

Uniwersytet Śląski w Katowicach

INSTYTUT CHEMII

40-006 Katowice, Szkolna 9, tel/fax. +48(32)259-99-78, ich.wnst@us.edu.pl

---

Prof. dr hab. Stanisław Kucharski

Katowice, 13 lutego 2023

**Ocena aktywności naukowej dr. Rafała Wysokińskiego oraz jego osiągnięcia naukowego zatytułowanego "Strukturalne i energetyczne aspekty wybranych układów neutralnych i anionowych".**

w związku z postępowaniem habilitacyjnym prowadzonym przez Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

#### **Sylwetka naukowa Habilitanta**

Dr Rafał Wysokiński ukończył studia wyższe na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w roku 1997, uzyskując tytuł zawodowy magistra inżyniera chemii. Pięć lat później Rada Naukowa Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich tej samej uczelni nadała mu stopień naukowy doktora nauk chemicznych na podstawie przedłożonej rozprawy doktorskiej zatytułowanej "Badania struktur i widm oscylacyjnych analogów cisplatyny metodami teorii funkcjonalów gęstości (DFT)", zrealizowanej pod kierunkiem Prof. dr hab. Danuty Michalskiej-Fąk. Od roku 2005 jest zatrudniony na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej Politechniki Wrocławskiej.

Na dorobek naukowy Habilitanta składa się 45 prac (w tym 43 prace po uzyskaniu stopnia doktora), z których 44 zostały opublikowane w czasopiśmie indeksowanych w bazie Journal Citation Report. Zdecydowana większość prac została zamieszczona w bardzo dobrych czasopismach, o współczynniku IF większym od dwóch, ale zdarzają się też czasopisma, zwłaszcza w ostatnich latach, o IF w okolicach 3.5 - 4 lub wyższym (do takich należy sześć spośród prac składających się na osiągnięcie naukowe). Sumaryczny IF wszystkich publikacji osiąga imponującą wartość około 120 punktów (odpowiednia wartość w punktacji ministerialnej to 2879). Habilitant bierze aktywny udział w konferencjach naukowych: wygłosił referaty naukowe na

ponad dwudziestu zjazdach i sympozjach, krajowych lub zagranicznych. Badania prowadzone przez Habilitanta znajdują rezonans w świecie, dowodem na to jest rosnąca liczba cytowań, która, według *Web of Science*, przekracza 1000. Odnotowuję też ponadprzeciętną wartość indeksu Hirscha równą 19.

Chciałbym zwrócić uwagę na publikacje, które powstały we współpracy z innymi ośrodkami naukowymi, w ramach aktywności realizowanej poza macierzystą uczelnią. Należy do nich przede wszystkim kilkanaście prac zrealizowanych w latach 2019 – 2022 w ramach współpracy ze znakomitym amerykańskim ośrodkiem chemii obliczeniowej, prowadzonym w Uniwersytecie Stanowym Utah przez prof. Steve'a Scheinera. Habilitant ma na swym koncie także kilka prac będących rezultatem współpracy z Uniwersytetem w Leuven (Belgia), a także z naukowcami z Indii i Ukrainy. Udokumentowana – wspólnymi publikacjami – jest także współpraca z ośrodkami krajowymi; należą do nich instytuty Polskiej Akademii Nauk, oraz szereg uniwersytetów (Kraków (UJ), Kielce, Częstochowa, Bydgoszcz, Wrocław).

Uważam zatem, że dorobek publikacyjny, osiągnięcia bibliometryczne, a także fakt realizacji szeregu prac badawczych w ramach współpracy z innymi uczelniami krajowym i zagranicznymi, stanowią solidną podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego.

### Ocena wyników badań składających się na osiągnięcie naukowe

Wyniki badań, wchodzących w zakres osiągnięcia naukowego, zamieszczono w dziesięciu publikacjach H1-H10. Współautorami we wszystkich pracach (poza H6, która jest pracą monoautorską) są współpracownicy z Zakładu Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej Politechniki Wrocławskiej (Wiktor Zierkiewicz oraz Mariusz Michalczyk) oraz Steve Scheiner z Uniwersytetu Stanowego Utah w Logan, USA. Do tego czteroosobowego zespołu autorskiego dołączył w pracach H9 i H10 Thierry Maris z Uniwersytetu Montrealu, odpowiedzialny, jak wynika z oświadczenia, za część eksperymentalną badań. Z załączonych oświadczeń, wszystkich bez wyjątku współautorów, wynika, że w każdej pracy dr Wysokiński ma dominujący udział. Jest on odpowiedzialny za wykonanie obliczeń, interpretację wyników i przygotowanie manuskryptu. O znaczącej roli Habilitanta w powstawaniu prac, tworzących osiągnięcie naukowe, świadczy też fakt, że w siedmiu z nich jest on pierwszym autorem, a w ośmiu – autorem korespondującym.

Przedmiotem badań Habilitanta jest ważna klasa wiązań niekowalencyjnych, które, m.in. dzięki pracom Politzera (pozycje 15-19 w bibliografii dołączonej do Autoreferatu), w ostatnich latach niezwykle zyskują na znaczeniu. Chodzi o oddziaływania angażujące tzw. dziury  $\sigma$  i dziury  $\pi$ , powstające,

ogólnie biorąc, wskutek anizotropii rozkładu gęstości elektronowej. Okazuje się, że nawet struktury bogate w elektrony, mogą w pewnych obszarach wykazywać deficyt gęstości elektronowej, co skutkuje pojawieniem się dodatniego potencjału elektrostatycznego i podatnością na atak nukleofilowy, charakterystyczną dla kwasów Lewisa. Wyróżnia się szereg kategorii tego rodzaju wiązań niekowalencyjnych, tzn. opartych na pojęciu dziury  $\sigma$  i dziury  $\pi$ , w zależności od rodzaju donora dziury. Mamy zatem wiązanie halogenowe, kiedy donorem dziury jest atom chlorowca, wiązanie chalkogenowe - donorem są atomy tlenowców, wiązanie pnikogenowe - atomy azotowców, tetrelowe - atomy węglowców, trielowe - atomy borowców, etc.. Istnienie i głębokość dziury bada się wyznaczając wartość maksymalną molekularnego potencjału elektrostatycznego donora dziury, na powierzchni o tej samej wartości gęstości elektronowej (izopowierzchni). Celem badań wchodzących w zakres niniejszego osiągnięcia naukowego było systematyczne i wszechstronne zbadanie metodami chemii kwantowej wybranych układów zawierających różne kategorie wspomnianych wiązań.

Obliczenia przedstawione w pracy H1 dotyczą oddziaływania neutralnych monomerów, z których jeden, zawierający atom siarki lub selenu (o wzorze ogólnym XYTS oraz XYTSe, gdzie T oznacza atomy węglowca (C, Si, Ge), a X, Y - atomy chlorowca, wodoru lub grupę metylową), będący kwasem Lewisa, tworzy kompleks z cząsteczkami HCN lub CH<sub>3</sub>CN (zasadami Lewisa). Wykonane obliczenia wykazały możliwość utworzenia wiązania chalkogenowego dzięki istnieniu dziury  $\sigma$  na osi wiązania T—S(Se). Dla atomu węgla dziura ta wykazuje dodatni potencjał, tak dla fazy gazowej jak i po zanurzeniu w rozpuszczalniku. Dla pozostałych węglowców wiązanie chalkogenowe jest także obserwowane, mimo ujemnego potencjału dziury  $\sigma$ . Autorzy pracy H1 sugerują (i znajdują na to uzasadnienie), że gdyby zmienić wartość gęstości, dla której wyznacza się izopowierzchnię gęstości elektronowej (zwykle 0.001) to prawdopodobnie skutkowałoby to podwyższeniem potencjału w pozycji dziury  $\sigma$ , co uzasadniałoby obecność wiązania chalkogenowego.

Wszystkie pozostałe prace, składające się na omawiane osiągnięcie naukowe, poświęcone są niekowalencyjnym oddziaływaniom struktur anionowych. Jednym z istotnych wątków pojawiających się w nich jest wykazanie istnienia trwałych lub metatrwałych kompleksów, złożonych z dwóch anionowych składników oraz przeprowadzenie pogłębionej charakterystyki ich struktury elektronowej.

W pracy H2 analizowano możliwość tworzenia wiązania pnikogenowego przez anionowe kwasy Lewisa o wzorze ZCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, gdzie Z jest pierwiastkiem grupy azotowców (z pominięciem azotu). Wykonane obliczenia wskazują na możliwość utworzenia kompleksu z jonem cyjanowym: ZCl<sub>4</sub><sup>-</sup> ···CN<sup>-</sup>, mimo ujem-

nych ładunków na obydwu monomerach. Podobne zagadnienie analizowano w pracy H3 jednakże w odniesieniu do wiązania trielowego, tworzonego przez cząsteczki kwasu Lewisa o ogólnym wzorze  $\text{TrCl}_4^-$ , gdzie akceptorem Tr są atomy z grupy borowców (z pominięciem atomu boru). Struktury analizowane w pracach H2 i H3 są przykładami kwasów Lewisa zawierających dziury  $\sigma$ . W kolejnych dwóch pracach H4 i H5 wykonano obliczenia dla układów tworzących kompleksy z zasadą Lewisa z wykorzystaniem deficytu gęstości elektronowej poza płaszczyzną cząsteczki, a więc poprzez oddziaływanie cząsteczki nukleofila z dziurą  $\pi$ . Przykładami kwasów Lewisa o tej właściwości są aniony  $\text{MCl}_3^-$ , gdzie M jest metalem z grupy berylowców (praca H4) lub z grupy cynkowców (praca H5). Autorzy wykazali, że połączenie z jonem  $\text{CN}^-$  odbywa się wzdłuż osi symetrii  $C_3$ , prostopadłej do płaszczyzny cząsteczki, i prowadzi do trwałego kompleksu (w dimerze zawierającym  $\text{BeCl}_3^-$  łączenie następuje poprzez atom węgla, w pozostałych – poprzez atom azotu jonu  $\text{CN}^-$ ). Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że w fazie gazowej powstałe kompleksy mają charakter metastabilny – istnieją dzięki barierze energetycznej, natomiast ich stabilność silnie wzrasta w obecności rozpuszczalnika.

Struktury analizowane w pracach H1-H5 należą do grupy heterodimerów, w kolejnych pracach Habilitant rozważa dimery utworzone z identycznych monomerów. Stabilne oddziaływanie typu anion-anion jest obserwowane w przypadku dimerów typu  $\text{Ch}(\text{CH}_3)\text{X}_4^-$ , gdzie Ch jest atomem z grupy tlenowców (z pominięciem atomu tlenu), natomiast X jest atomem chlorowca (bez fluoru) (praca H6). Zarówno dane krystalograficzne jak i obliczenia wykonane w pracy H6 potwierdzają, że, mimo silnego kulombowskiego odpychania, tworzą się stabilne dimery. Istotną rolę odgrywa w tym przypadku wiązanie chalkogenowe, angażujące dziurę  $\sigma$  tlenowca oraz wolną parę elektronową chlorowca.

Przedmiotem badań przedstawionych w pracach H7 i H8 są aniony halogenowych pochodnych atomów z grupy cynkowców o ogólnym wzorze  $(\text{MX}_3)_2^{2-}$  gdzie  $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$  lub  $\text{Hg}$ . Autorzy rozważają dwa istniejące w ciele stałym warianty strukturalne: o geometrii mostkowej i o geometrii stosu. Wykonane obliczenia wskazują, że w pierwszym przypadku powstają czterocłonowe pierścienie, stabilizowane oddziaływaniami o charakterze kowalencyjnym. W drugim – aniony  $(\text{MX}_3^-)$  są ułożone w stos, a rolę stabilizującą pełnią oddziaływania niekowalencyjne  $\text{M} \cdots \text{X}$ , pomiędzy warstwami stosu.

Ostatnie dwie prace H9 i H10 to doświadczalne i teoretyczne potwierdzenie istnienia dimerów utworzonych przez dwa dianiony o wzorze  $([\text{PdCl}_4]^{2-})_2$ . Jest to ważne doniesienie literaturowe o istnieniu dimeru złożonego z dwuujemnych monomerów, w których kulombowskie odpychanie jest nieporównanie silniejsze niż w klasycznych dimerach monoanionowych. Za stabilność

dimeru, istniejącego tylko w obecności rozpuszczalnika lub w ciele stałym w obecności tzw. przeciwjonów, odpowiedzialne jest niekowalencyjne oddziaływanie między wolną parą atomu chloru i dziurą  $\pi$  na atomie palladu. Ta sama struktura  $([\text{PdCl}_4]^{2-})_2$  była przedmiotem badań w pracy H10, w której przeanalizowano także stabilizującą rolę wiązania wodorowego.

Kilka zdań na temat stosowanych przez Habilitanta metod obliczeniowych.

Obliczenia dotyczące struktury i energetyki kompleksów zostały poprzedzone optymalizacją geometrii dla monomerów, wykonaną na poziomie rachunku zaburzeń drugiego rzędu Moellera-Plesseta. Parametry energetyczne, dotyczące struktur dimerowych, wyznaczono dla izolowanych układów oraz w środowisku rozpuszczalników zgodnie z modelem PCM. Efekty relatywistyczne zostały uwzględnione na poziomie przybliżenia ZORA lub poprzez właściwie dobrany pseudopotencjał. Ważnym elementem obliczeń była dekompozycja energii oddziaływania na składowe (elektrostatyczną, polaryzacyjną, dyspersyjną, Pauliego), co umożliwiło bardziej szczegółową dyskusję odnośnie do natury obserwowanych oddziaływań. Przy wyznaczaniu energii oddziaływania lub energii wiązania uwzględniono korektę błędu superpozycji bazy. Ważną wielkością obecną we wszystkich obliczeniach były molekularne potencjały elektrostatyczne, służące do identyfikacji miejsc z deficytem elektronowym. Jak widzimy, obliczenia zostały przeprowadzone w sposób możliwie najlepszy biorąc pod uwagę rozmiar badanych układów.

Autoreferat został przygotowany poprawnie, zauważyłem kilka nieistotnych literówek. Jeżeli miałbym wskazać jakiś mankament, to pewnie to, że wolałbym mieć informacje o stosowanych metodach obliczeniowych oddzielnie dla każdej grupy badanych struktur, a nie hurtowy opis wszystkich stosowanych metod we wstępnej części Autoreferatu.

Mam też wątpliwości co do tytułu osiągnięcia naukowego, jest moim zdaniem zbyt ogólny, niewiele mówi o istocie badań zrealizowanych przez Habilitanta.

Mój cichy sprzeciw budzi także używanie określenia obliczenia *ab initio* w odniesieniu do tych metod obliczeniowych, które są oparte, na przykład, na pseudopotencjałach, w których potencjał pochodzący od elektronów powłok wewnętrznych jest odpowiednio parametryzowany. Uważa się bowiem, że zwrot *ab initio* dotyczy metod wywodzących się z pierwszej zasady, bez włączania w schemat obliczeniowy parametrów empirycznych lub uzyskanych na drodze teoretycznej, ale dla układów prostszych (np. atomów). Zdaje sobie jednak sprawę, że w wielu przypadkach używa się określenia *ab initio* także dla metod opartych na pseudopotencjałach.

Te uwagi nie mają żadnego wpływu na moją jednoznacznie pozytywną



ocenę osiągnięcia naukowego. Habilitant dowiódł, że potrafi umiejętnie korzystać z narzędzi teoretycznych oferowanych przez chemię kwantową, jest świetnie zorientowany w metodach obliczeniowych, a także w dostępnych pakietach oprogramowania kwantowochemicznego. Odczuwam też satysfakcję z faktu, że metody chemii kwantowej okazują się niezwykle przydatne w rozwijaniu chemii wiązań niekowalencyjnych, co z powodzeniem zostało udowodnione przez Autora niniejszej rozprawy.

### **Ocena działalności badawczej Habilitanta nie włączonej do osiągnięcia naukowego**

Z uznaniem konstatuje wysoką aktywność publikacyjną Habilitanta w ostatnich latach, przed wszystkim w okresie 2019 – 2022. Z tych lat pochodzi 10 prac włączonych do recenzowanego osiągnięcia naukowego, a także 13 innych prac, z których zdecydowana większość jest również poświęcona tematyce kompleksów angażujących anionowe kwasy Lewisa. Badania zrealizowane wcześniej dotyczyły zastosowania metod chemii kwantowej, najczęściej opartych na teorii funkcjonałów gęstości, do badania własności spektroskopowych, głównie z zakresu spektroskopii podczerwonej i ramanowskiej. Prace Habilitanta pozostające poza omawianym osiągnięciem naukowym, również zostały opublikowane w renomowanych czasopismach i cieszą dość wysoką cytawalnością (po kilkadziesiąt cytowań). Jedną z nich zasługuje na wyróżnienie, praca opublikowana w *Chemical Physics Letters* w roku 2005 ma obecnie blisko 420 niezależnych cytowań. Podsumowując: ten aspekt aktywności naukowej i dorobku Kandydata oceniam również bardzo pozytywnie.

### **Ocena działalności organizacyjnej, dydaktycznej i popularyzatorskiej**

W ramach swoich obowiązków dydaktycznych Habilitant prowadził zajęcia audytoryjne i laboratoryjne dla studentów Wydziału Chemicznego PWr. Te pierwsze to ćwiczenia z chemii obliczeniowej w ramach przedmiotów *Chemia ogólna* i *Chemia nieorganiczna*, natomiast część laboratoryjna dotyczyła także przedmiotu *Podstawy chemii analitycznej*. Habilitant był sześciokrotnie promotorem prac magisterskich na studiach II stopnia oraz na studiach jednolitych. Jest odpowiedzialny za merytoryczny nadzór nad przedmiotem *Podstawy chemii nieorganicznej*, prowadzonym na wielu kierunkach kształcenia, realizowanych na Wydziale Chemicznym PWr. Jest także autorem skryptu do zajęć laboratoryjnych z tego przedmiotu. Jest doceniany jako dydaktyk – vide wysokie miejsca w konkursach na najlepszego dydaktyka Wydziału. Jako działalność dydaktyczną, a zarazem popularyzatorską, należy uznać prowa-

dzenie pozalekcyjnych zajęć w kilku liceach Wrocławia (wykłady i zajęcia laboratoryjne).

Działalność organizacyjną w mojej opinii należy uznać jako ponadprzeciętną. Składa się na nią aktywna działalność związkowa (w ramach ZNP), członkostwo w Radzie Wydziału Chemicznego (z wyboru w grupie adiunktów), uczestnictwo w Komisji egzaminów dyplomowych na Wydziale Chemicznym, a także pełnienie funkcji sekretarza naukowego Centrum Doskonałości, powstałego przy Wydziale Mechanicznym PWr w ramach 5. Programu Ramowego UE.

### Podsumowanie

Wniosek dr. Rafała Wysokińskiego spełnia wszystkie formalne wymagania Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. W szczególności Kandydat: i) posiada stopień doktora ii) nie ubiegał się wcześniej o nadanie stopnia doktora habilitowanego iii) przedstawił cykl powiązanych tematycznie artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych iv) wykazał się aktywnością realizowaną poza macierzystą uczelnią.

Uważam również, że wniosek nie budzi najmniejszych wątpliwości także od strony merytorycznej. Wyniki uzyskane przez dr. Rafała Wysokińskiego w badaniach, będących podstawą postępowania habilitacyjnego, stanowią oryginalny, twórczy i ważny wkład do chemii oddziaływań niekowalencyjnych.

W związku z powyższym stwierdzam, iż dr Rafał Wysokiński spełnia bez zastrzeżeń wymagania formalne i merytoryczne wynikające z Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 roku, odnoszące się do prac habilitacyjnych. Wnoszę zatem o dopuszczenie dr. Rafała Wysokińskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



Stanisław Kucharski