

Warszawa, 26.04.2023 r.

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

### **Opinia o osiągnięciu naukowym oraz całokształcie dorobku naukowego pana dr. Przemysława Dopieralskiego**

Według przedłożonej mi dokumentacji związanej z wnioskiem Pana dr. Przemysława Dopieralskiego do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych UW r o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk chemicznych, badania aplikanta powiązanie z osiągnięciem przedstawianym do oceny dotyczą opisu teoretycznego reakcji chemicznych zachodzących w obecności siły zewnętrznej działającej na reagujące cząsteczki/-czkę. Z powodu znacznej kosztochłonności obliczeń, badania skoncentrowały się na kilku rodzajach układów, głównie na małych cząsteczkach modelowych. Dalekosiężnym celem badań było ilościowe opisanie ścieżek reaktywności oraz wpływu siły zewnętrznej na przebieg i selektywność produktową reakcji chemicznych tam, gdzie miała ona znaczenie.

Wyniki badań opisane zostały w ośmiu pracach oryginalnych opublikowanych w latach 2011-2020. Pan dr Dopieralski występował w nich niemal zawsze jako pierwszy autor, oraz bardzo często jako autor korespondencyjny (zazwyczaj jako jeden z dwóch). Badania opisane w pracach są w znacznej mierze wynikiem realizacji projektów prowadzonych przez zagranicznych współautorów prac dr. Dopieralskiego i powstały w czasie licznych staży zagranicznych w tym samym ośrodku, Uniw. w Bochum. Mimo silnego zaangażowania prof. D. Marxa oraz prof. R. -A. Jordi w konceptualną część badań, nie ulega dla mnie wątpliwości,

że dr Dopieralski miał kluczowy wkład w zaplanowanie szczegółów obliczeń i ich przeprowadzenie. Jest to podkreślone przez fakt, iż spora część badań prowadzonych była z użyciem kodu CPMD, którego modyfikacje były opracowane przez kandydata (oraz w oparciu o kodowanie przez Niego potencjałów dla wybranych tworów chemicznych). Przedstawiony dorobek jest bez wątplenia solidny, zwarty tematycznie i wpisuje się w dobrze zakreślony temat badawczy. Wyniki zostały opublikowane nie tylko w porządnym czasopiśmie branżowym typowym dla dziedziny chemii fizycznej, teoretycznej i materiałowej (*PCCP*, *JMC*, *PLoS One*, *itp.*) ale także w prestiżowych czasopiśmie interdyscyplinarnym głównego nurtu (*Angew. Chem.*, *Nature Chem.*), przez co zyskały one lepszą zauważalność.

Baza danych Scopus (akces 26 kwietnia 2023 r.) wymienia dwadzieścia siedem publikacji dr. Dopieralskiego (H=11), gromadzących łącznie ponad 360 cyt. obcych; brak jest prac znaczących (tzn. mających ponad 100 cyt. obcych) a najlepiej cytowana praca (z 2013 r.) ma 68 cyt. obcych. To dobry choć nie wybitny wynik scjentometryczny zważywszy na etap kariery naukowej dr. Dopieralskiego; po części wynika on z możliwości współpracy z bardzo dobrymi grupami teoretycznymi począwszy od tej, z której wyrósł (Z. Latajka, współpraca z H. Ratajczakiem, etc.), po te z którymi mógł współpracować na dalszym etapie kariery. Oświadczenia współautorów nie pozostawiają wątpliwości, że rola dr. Dopieralskiego w konceptualizację pracy, powstanie wyników i ich analizę, a także przygotowanie manuskryptów była wiodąca. Pewien niedosyt pozostawia niespieszność i mała intensywność publikowania ważnych wyników; średnio przez 15 lat, jakie upłynęły od uzyskania przez p. Dopieralskiego stopnia doktora, powstało ok. 30 publikacji i rozdziałów w książkach – czyli zaledwie 2 rocznie. To raczej przeciętny wynik szczególnie na polu chemii obliczeniowej i teoretycznej, gdzie płodność intelektualna autorów jest zwykle olbrzymia.

Przejdę do meritum sprawy, czyli do kwestii naukowych powiązanych z ocenianym osiągnięciem.

Głównym osiągnięciem habilitanta wydaje się być zrozumienie wpływu działania odpowiednio przyłożonej siły mechanicznej na przebieg wybranych reakcji chemicznych, w szczególności z uwzględnieniem czynników dotychczas pomijanych w modelowych studiach tj. wpływu solwatacji oraz efektów temperaturowych. Siła mechaniczna nie jest czynnikiem sprawczym, który łatwo zastosować w praktyce w rzeczywistości reakcji chemicznych. Dopiero niedawne postępy w tej dziedzinie umożliwiły zastosowanie siły *explicite* w reakcjach (**typu I**) przeprowadzanych na pojedynczych cząsteczkach z użyciem *tipa* mikroskopu (np. tunelowego czy sil atomowych). Ponadto, niektóre sposoby implementacji reakcji (**typu II**) sonochemicznych pozwalają na (umiarkowane) sterowanie przykładanymi siłami. Można sobie wyobrazić także (chyba futurystyczną na chwilę obecną) metodę (**typu III**) polegającą na wielofotonowym wzbudzeniu oscylatora molekularnego zlokalizowanego na danym wiązaniu chemicznym, z użyciem bardzo intensywnej i nie w pełni monochromatycznej wiązki światła podczerwonego, w celu silnego wzbudzenia owego wibronu (z poprawką na jego anharmoniczność) co jest ekwiwalentem mechanicznego rozciągnięcia wiązania chemicznego. Można mieć przy tym tylko nadzieje, że wzbudzenie byłoby dostatecznie szybkie by nie zaszła dyssypacja energii oscylatora, np. bezpromienista.

Przy dużej sympatii dla prób zrozumienia zachowania cząsteczek chemicznych w obecności nietypowego czynnika (siły) – co jest wszak jednym z głównych celów chemii – nie mam pewności czy mechanochemia (rozumiana nie jako reakcje przeprowadzane z użyciem wysokoenergetycznego mielenia substratów, lecz tak, jak w opisie dokonania naukowego dra. Dopieralskiego) stanie się pełnoprawną metodą syntetyczną używaną w chemii. Moje wątpliwości wynikają z całkowitego braku skalowalności podejścia **typu I**, zaś podejście **typu II** jest, jak się wydaje, niszowe i skuteczne tylko dla nielicznych typów reakcji. Spodziewam się również, że podejście **typu III** byłoby zbyt kosztowne by znaleźć zastosowanie. Innymi słowy, przykładanie siły rozciągającej wiązania chemiczne jest lokalnym analogiem ujemnego ciśnienia – a takie, jak wiemy, jest bardzo trudne do uzyskania w fizyce molekularnej.

Jedynym realnie i często stosowanym jest ciśnienie dodatnie lub naprężenia ściskające, zaś ujemne naprężenie może być osiągnięte za pomocą epitaksji na substracie o dużej stałej sieciowej lub z użyciem większego w miejsce mniejszego kationu (ujemne ciśnienie chemiczne). Nie zmienia to faktu, że ujemne ciśnienie może być symulowane np. z użyciem więzów na (nienaturalnie dużej) objętość molową co prowadzi do bardzo ciekawych wniosków (zob. np. *Phys. Rev. Lett.* 90, 135703, 2003). Kolejnym zastrzeżeniem, jakie można podnieść jest, iż przykładanie siły do atomów w eksperymencie obliczeniowym może się odbywać w sposób bardzo ściśle kontrolowany (kierunek, wielkość), co jest niemal niemożliwe do osiągnięcia w eksperymencie. Trudno więc oczekiwać, by teoria mogła łatwo oddać warunki eksperymentalne a zatem porównanie teoria-eksperyment nie jest proste. Mój ogólny krytycyzm w tych kwestiach nie osłabia mojego głębokiego przekonania, że zrozumienie wpływu sił mechanicznych (także rozciągających) na przebieg modelowych reakcji chemicznych jest zagadnieniem o fundamentalnym znaczeniu dla chemii teoretycznej. Jest tak m.in. dlatego, że niektóre z badanych procesów są klasycznymi reakcjami (np. pericyklicznymi) rządzącymi się dość mocnymi regułami (np. Woodwarda-Hoffmanna), które przy aktywacji siłą mechaniczną mogą być nagiwane i wręcz łamane. Znajduję to fascynującym! Podobnie, ciekawym jest, iż wpływ siły na przebieg reakcji może być skrajnie niemonotoniczny, wykazując obecność „punktów krytycznych”.

Po analizie wyników zamieszczonych w publikacjach współautorstwa dr. Dopieralskiego przyznaję, że czasami mam wątpliwości co do poprawności (optymalności czy realistyczności) zakładanych mechanizmów badanych reakcji. Przykładowo, reakcja zerwania wiązania dwusiarczkowego (o kluczowym znaczeniu w biochemii) symulowana jest np. jako proces między jonem OH<sup>-</sup> oraz dwusiarczkiem etylu (Rys.10a autoreferatu). Prowadzi to do zerwania wiązania S-S i transferu protonu na anion OH<sup>-</sup>, czyli może być zapisane jako:

$\text{Et-S-S-Et} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Et-S}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Et-S}$ . W takiej reakcji produkowany jest wolny rodnik Et-S.

Intuicja podpowiada mi, że opis takiej reakcji jest trudny, gdyż wymaga poprawnego opisu

teoretycznego rodników, oraz, iż dwuelektronowa ze swej natury reakcja redukcji Et-S-S-Et mogłaby (być może) wykazywać niższą barierę w warunkach reakcji trójcząsteczkowej typu „concerted”, w której nie pojawiają się wolne rodniki, czyli:  $\text{Et-S-S-Et} + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Et-S}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Nie winię jednak p. dra. Dopieralskiego, że nie przeprowadził badań takiego procesu, gdyż i bez tego studia reakcji dwucząsteczkowych są wystarczająco złożone i pochłaniają ogromne zasoby obliczeniowe, nie mówiąc o tym, że liczba potencjalnie ważnych współrzędnych wewnętrznych w reakcji trójcząsteczkowej jest nieporównanie większa, niż w reakcji dwucząsteczkowej. Zaś realistyczny opis tak jonów wodorotlenowych jak i cząsteczek wody wymusza użycie realnego otoczenia solwatacyjnego, co dramatycznie zwiększa liczbę indywidualów chemicznych składających się na model. Należy zatem liczyć się z tym, że (mimo pewnej korelacji między teorią eksperymentem) zastosowana metodologia nie pozwala wyjaśnić przekonująco eksperymentu.

Ocena dorobku naukowego dr. Dopieralskiego nie może abstrahować od innych elementów, nie będących bezpośrednią składową omówionego już osiągnięcia. Dr Dopieralski opublikował kilkanaście prac oryginalnych (w większości był autorem korespondencyjnym) poświęconych zupełnie innym zagadnieniom, niż te składające się na osiągnięcie naukowe. Są one poświęcone wiązaniom wodorowym, dynamice protonu, rozmiarowi atomów protu i deuteru, obliczeniom polaryzowalności i hiperpolaryzowalności takich układów, zagadnieniu hydratacji, a nawet zagadnieniu aromatyczności i in. Bardzo podoba mi się, że kandydat nie rezygnuje z tematyki wyznaczenia rozmiarów atomów H i D w ciele stałym i konsekwentnie pozyskuje środki z NCN na realizację swych badań. Znajduje to też odzwierciedlenie w szerokim spektrum tematów prac licencjackich i magisterskich realizowanych pod kierunkiem dra. Dopieralskiego; zaangażowanie dra. Dopieralskiego w kształcenie młodzieży jest widoczne.

Co do upowszechniania wyników naukowych, to ustne wystąpienia konferencyjne nie są zbyt liczne; to jednak ma szansę zmienić się w miarę, gdy kariera naukowa habilitanta będzie dojrzewać. Na tym etapie należałoby jednak zrezygnować z prezentacji posterów, pozostawiając to studentom. Dr Dopieralski czyni wysiłki w celu pozyskania środków na badania naukowe w formie grantów, zdobywanych w procedurach konkursowych. Dr Dopieralski pracuje także na rzecz naszej społeczności jako recenzent publikacji; doliczyłem się ich dwudziestu pięciu.

W podsumowaniu, moja ocena dorobku dr. Dopieralskiego jest jednoznacznie pozytywna. Uzyskane przezeń wyniki pozwalają na wyodrębnienie czynników kluczowych dla zachodzenia reakcji chemicznych w warunkach działania siły zewnętrznej. Badania teoretyczne dr. Dopieralskiego wykazały kilka bardzo cennych nieoczywistości. Wysoka wartość poznawcza uzyskanych wyników naukowych nie podlega dyskusji, podobnie jak wiodący wkład kandydata w zaplanowanie i przeprowadzenie badań, wyciągnięcie wniosków i przedstawienie ich naszej społeczności w postaci publikacji naukowych. Opisane wyżej niedociągnięcia i zastrzeżenia nie podważają sedna sprawy. W mojej opinii dr Dopieralski jest dojrzałym naukowcem, który powinien uzyskać prawo promowania doktorów.

Uważam, że przedstawione osiągnięcia całkowicie spełniają wymagania stawiane w Ustawie kandydatom na doktora habilitowanego i należy dopuścić aplikanta do dalszych etapów postępowania.



Prof. Wojciech Grochala