

Dr hab. Sebastian Mahlik, prof. UG  
Zakład Spektroskopii Fazy Skondensowanej  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Uniwersytet Gdański

29.01.2023 r. Gdańsk

### Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Paściak

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Paściak pod tytułem „*Standardization of the photothermal conversion efficiency methodology and quantitative evaluation of colloidal nanoheaters*” (“Standaryzacja metodologii pomiarów sprawności konwersji fototermicznej i ilościowe porównanie sprawności konwersji światła na ciepło koloidalnych nanomateriałów”) wykonana została w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu pod kierunkiem promotora prof. dra hab. Artura Bednarkiewicza.

Na przedstawioną rozprawę składa się cykl trzech publikacji naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych oraz patent o zasięgu krajowym:

P1. Agnieszka Paściak, Aleksandra Pilch-Wróbel, Łukasz Marciniak, P. James Schuck, Artur Bednarkiewicz; Standardization of Methodology of Light-to-Heat Conversion Efficiency Determination for Colloidal Nanoheaters; ACS Applied Materials and Interfaces 2021, 13, 44556-44567.

P2. Agnieszka Paściak, Riccardo Marin, Lise Abiven, Aleksandra Pilch-Wróbel, Małgorzata Misiak, Wujun Xu, Katarzyna Prorok, Oleksii Bezkrovnyi, Łukasz Marciniak, Corinne Chanéac, Florence Gazeau, Rana Bazzi, Stéphane Roux, Bruno Viana, Vesa-Pekka Lehto, Daniel Jaque, Artur Bednarkiewicz; Quantitative Comparison of the Light-to-Heat Conversion Efficiency in Nanomaterials Suitable for Photothermal Therapy; ACS Appl. Mater. Interfaces 2022, 14, 33555–33566.

P3. Agnieszka Paściak, Małgorzata Misiak, Karolina Trejgis, Karolina Elżbieta-Piecka, Oleksii Bezkrovnyi, Łukasz Marciniak, Artur Bednarkiewicz; Highly-doped lanthanide nanomaterials for efficient photothermal conversion – selection of the most promising ions and matrices; Journal of Alloys and Compounds 2023, 934, 167900.

Patent. Agnieszka Paściak; Artur Bednarkiewicz; Łukasz Marciniak, PL: „Układ pomiarowy oraz sposób do wyznaczania sprawności konwersji światła z zakresu VIS i NIR na ciepło w nanomateriałach koloidalnych” (EN: „Experimental system and method for determining the photothermal efficiency of colloidal nanomaterials in VIS and NIR range”). Application filed on March 17, 2021, published in the Bulletin of the Patent Office of the Republic of Poland on September 19, 2022 (Bulletin No. 38/2022, Physics section). On October 18, 2022, the Polish Patent Office granted a patent for the invention with the number P-437330.

W kwestiach formalnych przedłożona praca nie budzi żadnych zastrzeżeń. Zarówno w przypadku publikacji jak i patentu wkład autorski został jednoznacznie określony przez Panią mgr inż. Agnieszkę Paściak. Na uwagę zasługuje fakt, iż we wszystkich pracach autorka rozprawy jest pierwszym autorem, co dowodzi jej wiodącej roli w ich powstaniu. Pozostali autorzy bardzo szczegółowo określili swój udział w poszczególnych pracach i potwierdzili wiodącą rolę Doktorantki w ich powstaniu. **Nie mam więc żadnych wątpliwości, iż wkład mgr inż. Agnieszki Paściak w realizacji tematu doktoratu jest dominujący.**

Recenzowana rozprawa ma charakter interdyscyplinarny, z pogranicza chemii, fizyki i inżynierii materiałowej. Tematyka podjęta w rozprawie jest bardzo aktualna, gdyż dotyczy materiałów proponowanych do zastosowań w terapii fototermicznej, która to metoda obecnie bardzo prężnie się rozwija. Wiele wskazuje na to, że w przyszłości będzie ona powszechnie stosowana zwłaszcza jako metoda pomocna w terapiach nowotworowych.

Cel pracy został bardzo jasno określony przez Doktorantkę jako opracowanie nowego systemu pomiarowego i metodologii oceny własności nanocząstek koloidalnych z punktu widzenia zastosowania do terapii fototermicznej, a następnie zbadanie szeregu grup nanomateriałów przekształcających światło w ciepło i określenie, które z nich mają największy potencjał do zastosowania.

**Już w tym miejscu można jednoznacznie stwierdzić, iż cel ten został w pełni osiągnięty.**

System oraz procedura pomiarowa zostały opatentowane, wyraźnie wskazując nowe rozwiązania. Załączone publikacje poświęcone są w głównej mierze porównaniu w jednym układzie doświadczalnym własności konwersji fototermicznej szeregu materiałów o różnych właściwościach. Badania opisane w pracy objęły materiały należące do różnych klas: plazmonowe, półprzewodnikowe, węglowe, materiały na bazie tlenku żelaza oraz nanokryształy domieszkowane jonami lantanowców.

Całość rozprawy rozpoczyna rzeczowy opis celu oraz motywacji do podjęcia tematu badań. W kolejnym rozdziale Doktorantka podaje informacje dotyczące jej aktywności naukowej, a następnie przedstawia abstrakty publikacji w języku polskim oraz angielskim.

Główną część pracy stanowią załączone publikacje oraz patent, poprzedzone wprowadzeniem, opisem metod eksperymentalnych, opisem najważniejszych rezultatów oraz ich dyskusją oraz konkluzjami. W opisie poprzedzającym publikacje i patent znajduje się również obszerny spis literatury.

Wprowadzenie zawiera niezbędne informacje, które przedstawiono w sposób bardzo przystępny. Opis metod obliczeniowych jest dobry i jasny, pozwala od razu zrozumieć dalsze prace nad ich rozwojem zaproponowane w doktoracie. Opis metod eksperymentalnych z literatury jest nieco słabszą częścią pracy, ponieważ zawiera niezbyt wyraźne rysunki i jest mocno zdawkowy. Nie widzę również powodu wstawienia w tym miejscu opisu badań strukturalnych i morfologii próbek, skoro nie są to badania ani analizy wchodzące w skład pracy doktorskiej. Opis procedury pomiarowej stosowanej przez Doktorantkę jest dużo lepszy. Sporo problemów technicznych zostało zauważonych przez Doktorantkę w trakcie budowy oraz testowania aparatury pomiarowej. Choć umieszczenie patentu w rozprawie początkowo oceniałem nieco chłodno, to muszę stwierdzić, iż świetnie wkomponowało się to w całość pracy. Co ważne, w opisie patentu Pani mgr inż. Agnieszka Paściak wskazała udoskonalenia, które uznała za najważniejsze. Spośród nich najwyżej oceniam system dozowania kropli. Muszę w tym miejscu nadmienić, iż korzystamy z podobnego układu do badania fotokonwersji i ten element w naszym wykonaniu nie został tak dobrze zaprojektowany.

W opisach dotyczących publikacji w rozdziale 7 Doktorantka wskazała najważniejsze rezultaty naukowe osiągnięte w poszczególnych publikacjach, z którym to wskazaniem w pełni się zgadzam i uważam, że nie ma potrzeby, aby je tutaj szerzej omawiać.

Moje jedyne wątpliwości w pracy P1 budzi zastosowanie lasera o długości fali 532 nm i zaproponowanie tej długości do standaryzacji badań materiałów do fotokonwersji. Rozwiązanie to jest dosyć zaskakujące biorąc pod uwagę brak przepuszczania światła widzialnego przez tkanki ciała ludzkiego – a przecież proponowane materiały mają docelowo zostać użyte do fototerapii. Co ważne jednak już w kolejnej pracy P2 użyto odpowiednich długości fali w zakresie bliskiej podczerwieni. W pracy P2 przetestowano bardzo szeroką gamę materiałów, pochodzących z macierzystej jednostki oraz z innych jednostek badawczych, co świadczy o dojrzałości Doktorantki w prowadzeniu badań w ramach współpracy międzynarodowej.

Recenzowana rozprawa jest spójna, logiczna i została wykonana rzetelnie. Zawiera nowe i interesujące wyniki badań eksperymentalnych oraz szeroką analizę otrzymanych danych. Prezentowane wyniki pomiarów oraz ich analiza wyraźnie wskazują na dobre przygotowanie Doktorantki do pracy doświadczalnej. Bardzo wysoko oceniam umiejętności doktorantki w zakresie konstruowania oraz automatyzowania układów doświadczalnych, mając na względzie, że tego typu umiejętność nie jest obecnie powszechna nawet wśród studentów kierunków technicznych.

#### Uwagi:

1. W pracy brakuje odniesienia zastosowanej metodologii doświadczalnej do metod fotoakustycznych, które świetnie wpisują się w obszar badań związanych z konwersją światła na ciepło. Warto byłoby sprawdzić badane materiały innymi metodami, w celu weryfikacji otrzymanych wyników eksperymentalnych.
2. We wszystkich opisywanych metodach kluczowe jest określenie ilości światła rozpraszanego na powierzchni próbki. W opisach dotyczących pomiarów trudno jest znaleźć informacje na ten temat.
3. Pomiaru mocy lasera dokonywano fotodiodą S120C (Thorlabs), której zakres pracy kończy się na 50 mW. Nie jest do końca jasne w jaki sposób dokonywano pomiarów wyższych mocy lasera.
4. Jednostka zewnętrznej wydajności konwersji jest błędnie przedstawiana w części wyników w publikacji P2. Błąd ten w publikacji został już zgłoszony do redakcji i pojawiła się korekta. Mimo wszystko jednostka jest dosyć nieintuicyjna i warto było ją nieco dokładniej omówić.
5. Do kalibracji układu doświadczalnego użyto elementu grzejnego wykonanego z Kanthalu w postaci drutu o średnicy 0.3 mm i długości 1 cm. Typowy opór tego typu elementu powinien wynosić ułamki oma, natomiast doktorantka podaje wartość 380  $\Omega$ . Wziąwszy pod uwagę podawane przez doktorantkę natężenia prądu płynącego przez grzałkę oznaczałoby to, że element grzejny wydziela setki watów mocy. Domyślam się, że najprawdopodobniej w publikacji błędnie podano wartość 380  $\Omega$  zamiast 0.38  $\Omega$ .

### Uwagi edytorskie:

- Projekt Preludium opisany na stronie 6 z pewnością nie trwał 3 miesiące jak podano w przewodniku.
- Doktorantka wskazuje na stronie 21, iż w przypadku materiałów domieszkowanych jonami lantanowców powinno się wziąć pod uwagę procesy bezpromieniste takie jak wygaszanie emisji oraz nieradiacyjną relaksację. Wydaje się, że te trzy frazy w zasadzie znaczą to samo.
- We wzorze Eq.2 parametr „A” opisano jako absorpcja zamiast absorbancja.
- W podrozdziale 5.3.2 dotyczącym opisu półprzewodników trudno zrozumieć co oznacza stwierdzenie "absorption occurs by nonradiative carrier recombination" oraz "heat generation is related to electron absorption", a także co oznaczają frazy: „valence state and conduction state”?
- Rysunki aparatury pochodzące z literatury są słabej jakości, a w tekście brakuje opisów na przykład elementów zapisanych jako (a)-(e) na rysunku 3, czy też zdjęć pokazanych na rysunku 4.
- Figura 6 powinna przedstawiać układ cały układ pomiarowy, a nie wyłącznie jego opis. Samo zdjęcie elementu grzewczego jest mało wyraźne i w zasadzie nic nie prezentuje.
- W Tabeli 1 należało również podać moc lub natężenie światła, większość prac podaje takie informacje.
- W przypadku Figury P.1.2 należało podać długość fali lasera i intensywność.
- Na figurze P2.2 powinno być podane odchylenie standardowe, aby można było porównać wartości statystycznie.

Powyższe uwagi nie obniżają wartości merytorycznej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Paściak. **Uważam, że rozprawa doktorska prezentuje dobry poziom naukowy i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w oparciu o opracowanie technologiczne wykonane przez Doktorantkę.**

Podsumowując stwierdzam, iż recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Paściak pod tytułem „Standardization of the photothermal conversion efficiency methodology and quantitative evaluation of colloidal nanoheaters” (“Standaryzacja metodologii pomiarów sprawności konwersji fototermicznej i ilościowe porównanie sprawności konwersji światła na ciepło koloidalnych nanomateriałów”) spełnia ustawowe wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U. 2020 poz 85 z późn. zm.) stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do obrony.

dr hab. Sebastian Mahlik, prof. UG