

Prof. dr hab. Radosław Przeniosło  
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego  
ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

**Recenzja rozprawy habilitacyjnej oraz dorobku naukowego dr. Marcina T. Klepki**

Dr Marcin Klepka ukończył studia na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w 2003 r. Rok później został doktorantem w Instytucie Fizyki PAN i w 2009 r. obronił pracę doktorską pt. „Wyznaczenie składu pierwiastkowego oraz wiązań chemicznych materiałów o dużym nieporządku strukturalnym metodami spektroskopowymi”. Promotorem pracy była prof. dr hab. Krystyna Ławniczak-Jabłońska. Od 2009 r. do chwili obecnej dr Marcin Klepka pracuje w Instytucie Fizyki PAN prowadząc badania m.in. metodami spektroskopii rentgenowskiej.

Rozprawa habilitacyjna pt. „Badania mechanizmu wiązania metali w układach metal-ligand organiczny z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej” stanowi zbiór dziewięciu wieloautorskich artykułów, przedstawionych jako osiągnięcie naukowe, opublikowanych w latach 2012-2018 w czasopismach z listy filadelfijskiej. Do zbioru prac dołączone jest 16-stronicowe omówienie osiągnięcia naukowego.

Dr Marcin Klepka przedstawił badania kompleksów Cu(II) oraz Zn(II) z pochodnymi kumaryny oraz benzofuranu. Badania były skupione na układach o istotnych właściwościach biologicznych i farmakologicznych, które nie mogą być uzyskane w postaci kryształów. Zasadnicza część badań była prowadzona metodami rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej, tj. EXAFS (Extended X-ray Absorption Edge Fine Structure) oraz XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Większość badań była prowadzona dla krawędzi K miedzi, jedynie w pracy H4 również dla krawędzi K cynku. Wszystkie badania przedstawione w niniejszej rozprawie wykonano przy źródłach synchrotronowych; prace H1-H4 wykonano przy linii CEMO w HASYLAB (Hamburg), pracę H5 przy linii I811 w MAXLAB (Lund) oraz prace H6-H8 przy linii XAFS w ELETTRA (Triest). Syntezy kompleksów metal-ligand były przygotowywane i wstępnie charakteryzowane przez zespoły z Uniwersytetu Marii Curie Skłodowskiej (prace H1-H5) oraz zespoły z Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego (prace H1, H3-H8). Habilitant zadeklarował swój udział w planowaniu oraz przeprowadzaniu pomiarów na liniach synchrotronowych, analizie danych, obliczeniach modelowych oraz końcową interpretację wyników. Habilitant jest pierwszym autorem w ponad połowie prac: H2, H5-H8 a swój wkład w tych pracach oszacował na 70%, tj. znacząco więcej niż  $1/N$ , gdzie  $N$  to liczba współautorów (5 lub więcej). Oświadczenia współautorów nie pozostawiają wątpliwości co do wiodącej roli habilitanta w tej części badań.

Podstawowym celem prac było określenie położenia atomów w kompleksach metal-ligand. Początkowe prace H1, H3 oraz H4 były oparte o ilościową i modelową analizę widma EXAFS oraz jakościową analizę bezpośredniego obszaru blisko krawędzi absorpcji, tzw. obszaru XANES. Dzięki temu podejściu udawało się potwierdzić stopień utlenienia Cu (+2) oraz określić liczbę najbliższych sąsiadów, ale informacja o strukturze była stosunkowo mało dokładna. W pracy H2 zastosowano po raz pierwszy (wśród prac opisanych w niniejszej

habilitacji) ilościową analizę widm z obszarów zarówno EXAFS jak i XANES. Dzięki temu podejściu udało się udokładować znacznie więcej parametrów niż w pracach H1, H3, H4. Metoda badawcza została rozszerzona w pracach H5 oraz H6 o zastosowanie optymalizacji położenia atomów metodą DFT. Najpełniejsze rozwinięcie metody badawczej zostało opisane w najnowszych pracach H7 oraz H8. Metoda polega na wielokrotnym iteracyjnym stosowaniu ilościowej analizy EXAFS i XANES wraz z optymalizacjami metodą DFT. Uzyskane w ten sposób przestrzenne modele układu metal-ligand są dokładniejsze. Należy dodać, że przeprowadzenie w/w serii prac badawczych wymagało wygrania w konkursie projektów (tzw. beamtime proposals) w instytucjach udostępniających stacje pomiarowe przy źródłach promieniowania synchrotronowego w międzynarodowej konkurencji, co nie jest łatwe.

Ocena wartości naukowej przedstawionych badań powinna być moim zdaniem przeprowadzona ze względu na dwa aspekty. Pierwszy, bliżej związany z fizyką, to aspekt metodologiczny, w którym należy ocenić zastosowanie ilościowej analizy widma EXAFS i analizy widma XANES iteracyjnie złożonej z obliczeniami metodą DFT. Wszystkie te metody są znane i dobrze udokumentowane, jednak znalezienie optymalnej metodologii dla pewnej rodziny układów metal-ligand jest cennym wynikiem z punktu widzenia rozwijania technik absorpcji rentgenowskiej. Prace H5-H8 pokazały wiele różnych konfiguracji wiązania metal-ligand. Szczególnie interesująca jest dyskusja symetrii układu metal-ligand w pracy H5, na rys. 4 pokazany jest wynik obliczeń (metodą DFT) energii wewnętrznej w funkcji kąta skręcenia lewej i prawej części ligandu. Wykres pokazuje dwa minima dla kątów  $0^\circ$  oraz  $180^\circ$ . Pierwszy z nich odpowiada symetrii opisanej przez grupę  $C_{2v}$  ( $mm2$  – nie centro-symetryczną) a drugi odpowiada symetrii opisanej przez grupę  $C_{2h}$  ( $2/m$  – centrosymetryczną). Autorzy H5 napisali „The issue of apparent preference of centrosymmetric isomer in nature is under further theoretical investigation by our group.” Rzeczywiście większość układów metal-ligand opisane w pracach H5-H8 ma zwizualizowaną strukturę centrosymetryczną. Jako recenzent mam powinność zwrócić też uwagę na słabsze strony osiągnięcia. Moim zdaniem brakuje ilościowych informacji o strukturze układu, w pracach H7-H8 podane są tylko długości wiązań Cu-O oraz Cu-C, ale brakuje wartości kątów, np. Cu-O-C. Podanie wartości kątów z błędem byłoby cenne dla przyszłych prac modelujących właściwości układu, a także dałoby ilościową odpowiedź na pytanie o symetrię układu. Uważam też, że w pracach H5-H8 brakuje porównania pokazującego wynik tzw. ‘starej’ metody analizy EXAFS i ‘nowej’ metody analizy EXAF+XANES+DFT dla tych samych danych rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej.

Drugi aspekt zagadnienia, to chemiczne, biologiczne i farmakologiczne właściwości badanych układów. Ocena tej części wyników wykracza poza fizykę i dlatego trudniej mi ją bezpośrednio oceniać. Mogę jednak szacować, że ocena stopnia istotności uzyskanych wyników może być oparta na cytowaniach prac H1-H8. Prace H1-H3 oraz H5 mają po 14 cytowań (lub jedno więcej). Wśród prac obcych autorów cytujących H1-H3 lub H5 około 75% stanowią prace opisujące badania właściwości chemicznych, biologicznych lub farmakologicznych takich samych lub podobnych układów metal-ligand. Świadczy to moim zdaniem o istotności podjętej tematyki. Pozostałe 25% prac obcych autorów cytujące H1-H3 lub H5, stanowią prace dotyczące metodyki analizy widm EXAFS i XANES. Są to prace zespołów z Karlsruhe Institute of Technology (Niemcy), University of Hefei (Chiny) oraz Université Paris-Saclay. Można więc stwierdzić, że zarówno metodologia rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej jak i biologiczno-chemiczne aspekty badanych ligandów wzbudziły pewne zainteresowanie w środowisku naukowym. O znaczeniu aspektu biologiczno-

medycznego tych badań świadczy także Nagroda Rektora Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, którą habilitant otrzymał w 2014 r. (za prace H3,H4).

Uważam, że przedstawione w pracach H1-H8 osiągnięcie naukowe jest solidnie uargumentowane i że wyniki tych interdyscyplinarnych badań są istotne zarówno dla rozwoju metodologii fizycznej jak i dla badań chemiczno-biologicznych. Pomimo pewnych braków i niedociągnięć (omówionych powyżej) moja ocena osiągnięcia jest zdecydowanie pozytywna.

#### **Ocena dorobku naukowego (poza osiągnięciem przedstawionym do oceny)**

Dr Marcin Klepka jest współautorem 57 prac (wg bazy Web-of-Science), z których pewna część została opublikowana w renomowanych czasopismach, m.in. Phys Rev. B, Appl. Phys. Lett., Biomacromolecules czy Optics Express. Prace te były cytowane 498 razy (bez autocytowań), co daje średnią 7,1 (obcych) cytowań na pracę. Indeks Hirscha,  $h=12$  jest stosunkowo dobrym wynikiem dla kandydatów do habilitacji w dziedzinie fizyki.

Habilitant opublikował 12 prac przed doktoratem oraz 45 prac po doktoracie. Zajmował się głównie badaniami różnych układów fizycznych metodami rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej, m.in. kryształami Si oraz GaAs implantowanymi manganem, nanostrukturami opartymi o ZnO. Wśród dorobku poza przedstawioną habilitacją zwraca uwagę praca o kompleksach żelazo-chitosan opublikowana w Macromolecules w 2008 r., która ma 38 cytowań. Dr Marcin Klepka brał też udział w badaniach zniszczeń radiacyjnych wywołanych przez impulsy lasera typu XFEL. Zajmował się także badaniami różnych nanostruktur metodą mikroskopii SEM. Dorobek naukowy dr. Marcina Klepki poza habilitacją oceniam pozytywnie.

#### **Ocena działalności organizacyjnej i dydaktycznej**

Dr Marcin Klepka był kierownikiem jednego grantu NCN oraz wykonawcą w 4 projektach KE oraz MNiSW. Był także kierownikiem w ponad 10 projektach badawczych na różnych źródłach promieniowania synchrotronowego. Jego działalność badawcza spotkała się z uznaniem, otrzymał dwukrotnie Nagrodę Rektora Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego w 2014 r. oraz 2018 r., m. in. za prace H3 oraz H4. Wygłosił kilka zaproszonych referatów na konferencjach o zasięgu międzynarodowym. Był też członkiem komitetu organizacyjnego kilku konferencji międzynarodowych i krajowych. W przypadku kilku konferencji był też przewodniczącym komitetu organizacyjnego.

W roku 2018 był opiekunem stażu jednego studenta z Uniwersytetu Adama Mickiewicza, oraz jednego studenta z Politechniki Warszawskiej. Prowadził też warsztaty dla młodzieży organizowane przez Krajowy Fundusz na rzecz Dzieci w 2011 r. oraz 2017 r. Pracownicy pozauczelnianych jednostek badawczych, jak Instytut Fizyki PAN, nie mają wielu okazji do zajmowania się pracą dydaktyczną, więc przedstawioną powyżej działalność dydaktyczną oceniam pozytywnie.

#### **Podsumowanie**

Stwierdzam, że dr Marcin Klepka spełnia ustawowe i zwyczajowe warunki stawiane kandydatom do habilitacji i wnioskuję o dopuszczenie go do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



Radosław Przeniosło