



dr hab. inż. Agnieszka Witkowska, prof. PG
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział FTiMS, Politechnika Gdańska

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra inż. Juliusza Kuciakowskiego

pt. Ewolucja struktury i magnetyzmu nanocząstek ferrytów badania podczas wzrostu z wykorzystaniem wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej

Recenzowana rozprawa doktorska mgra inż. Juliusza Kuciakowskiego pod ww. tytułem została przygotowana na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej oraz w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie pod kierunkiem dra hab. inż. Marcina Sikory, prof. AGH (promotor, ACMiN AGH) i prof. dra hab. Szczepana Zapotocznego (drugi promotor, WCh UJ, ACMiN AGH). Praca, zgodnie z tytułem, poświęcona jest głównie zastosowaniu kombinacji technik spektroskopowych, rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej, do badań zmian strukturalnych zachodzących w lokalnym otoczeniu żelaza i kobaltu w trakcie syntezy nanocząstek magnetytu i ferrytu kobaltowego poprzez termiczną dekompozycję acetyloacetonianów żelaza i kobaltu w alkoholu benzylo- wym i jednoczesnej korelacji tych zmian z ewolucją właściwości magnetycznych formujących się nano- struktur. W badaniach spektroskopowych zrealizowanych zarówno *ex situ* jak i *in situ* wykorzystano zjawisko rezonansowego nieelastycznego rozpraszania promieniowania X w połączeniu z magnetycznym dichroizmem kołowym (RIXS-MCD), a do analizy uzyskanego zestawu danych wykorzystana została metoda MCR-ALS (*Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares*). Przeprowadzono również badania *in situ* wpływu pola magnetycznego i temperatury na szybkość przebiegu procesu syntezy (badania magneto- metryczne, VSM – *Vibrating Sample Magnetometer*) i dodatkowo szereg uzupełniających badań *ex situ* mających na celu m.in. wyznaczenie rozkładu rozmiaru nanocząstek po kolejnych etapach syntezy (TEM – *Transmission Electron Microscopy*, SAXS – *Small Angle X-Ray Scattering*), magnetyzacji próbek po określonym czasie syntezy oraz ich magnetyzacji w funkcji temperatury (VSM), zbadanie efektu starzenia (stabilność, utlenianie) i jego wpływu na właściwości magnetyczne i strukturalne wytworzonych nanoczą-stek Fe₃O₄ (spektroskopia Mössbauera) i wyznaczenie temperatury rozkładu stosowanych w syntezie ace- tyloacetonianów żelaza i kobaltu (analiza termograwimetryczna, TGA).

Główny eksperyment spektroskopowy, z którego dane prezentowane i analizowane są w niniejszej pracy, przeprowadzony został na linii ID26 synchrotronu ESRF (Grenoble, Francja). Natomiast pozostałe badania zrealizowane zostały w laboratoriach Akademickiego Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH w Kra- kowie oraz w Federalnym Instytucie Badań i Testowania Materiałów w Berlinie.

Przechodząc do omówienia i oceny pracy chciałam rozpocząć od podkreślenia istotności podjętej przez Doktoranta tematyki badań, którą było opracowanie metody kontroli procesu syntezy nanocząstek o spe-

cyficznych właściwościach magnetycznych i próba wyjaśnienia przyczyn i parametrów, przy których pojawia się w nich i zanika superparamagnetyzm. Unikalne i atrakcyjne właściwości takich „magnetycznych” nanomateriałów sprawiają, że znajdują one coraz to nowe zastosowania w technologii i w życiu codziennym, a gdy ich rozmiary są mniejsze od wirusów lub cząsteczek białek łatwo się z nimi łączą tworząc nieorganiczno-organiczne układy hybrydowe, wyjątkowe w kontekście wykorzystania ich w biotechnologii i biomedycynie (np. do obrazowania, transportu leków, w terapii hipertermicznej, czy jako biosensory). Ciągłe jednak pewnym ograniczeniem jest skuteczna synteza takich nanocząstek, która prowadziłaby do uzyskania odpowiedniej ilości materiału i o zadanych parametrach strukturalnych, czy dopasowanych właściwościach fizyko-chemicznych. Różnorodność nanocząstek i obecnie stosowanych technik ich syntezy sprawia, że dobór odpowiedniego narzędzia i metodologii, które pozwolą na kontrolę procesu syntezy i sterowanie zmianami zachodzącymi w produktach realizowanego procesu jest kluczową kwestią dla rozwoju wiedzy o nanomateriałach i dalszego postępu w ich aplikacji.

Ponadto, podjęta przez Doktoranta tematyka wymusiła połączenie takich zagadnień jak nanomateriały, badania in situ, właściwości strukturalne, właściwości magnetyczne i korelacja między nimi, co doprowadziło do problemu badawczo-naukowego o wysokim poziomie złożoności. Dlatego też zaprezentowana na początku rozprawy koncepcja badań, dobór technik (w tym technik synchrotronowych) i materiałów są wynikiem poszukiwania możliwości rozróżnienia i rozdzielenia wpływu różnych czynników na obserwowane właściwości magnetyczne w układach nanowymiarowych. Ze względu na sformułowany cel badań niniejsza praca ma zdecydowanie charakter badań podstawowych z zakresu nauk fizycznych.

Struktura i układ pracy

Rozprawa doktorska liczy ogółem 164 strony i składa się z 6 rozdziałów, w tym trzy są nietypowo krótkie: Rozdział 1 stanowiący „Wstęp” złożony z jednoakapitowego opisu zakresu i struktury pracy oraz podziękowań dla wielu osób i instytucji za współpracę i wsparcie merytoryczne i finansowe, Rozdział 2 zatytułowany „Koncept badań” będący trzystronicowym omówieniem tła zrealizowanego projektu badawczego i wprowadzeniem do celu rozprawy oraz domykający pracę jednostronicowy Rozdział 6 zatytułowany „Zakończenie”. Główne treści rozprawy przedstawione zostały w Rozdziałach 3-5, w których Autor, zgodnie z ich tytułami, przedstawił kolejno „Podstawy teoretyczne”, „Techniki badawcze” i „Wyniki badań”. Ostatnią częścią rozprawy jest obszerny spis literatury zawierający 190 pozycji. Niestety zabrakło wykazów najważniejszych skrótów, symboli i oznaczeń, które niewątpliwie byłby bardzo pomocne przy lekturze i analizie rozprawy. Wszystko poprzedzone jest streszczeniem w języku polskim i angielskim. Układ pracy jest czytelny, przejrzysty i zasadniczo dobrze przemyślany. Struktura głównych trzech rozdziałów jest zrównoważona. Rozdziały 3 i 4 stanowią około 50% zasadniczego opracowania. Pozostałe 50% zajmuje Rozdział 5 poświęcony prezentacji zrealizowanych badań własnych oraz analizie i dyskusji uzyskanych wyników.

Ocena merytoryczna głównych części pracy

Wprowadzenie do prezentacji i dyskusji wyników badań własnych Autor podzielił na dwa rozdziały, na część teoretyczną (Rozdział 3, str. 14-49) i na część poświęconą technikom badawczym (Rozdział 4, str. 50-88).

Oba rozdziały zawierają aktualny przegląd zagadnień w pełni adekwatnych do zakresu rozprawy doktorskiej.

W Rozdziale 3 Doktorant dość obszernie i szczegółowo omawia zagadnienia związane z oddziaływaniem promieniowania rentgenowskiego z materią (od absorpcji, przez emisję fotonów i elektronów, do rozpraszania elastycznego i nieelastycznego), a następnie przechodzi do prezentacji zjawiska dichroizmu liniowego i kołowego oraz omawia podstawy teoretyczne eksperymentów synchrotronowych wykorzystujących to zjawisko, czyli metody XMCD (*X-Ray Magnetic Circular Dichroism*) i RIXS-MCD (*Resonant Inelastic X-ray Spectroscopy-Magnetic Circular Dichroism*). W kolejnych podrozdziałach omawia zagadnienia związane z magnetyzmem nanocząstek, włącznie z ich superparamagnetyzmem i kończy na kwestiach dotyczących struktury i magnetyzmu w objętościowym i nanostrukturalnym magnetycie i ferrycie kobaltowym.

Odnosząc się do opracowania powyższych zagadnień mam następujące uwagi i pytania:

- Przy omawianiu na str. 19 modelu Scherrera należało wyraźnie podkreślić kierunkowość parametru D_{hkl} , co pozwala na oszacowanie średniego rozmiaru nanokrystalitów o kształcie innym niż sferyczny. Ponadto, zupełnie został pominięty aspekt poszerzenia refleksów dyfrakcyjnych związany ze zniekształceniami sieciowymi, czy lokalnymi naprężeniami, które mogą mieć istotny wpływ na szacowane wyniki w przypadku nanowymiarowych krystalitów.
- Na str. 19, linia 17 od góry, Autor zupełnie niepoprawnie łączy pojęcie dyfraktogramu i widma.
- Uwaga, która przenosi się również na dalsze części rozprawy: Autor niepoprawnie, w odniesieniu do struktur widocznych w widmie absorpcyjnym, czy emisyjnym, używa pojęcia „pik”. W terminologii spektroskopowej bardziej adekwatne jest określenie linia lub pasmo spektralne.
- Niepoprawnie zostało zastosowane również pojęcie mocy w kontekście zdolności rozdzielczej (str. 28 i dalej na str. 76);
- Na stronie 23 Autor napisał:
 - ✓ linie 9-10 od góry – „[W Transformacji Fouriera sygnału EXAFS] pozycje pików odpowiadają odległościom centrów rozpraszających od atomów absorbujących.” – jest to prawdą o ile transformacji poddaje się składowe sygnału EXAFS pochodzące od rozpraszania fotoelektronu jedynie na konfiguracjach dwuciałowych;
 - ✓ linia 10 od dołu – „Wysokość skoku na krawędzi jest proporcjonalna do ilości absorbujących atomów.” – jest to prawdą o ile rozważamy pomiar zrealizowany w modzie transmisyjnym;
 - ✓ linia 4 od dołu – „Nie ma normy odnoszącej się do wyznaczania pozycji [krawędzi absorpcji], ale z reguły jest to energia w okolicach połowy wysokości skoku.” – o ile w pełni zgadzam się z pierwszą częścią zdania, to w przypadku drugiej części „regułą” (i to nawet moim zdaniem powszechniejszą) jest też energia, w której pierwsza pochodna współczynnika absorpcji osiąga maksimum.
- Na stronie 30, linia 3 od dołu, jest mowa o „krótszym pomiarze widma” – czy Autor ma na myśli krótszy pomiar ze względu na czas realizacji pomiaru czy zakres energetyczny?
- Na str. 43, drugi akapit od dołu, znajduje się opis procedury wyznaczania tzw. temperatury blokowania, w który niestety wkradły się błędy.

Rozdział 4 rozpoczyna prezentacja wybranych metod syntezy nanocząstek, ze szczególnym uwzględnieniem syntez realizowanych w środowisku ciekłym, czyli grupy metod kluczowych z punktu widzenia realizowanych w tym projekcie badań. Stąd też Podrozdział 4.1 zamyka część, w której omówione zostały szczegóły reakcji zachodzącej w trakcie procesu termicznej dekompozycji wybranych prekursorów (acetyloacetonianów) w alkoholu benzylovym oraz opisano celę reakcyjną specjalnie zaprojektowaną do realizacji badań in situ (autorstwa grupy prof. D. Koziej i prof. M. Niederbergera z ETH Zurich). Geometria, dobór elementów konstrukcji celi, automatyzacja kontroli parametrów syntezy oraz system zdalnego sterowania celą umożliwiają realizację eksperymentów synchrotronowych i to zarówno w modzie transmisyjnym jak i fluorescencyjnym w powtarzalnych warunkach (bardzo ważny aspekt w kontekście badań realizowanych na serii próbek). W tym punkcie, omawiając reakcję współstrącania, Doktorant umiejętnie „przemycił” informację o swoim udziale w innym (choć dość bliskim tematycznie) synchrotronowym projekcie badawczym poświęconym ferrytom cynkowym, który niewątpliwie był dla niego źródłem cennych doświadczeń i unikalnej wiedzy praktycznej związanej z badaniami in situ realizowanymi przy użyciu wiązki synchrotronowej. Dalsze części Rozdziału 4. poświęcone są prezentacji aspektów technicznych i związanych z analizą i interpretacją danych uzyskiwanych w stosowanych w projekcie metodach badawczych. Omówione zostały techniki bazujące na aparaturze i źródłach laboratoryjnych, takie jak TEM, SAXS, VSM, spektroskopia Mössbauera oraz technika spektroskopowa RIXS-MCD wykorzystująca promieniowanie synchrotronowe. Dlatego też w Podrozdziale 4.6 Autor dodatkowo opisał budowę i zasadę działania typowego synchrotronu oraz w jaki sposób wiązka przygotowywana jest do pomiaru w zależności od potrzeb konkretnego eksperymentu. Szczególną uwagę zwrócił na metody uzyskiwania promieniowania elektromagnetycznego o zadanej polaryzacji (co jest jak najbardziej zrozumiałe i słuszne w świetle zrealizowanych w projekcie badań). Ponadto, Doktorant omawiając aspekty techniczne realizacji eksperymentu RIXS-MCD zwrócił uwagę na istotność odpowiedniej zdolności rozdzielczej spektrometru i przy tej okazji zaznaczył również swój udział w opracowaniu i wykonaniu prototypu spektrometru, a właściwie układu pozycjonowania elementów spektrometru, wykorzystywanego do badań XAS, XES realizowanych w warunkach laboratoryjnych, czy też badań RIXS realizowanych na synchrotronie. W ostatnim podrozdziale tej części (Podrozdział 4.9 Wykorzystana aparatura i materiały) zebrane zostały istotne (choć ostatecznie niestety nie wszystkie) informacje z punktu widzenia zrealizowanych syntez i eksperymentów.

Moje komentarze i pytania odnoszące się do tej części opracowania są następujące:

- W Podrozdziale 4.6 (str. 73) dużo łatwiej byłoby zrozumieć ideę odpowiednich ustawień undulatora prowadzących do różnych polaryzacji emitowanego promieniowania za pośrednictwem odpowiedniej prezentacji graficznej. Szkoda, że Autor nie załączył stosownego rysunku.
- Ogólna uwaga do Podrozdziału 4.9: zabrakło w nim wielu informacji technicznych i porządkujących wiedzę o wszystkich (nawet testowych, czy weryfikujących pewne drobne kwestie) pomiarach zrealizowanych przez Doktoranta w ramach tego projektu badawczego, które potem, w dalszej części rozprawy, omawiane są bardzo szczegółowo lub jedynie wspomniane. Takie przeniesieni treści niestety utrudnia śledzenie analizy głównych wyników, zwłaszcza gdy jest ona tak

kompleksowa i wielowątkowa, jak w przypadku tego projektu. Poza tym mam kilka szczegółowszych uwag i pytań do tego podrozdziału:

- ✓ Autor powinien doprecyzować/skorygować i uzupełnić informacje dotyczące substratów użytych w poszczególnych syntezach (włącznie z tymi jedynie wspomnianymi w dalszej części rozprawy);
- ✓ Jak wspomina Autor, dobór temperatury syntezy jest wynikiem analizy pewnych testów: Jakże to były testy? Jakże wnioski były kluczowe dla wyboru temperatury 180°C jako temperatury syntezy próbek?
- ✓ Wiedząc, że rozkład acetyloacetonianów rozpoczyna się już w temperaturze powyżej 150°C, jak zostały zweryfikowane warunki syntezy w przypadku syntezy podczas eksperymentu synchrotronowego (grzanie roztworu od RT do 180°C), tak aby były takie same (ewentualnie porównywalne) z syntezą realizowaną w laboratorium (roztwór wprowadzany do celi już rozgrzanej do 180°C)?
- ✓ Jak kontrolowane były warunki syntezy (temperatura roztworu) w przypadku magnetometrycznych badań *in situ*?
- ✓ Brakuje informacji jakie próbki Fe₃O₄ (po jakim czasie syntezy) zostały poddane badaniu za pomocą spektroskopii efektu Mössbauera i dlaczego były to jedynie próbki z przedziału 40-130 minut?
- ✓ Podobnych informacji brakuje przy innych metodach. W ogólności bardzo pomocne byłoby przygotowanie zestawienia dla każdej metody wszystkich zbadanych próbek i warunków realizacji pomiaru.
- ✓ Czy zweryfikowany został eksperymentalnie i/lub teoretycznie wpływ elementów celi reakcyjnej na intensywność wiązki padającej i wychodzącej z próbki w zakresie energii wykorzystywanych w eksperymencie?

Rozdział 5 jest najistotniejszą częścią pracy, która zawiera prezentację wyników badań własnych Doktoranta połączoną ze szczegółową ich analizą i dyskusją. W Rozdziale 1. Autor wyróżnił trzy główne zadania badawcze będące podstawą niniejszej rozprawy i w takim właśnie logicznym układzie zaprezentował wyniki badań w Rozdziale 5 czyli:

1. „synteza nanocząstek w laboratorium i zbadanie ich różnymi metodami laboratoryjnymi *ex-situ*” – Podrozdziały 5.1-5.3 (str. 89-111),
2. „przygotowanie i przeprowadzenie eksperymentów synchrotronowych na rosnących nanocząstkach *in-situ*” – Podrozdział 5.4 (str. 111-134),
3. „analiza danych i przygotowanie opisu procesów zachodzących podczas wzrostu, w szczególności dotyczących wykształcenia się struktury i magnetyzmu” – Podrozdziały 5.5 i 5.6 (str. 134-153).

Natomiast ostatni Podrozdział 5.7 stanowi zwięzłe podsumowanie najważniejszych wyników i wniosków uzyskanych z analizy przebogatego zestawu danych eksperymentalnych zebranych w różnych warunkach i za pomocą różnorodnych technik badawczych i odnoszących się do właściwości strukturalnych

i magnetycznych uzyskanych nanocząstek magnetytu i ferrytu kobaltowego na różnych etapach ich syntezy, jak również do samego przebiegu analizowanej reakcji syntezy nanocząstek.

Komentarze, uwagi i pytania dotyczące tej części rozprawy:

- Realizację wszystkich wyznaczonych i wymienionych wyżej zadań badawczych oceniam bardzo pozytywnie. Doktorant wykazał się dużą dociekliwością i starannością w opracowaniu poszczególnych zagadnień, w tym m.in. prezentowanej na początku rozdziału metodologii pomiaru i analizy danych związanych z wyznaczeniem rozkładu rozmiaru nanocząstek po poszczególnych etapach analizowanego procesu syntezy, do czego wykorzystał metody TEM, SAXS, jak również pomiary magnetometryczne. Na podkreślenie zasługuje tu bardzo krytyczne podejście Autora do problemu i metod jego rozwiązania, świadome ograniczeń, jakie niesie każda z technik i towarzyszące im metody analizy danych. Niemniej jednak w kontekście tego zagadnienia pojawiają się następujące pytania i uwagi:
 - ✓ Na stronie 92 pojawia się stwierdzenie „Najprawdopodobniej jest to spowodowane brakiem całkowitej powtarzalności w parametrach przeprowadzanych syntez.” – Jaki parametr procesu syntezy nie był w pełni kontrolowalny? Czy i jak weryfikowana była powtarzalność procedury syntezy?
 - ✓ Jak parametry rozkładów uzyskanych w metodzie SAXS i pokazanych na rys. 5.9 zostały przeniesione na rys. 5.10? Ani maksimum, ani wartość średnia rozkładów dla dłuższych czasów syntezy nie korelują się z wartościami zaznaczonymi na rys. 5.10. Podobnie na rys. 5.21 – Jak prezentowane tam wartości $\langle D \rangle$ mają się do tychże prezentowanych na rys. 5.10?
 - ✓ Na str. 102 Autor napisał „Użycie programu [MINORIM] z pewnością jest prostym krokiem w celu oszacowania wielkości nanocząstek bez wymogu dostępu do mikroskopów elektronowych i żmudnego mierzenia wielkości nanocząstek” – biorąc pod uwagę ograniczenia programu MINORIM i ograniczenia związane z rozdzielczością obrazowania TEM zalecałabym ostrożność w formułowaniu takiego ogólnego wniosku, zwłaszcza w kontekście nanocząstek o średnim rozmiarze rzędu do 2-3 nm.
- Uwagi i pytania dotyczące pomiarów magnetometrycznych:
 - ✓ W jaki sposób została przeprowadzona korekta sygnału o wkład tła, czyli pojemnika i alkoholu benzyłowego?
 - ✓ Na rys. 5.12, 5.16, 5.21 i 5.25 punkty nie powinny być połączone krzywą łamaną (chyba, że chodziło tylko o uwypuklenie trendu zmian, ale to powinno być zaznaczone w podpisie).
 - ✓ W przypadku pomiarów magnetyzacji w funkcji temperatury dlaczego nie została wyznaczona temperatura blokowania?
 - ✓ Na str. 107, linia 1 i 19 od dołu (powtórka wniosku) powinno raczej być, że średnia wielkość cząstek CoFe_2O_4 to 2.8 nm, a nie 2.2 nm.
- Komentarze i pytania dotyczące synchrotronowych badań in situ RIXS-MCD i analizy widm, m.in. za pomocą metody MCR-ALS:

- ✓ Jest to tytułowy, ale również najbardziej wymagający, eksperyment projektu badawczego prezentowanego w rozprawie, stąd nie bez powodu Doktorant poświęcił mu wiele uwagi, miejsca i wykazał się, podobnie jak przy innych zagadnieniach, wyjątkową docieklivością. Niemniej jednak jednoczesna prezentacja aspektów technicznych, wyników i ich analizy oraz dyskusji, w połączeniu z niekompletnymi podpisami do rysunków wprowadza mały zamęt i nie ułatwia studiowania opracowania. Dlatego uważam, że konstrukcja i układ treści, ogólnie, tego rozdziału, czy też wszystkich części poświęconych prezentacji badań własnych, mogła być trochę lepiej przemyślana. Wydzielenie części „Dyskusja wyników” jest pierwszą myślą, która przychodzi do głowy po zapoznaniu się z rozprawą. Przy takiej różnorodności metod i danych pozwoliłoby to na kompleksową analizę prowadzącą do czytelnych wniosków. Ponadto, sam Autor wielokrotnie odwołuje się do wyników prezentowanych dopiero w dalszych sekcjach pracy (str. 91, 93, 97, 103, 111, 118, 131).
- ✓ Wczytując się w opis eksperymentu synchrotronowego realizowanego w warunkach in situ nie dostrzegam kwestii, które budziłyby moje zastrzeżenia. Rzetelna weryfikacja wszystkich istotnych elementów i poprawnie zaplanowana procedura pomiaru i dalszej obróbki danych pozwoliły na uzyskanie, w kluczowym zakresie energetycznym, dobrej jakości sygnałów.
- ✓ Przy dekompozycji samego pre-piku i widma XANES zmierzonych na krawędzi K Fe magnetytu w jednym z prezentowanych podejść zostały użyte trzy składowe. Jak należy interpretować te składowe? Jakim dokładnie lokalnym otoczeniom jonu Fe odpowiadają?
- ✓ Czy intensywności pre-piku i piku Fe^{2+} prezentowane na rys. 5.52 i 5.54, są intensywnościami maksymalnymi czy integralnymi?
- ✓ Czy podejmowana była próba wykreślenia (dość standardowo stosowanej) relacji między intensywnością integralną a pozycją centroidu dla całego pre-piku i jego poszczególnych składowych? Być może taka prezentacja byłaby źródłem dodatkowych informacji, czy wskazań interpretacyjnych.
- Komentarze i pytania do Podrozdziału 5.7 „Wnioski z wyników pomiarowych”:
 - ✓ Dwa razy w podsumowaniu wyników pojawia się stwierdzenie o „skokowej” zmianie (str. 154, linia 1 i 26 od dołu). Które dokładnie charakterystyki wskazują taką zmianę?
 - ✓ Jaki dokładnie wynik jest podstawą wniosku o „deformacji oktaedrycznego otoczenia jonów”?
 - ✓ Dobrym wsparciem wniosku o wpływie obecności prekursora kobalt na szybkość rozkładu acetyloacetonianu żelaza byłaby analiza termiczna odpowiedniej mieszaniny obu prekursorów.
- Ponadto, Autor w tej części rozprawy często niepoprawnie stosuje określenie „błąd” m.in. w kontekście niepewności pomiarowej, czy stopnia niedopasowania, czy też różnicy między danymi eksperymentalnymi i uzyskanymi na bazie modeli teoretycznych lub matematycznych.

Rozprawę zamyka spis referencji składający się ze 190 pozycji (w pozycjach 137 i 138 cytowana jest ta sama praca) uporządkowanych w kolejności ich cytowania w rozprawie. Większość referencji to prace z ostatnich 10 lat. W przypadku wszystkich cytowanych publikacji, monografii, opracowań zbiorowych czy źródeł internetowych występuje ścisły związek tematyczny z zakresem rozprawy doktorskiej. Niestety

część pozycji w spisie pozbawiona jest kompletu danych bibliograficznych (np. brak nazwisk autora/autorów pracy – [99], brak nazwy wydawnictwa – [8, 29, 64], dość częsty brak numeru pierwszej strony/zakresu stron pracy – [9, 13, 14, 16, 17, 42, 44, ..., 136, 158, 159, 182, 190, 191], a w przypadku kilku źródeł internetowych nie została podana data dostępu – [2, 30, 116, 143, 157, 169]).

Ponadto, w spisie literatury pojawiają się 2 pozycje współautorskie Doktoranta, w których Pan Juliusz Kuciakowski jest pierwszym autorem (pozycje [12] i [32]). Jednak tylko w jednej z nich (*Nanoscale*, 2020, **12**, 16420, DOI: 10.1039/d0nr02866e, IF = 7.79) została opublikowana część głównych wyników niniejszej rozprawy. Poza tym swoje badania i uzyskane rezultaty Doktorant prezentował w trakcie wystąpień ustnych na licznych międzynarodowych konferencjach, ważnych m.in. w dziedzinie badań spektroskopowych, czy właściwości magnetycznych materiałów (np. XAFS'2018 w Krakowie, Polska; ICFPM 2019 w Gijon, Hiszpania i 2022 w Yokohamie, Japonia; MMM'2022 w Minneapolis, USA). Dodam jeszcze tylko, że pozostałe współautorskie publikacje (pięć publikacji z ostatnich czterech lat) ukazały się w czasopismach *MDPI Materials*, *Metallurgical and Materials Transaction A*, *ACS Industrial & Engineering Chemistry Research*, *Archives of Metallurgy and Materials* i *Journal of Environmental Chemical Engineering*, a sumaryczny IF wszystkich publikacji Pana Juliusza Kuciakowskiego wynosi 26,23, co daje bardzo przyzwoity średni wskaźnik oddziaływania.

Przy tej okazji nadmienię, że poza aktywnością publikacyjną Pan mgr inż. Juliusz Kuciakowski brał udział jako wykonawca w dwóch projektach badawczych finansowanych przez NCN (realizowane do 2021), w licznych projektach pomiarowych na synchrotronach ESRF, Soleil, ELETTRA i SOLARIS oraz aktywnie uczestniczył w konferencjach, warsztatach i szkołach międzynarodowych. Wszystkie te osiągnięcia wraz ze zgłoszeniem patentowym nr P.428206, opieką nad stażystą i intensywną działalnością popularyzatorską świadczą o (wartej podkreślenia) wyjątkowej aktywności naukowo-dydaktycznej Doktoranta.

Uwagi edytorskie

Na zakończenie analizy rozprawy muszę zaznaczyć, że w pracy Pan mgr inż. Juliusz Kuciakowski nie ustrzegł się niedociągnięć edytorskich. Najważniejsze z nich to:

- wspomniany już wcześniej brak wykazu skrótów, oznaczeń i symboli czego konsekwencją jest m.in.:
 - użycie tych samych oznaczeń dla różnych wielkości, np. K w równaniach 4.12 i 4.22-4.23, t w równaniach 5.1 i 5.12, n w równaniach 4.1, 4.4 i 5.11, μ w równaniach 4.13, 6.1 i na rys. 5.6, P w równaniach 4.1 i 4.17-4.18, γ w równaniu 5.1 i na stronach 71-72;
 - niekonsekwentne oznaczanie tej samej wielkości, np. str. 62 Q i q , str. 74 α_k i α_c , str.101 M_{sat} i M_S ;
- numerowanie równań nieskorelowane z numeracją rozdziałów: Rozdział 3 → równania 4.1-4.25; Rozdział 4 → równania 5.1-5.13; itd.;
- odnośniki wskazujące na wykorzystanie rysunków/wykresów/grafik z innych opracowań powinny być umieszczone na końcu podpisu pod rysunkiem, a nie przy odwołaniu do rysunku w tekście;
- brak objaśnień znaczenia wielkości stosowanych we wzorach, np. w równaniach 4.4-4.7, 5.1, 5.14;

- błędne odwołania, np. str. 17 – błędnie podany odnośnik do rozdziału 4.1; str. 45 – „... (w pierwszej kolumnie powyższej tabeli należy ...)”; str. 101 – błędne odwołanie do rys. 5.6; str. 113 – błędne odwołanie do rys. 5.28; str. 127 – błędne odwołanie do rys. 5.40 i 5.41;
- przestawiona kolejność cytowania i prezentacji rysunków, np. str. 119 – rys. 5.33 przed rys. 5.32; str. 123 – rys. 5.38 przed rys. 5.37; str. 127 – rys. 5.42 przed 5.41, które powinno być rys. 5.40;
- słaba jakość rysunków 5.8 i 5.30;
- niekompletne podpisy pod rysunkami 5.7, 5.9, 5.12, 5.13, 5.16, 5.30, 5.58;
- str. 19, druga linia pod równaniem 4.12 powinno być „czynnik K zależy”;
- str. 73, druga linia pod rys.4.19 powinno być „dla wigglera”;
- str. 74, linia pod równaniem 5.11 powinno być „i kąt załamania”;
- str. 83, linia pod równaniem 5.13 powinno być „i koncentracji $c_i(t)$ ”;
- niepoprawnie i/lub nieprecyzyjne sformułowania, np. „Struktura energetyczna nie może zostać obliczona w łatwy sposób”, „szerokość połówkowa stanu pośredniego”, „badanie delikatnych materiałów”, „magnetyt ma układ krystaliczny ...”; „Normalizacja generalnie prowadzi do łatwiej przyswajalnych wartości”; „podwójny monochromator” zamiast dwukrystaliczny monochromator;
- skróty myślowe, np. „profile są najmniej podatne magnetycznie”, „pik elastyczny Fe”, „pętla wybranych próbek”, „moment cząstki”, czy „krawędź żelaza” zamiast widmo XANES zmierzone na krawędzi K żelaza;
- literówki i błędy pominięcia podmiotu.

Podsumowanie

Podsumowując, w świetle powyższego opisu i komentarzy moja ogólna ocena pracy jest pozytywna. Sposób opisanie podstaw teoretycznych i złożoności problemu badawczego, dobór technik eksperymentalnych i metod analizy danych oraz zastosowana metodologia badań świadczą o opanowaniu przez mgra inż. Juliusza Kuciakowskiego wiedzy i umiejętności na poziomie pozwalającym mu na samodzielne prowadzenie badań naukowych. Natomiast uzyskane wyniki badań eksperymentalnych, przeprowadzona analiza i dyskusja stanowią niewątpliwie ważny i nowy wkład w zakresie:

- technicznych aspektów związanych z realizacją badań *in situ* na próbkach zawierających „magnetyczne” nanocząstki, a w szczególności nietrywialnych badań spektroskopowych RIXS-MCD wykorzystujących promieniowanie synchrotronowe;
- wiedzy związanej z możliwościami jakie dają pomiary RIXS-MCD i analiza widm za pomocą metody MCR-ALS;
- wiedzy związanej z ewolucją struktury i właściwości magnetycznych w trakcie syntezy nanocząstek magnetytu i ferrytu kobaltowego poprzez termiczną dekompozycję acetyloacetonianów żelaza i kobaltu w alkoholu benzylovym – opis dynamiki i zakresu zmian w lokalnym otoczeniu jonów Fe i Co wraz z propozycją korelacji tych zmian z obserwowanym magnetyzmem nanocząstek;

- wiedzy związanej z superparamagnetyzmem nanocząstek magnetytu i ferrytu kobaltowego, w tym parametrów determinujących jego pojawienie się (graniczny rozmiar nanocząstek, obecność i grubość niemagnetycznej otoczki, wpływ temperatury i zewnętrznego pola magnetycznego).

W związku z powyższym stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska mgra inż. Juliusza Kuciakowskiego spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim (ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce) i wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie o dopuszczenie mgra inż. Juliusza Kuciakowskiego do dalszych etapów procedury doktorskiej.

dr hab. inż. Agnieszka Witkowska, prof. PG

A. Witkowska