Nanocząstki formowane były w Moskwie, natomiast mikroskopię i dyfrakcję elektronową wykonano w Barcelonie. Badania mössbauerowskie przeprowadzone przez doktorantkę dostarczyły informacji o składzie i budowie warstwy powierzchniowej i pokazały, że wygrzewanie próżniowe powoduje poprawę stechiometrii oraz zwiększenie rozmiarów klastrów magnetytu. Pomiary zależności temperaturowych magnetyzacji, pola koercji, czy termoremanencji stwierdziły występowanie przejścia Verweya dla próbki wygrzanej oraz brak jego oznak dla próbki niewygrzewanej. Obserwacja przejścia Verweya w $T = T_V \approx 120$ K w powierzchniowej warstwie nanocząstki zaprzecza powszechnemu przekonaniu, że w układach niskowymiarowych przejście to zachodzi w temperaturze wiele niższej niż 120 K albo nie zachodzi wcale. Autorka wnioskuje, że główny wpływ na T_V ma nie wielkość kryształów, lecz ich jakość, głównie stechiometria. Cennym wynikiem jest obserwacja skokowego spadku pola koercji w T_V dla cząstek poddanych wygrzewaniu.

Drugim badanym układem były magnetosomy, czyli łańcuchy biogenicznie syntetyzowanych nanokryształów magnetytu otoczone membraną fosfolipidową, wyizolowane z komórek bakterii *Magnetospirillum gryphiswaldense*. Próbką pochodziła z Instytutu Maxa Plancka w Bremie. Oprócz określenia podstawowych parametrów magnetycznych tych oryginalnych układów, celem badań była analiza wpływu liniowego charakteru tego układu na własności. Temperaturowe zależności magnetyzacji, pola koercji i termoremanencji nie wykazywały cech typowych dla superparamagnetyków, mimo iż wymiary nanokryształów były niższe od przewidzianych rozmiarów krytycznych jednodomenowych cząstek magnetytu. Autorka interpretuje takie zachowanie oddziaływaniami dipolowymi w ramach łańcuchów magnetosomów powodującymi wzrost efektywnej anizotropii, a więc i bariery na reorientację. Na wszystkich mierzonych temperaturowych przebiegach widoczne są dwie osobliwości. Osobliwość w $T \approx 100$ K rozumiana jest jako skutek przejścia Verweya, o temperaturze obniżonej wskutek małej niestechiometrii. Osobliwość występującą w zakresie niskich temperatur, ok. 25 K Pani Nedelko dyskutuje raczej w ramach efektów powierzchniowych występujących dla oddziałujących nanocząstek, wspominając jednocześnie trzy prace wskazujące na możliwość zmiany anizotropii w samym Fe_3O_4 . Własności magnetytu, najstarszego znanego magnetyka o stosunkowo prostej strukturze, nie są wciąż jeszcze w pełni zrozumiane, a liczba prac dotyczących tego układu wciąż się wydłuża. Jest to w pewnej mierze układ modelowy związków z mieszaną wartościami, dla których obserwowano w niskich temperaturach zmiany anizotropii powodowane uruchomieniem dyfuzji elektronu 3d z jonu Fe^{2+} . Wydaje się więc, że mimo niewyjaśnionej jeszcze kwestii uporządkowania ładunkowego w magnetycie, osobliwości niskotemperaturowe zarejestrowane dla magnetosomów trzeba raczej wiązać z cechą samego magnetytu. Bardzo ciekawym wynikiem uzyskanym przez doktorantkę, związanym właśnie z tym obszarem, jest fakt, że podczas gdy magnetyzacja i termoremanencja w obszarze przejścia Verweya ulegała rozmyciu z powodu starzenia się próbki, własności niskotemperaturowe pozostały niezmienione.

Przedstawione w rozdziale 7 rozprawy kapsułki polimerowe o średnicy ok. 200 nm zawierające gęsto upakowane nanocząstki γ - Fe_2O_3 to układy, których własności magnetyczne były określone przez silne sprzężenia dipolowe między momentami magnetycznymi nanocząstek. Powyżej $T \approx 200$ K układ był w stanie superparamagnetycznym, natomiast przy schładzaniu dochodziło do postępującego, niejednorodnego spowalniania relaksacji prowadzącego do stanu

kolektywnego typu szkła spinowego. Na temperaturowych zależnościach magnetyzacji mierzonych w różnych polach autorka zaobserwowała anomalie charakterystyczne dla szkielek typu Heisenberga, wykazujących nie jednoczesne zamrażanie podłużnej i poprzecznej składowej momentu. Wynik ten, uzyskany dla cząstek, jest jednym z najważniejszych otrzymanych w tej pracy. Godne uwagi są też eksponencjalne zależności od temperatury parametrów pętli histerezy. Zależności takie obserwowane czasem dla złożonych układów, nie zostały jeszcze w pełni wyjaśnione.

Pani mgr Nedelko prowadziła również badania anizotropowych wysokospinowych cząsteczek, nazywanych magnesami molekularnymi ze względu na ich specyficzne własności relaksacyjne. Próbki zawierające kompleksy żelaza oznaczane skrótowo Fe_8 pochodziły z Barcelony. Celem doktorantki było poznanie własności i stabilności cząsteczek Fe_8 w odpowiednich roztworach pod kątem możliwości wykorzystania ich jako czynnika kontrastowego w obrazowaniu rezonansowym. Wyniki pomiarów magnetycznych i efektu Mössbauera dla roztworu wodnego i dwóch roztworów wodno-fosforowych porównywane były z rezultatami uzyskanymi dla wyjściowej próbki polikrystalicznej. Analiza zbadanych własności magnetycznych pokazała, że kompleksy Fe_8 ulegają dekompozycji, a powstałe w roztworze małe paramagnetyczne molekuly grupują się w klastry. Przy wyższym stężeniu roztworu fosforanowego nowo-powstałe klastry były większe, a ich temperatura blokowania była wyższa od temperatury ciekłego helu.

Ostatnim materiałem nanostrukturalnym badanym w pracy był związek żelazo-chitosan, syntezę próbki przeprowadzono w Brazylii. Chitosan jest polimerem wykazującym zdolność wiązania w swoją strukturę metali ciężkich i toksycznych, stąd duże zainteresowanie własnościami tego złożonego układu. Poznanie oddziaływań magnetycznych pomiędzy jonami Fe oraz rodzaju uporządkowania spinowego żelaza usieciowanego w tym polimerze niewątpliwie nie było łatwe. Podstawowym problemem było wyjaśnienie czy jony Fe są sieciowane pojedynczo czy też następuje ich klasteryzacja. Doktorantka podjęła kompleksowe badania magnetyczne oraz mössbauerowskie, w tym także pomiary niskotemperaturowe efektu Mössbauera w zewnętrznym polu $H = 6$ T przeprowadzone we Francji. Uzyskane wyniki pokazują, że jony Fe^{3+} usieciowane są w matrycy polimerowej chitosanu pojedynczo wewnątrz dwóch różnych kompleksów o koordynacji pięciokrotnej. W niskich temperaturach następuje kolektywny proces zamrażania momentów magnetycznych do struktury typu szkła spinowego z niepełną kompensacją sprzężeń antyferromagnetycznych. Mniejszą niż oczekiwana wartość pola nadsubtelnego otrzymaną z efektu Mössbauera oraz zaniżoną wartość momentu magnetycznego autorka tłumaczy kowalencyjnym charakterem wiązania jonów żelaza w chitosanie. Wydaje się, że bez znajomości struktury i informacji o symetrii najbliższego otoczenia jonów Fe^{3+} wniosek ten jest zbyt daleko idący.

Rozdział dziesiąty, ostatni, zawiera podsumowanie najważniejszych rezultatów uzyskanych dla badanych materiałów. Autorka podkreśla, że metody magnetyczne, także i metoda lokalna, tzn. spektrometria mössbauerowska, pozwoliły nie tylko na uzyskanie informacji o oddziaływaniach i uporządkowaniu spinowym, ale były też cennym uzupełnieniem badań strukturalnych (tak jak np. w przypadku roztworów Fe_8). Z kolei badania dynamiki procesów magnetycznych zachodzących przy zmianie temperatury lub zewnętrznego pola magnetycznego są bardzo ważne w aspekcie potencjalnych zastosowań. Ostatni akapit podsumowania dotyczy właśnie prognoz na konkretne wykorzystanie badanych nanomateriałów w medycynie.

Przedstawiając pokrótce główne tezy pracy odnotowałam dwa wnioski autorki (niskotemperaturowa anomalia w magnetycyzmie i walencyjność wiązania żelaza w chitosanie), które mogłyby być przedmiotem dyskusji. Z obowiązku recenzenta wyliczę jeszcze poniżej kilka małych niedoskonałości w tekście, które w żadnym stopniu nie obniżają wartości pracy:

Strona 2, definicja wolnych rodników – niepotrzebne tu słowo „wolny” elektron; Strona 16 – kiepska jakość rysunku 2.4; Strona 17, rysunek 2.5 – zamienione oznaczenia linii Almeida-Thouless’a i Gabay-Toulouse’a; Strona 18 – niepotrzebne słowo „tak zwanego” przed wprowadzeniem pojęcia stanu kolektywnego; Strona 46 – podana inna średnica cząstki niż wyznaczona z histogramu; Strona 49 – warunek na przejście Verweya: lepiej napisać „doskonałość stechiometrii” a nie – odstępstwa od stechiometrii.

Rozprawę zamykają spis publikacji autorki oraz bibliografia. Doktorantka jest współautorką 12 artykułów w renomowanych czasopismach recenzowanych oraz 16 prezentacji na konferencjach międzynarodowych. Jest to dorobek imponujący. W bibliografii, liczącej w sumie 247 pozycji znalazło się sześć pozycji z listy publikacji własnych autorki. Zarówno rozprawa jak i dotychczasowy dorobek świadczą o dojrzałości naukowej doktorantki.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Nedelko do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Uważam też, że bogaty materiał zebrany w pracy, jego wnikliwa analiza, a także bardzo aktualna i ważna tematyka zasługują na szczególnie dobrą ocenę. Zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN o wyróżnienie tej pracy.



/ Maria Bałanda /

Kraków, 5 maja 2008

Doc. dr hab. Maria Bałanda
Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego
Polska Akademia Nauk
ul. Radzikowskiego 152
31-342 Kraków
Tel +48(12) 6628260, 6628093
Fax +48(12) 6628458
E-mail Maria.Balanda@ifj.edu.pl