

Kraków 19.07.2019



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii

Recenzja dorobku naukowego, organizacyjnego i dydaktycznego przygotowana w procesie o nadanie stopnia doktora habilitowanego pani dr **Anny Makal**.

Tytuł osiągnięcia:

Ocena i wykorzystanie wpływu otoczenia w sieci krystalicznej na właściwości fizykochemiczne materiałów z wykorzystaniem niestandardowych metod krystalograficznych.

Wydział Chemii

Charakterystyka dorobku naukowego.

Pani dr Anna Makal zajmuje się badaniami które sama określa jako:

- wykraczające poza opis struktury cząsteczki w kryształach; uzyskane wyniki podkreślają konieczność uwzględnienia otoczenia krystalicznego i jego wpływ na właściwości cząsteczki i kryształu,
- mające na celu wyjaśnienie makroskopowych właściwości fizykochemicznych analizowanych materiałów na podstawie struktury krystalicznej (i obliczonej na jej bazie struktury elektronowej).

A co najważniejsze;

- badania te wymagają prowadzenia eksperymentów w warunkach niestandardowych: pod wpływem wzbudzenia światłem UV, pod wysokim ciśnieniem lub w pobliżu przejść fazowych i użycia niestandardowych metod.

Niestandardowe eksperymenty wymagają też nowych metod obróbki wyników pomiarów. W pracach Habilitantki znajdujemy ciekawe metody nowoczesnej krystalografii. W osiągnięciu Pani dr Anny Makal znajdziemy przyczynek do rozwoju technik Lauego w zastosowaniach strukturalnych, ciekawe badania z zakresu fotokrystalografii, czy wysoko-ciśnieniowe badania dla kryształów o niskiej symetrii. Badane materiały są dobrze dobrane, ciekawe oraz o znacznej złożoności. Wyniki analizowane są

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

dogłębnie, zarówno od strony metodologicznej jak i chemicznej. Są też dobrze zaprezentowane, poprzez publikacje w prestiżowych czasopismach.

Pierwsze prace osiągnięcia; [H1 i H2] dotyczą badań z zakresu fotokrytalografii. Autorom udało się wykazać iż metoda Lauego może być zastosowana do badań krótkotrwałych stanów wzbudzonych w kryształach. Uzyskane wyniki okazały się zgodne z obliczeniami metodą QMMM, niepewność odległości metal-metal była 4 razy lepsza niż dla pomiarów z użyciem promieniowania monochromatycznego, pomiary były znacznie szybsze z lepszą rozdzielczością czasową. Udziałem autorki było min. zaproponowanie metody skalowania i łączenia danych uzyskanych z kilku niekompletnych eksperymentów i nowe podejście do obliczania fotoróżnicowych map fourierowskich.

Praca [H3] dotyczy pogłębionej analizy pomiarów wykonanych metodą Lauego. Obrazy zarejestrowane metodą Lauego przez lata stosowane były jako szybkie testy jakości i orientacji kryształów. Ich zaletą była duża liczba silnych refleksów, relatywnie krótki czas rejestracji. Z uwagi na polichromatyczność promieniowania rejestrowany dyfraktogram jest trudny do interpretacji, powstaje bowiem z użyciem szeregu sfer Ewalda o promieniach pomiędzy $1/\lambda_{\max}$ i $1/\lambda_{\min}$. Możliwość zastosowania tej techniki do badań strukturalnych dostrzeżono w zakresie biokrytalografii oraz związków metaloorganicznych. W grupie prof. Coppensa pani Makal współpracowała w zakresie tworzenia, testów i parametryzacji programu LaueUtil do indeksowania, czyli praktycznego wykorzystania obrazów Lauego do badań strukturalnych.

W kolejnej pracy [H4] Habilitantka współpracowała w opracowaniu i wykonaniu testów i parametryzacji oprogramowania do detekcji i całkowania maksimów na obrazach dyfrakcyjnych rejestrowanych przy użyciu liczników CCD. W szczególności jej udziałem było wskazanie efektów, które zazwyczaj determinują dystrybucję tła w eksperymencie rentgenowskim, a następnie opracowaniu i przeprowadzeniu serii testów, służących do optymalizacji tzw. domyślnych parametrów programów do tego typu badań.

W ramach badań opisanych w pracach [H5, H6], po raz pierwszy określono strukturę trypletowego stanu wzbudzonego kompleksu $[\text{Cu}(\text{I})(1,10-$



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

N,N' -fenantrolino)-bis(trójfenylofosfiny)] $CuBF_4$, w temperaturze 180 K oraz 90 K przy zastosowaniu promieniowania synchrotronowego i metody dyfrakcji Lauego. Najciekawszym odkryciem okazało się to, że dwie krystalograficznie niezależne molekuly ww. kompleksu wykazywały różne zmiany strukturalne na skutek wzbudzenia. Różnice można wyjaśnić tylko dzięki wyraźnej różnicy w otoczeniu krystalicznym molekuł kompleksów.

Prace [H7] i [H8] obejmują określenie struktur krystalicznych pochodnych pirenu za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach w szerokim zakresie ciśnień, połączone z badaniem luminescencji, bądź piezochromizmu tych związków w ciele stałym i uzupełnione przez obliczenia DFT prowadzone w warunkach periodycznych. Istotnym problemem krystalograficznym było tu zwiększenie tzw. kompletności danych dyfrakcyjnych rejestrowanych z użyciem kamer diamentowych DAC. Zastosowano metodę kilku kryształów poddanych wysokiemu ciśnieniu, następnie przeskalowano obrazy dyfrakcyjne niezależnych kryształów, uzyskując kompletności danych na poziomie 70-80%. Rola Habilitantki to zaproponowanie problemu badawczego i planu eksperymentów, współudział w rejestracji danych eksperymentalnych i ich przetwarzaniu, wykonanie obliczeń teoretycznych, interpretacja wyników, napisanie ostatecznej wersji manuskryptu.

Ostatnie prace cyklu dotyczą hydroksypirenu jako rzadkiego przykładu luminescencyjnego agregatu typu H w ciele stałym i interesującego przypadku mechanizmu strukturalnej odpowiedzi na ciśnienie („mechanizm stojaka na wino”) opartego na sieci wiązań wodorowych w sieci krystalicznej [H9].

Praca [H10] dotyczy mechanizmu sekwencji przejść fazowych typu SCSC i odkrycie trójetylofosfiny jako fragmentu molekularnego, który w odpowiednim otoczeniu krystalicznym może działać jako „molekularne koło zębate”.

Uważam, że podejście Habilitantki do problemów naukowych, oparte na śmiałych nowatorskich metodach pomiarowych i obliczeniowych, dla ważnych problemów badawczych, z dogłębną interpretacją chemiczną - może być ogromnie pomocne w przypadku bardzo wielu ważnych materiałów, i powinno być promowane.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Charakterystyka osiągnięć dydaktycznych i organizacyjnych.

Pani dr Anna Makal publikując wyniki swoich badań wybiera dobre czasopisma, o wysokim IF, oświadczenia współautorów nie budzą wątpliwości co do roli autorki osiągnięcia.

Sumaryczny Impact Factor prac autorki wynosi 226 (oparty na 44 pracach). Liczba cytowań prac Pani Makal wynosi 922, z wyłączeniem autocytowań 865. Indeks Hirsha 17.

Habilitantka ma w swym dorobku 4 staże zagraniczne, wszystkie w USA, w tym jeden ponad dwuletni. Szkoda iż autorka nie wyjaśnia jak odbywała dwa staże jednocześnie w Berkeley (CA, USA) oraz w Department of Chemistry AT SUNY AT Buffalo (NY, USA).

Pani Makal była promotorką dwu prac magisterskich, jednej licencjackiej. Jest opiekunką dwu prac doktorskich.

Habilitantka była wykonawcą w kilku projektach naukowych, kierowała jednym grantem NCN Opus: „Struktura a właściwości fotofizyczne wybranych pochodnych pirenu w warunkach zwiększonego ciśnienia”.

Była recenzentka dwu prac naukowych w Acta Crystallographica C, jest to wynik raczej skromny dla tak dobrych wskaźników scjentometrycznych. Aktywność konferencyjna to 6 wystąpień ustnych, 12 prezentacji posterowych, uczestnictwo w 9 konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych. Jest niewiadomym czy dane autorki są niepełne czy też uczestniczyła w ECM w Warwick (UK), oraz IUCr Congress w Montrealu bez żadnej prezentacji?

Aktywność na polu organizacyjnym podkreśla rola Sekretarza ‘VII-th European Charge Density Meeting’, w Warszawie (2016).

Działalność dydaktyczna nie budzi zastrzeżeń, prowadzi 2godz. wykład na temat wprowadzenia do fotokrytalografii, oraz przygotowała program nauczania i materiały dydaktyczne do ćwiczeń i laboratorium z krytalografii dla studentów studiów magisterskich i licencjackich z chemii.

W 2018 uzyskała nagrodę Rektora UW za działalność dydaktyczną.

Oprócz pozytywnych aspektów osiągnięcia, jako recenzent, muszę też wskazać parę uchybień w materiałach dokumentujących osiągnięcie. Na początku autoreferatu (Zal-3...) znajdujemy kilka typów cytowań. Mamy

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

odnośniki typu [61,59,60], a zaraz potem [B6,A2,A3]. Zawilości te wyjaśnia dopiero następny załącznik: Wykaz-Pozostałych-Publikacji (Zal-4). Lektury nie ułatwia też brak oryginalnych artykułów naukowych będących bazą osiągnięcia. Nieco dziwią określenia typu: policzenie map fourierowskich, procesowanie danych, spektakularne refleksy, depozycje raportujące. Są to formy używane i akceptowane w dyskusjach w codziennej pracy naukowej. W opracowaniach typu autoreferatu bardziej adekwatne były by określenia: obliczanie map fourierowskich, przetwarzanie danych, refleksy wyróżniające, zdecydowanie różne, depozycje (lub rekordy) przedstawiające (zawierające), itp. Są to jednak uchybienia drobne, nie wpływające na całościową ocenę osiągnięcia.

Pani A. Makal początkowo tworzyła swoją pozycję naukową poprzez owocną współpracę z prof. P. Coppensem. Na stronie uniwersytetu profesora Coppensa, wśród Jego ostatnich prac, znajduje się osiem prac z udziałem dr Makal. Na macierzystej uczelni Habilitantka prowadziła badania naukowe z profesorem Woźniakiem i profesorem Grelą. Myślę, iż współpraca z tak dobrymi grupami badawczymi w dużej mierze ukształtowała sylwetkę naukową pani Makal. W ostatnich latach Habilitantka jest już zdecydowaną liderką prowadzonych przez siebie badań i publikacji.

Jakość wyników badań naukowych dr Makal została doceniona poprzez przyznanie Jej nagrody za 'osiągnięcia wpływające na rozwój oraz prestiż Uniwersytetu Warszawskiego', czy okładkę prestiżowego czasopisma (CrystEngComm).

Podsumowując. Pani dr Anna Makal jest doświadczonym krystalografem, W swoim dorobku ma prace z zakresu krystalografii białek, wysokich ciśnień, eksperymentalnej gęstości elektronowej, fotokrystalografii, prace z zakresu metodologii badań krystalograficznych.

Pani dr Anna Makal posiada znaczący dorobek naukowy, numeryczne parametry dorobku naukowego są bardzo dobre. Habilitantka jest wiodącym autorem licznych publikacji naukowych, prezentowała wyniki swoich badań

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

na krajowych i zagranicznych konferencjach. Była kierownikiem grantu badawczego NCN OPUS. Nawiązała współpracę naukową z kilkoma silnymi grupami badawczymi za granicą, oraz w kraju. Aktywnie udziela się w życiu naukowym swego Wydziału, uczelni i środowiska.

Uważam, iż pani dr **Anna Makal** spełnia wymogi ustawowe dotyczące uzyskania stopnia naukowego dr habilitowanego. Są to przepisy zawarte w 'art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)'.

Wydział Chemii

Niniejszym zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie dr **Anny Makal** do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Prof. dr hab. Wiesław Łasocho

Zespół Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej

Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl