

Warszawa, 18 lipca 2019 r.

Prof. dr hab. Wojciech Grochala  
Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych  
Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego  
Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa

### **Recenzja osiągnięcia naukowego oraz całokształtu dorobku naukowego pani dr Anny Makal**

Według przedłożonej mi dokumentacji związanej z wnioskiem Pani dr Anny Makal do Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk chemicznych, aplikantka w 2004 r. ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Warszawskiego i otrzymała stopień magistra. Przedmiotem Jej badań w pracy magisterskiej była struktura krystaliczna pewnego enzymu z proteinami. Rozprawę doktorską zatytułowaną „*Analiza struktury i gęstości elektronowej wybranych związków żelaza i rutenu*” aplikantka napisała pod kierunkiem Prof. dr hab. Krzysztofa Wozniaka tamże i obroniła ją w 2010 r. Dwuletni staż podoktorski p. dr. Makal odbyła w latach 2010–2012 w grupie prof. Philipa Coppensa na Uniwersytecie SUNY w Buffalo (USA). Ś.p. profesor Coppens (H=65), u którego terminowała aplikantka, publikujący w latach 1962–2017 r., był uznanym specjalistą w dziedzinie krystalografii i jednym z inicjatorów badań strukturalnych dla cząsteczek w stanach wzbudzonych; prof. Coppens opublikował 28 prac znaczących (t.j. o liczbie cytowań większej od stu).

Taki przebieg kariery naukowej aplikantki świadczy o konsekwentnym traktowaniu krystalochemii jako głównego przedmiotu zainteresowań naukowych; przedłożone mi do oceny osiągnięcie naukowe aplikantki p.t. „*Ocena i wykorzystanie wpływu otoczenia w sieci*”

*krystalicznej na właściwości fizykochemiczne materiałów z wykorzystaniem niestandardowych metod krystalograficznych”* związane jest także z tą tematyką. Baza danych Scopus (akces 18 lipca 2019 r.) wymienia sześćdziesiąt cztery publikacje dr Makal (H=18), gromadzące łącznie ponad 930 cyt. obcych; brak jest jednak prac znaczących. Dziesięć prac [H1-H10] zostało zgłoszonych jako mocno powiązanych z osiągnięciem naukowym. Niektóre prace kandydatki zostały zauważone przez społeczność międzynarodową lecz najwydatniej te, które powstały w wyniku współpracy zespołu prof. Wozniaka z zespołem prof. Greli. Praca H1 z 2011 r. w *Chemical Communications* otrzymała 14 cyt. obcych), zaś praca w *JPCA* z 2012 r. 37 cyt. obcych. Choć większość prac ukazała się w standardowych czasopiśmie branżowych typu *Acta Cryst. A* lub *B*, *J. Appl. Cryst.*, *J. Synchrotr. Rad.*, czy *CrystEngComm*, take z dziedziny chemii fizycznej (*JPCA*) to dwie zostały opublikowane w bardziej poczytnych czasopiśmie (*Chem. Commun.* W 2011 r. i *JPCL* w 2013 r.).

W poniższym tekście odniosę się do niektórych aspektów naukowych osiągnięcia naukowego, postaram się ocenić wkład dr Makal w rzeczony osiągnięcie, a także ustosunkować się do „istotnej aktywności naukowej” habilitantki.

#### Wybrane aspekty naukowe

Wyniki habilitantki uzyskane w okresie pracy w zespole prof. Coppensa uważam za bardzo ciekawe i wartościowe. Choć badania w dziedzinie krystalochemii stanów wzbudzonych prowadzone były w tym zespole od lat, to jednak nieustannie testowały one możliwości techniczne (m.in. aparaturowe) oraz metodologiczne (w tym algorytmy obróbki danych). Liczba ciekawych problemów naukowych, jakie można było rozwiązać rosła lawinowo wraz z rozwojem metody, stawiając coraz to bardziej wyśrubowane warunki sprzętowi i studiowanym kryształom (odporność na promieniowanie, przyrost temperatury, fotochemiczny rozkład, etc.). Zauważyć przy tym należy, że ze względu na fakt uwiezienia

cząsteczki znajdującej się w stanie wzbudzonym w macierzy cząsteczek w stanie podstawowym (wzbudzenia losowe), czy nawet w postaci mikrokrystalitu otoczonego większą domeną krystaliczną (co także generuje naprężenia kryształu), geometria cząsteczki w stanie wzbudzonym nie odpowiada w pełni geometrii, jaka dana cząsteczka miałaby w próżni. Ze względu na „*spatial confinement*” zmiany długości wiązań choćby najsilniej powiązanych ze wzbudzeniem elektronowym, także nie są znaczne. Wreszcie, stopień konwersji fotochemicznej bywa niski, na poziomie kilku procent. Te jak i wiele innych czynników generuje znaczne trudności dla eksperymentatora. Za oryginalne osiągnięcie przedstawione w pracach H1, H2, H3 i H4 uważam opracowanie metod pozwalających na wykorzystanie promieniowania niemonochromatycznego do dyfrakcji (metoda Lauego), oraz istotny rozwój algorytmów pozwalających na indeksowanie komórek elementarnych oraz szybką integrację danych dyfrakcyjnych z użyciem tej metody, które skutecznie przetestowano na wielu przykładach potwierdzając wysoką jakość uzyskiwanych wyników. Kolejny ciekawy wynik opisano w pracach H5 oraz H6, w których przedmiotem badań był kompleks formalnie zamkniętopowłokowego kationu Cu(I). Wskutek wzbudzenia optycznego tylko jeden z dwóch krystalograficznie niezależnych kationów Cu(I) doznawał znacznej zmiany otoczenia krystalicznego, zaś ten, którego ligand organiczny stabilizowany był oddziaływaniami *stackingowymi* między grupami fenyłowymi, doświadczał znacznie mniejszych zmian. Znajdowało to także odzwierciedlenie w procesach luminescencji, gdzie czas życia stanu wzbudzanego dla pierwszego rodzaju cząsteczek był bardzo krótki a wydajność emisji silnie zależała od temperatury; efekty obserwowane dla drugiego rodzaju cząsteczek były znacznie słabsze, a czas życia dużo dłuższy. Jedyna niespójność logiczna, czy może tylko nomenklaturowa, jaką wychwytiłem, związana jest ze stwierdzeniami o trypletowym stanie wzbudzonym, oraz o luminescencji. Jeżeli istotnie stan wzbudzony ma charakter trypletowy, to ciekawym jest dlaczego przejście kwantowe jest dozwolone optycznie (absorpcja), łamiąc jedna z podstawowych reguł wyboru. Zresztą, za diagramem Jabłońskiego, należałoby wówczas mówić raczej o fosforescencji niż (bardziej ogólnie) o



luminescencji. Jeżeli jednak przejście optyczne następuje *de facto* do stanu singletowego odpowiadającego pierwszemu wzbudzonemu stanowi trypletowemu, to nadal nie jest jasne czy obserwowana jest fluorescencja czy fosforescencja, i warto by to uszczegółwić.

Zakładam przy tym, że trypletowy charakter stanu wzbudzonego może być założeniem roboczym pozwalającym na łatwiejsze modelowanie stanu wzbudzonego metodami teoretycznymi.

Kolejna część wyników wchodzących w skład osiągnięcia naukowego dotyczy badań struktury krystalicznej i luminescencji trzech pochodnych pirenu w funkcji ciśnienia zewnętrznego (H7, H8, H9). Badania te prowadzone były w ramach projektu OPUS finansowanego przez NCN i dostarczyły one wartościowych informacji na temat szczegółów struktury krystalicznej badanych układów. Za najciekawszy wynik uważam eksperymentalne potwierdzenie faktu krystalizacji 1-hydroksypirenu w grupie chiralnej  $P2_1$ . Tworzenie dzięki wiązanom wodorowym jednowymiarowych łańcuchów przypominających choinkę a odznaczających się znacznym momentem dipolowym tłumaczy w mojej opinii pokrój kryształów w postaci igieł oraz fakt szybkiego ich przyrastania w funkcji ciśnienia. Być może układ ten wykazywałby ferroelektryczność. Z kolei wyniki dotyczące luminescencji i interpretację wiążącą dwupasmową jej naturę z rodzajem jednostek ją wykazujących (dimery vs. większe oligomery) uważam za słabo udowodnioną i przedwczesną. Tak absorpcja jak i luminescencja układów dimerycznych potrafi wykazywać naturę dwupasmową (bez konieczności dołączenia dalszych merów), na skutek oddziaływania momentów przejścia (reguły przeniesienia energii Förstera i Dexter). Do tego dochodzi niepewność związana z niehydrostatycznymi efektami ciśnieniowymi, które zawsze (i to nawet w obecności medium hydrostatycznego) obecne są w kryształach nie krystalizujących w układzie regularnym, co prowadzi np. do większej złożoności widm elektronowych. Niezależnie od przedstawionych tu wątpliwości, za eleganckie uważam zastosowanie trzech monokryształów równocześnie do zbierania danych dyfrakcyjnych o znacznej kompletności, co istotnie poprawia udokładnienie w układach o niskiej symetrii.

Ostatnim elementem przedłożonego do oceny osiągnięcia naukowego jest analiza strukturalna przemian fazowych w kompleksie złota i podstawionego grupą acetylenową ferrocenyliu z dodatkowym ligandem w postaci trójetylofosfiny. Habilitantce udało się wykazać, że przejścia fazowe powiązane są ze stosunkowo subtelnymi efektami rotacji podstawników etylowych w fosfinie, i prowadzi do nieintuicyjnego powiększania objętości układu ze wzrostem temperatury. Jest to ciekawy i rzadko spotykany efekt.

#### Ocena wkładu dr Makal w osiągnięcie naukowe

Kluczowym dla uznania niezależności naukowej aplikantki, która ma zyskać możliwość spełniania funkcji promotora rozpraw doktorskich młodych badaczy, jest przyznanie, iż miała Ona wiodący wkład w opisane osiągnięcie naukowe. Czy istotnie była Ona inspiratorką i pomysłodawczynią opisanych badań? Sądzę, że uczciwa odpowiedź na to pytanie powinna rozgraniczyć okres stażu podoktorskiego od działalności naukowej po powrocie do kraju. Staż podoktorski w bardzo dobrym ośrodku jest naznaczony (zazwyczaj) dominującym wkładem opiekuna zagranicznego w koncepcję pracy. Niemniej tak z deklaracji współautorów, jak i deklaracji procentowego wkładu własnego, jawi się obraz znacznego zaangażowania habilitantki w przeprowadzone badania i analizę danych, oraz Jej własny wkład racjonalizatorski tam, gdzie było to istotne. Jest to potwierdzone pozycją pierwszą lub drugą na liście autorów w większości publikacji powstałych w tym okresie. Z drugiej strony, wiodąca rola habilitantki w koncepcję badań przeprowadzonych po powrocie do kraju nie ulega żadnej wątpliwości, w pracach tych jest Ona autorem korespondencyjnym. Jedyne moje uwagi w tym punkcie dotyczą tytułu osiągnięcia naukowego. Choć włączenie pod jeden mianownik wyników z fotokrytalografii, krytalografii pod wysokim ciśnieniem, oraz przemian strukturalnych indukowanych wzrostem temperatury może wydawać się ryzykownym zabiegiem, to określenie „*Ocena i wykorzystanie wpływu otoczenia w sieci krystalicznej na właściwości fizykochemiczne materiałów z wykorzystaniem niestandardowych metod krystalograficznych*” jest umiejętnym zwornikiem powyższych



tematów; jedyne, co uznałbym tu za pewne nadużycie to uznanie metod rentgenostrukturalnych w warunkach wysokiego ciśnienia za niestandardowe. Tymczasem są one z powodzeniem rozwijane od wielu dekad a konferencje tematyczne gromadzą setki badaczy z całego świata.

#### Ocena istotnej aktywności naukowej

Moja ocena istotnej aktywności naukowej habilitantki jest pozytywna; szczególnie okres po 2013 r. opiera się o nawiązanie przez Nią kilku współprac naukowych, w których krytalografia odgrywa rolę, by tak rzec, służebną, w stosunku do naczelnej działalności chemicznej (synteza nowych układów). Liczba prac powstałych w tak zdefiniowanej współpracy jest satysfakcjonująca. Co więcej, narastająca samodzielność badaczki naznaczona jest otrzymaniem własnego projektu z NCN i jego aktywną realizacją po 2016 r. Jedyna uwaga krytyczna dotyczy braku, jak mi się wydaje, zaszczepienia fundamentalnie nowej tematyki w ośrodku krajowym po powrocie ze stażu podoktorskiego. Jest to zapewne związane z tym, że w zespole Coppensa przebywali inni badacze z grupy prof. Woźniaka i uczynili to po prostu wcześniej. Czuję jednak niedosyt, że działalność własna badaczki nie zaowocowała silnym nowym prądem poznawczym w krajowej nauce, w którym stałaby się badaczem rozpoznawalnym na świecie. Choć jest jasne, że dr Makal jest obecnie *de facto* badaczem samodzielnym, to umiejętność stawiania ambitnych sobie naukowych celów wartych eksploracji i zdolność do samodzielnego publikowania wyników w prestiżowych czasopismach może stanowić pewne wyzwanie na przyszłość.

W podsumowaniu, moja ocena dorobku dr Makal jest jednoznacznie pozytywna. Sadzę, że przedstawione osiągnięcia spełniają wymagania stawiane w Ustawie kandydatom na doktora habilitowanego i należy dopuścić aplikantkę do dalszych etapów postępowania.