

Jacek Waluk

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Warszawa, 3.6.2024

Recenzja osiągnięcia naukowego dr. Olafa Morawskiego

Doświadczalne potwierdzenie koncepcji fotokatalitycznego rozszczepienia metanolu i wody ścieżką rodnikową oraz fotochemicznego gromadzenia wodoru

Zarówno kariera naukowa, jak i forma rozprawy habilitacyjnej Pana doktora Morawskiego odbiegają nieco od standardowych ścieżek, które przechodzą zwykle kandydaci do habilitacji. Doktor Morawski jest absolwentem Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego z roku 1983. Doktorat uzyskał w roku 1991 W Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk na podstawie pracy *“Stany elektronowe i procesy fotofizyczne w chemicznie mieszanych kryształach akrydyny”*. Promotorem był Prof. dr hab. Jerzy Prochorow. W latach 1985 - 1993 doktor Morawski zatrudniony był w Instytucie Fizyki PAN, natomiast w latach 1993-1995 odbył staż podoktorski W Instytucie Chemii Biofizycznej im. Maxa Plancka w Getyndze. I teraz następuje dosyć nietypowa przerwa: w latach 1996-2012 doktor Morawski pracuje poza nauką w firmach informatycznych zajmujących się gromadzeniem i analizą danych. Wraca do nauki w roku 2013 i od tego czasu do chwili obecnej jest zatrudniony w Instytucie Fizyki PAN.

Doktor Morawski należy do coraz mniej licznej, niestety, grupy badaczy, których można określić jako bardzo utalentowanych eksperymentatorów, osób znajdujących przyjemność nie tylko w pomiarach, lecz także w budowaniu i doskonaleniu aparatury. Brał udział w konstruowaniu rozmaitych instrumentów optycznych, m.in. układu do badań czasowo-rozdzielczych, stanowiska do pomiaru fotoprądów o niskich natężeniach, czy też spektrometru do rejestracji widm w związkach naddźwiękowych. Wykorzystuje też swoje doświadczenie informatyczne, oprogramowując konstruowane przez siebie przyrządy. Badacze o takim profilu są nie tylko cenieni, ale także bardzo poszukiwani w środowisku. Dowodzi tego owocna współpraca dr. Morawskiego z grupami profesora Daniela Gryko z Instytutu Chemii Organicznej PAN, z dr. Markiem Grzybowskim z tego samego instytutu oraz zespołem profesora Andrzeja Miniewicza z Politechniki Wrocławskiej. Jej wynikiem jest, jak dotąd, współautorstwo kilkunastu prac w bardzo dobrych czasopismach z dziedziny chemii fizycznej.

Dorobek publikacyjny dr. Morawskiego obejmuje 38 prac, cytowanych (wg danych z połowy grudnia 2023) około 700 razy. Indeks Hirscha wynosi 12. Na liście wystąpień konferencyjnych widnieje kilkanaście pozycji. Są to dane ilościowo raczej skromne, ale pamiętać należy o kilkunastoletniej przerwie w działalności naukowej. Co najważniejsze, w zasadzie wszystkie publikacje dr. Morawskiego ukazały się w bardzo dobrych czasopismach międzynarodowych.

Wyrazem uznania dla osiągnięć dr. Morawskiego było zaproszenie go (w r. 2018) do Komitetu Naukowego cyklicznej ogólnopolskiej konferencji *Kryształy Molekularne*.

Jak wynika z materiałów habilitacyjnych, dr Morawski nie był dotąd kierownikiem projektów badawczych, natomiast brał udział jako wykonawca w realizacji trzech grantów.

Dr Morawski pełnił rolę promotora pomocniczego w jednym przewodzie doktorskim. Organizował praktyki i wakacyjne dla studentów fizyki Uniwersytetu Warszawskiego i Politechniki Warszawskiej. Prowadził także ćwiczenia z informatyki ze studentami Szkoły Nauk Ścisłych w czasach, kiedy ta uczelnia była afiliowana przy instytutach Polskiej Akademii Nauk. Ma też w dorobku doświadczenie popularyzatorskie (pokazy w szkołach).

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Rozprawa habilitacyjna dr. Morawskiego dotyczy osiągnięcia naukowego zatytułowanego *Doświadczalne potwierdzenie koncepcji fotokatalitycznego rozszczepienia metanolu i wody ścieżką rodnikową oraz chemicznego gromadzenia wodoru*. Wspominałem już we wstępie o niestandardowym podejściu do przewodu habilitacyjnego. Świadczy o tym fakt załączenia w autoreferacie innego osiągnięcia naukowego nazwanego *Ustalenie relacji pomiędzy wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku a wzrostem wydajności wewnętrznej konwersji w niektórych polarnych cząsteczkach organicznych*. Każde z osiągnięć udokumentowane jest serią 5 publikacji w bardzo dobrych czasopismach: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *J. Phys. Chem.*, *ChemPhysChem*, *Chem Eur. J.*

Do materiałów rozprawy dołączono wymagane ustawowo oświadczenia współautorów. Szacowany na ich podstawie wkład habilitanta w publikacje to 55 – 75%.

Zastanawiam się, co skłoniło habilitanta do dołączenia do materiałów habilitacyjnych dodatkowego osiągnięcia. Być może była to obawa, że osiągnięcie główne dotyczy teoretycznej koncepcji zaproponowanej wcześniej przez Sobolewskiego i Domckiego. Nie podzielałbym tej obawy. Wielokrotnie zdarzało się, że praktyczna realizacja modelu

teoretycznego była znacznie trudniejsza, a na pewno bardziej pracochłonna niż sformułowanie hipotezy. Poza tym, w czterech z pięciu publikacji składających się na osiągnięcie dr Morawski jest korespondencyjnym autorem, a we wszystkich jest autorem pierwszym. Moim zdaniem główne osiągnięcie rozprawy zasługuje na pozytywną recenzję i dlatego poniżej skupiam się wyłącznie na nim.

Pozyskiwanie energii z tanich i ekologicznie przyjaznych źródeł to z pewnością najpopularniejszy od wielu lat obszar aktywności fotochemików i fotofizyków. Pomimo wielkich sukcesów w tej dziedzinie, sporo problemów pozostaje nierozwiązanych, co uniemożliwia praktyczną realizację. Dobrym przykładem jest tutaj pozyskiwanie wodoru z wody. Tym właśnie problemem zajął się dr Morawski, opierając się na hipotezie istnienia ścieżki rodnikowej, zaproponowanej przez Sobolewskiego i Domckego. Mechanizm ten wydaje się atrakcyjny, ponieważ unika się procesów rozdzielania i rekombinacji ładunku, a duża wydajność rekombinacji jest zwykle czynnikiem limitującym wydajność.

Eksperymentalne udowodnienie istnienia ścieżki rodnikowej to duże wyzwanie, ponieważ, po pierwsze, powstające fotoprodukty mogą żyć bardzo krótko, a po drugie, wydajność tego kanału może być bardzo niska. Eksperyment wymaga pomysłowości, a dowodem istnienia rodników może być nie ich bezpośrednia obserwacja, ale detekcja produktów generowanych przez rodniki. Taką metodą posłużył się dr Morawski w publikacji dotyczącej oksotytanylowej tetrafenyloporfiryny (PCCP, 2014) obserwując, w układzie heterogenicznym, narastanie produktów reakcji rodnika hydroksylowego z kwasem tereftalowym i z kwasem benzoesowym. Udowodniono w ten sposób zachodzenie reakcji, której wydajność była bardzo niewielka. Podobną metodykę zastosowano stosując oksotytanylową ftalocyjaninę (*J. Phys. Chem C*, 2015). W tym wypadku wydajność kwantowa

tworzenia rodników hydroksylowych była znacznie wyższa. Zaobserwowano również efekt fotowoltaiczny, co dowodzi istnienia ścieżki jonowej. Jednakże wydajność tego procesu jest bardzo mała.

Prace w *PCCP* z roku 2020 oraz w *ChemPhysChem* (2022) dotyczyły bardzo ostatnio popularnej cząsteczki heksaazatrinaftyleny. W pierwszej z nich udowodniono agregację cząsteczek w ciekłym rozpuszczalniku. Znacznie ciekawsza jest praca druga, w której, stosując obok metod optycznych techniki elektronowego rezonansu magnetycznego, jądrowego rezonansu magnetycznego i spektroskopii masowej zaproponowano strukturę fotoproduktów i zapostulowano mechanizm reakcji. Redukcja wyjściowej cząsteczki zachodzi poprzez sprzężone przeniesienie elektronu i protonu od metanolu do atomu azotu heksaazatrinaftyleny. Proces zachodzi w kompleksach z metanolem, natomiast nie jest obserwowalny w wodzie, najprawdopodobniej z powodu istnienia bariery energetycznej w tym ostatnim przypadku. Publikacja ta, zawierająca w tytule bardzo atrakcyjne brzmiący fragment: „*Photochemical Hydrogen Storage*” została wyróżniona wewnętrzną okładką czasopisma, notatką na stronie internetowej *Chemistry Views* oraz wzmianką na Twitterze.

Ostatnia z publikacji składających się na osiągnięcie habilitacyjne (*J. Phys. Chem. A*, 2023) dotyczyła fotoindukowanego uwodornienia aza-arenów. Do badań wybrano trzy pochodne chinoksaliny, w tym dwie niepłaskie, co miało istotny wpływ na fotofizykę. Zaproponowano strukturę fotoproduktów powstających w metanolu. Dyskutując możliwość wykorzystania tego typu cząsteczek do magazynowania wodoru, autorzy zwracają uwagę - moim zdaniem bardzo trafnie - na fakt powstawania, obok form uwodornionych, także innych, niepożądanych fotoproduktów, co może utrudnić zastosowanie praktyczne.

Trudno mi jest ocenić znaczenie omawianych powyżej publikacji w aspekcie możliwych zastosowań. Nie mam natomiast żadnych wątpliwości, że stanowią one ważny i oryginalny wkład w zrozumienie mechanizmów fotoreakcji zachodzących we wzbudzonych elektronowo cząsteczkach. Eksperymentalne udowodnienie uważanego dotąd za raczej egzotyczny kanału rodnikowego uważam za duże osiągnięcie naukowe.

Nie mam też wątpliwości, że dr Morawski jest doświadczonym, samodzielnym badaczem, ekspertem w wielu technikach spektroskopii optycznej. Miałem okazję przekonać się o tym wielokrotnie na konferencjach naukowych i seminariach. Wysoko też oceniam jego decyzję o powrocie do nauki po kilkunastu latach innego typu działalności.

Wobec powyższego, uważam, że rozprawa habilitacyjna dr. Morawskiego spełnia wymagania stawiane kandydatom do uzyskania tytułu naukowego doktora habilitowanego (art. 16 i 17 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65/03 poz. 595, z późniejszymi zmianami)). Stawiam wniosek o dopuszczenie dr. Morawskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Jacek Waluk

