

dr hab. inż. Jacek Czub
Katedra Chemii Fizycznej
Politechnika Gdańska
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
tel. +48 535970599
e-mail: jacek.czub@pg.edu.pl

Gdańsk, 18.05.2021

RECENZJA

**osiągnięć naukowych oraz całokształtu dorobku pana doktora Piotra Batysa w związku
z postępowaniem o nadanie mu stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i
przyrodniczych, w dyscyplinie chemia**

Niniejszą recenzję przygotowałem w odpowiedzi na pismo Pani prof. dr hab. Małgorzaty Witko, Dyrektora Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, informujące mnie o powołaniu przez Radę Naukową IKiFP PAN na recenzenta w postępowaniu o nadania stopnia doktora habilitowanego Panu doktorowi Piotrowi Batysowi. Recenzja została przygotowana zgodnie z ustawą „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dn. 20 lipca 2018 (z późniejszymi zmianami), na podstawie dołączonej do w/w pisma dokumentacji przedłożonej przez Habilitanta, spełniającej wedle mojej oceny wymogi formalne ustawy.

Pan dr inż. Piotr Batys ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, gdzie w 2010 r. uzyskał tytuł zawodowy magistra inżyniera na kierunku Technologia chemiczna. Doktoryzował się w 2015 r. w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk (IKiFP PAN) w Krakowie na podstawie rozprawy pt. *„Badanie oddziaływań hydrofobowych metodami symulacji komputerowych”*, przygotowanej pod kierunkiem dra hab. Pawła Werońskiego, uzyskując stopień doktora nauk chemicznych. W roku 2015 zatrudnił się na stanowisku specjalisty w IKiFP PAN w grupie badawczej „Koloidy” kierowanej przez prof. Zbigniewa Adamczyka. W kolejnych latach odbył staże podoktorskie w Aalto University w Finlandii początkowo w zespole prof. Marii Sammalkorpi (03.2016–08.2018) a następnie w zespole prof. Markusa Lindera (09.2017–08.2018). Od 2019 roku p. dr Batys pracuje jako adiunkt w IKiFP PAN w grupie badawczej „Koloidy”. Zainteresowania naukowe Habilitanta koncentrują się na badaniu właściwości fizykochemicznych polielektrolitów, koloidów a ostatnio także kondensatów białkowych z wykorzystaniem metod modelowania numerycznego. Kandydat ubiega się o nadanie stopnia doktora habilitowanego po raz pierwszy.

Do momentu złożenia wniosku Habilitant opublikował 24 artykuły w czasopismach z listy JCR (16 po uzyskaniu stopnia doktora), z czego 8 stanowi osiągnięcie naukowe przedłożone jako podstawa wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego. Większość z tych prac ukazała się w renomowanych czasopismach z dziedziny chemii fizycznej a kilka w prominentnych periodykach adresowanych do szerszej społeczności chemików (ACS

Central Science, Macromolecules), co wskazuje na zaawansowany charakter badań i istotny walor nowości naukowej. Sumaryczny współczynnik oddziaływania (IF) tego zbioru publikacji wynosi ok. 103 (zgodnie z rokiem opublikowania). Habilitant wygłosił 9 referatów głównie na konferencjach krajowych, w tym tylko jeden po uzyskaniu stopnia doktora, co wskazuje na relatywnie ograniczoną aktywność konferencyjną, niezależnie od sporej liczby prezentowanych posterów. Publikacje pana dra Batysa były do momentu składania wniosku cytowane 149 razy (nie wliczając autocytowań), zaś jego indeks Hirscha wynosi 9. Mimo że wskaźniki cytowań sytuują Habilitanta poniżej średniej na tym etapie kariery, należy podkreślić, że wiele spośród jego najważniejszych artykułów ukazało się stosunkowo niedawno, stąd mogły jeszcze nie zostać w pełni dostrzeżone. Biorąc pod uwagę wiodący udział Habilitanta w powstaniu dużej części jego prac – potwierdzony także w oświadczeniach współautorów – przytoczone powyżej dane naukometryczne są według mnie więcej niż wystarczające do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego.

Jako osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego pan dr Piotr Batys przedłożył cykl ośmiu artykułów naukowych opatrzonego tytułem *„Określenie na poziomie molekularnym mechanizmów tworzenia i właściwości kompleksów polielektrolitów”*. Ten spełniający wymogi jednotematyczności cykl poświęcony jest badaniu właściwości polielektrolitów (PE), a w szczególności ich kompleksów (KPE), z wykorzystaniem pełnoatomowego wariantu dynamiki molekularnej (MD). Ze względu na interesujące właściwości i możliwość ich kontrolowania przez dobór takich parametrów jak pH czy stopień uwodnienia, KPE są obecnie przedmiotem zarówno badań podstawowych jak i aplikacyjnych, m.in. jako potencjalne nośniki do kontrolowanego uwalniania leków. Jak słusznie zauważa Habilitant, wobec ograniczeń metod doświadczalnych, symulacje numeryczne stanowią komplementarne podejście badawcze, pozwalając na precyzyjny wgląd w strukturę i dynamikę układów molekularnych w charakterystycznym dla nich szerokim zakresie skal przestrzennych i czasowych. Dzięki umocowaniu w formalizmie mechaniki statystycznej, symulacje pozwalają też przewidywać i interpretować wyniki doświadczeń prowadzonych w skali makroskopowej. Przyjęta przez Habilitanta metoda badawcza była zatem adekwatna do założonego celu, jakim było zrozumienie molekularnego podłoża właściwości fizykochemicznych wodnych roztworów polielektrolitów oraz ich zależności od takich parametrów jak temperatura, siła jonowa, stopień uwodnienia i stopień jonizacji.

W czterech przedkładanych pracach wieloautorskich pan dr Batys ocenia swój wkład na co najmniej 50% zaś w czterech pozostałych na 20–35%. Z taką oceną wkładu pracy w pełni współbrzmia oświadczenia współautorów. Dodatkowo w czterech pracach cyklu Habilitant zajmuje pierwsze miejsce na liście autorów a w trzech jest autorem korespondującym. Również szczegółowo opisane udziały nie pozostawiają wątpliwości, że

był on wiodącą osobą w realizacji badań wchodzących w skład osiągnięcia habilitacyjnego. Był on współautorem lub wyłącznym autorem koncepcji większości prac, zaplanował i/lub wykonał większość pracy związanej z realizacją symulacji i analizą ich wyników, brał udział w przygotowaniu tekstu pięciu artykułów a także w projektowaniu i interpretacji rezultatów niektórych eksperymentów. Wszystkie prace składające się na osiągnięcie habilitacyjne zostały opublikowane w renomowanych czasopismach recenzowanych (w tym tak uznanych jak wspomniane wyżej *ACS Central Science* i *Macromolecules*), zatem poddane zostały bardzo skrupulatnej i rygorystycznej ocenie merytorycznej przez niezależnych ekspertów. Zakładam, że relatywnie niewielka liczba cytowań cyklu habilitacyjnego w literaturze przedmiotowej (z wyjątkiem artykułu w *ACS Central Science*) wynikać może raczej z niszowego charakteru dyscypliny niż z braku pozytywnego odzewu środowiska naukowego.

W pierwszej pracy cyklu [H1] p. dr Batys badał mechanizm kondensacji szeregu przeciwjonów na powierzchni wybranych polielektrolitów. Wykazał że równanie Poissona-Boltzmanna dla jednorodnie naładowanego pręta z dodatkowym członem przyciągającym modelującym specyficzne wiązanie jonów na powierzchni dobrze opisuje rozkłady gęstości jonów na większych odległościach od PE natomiast zawodzi w jego pobliżu, zwłaszcza w przypadku silnie zlokalizowanego ładunku, geometrii PE znacznie odbiegającej od cylindrycznej oraz specyficznych oddziaływań z jonami. Dodatkowo Habilitant pokazał, że grubość warstwy skondensowanych jonów zależy głównie od liniowej gęstości ładunku polielektrolitu a nie od jego konkretnego rodzaju czy też rodzaju przeciwjonu.

W dwóch zbliżonych tematycznie pracach [H2] i [H6] Habilitant badał zależność efektywnego rozmiaru cząsteczek wybranych polielektrolitów od liczby monomerów oraz konkretnych funkcjonalizacji, obliczając równowagowe rozkłady (lub wartości średnie) takich parametrów jak efektywna długość cząsteczki (odległość pomiędzy końcami łańcucha), średnica i długość konturu cząsteczki. Ustalił że długość łańcucha rośnie liniowo z liczbą monomerów, co umożliwia wygodną ekstrapolację wyników na większe cząsteczki PE, których symulowanie w wariantcie pełnoatomowym jest zbyt kosztowne. Zaproponował także interesującą metodę wyznaczania gęstości cząsteczek PE w roztworach wodnych, inspirowaną doświadczalną metodą rozcieńczeń, polegającą na ekstrapolacji gęstości do ułamka masowego PE równego 1. W pracy [H6] Habilitant wyznaczył także efektywny ładunek cząsteczek PE w roztworze, sumując ładunek PE oraz przeciwjonów zlokalizowanych w obrębie promienia Manninga od cząsteczki polimeru. Abstrahując od szeregu bardzo ciekawych obserwacji, uważam, że Habilitant nieco więcej uwagi powinien poświęcić kluczowej w dziedzinie symulacji makrocząsteczek kwestii próbkowania przestrzeni konfiguracyjnej. Ocena uzbierania wyników na podstawie „gładkości” uzyskanych rozkładów nie jest w mojej opinii wystarczająco rygorystyczna, tym bardziej że w ciągu ostatnich dekad społeczność MD dopracowała się wielu bardziej ilościowych metod jego ewaluacji oraz ewentualnej poprawy, by wymienić tutaj choćby uśrednianie blokowe,

zastosowanie metody replik temperaturowych lub alternatywnych metod wzmocnionego próbkowania (np. wyznaczenie potencjałów średniej siły dla efektywnych długości cząsteczek PE)

Za szczególnie interesujące i wartościowe należy uznać wyniki opublikowane w pracy [H3], w której symulacje MD zostały wykorzystane do interpretacji wyników neutronowej analizy aktywacyjnej oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej. Na podstawie wyników doświadczalnych i numerycznych Habilitant wraz ze współpracownikami zaproponował, że przemiana szklista polegająca na „uplastycznieniu” hydratowanych KPE powyżej pewnej charakterystycznej temperatury ma związek z obniżeniem liczby wiązań wodorowych pomiędzy wodą a ujemnie naładowanymi grupami w obrębie wewnętrznie skompensowanych par jonowych tworzonych przez cząsteczki PE. Osłabienie par jonowych oraz wzrost ruchliwości cząsteczek wody otaczających te pary intensyfikuje względną dynamikę cząsteczek PE i prowadzi do zmiany właściwości reologicznych materiału. Niezależnie od doniosłości tych wniosków, wobec korelacyjnego charakteru badań, uważam stwierdzenie, że proponowany model „wyjaśnia zjawisko przejścia szklistego” za nieco zbyt silne; sformułowania użyte w samej pracy [H3] są jednak ostrożniejsze.

W dwóch kolejnych pracach łączących symulacje dynamiki molekularnej z kalorymetrią DSC, Habilitant badał wpływ stopnia uwodnienia oraz temperatury na ruchliwość cząsteczek wody w obrębie hydratowanych kompleksów polielektrolitów [H4, H7]. Wraz ze współpracownikami ustalił, że zdecydowana większość cząsteczek wody (przynajmniej do poziomu uwodnienia 30% wag.) jest silnie immobilizowana za sprawą oddziaływań z naładowanymi grupami w cząsteczkach PE. Dominującym rodzajem ruchu cząsteczek wody przy niższym stopniu uwodnienia są rotacje, które w niskich temperaturach mogą być nawet szybsze niż w wodzie objętościowej. Z kolei ruchliwość translacyjna wody wzrasta w odpowiedzi na ogrzewanie układu, stając się dominująca w wyższych temperaturach. Co bardzo interesujące, okazało się że temperatura i stopień uwodnienia wpływają na wzrost dyfuzyjności cząsteczek wody w bardzo podobny sposób. Nawiasem mówiąc, o ile naturalna jest dekompozycja gęstości spektralnej na wkłady rotacyjne i translacyjne, przyznam, że nie do końca zrozumiałem ideę dekompozycji „całkowitego” współczynnika dyfuzji na stałą dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej (gdzie ta ostatnia wielkość także jest wyrażona w cm^2/s a nie tradycyjnie w rad^2/s). W pracy [H7] p. dr Batys wykazał dodatkowo, że siła wiązań wodorowych pomiędzy wodą a PE, zależna od rodzaju grup funkcyjnych, jest kluczowa dla ruchliwości cząsteczek rozpuszczalnika, przez co w dużym stopniu determinuje strukturę i dynamikę hydratowanych KEP.

Niejako kontynuacją wątków podjętych w pracy [H4] były badania zrealizowane w pracy [H5], w której Habilitant wyznaczał wpływ temperatury i stopnia uwodnienia na ruchliwość samych cząsteczek PE w obrębie ich hydratowanych kompleksów oraz na liczbę par jonowych skompensowanych wewnętrznie. Pokazał, że – podobnie jak poprzednio dla

cząsteczek wody – ruchliwość łańcuchów PE (mierzona jako ich średnie przesunięcie kwadratowe) zwiększa się w podobny sposób zarówno ze wzrostem temperatury jak i stopnia uwodnienia. Co więcej wpływ tych parametrów na ruchliwość okazał się być w przybliżeniu addytywny. Wobec niezależności liczby wewnętrznych par jonowych od temperatury, wyniki te mogą stanowić molekularne uzasadnienie użycia tzw. „zasady superpozycji” do przewidywania wpływu temperatury na właściwości reologiczne KPE. Zaobserwowany w symulacjach spadek liczby tych par jonowych ze wzrostem uwodnienia sugeruje, że w tym wypadku zakres stosowalności zasady superpozycji może być bardziej ograniczony niż dla temperatury.

W ostatniej pracy w cyklu habilitacyjnym p. dr Batys badał wpływ stopnia jonizacji (kontrolowanego przy pomocy pH) cząsteczek poli(L-lizyny) i poli(L-kwasu glutaminowego) na przyjmowane przez nie struktury drugorzędowe. Jest to ważne zagadnienie ponieważ zdolność tych polielektrolitów do tworzenia kompleksów zależy od ich struktury drugorzędowej. Ze względu na ograniczenia konwencjonalnej dynamiki molekularnej, stany sprotonowania grup aminowych i karboksylowych były niezmiennie w czasie i dobrane tak, by suma ładunku na cząsteczce odpowiadała wartości uzyskanej doświadczalnie w danym pH. Ładunki zostały rozdystrybuowane równomiernie wzdłuż łańcucha, co jest uzasadnionym założeniem, które może jednak wpływać na otrzymywane rezultaty. Symulacje zostały przeprowadzone z użyciem trzech różnych popularnych pól siłowych stosowanych do badania białek, jednak tylko jedno z nich (AMBER99SB*-ILDNP) pozwoliło na odtworzenie zawartości poszczególnych struktur drugorzędowych ustalonych z użyciem spektroskopii dichroizmu kołowego. Jest to ważna informacja dla innych badaczy wykorzystujących MD, niezależnie od tego, że pole siłowe OPLS-AA stosowane jest obecnie coraz rzadziej, a wiodącym wariantem pola siłowego CHARMM jest wersja 36m, w której tendencja do nadmiernej strukturyzacji białek została zredukowana. Z perspektywy metodyki uważam, że wartym rozważenia w przyszłości byłoby rozszerzenie obecnego podejścia przez zastosowanie któregoś z wariantów dynamiki molekularnej w stałym pH (np. λ -dynamika lub hybrydowe podejście typu MD/MC) najlepiej w połączeniu z wariantami pól siłowych pozwalających na lepszy opis polipeptydów nieuporządkowanych (Amber99SB-disp lub CHARMM36m).

Reasumując, uważam, że przedstawione mi do oceny osiągnięcie naukowe pana dra Batysa stanowi bardzo ciekawy, solidny i spójny tematycznie cykl publikacji, który w znacznym stopniu przyczynił się do pogłębienia wiedzy na temat polielektrolitów i ich kompleksów w roztworach wodnych. Symulacje molekularne zrealizowane przez Habilitanta w ramach podejścia zintegrowanego z eksperymentem przyniosły szereg nowych informacji na temat mikroskopowego podłoża mierzalnych właściwości kompleksów polielektrolitów. Uzupełniając dane doświadczalne i dostarczając ich molekularnej interpretacji, Habilitant proponował mechanizmy leżące u podstaw tak istotnych zjawisk i koncepcji w teorii

polimerów jak przejście szkliste i zasady superpozycji. Nie mam w związku z tym żadnych wątpliwości, że badania Habilitanta wniosły istotny wkład w rozwój nauk chemicznych a jego wniosek o przyznanie stopnia doktora habilitowanego jest z tej perspektywy w pełni uzasadniony.

Warte podkreślenia jest również zaangażowanie pana dra Batysa w szereg innych interesujących projektów badawczych niewłączonych w skład osiągnięcia habilitacyjnego. Na potrzeby tych badań nawiązał on wiele wartościowych współprac naukowych z uznanymi uczonymi w Polsce i za granicą. W ramach swoich owocnych staży podoktorskich w Aalto University zajmował się nie tylko symulacjami molekularnymi, lecz także planowaniem i interpretacją pomiarów, co świadczy o jego wszechstronności. Ponadto interesuje się fizykochemią układów koloidalnych, współpracując na tym polu zarówno z innymi badaczami w IKiFP PAN jak i z grupą Prof. Orlando Rojasa (Uni. British Columbia). Kolejną tematyką, którą podjął w trakcie stażu w zespole prof. Markusa Lindera, są badania nad separacją faz białkowych oraz oddziaływaniami stabilizującymi te fazy i kontrolującymi ich powstawanie. Prace te wpisują się w nową ekscytującą dziedzinę badań nad zjawiskami tworzenia ciekłych kondensatów biocząsteczkowych w kontekście ich roli metabolicznej (tzw. organella bezbłonowe) jak i zastosowań technologicznych. Ten program badawczy habilitant realizuje we współpracy z zespołami prof. Markusa Lindera oraz prof. Petera Tompy (Vrije Universiteit Brussel). Oprócz wspomnianych długoterminowych staży podoktorskich Habilitant odbył szereg krótszych pobytów naukowych, m.in. w Technical University of Munich i Texas A&M University. Wartym odnotowania jest fakt, że aż 12 spośród 16 artykułów opublikowanych przez niego po otrzymaniu stopnia doktora powstało we współpracy międzynarodowej. Jest zatem dla mnie jasne, że p. dr Batys z nawiązką spełnia ustawowy wymóg „wykazywania się istotną aktywnością naukową” realizowaną w więcej niż jednej uczelni lub instytucji naukowej.

Mimo, że właściwą pracę na stanowisku naukowym w IKiFP PAN Habilitant rozpoczął dopiero w 2019 roku, zdążył już pozyskać środki na realizację badań nad kompleksami polipeptydów i „inteligentnymi” materiałami w formie grantów NCN w programach, odpowiednio, Sonata i Miniatura. Uzyskanie zwłaszcza tego pierwszego grantu, realizowanego ze współpracownikami z Aalto University i Texas A&M University, świadczy że Habilitant potrafi skutecznie zdobywać środki ze źródeł zewnętrznych na swoje badania. Pan dr Batys jest ponadto członkiem komisji recenzentów czasopisma *Polymers* wydawanego przez MDPI a także zrecenzował ok. 10–15 manuskryptów publikacji naukowych nadesłanych do redakcji czasopism międzynarodowych.

Jak to ma zwykle miejsce w przypadku pracowników instytutów naukowych, dorobek dydaktyczny p. dra Batysa jest z konieczności ograniczony. Sprowadza się on do

sprawowania opieki naukowej nad czworgiem doktorantów oraz pięciorgiem magistrantów podczas stażu w Aalto University. W ramach swojej działalności popularyzatorskiej Habilitant brał czynny udział w Festiwalach Nauki w Krakowie w latach 2011–2014, a także w Dniach Otwartych IKiFP PAN w latach 2011–2015 oraz 2019.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożone przez pana dra inż. Piotra Batysa osiągnięcie naukowe, jakim jest monotematyczny cykl publikacji, stanowi znaczny wkład Autora w rozwój nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie chemia oraz, że w tej dziedzinie uzyskał on kwalifikacje do prowadzenia samodzielnej działalności badawczej na poziomie akademickim. Pan dr inż. Batys zdobył uznanie międzynarodowej społeczności badaczy, a istotną część swoich badań zrealizował w uznanych zagranicznych instytucjach naukowych. Wobec spełnienia wymogów określonych w art. 219. ust 1 ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz.U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.), popieram wniosek pana dra Piotra Batysa o nadanie mu stopnia doktora habilitowanego i wnoszę o dopuszczenie go do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

A handwritten signature in black ink, reading 'Jacek Czub'. The signature is fluid and cursive, with the first letter 'J' being particularly large and stylized.

Jacek Czub