

Kraków, 19.08.2016.



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Instytut Fizyki

im.

Mariana Smoluchowskiego

Prof. dr hab. Kazimierz Łątka
Uniwersytet Jagielloński
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego
Zakład Radiospektroskopii
ul. St. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków
Tel.: (48 12) 6644668
E-mail: uflatka@cyf-kr.edu.pl

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Małgorzaty Florek-Wojciechowskiej p.t.:

"Właściwości strukturalne i funkcjonalne kutikuli Coleoptera".

Rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Florek-Wojciechowskiej napisana została w języku polskim i przedstawia wyniki szczegółowych badań kutikuli (pokrywy, oskórka) dla trzech gatunków chrząszczy (*Liparus glabrirostris*, *Donus comatus* i *Tenebrio molitor*) przy użyciu mikroskopii skaningowej (SEM) i technik MRJ. Celem tych badań było poznanie struktury powierzchni kutikuli (pokryw) oraz analiza dynamiki procesów sorpcji wody z gazy gazowej w funkcji temperatury i stopnia uwodnienia.

Należy przy tym podkreślić, że zastosowanie w omawianych przypadkach, różnych metod MRJ ma charakter pionierski, umożliwiając obserwację i porównanie właściwości wody związanej i luźno związanej występującej w poszczególnych badanych pokrywach (oskórkach), przy czym trzeba zwrócić uwagę na fakt, że zawartość wody w danym oskórku jest istotnym czynnikiem modyfikującym jego tkankowe właściwości, takie jak na przykład twardość i sztywność kutikuli. Wymienione badania są również istotne dla możliwości wytwarzania w przyszłości biomimetycznych materiałów o niespotykanych w życiu codziennym ekstremalnych własnościach.

ul. St. Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-47-03

fax +48(12) 664-49-06

e-mail: fizyka@uj.edu.pl

Recenzowana praca liczy 131 stron tekstu. W jej skład wchodzi spis treści oraz 15 następujących po nim rozdziałów. Zasadniczy trzon pracy stanowi 9 pierwszych rozdziałów po których pojawia się w kolejności 6 rozdziałów zawierających spis literatury (obejmujący 118 referencji naukowych) oraz spisy używanych skrótów, symboli, rysunków, tabel i na końcu spis publikacji Autorki pracy. Wyniki badań zostały dodatkowo bogato zaprezentowane w postaci 75 rysunków oraz 8 tabel. W rozdziale 1 zawarte jest krótkie, ale bardzo rzeczowe wprowadzenie gdzie znaleźć można motywację i sformułowanie celu pracy oraz bardzo ogólną charakterystykę zawartości poszczególnych rozdziałów. Rozdziały 2 i 3 przedstawiają szczegółową charakterystykę badanych pokryw chrząszczy z uwzględnieniem ich budowy, składu chemicznego i spełnianych funkcji. Właściwości fizykochemiczne wody pod kątem procesu sorpcji prezentuje rozdział 4. Elementy teorii MRJ, jako głównej metody badawczej, znaleźć można w rozdziale 5. Rozdział ten napisany został w jasny sposób dając podwaliny do interpretacji teoretycznej uzyskanych wyników. Tutaj też zostały szczegółowo omówione metody pomiarowe czasów relaksacji MRJ, zjawisko transferu polaryzacji między jądrami (^1H - ^1H i ^1H - ^{14}N) i funkcje opisujące kształt sygnału swobodnej precesji w domenie częstości. Rozdział 6 zawiera opis preparatyki próbek i stosowanej aparatury oraz informacje dotyczące sposobu wykonywania poszczególnych pomiarów. Wyniki wszystkich pomiarów wraz z ich dogłębną analizą teoretyczną podane są w rozdziale 7. Rozdział 8 poświęcony jest dyskusji uzyskanych wyników a rozdział 9 ujmuje syntetycznie sformułowane wnioski płynące z wykonanych badań.

Należy podkreślić, że rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Florek-Wojciechowskiej napisana została w logiczny i przejrzysty sposób. Na uwagę zasługuje nie tylko wszechstronna analiza teoretyczna, ale także bogactwo uzyskanych wyników pomiarowych. Przedstawione w pracy badania wykonane zostały w szerokim zakresie temperatur i dostarczyły kompleksowych informacji na temat właściwości badanych układów. W szczególności ważne wyniki przyniosły badania morfologiczne przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej wykazujące wysoką porowatość analizowanych materiałów oraz badania kinetyki sorpcji w oparciu o które sporządzone zostały izotermy sorpcji dla badanych pokryw. Drobiazgowa analiza widm ^1H -MRJ umożliwiła wyodrębnienie podukładów wody o różnym stopniu mobilności, w tym określenie zawartości wody ściśle związanej. Stwierdzono, że linia pochodząca od protonów matrycy stałej da się opisać funkcją

Gaussa, podczas gdy linie cieczowe dadzą się w dobry sposób odtworzyć przy użyciu funkcji Lorentza a zależność hydratacyjna stosunku sygnału cieczowego do sygnału stałego ma charakter liniowy. Wyznaczone czasy relaksacji podłużnej i poprzecznej pozwoliły na śledzenie dynamiki procesów molekularnych zachodzących w badanych próbkach. Zależność czasu relaksacji poprzecznej T_2 składowej cieczowej w funkcji temperatury ma charakter niearheniusowski, co oznacza, że energie aktywacji wody luźno związanej wyznaczone z dopasowania funkcji teoretycznej do doświadczalnej zależności $T_2(1000/T)$ zmieniają się. Ciekawym rezultatem badań jest stwierdzenie braku kooperatywnego procesu zamarzania wody. Monotoniczne poszerzenie linii pochodzącej od wody wraz ze spadkiem temperatury z jednoczesnym zmniejszaniem się pola pod tą linią wskazuje na stopniową immobilizację molekuł wody a sygnał cieczowy jest obserwowany nawet w temperaturze 240 K to jest znacznie poniżej punktu zamarzania wody w warunkach normalnych. Do niewątpliwych osiągnięć pracy należy także zaliczyć zaobserwowanie procesu transferu magnetyzacji pomiędzy protonami składowej cieczowej i ciałostalowej o charakterze czystej relaksacji krzyżowej oraz zaobserwowanie zjawiska transferu magnetyzacji między protonami a jądrami azotu, który prowadzi do efektu przyśpieszenia relaksacji podłużnej dla pewnych częstości larmorowskich protonów

Uzyskane w pracy wyniki przekonują, że zastosowane w pracy metody, w tym w szczególności metody relaksacyjne MRJ, pozwalają uzyskać niezwykle ważne informacje na temat wpływu uwodnienia zarówno na strukturę, jak i charakter funkcjonowania amorficznych układów biologicznych, a w konsekwencji na lepsze określenie i zrozumienie mechanizmów molekularnych występujących w tych układach. Godnym uwagi jest fakt, że Pani mgr Florek-Wojciechowska ma już na swoim koncie naukowym 9 opublikowanych oryginalnych prac o zasięgu międzynarodowym. Prezentowała także swoje wyniki na licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych. Wynika stąd jasno, że Pani mgr Florek-Wojciechowska ma już znaczący, jak na Doktorantkę, dorobek naukowy.

Jako recenzent, nie mam poważnych uwag krytycznych, bowiem uważam, że użyte metody doświadczalne zostały trafnie zastosowane, a uzyskane rezultaty poddane zostały wszechstronnej analizie teoretycznej. Generalnie nie mam też uwag do strony językowej. Na stronie 9 dostrzegłem tylko jedną usterkę językową, sprawiającą wrażenie użycia staropolskiego sformułowania w postaci, cytuję:

"Oskórek pokryw jest zwykle pokryty włoskami, szczecinkami lub różnorodnymi łuski, ...". Chyba niepotrzebnie używano w tekście pracy angielskiego skrótu NMR, zamiast konsekwentnie stosowanego polskiego odnośnika MRJ (np. str. 28). Niewłaściwym wydaje się być stosowanie żargonowego wyrażenia e.g. "holdery" (str. 50), zamiast na przykład "podkładki". Na stronie 63 błędnie cytowane są rysunki zamiast "rys. 21-23" powinno być w istocie "rys. 28-30". W podpisach wielu wykresów powtarza się określenie typu "puste punkty", cokolwiek to znaczy, a w rzeczywistości na wykresach mamy niezaczernione symbole kółek lub kwadratów. W bardzo wielu miejscach pracy pojawiają się wyznaczone wartości parametrów fizycznych wraz błędami nie ujęte w stosowne nawiasy po czym występują odpowiednie jednostki wymiarowe, co sprawia, że do liczby (skalara) dodaje się wartość błędu danego parametru o określonym wymiarze (np. str. 80,89, 91, 101), co z pewnością jest niestosowne. Na stronie 110 użyty we wniosku 8 przymiotnik w zdaniu "...cechuje się niearheniusowską zależnością..." powinien zawierać dwie litery "r" następujące po sobie bo pochodzi nazwiska Arrheniusa. W pozycji 7 (str. 131) spisu własnych publikacji Autorki pracy występuje nieznany pierwiastek oznaczony jako "Gu".

Pragnę jednak wyraźnie zaznaczyć, że powyższe uwagi krytyczne nie mają większego znaczenia merytorycznego i zostały wymienione jedynie dla porządku.

Reasumując stwierdzam, że cel badawczy recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani mgr Małgorzaty Florek-Wojciechowskiej został w pełni wykonany a praca ta zawiera wiele ważnych i zupełnie nowych rezultatów na temat struktury i właściwości molekularnych badanych układów i dlatego z pełnym przekonaniem mogę powiedzieć, że całkowicie spełnia ona wszystkie wymogi obowiązującej ustawy o stopniach naukowych. W zakończeniu stawiam wniosek o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Kazimierz Łątka