

Prof. dr hab. Roman Świątlik
Instytut Fizyki Molekularnej PAN
Poznań

Recenzja rozprawy habilitacyjnej pt.

„Doświadczalne potwierdzenie koncepcji fotokatalitycznego rozszczepienia metanolu i wody
ścieżką rodnikową oraz fotochemicznego gromadzenia wodoru”
oraz dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego
dra Olafa Morawskiego

Dr Olaf Morawski ukończył studia wyższe na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego i w roku 1983 uzyskał dyplom magistra fizyki. Następnie, w roku 1991 Rada Naukowa Instytutu Fizyki PAN (IF PAN) w Warszawie nadała mu stopień doktora nauk fizycznych na podstawie rozprawy pt. „Stany elektronowe i procesy fotofizyczne w chemicznie mieszanych kryształach akrydyny”, której promotorem był prof. dr hab. Jerzy Prochorow. Po doktoracie Olaf Morawski kontynuował pracę naukową w IF PAN. W latach 1993-1995 przebywał na stażu podoktorskim w Getyndze (Niemcy), w Max-Planck-Institute für biophysikalische Chemie. Wkrótce, po powrocie ze stażu w Getyndze zrezygnował z działalności naukowej i pracował w działach informatycznych różnych firm, zajmując się analizą danych. Nie zerwał jednak kontaktu z Zespołem Fotofizyki Molekularnej IF PAN. Nie tylko podtrzymywał kontakty towarzyskie, ale również w pewnym stopniu uczestniczył w działalności naukowej Zespołu, o czym świadczy współautorstwo kilku prac opublikowanych w tym okresie. W roku 2012 powrócił do pracy naukowej w swoim macierzystym laboratorium, gdzie jest zatrudniony do dnia dzisiejszego.

Ocena publikacji stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej

Kryzys klimatyczny sprawia, że pozyskiwanie wodoru z wody oraz jego przechowywanie, to bardzo atrakcyjne i aktualne tematy badań prowadzonych w wielu laboratoriach na świecie. Kilkanaście lat temu pojawił się nowatorski pomysł, że woda może być rozszczepiona przez światło przy wykorzystaniu odpowiedniego fotokatalizatora i w ten sposób można wytworzyć wodór. Autorami koncepcji byli A. L. Sobolewski i W. Domcke, którzy przeprowadzili odpowiednie obliczenia metodami chemii kwantowej wskazujące na realność takiego procesu. Dr Olaf Morawski podjął się eksperymentalnego potwierdzenia teoretycznych przewidywań o możliwości fotokatalitycznego rozszczepienia wody. Proces ten wiąże się nierozdzielnie z zagadnieniem fotochemicznego gromadzenia wodoru. Temat habilitacji należy więc uznać za bardzo interesujący, ambitny i nowoczesny.

Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę habilitacji zostało przedstawione w 5 artykułach opublikowanych w latach 2014 - 2023 w renomowanych czasopismach naukowych, takich jak: *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2 artykuły), *ChemPhysChem*, *J. Phys. Chem. C* oraz *J.*

Phys. Chem. A. We wszystkich pracach Habilitant jest pierwszym i korespondencyjnym autorem. Ze złożonych przez współautorów oświadczeń wynika, że w każdej z prac jego udział był na tyle dominujący (według oświadczeń 55-65%), że bez cienia wątpliwości można je zaliczyć do osiągnięcia habilitacyjnego. We wszystkich pracach najważniejszym współautorem jest prof. Andrzej Sobolewski (jego udział wynosił 15-25%), którego obliczenia teoretyczne stały się inspiracją dla doświadczeń przeprowadzonych przez Habilitanta. W każdej z przeprowadzonych prac wkład Habilitanta był następujący: przedstawienie koncepcji i zakresu prac eksperymentalnych, wykonanie kluczowych pomiarów optycznych i elektrycznych, nadzór nad innymi badaniami, opracowanie wyników oraz przygotowanie tekstu publikacji. Niewątpliwie, prace stanowiące osiągnięcie habilitacyjne są bardzo dobrym przykładem owocnej współpracy między teoretykiem i eksperymentatorem. Pozostali współautorzy pełnili funkcje pomocnicze.

Osiągnięcie habilitacyjne dra Olafa Morawskiego zostało skrótowo omówione w dobrze przygotowanym Autoreferacie. Po wprowadzeniu do tematyki, tzn. metod pozyskiwania i przechowywania wodoru, przedstawione zostały najważniejsze wyniki zaprezentowane w kolejnych publikacjach. Prace **P1** i **P2** dotyczą fotokatalitycznego rozszczepienia wody; w pracach **P3** i **P4** przedstawiono wyniki badań fotofizycznych chromoforu o ciekawych, pożądanych dla fotokatalizy własnościach; natomiast w pracy **P5** omówione zostały wyniki badań trzech podobnych chromoforów pod kątem ich przydatności do utleniania metanolu oraz do gromadzenia wodoru. Wszystkie prace są powiązane tematycznie i mogą być przedstawione jako spójne osiągnięcie habilitacyjne.

W pracy **P1** (*Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014) za pomocą spektroskopii fluorescencyjnej i metody dozymetrii chemicznej udowodniono, że przy wykorzystaniu jako fotokatalizatora molekuly TiPPO (oksotytanylowa tetrafenyl-porfiryna) można z wody uzyskać rodniki hydroksylowe, czyli pośrednio udowodniono, że pod wpływem światła zachodzi reakcja fotokatalitycznego rozszczepienia wody. Wyznaczona została wydajność kwantowa reakcji fotochemicznej, która niestety okazała się niewielka. Poza tym pokazano, że w trakcie naświetlania wytwarzają się ładunki elektryczne, tak że można wzbudzić w wodzie fotoprąd, którego widmo wzbudzenia jest podobne do widma fluorescencji. Z badań tych wynika ważny wniosek, że tzw. „ścieżka rodnikowa” fotokatalitycznego rozszczepienia wody jest bardziej wydajna niż tzw. „ścieżka jonowa”, co potwierdza wyniki obliczeń teoretycznych.

W następnej pracy **P2** (*J. Phys. Chem. C.* 2015) kontynuowane były próby fotokatalitycznego rozszczepienia wody, tym razem przy zastosowaniu jako fotokatalizatora chromoforu TiOPc (oksotytanylowa ftalocyjanina). W porównaniu z fotokatalizatorem TiPPO, poprzednio użytym w pracy **P1**, fotokatalizator TiOPc różni się w tym, że występuje w nim wyższa separacja energetyczna między stanem absorbującym a stanem reaktywnym, będącym stanem po przeniesieniu ładunku z ligandu na metal. Dzięki tej różnicy stan reaktywny w TiOPc posiada większy nadmiar energii oscylacyjnej w porównaniu z TiPPO. Pokazano, że również w przypadku zastosowania TiOPC powstają pod wpływem światła rodniki hydroksylowe, czyli zachodzi fotokatalityczne rozszczepienie wody. W tym przypadku wydajność procesu była wyższa niż dla TiPPO, co można przypisać wyżej wspomnianym różnicom między stanami energetycznymi cząsteczek. Podobnie jak dla TiPPO, dla TiOPc obserwowany był także efekt fotowoltaiczny, a widmo wzbudzenia fotoprądu było także podobne do widma absorpcji. W pracy **P2** potwierdzony został wniosek wypływający z badań przedstawionych w pracy **P1**, a

mianowicie, że fotokatalityczne rozszczepienie wody wymaga obsadzenia stanów z przeniesieniem ładunku z ligandu na metal, w zgodności z wynikami obliczeń teoretycznych.

Praca **P3** (*Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020) jest poświęcona badaniom fotofizyki molekuly HATN (hexaazatrinaften) w różnych rozpuszczalnikach. Molekuła ta przyciągnęła uwagę, ponieważ jest chromoforem o cechach pożądanych do fotokatalizy i która – jak sugerowano w literaturze - może być wykorzystana do tworzenia magazynów energii. Badania widm absorpcji i fluorescencji w różnych rozpuszczalnikach potwierdziły wyniki obliczeń wykonanych metodami chemii kwantowej. Odkryto, że pod wpływem światła w roztworze HATN w metanolu zachodzi reakcja fotochemiczna. Pokazano także, że w roztworach wytwarzają się agregaty HATN, których struktura zależy od stężenia, co ma istotny wpływ na badane własności fotofizyczne cząsteczek HATN.

W następnej pracy **P4** (*ChemPhysChem* 2022) Habilitant kontynuuje badania chromoforu HATN, a przede wszystkim skupia się na wyjaśnieniu mechanizmu reakcji fotochemicznej, która była sygnalizowana w poprzedniej pracy **P3**. Celem było wyjaśnienie mechanizmu reakcji zachodzącej w roztworze HATN w metanolu, jak również identyfikacja fotoproduktów tej reakcji. Na uwagę zasługuje różnorodność zastosowanych technik eksperymentalnych. Oprócz kilku, zazwyczaj stosowanych technik optycznych, użyte zostały inne metody pomiarowe: elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR), jądrowy rezonans magnetyczny (NMR) oraz spektroskopia masowa (MS). Wyniki badań eksperymentalnych w połączeniu z rozważaniami teoretycznymi doprowadziły do ważnego wniosku, że w rezultacie fotoreakcji następuje sprzężone przeniesienie elektronu i protonu z metanolu na atom azotu cząsteczki HATN. Reakcja fotochemiczna prowadzi do wytwarzania się kilku rodzajów fotoproduktów: oprócz podwójnie uwodornionej cząsteczki HATN zaobserwowane zostały cząsteczki metoksylovane i metylowane. Ważne jest wniosek, że reakcja rodników metoksylovych z cząsteczką HATN nie niszczy jej własności fotokatalitycznych, tak więc może ona dalej pełnić funkcję fotokatalizatora i magazynu wodoru. Duża wartość tej pracy została dostrzeżona przez czasopismo *ChemPhysChem* i wyróżniona tzw. wewnętrzną okładką zeszytu. Poza tym sporządzono o niej notatkę na stronie internetowej *Chemistry Views* oraz wspomniano na Twitterze.

Ostatnia z prac wchodzących w skład habilitacji **P5** (*J. Phys. Chem. A* 2023) jest poświęcona trzem, strukturalnie niewiele różniącym się pochodnym chinoksaliny (PQPhen, PQ2Py, Q2Py), które zawierają odpowiednio trzy, cztery i pięć atomów azotu. Przeprowadzone zostały badania widm absorpcji, emisji i zaników fluorescencji tych związków w różnych rozpuszczalnikach i porównano je z wynikami obliczeń teoretycznych. W następnym kroku badane były ich właściwości fotokatalityczne. Odkryto, że w wyniku naświetlania roztworów tych chromoforów w metanolu powstają nowe związki. Otrzymane fotoprodukty były badane różnymi technikami eksperymentalnymi, takimi jak: fluorescencja, spektroskopia NMR i spektroskopia MS. Określone zostały struktury molekularne fotoproduktów. Ważnym wnioskiem wynikającym z tej pracy jest wykazanie, że pochodne chinoksaliny mogą służyć do fotochemicznego gromadzenia wodoru. Wskazano również, które związki najbardziej się do tego nadają.

Podsumowując, chciałbym stwierdzić, że w publikacjach wchodzących w skład habilitacji opisane zostały interesujące i ważne wyniki badań doświadczalnych, które mogą być istotne dla dalszych prac nad pozyskiwaniem wodoru z wody. Najważniejsze są obserwacje

fotokatalitycznego rozszczepienia wody (**P1**, **P2**), które potwierdziły wcześniejsze koncepcje teoretyczne. Bardzo ważne są również wyniki badań fotofizycznych chromoforów, które zostały opisane w następnych trzech publikacjach (**P3 – P5**). Wiążą się one z tematem rozszczepienia wody oraz dotyczą fotochemicznego gromadzenia wodoru. Na podziw zasługuje szczegółowość i różnorodność badań eksperymentalnych, a także wnikliwość dyskusji otrzymanych wyników.

Ogólna ocena działalności i dorobku naukowego poza habilitacją

W Autoreferacie dr Olaf Morawski przedstawił również skrótowo swoje inne osiągnięcie naukowe po doktoracie, które zostało zatytułowane „Ustalenie relacji pomiędzy wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku a wzrostem wydajności wewnętrznej konwersji w niektórych polarnych cząsteczkach organicznych”. Osiągnięcie zostało opisane w 5 publikacjach (**IOP1-IOP5**), które powstały w latach 1997 -2020.

Dwie pierwsze publikacje (**IOP1** oraz **IOP2**) dotyczą badań prowadzonych podczas stażu podoktorskiego w Instytucie Maxa Plancka w Getyndze. W pracy **IOP1** Kandydat zajmował się procesem wewnętrznej konwersji oraz procesem wewnątrz-cząsteczkowego przeniesienia ładunku w aminonaftalenach. Interesującym problemem była również możliwość wystąpienia podwójnej fluorescencji w tych związkach, która niestety nie została zaobserwowana. W następnej publikacji **IOP2** opisane zostało odkrycie, że stała szybkości wewnętrznej konwersji w aminonaftalenach zależy od kąta skręcenia grupy aminowej, czyli geometrii molekuly. W Getyndze Kandydat był członkiem większej grupy badawczej i prowadził wyrafinowane badania optyczne.

Pozostałe trzy artykuły (**IOP3 - IOP5**) przedstawiają badania przeprowadzone w macierzystym laboratorium w IF PAN w latach 2014-2020. W pracy **IOP3** zajmował się kryształem utworzonym przez związek DCNP, w którego cząsteczkach występuje wewnętrzna rotacja. Wykorzystując metody fluorescencyjne, Kandydat pokazał, że w kryształach różne pułapki stwarzają warunki do wewnątrz-cząsteczkowych torsji i obrotów w DCNP. W następnej pracy **IOP4** kontynuowane były badania molekularnego rotora DCNP, tym razem w różnych rozpuszczalnikach. Doprowadziły one do wniosku, że cząsteczka DCNP wykazuje cechy fluorescencyjnego rotora molekularnego, którego własności zależą od protyczości i polarności rozpuszczalnika. Ostatnia praca **IOP5** dotyczy badań czterech pochodnych 7-(dimetylamino)-kumaryny. Sednem tej pracy było zbadanie konkurencji między dwoma bezpromienistymi procesami: TICT (*twisted intramolecular charge transfer*) oraz PCET (*proton-coupled electron transfer*). Artykuł został wyróżniony przez redakcję czasopisma *Chem. Eur. J.* jako tzw. „*hot paper*”. Podkreślić należy, że we publikacjach **IOP3 - IOP5** Kandydat odgrywał kluczową rolę, tzn. decydował o zakresie prac doświadczalnych, wykonywał pomiary optyczne i pomiary kinetyk fluorescencji, a także pisał wstępne wersje artykułów. Oczywiście, autorem wszystkich obliczeń i rozważań teoretycznych był prof. A. Sobolewski.

Oprócz powyżej wspomnianych pięciu prac, które zostało uznane za inne ważne osiągnięcie, Habilitant wykonał również szereg innych interesujących badań, które zostały

opublikowane w dobrych czasopismach. Prowadził i nadal prowadzi badania fotofizyczne różnorodnych i ciekawych układów molekularnych.

Łącznie z artykułami wchodzącymi w skład habilitacji oraz opisanego powyżej innego osiągnięcia, na dorobek dra Olafa Morawskiego składa się 37 artykułów w zdecydowanej większości opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach międzynarodowych. Według danych *Web of Science* z grudnia 2023 r. jego prace były cytowane 740 razy (681 razy bez autocytowań), a indeks Hirscha wynosi 12. Ponadto zauważyć trzeba, że dr Olaf Morawski wykazuje dużą aktywność naukową. Po powrocie do IF PAN w roku 2012 opublikował w sumie 22 artykuły. W ostatnich latach publikuje 3 prace rocznie. Uważam, że Kandydat posiada znaczny i wartościowy dorobek naukowy poza osiągnięciem habilitacyjnym.

W sumie prace Habilitanta stanowią znaczny wkład do badań procesów fotofizycznych zachodzących w cząsteczkach różnorodnych związków chemicznych. Za każdym razem przeprowadził obszerne i dobrze zaplanowane badania eksperymentalne, a następnie wnikliwie przedyskutował uzyskane wyniki. W każdej publikacji najważniejsze były drobiazgowo badania optyczne, które osobiście wykonywał. Jestem przekonany, że wyniki jego badań są i nadal będą cenne dla innych badaczy, prowadzących badania procesów fotofizycznych w różnych układach molekularnych. Habilitant wielokrotnie przedstawiał swoje prace w formie ustnej i plakatowej na konferencjach w kraju i za granicą. Wiele razy miałem okazję wysłuchać jego referatów i muszę stwierdzić, że jest bardzo dobrym wykładowcą.

Na szczególne podkreślenie zasługuje wkład dra Olafa Morawskiego w rozwój aparatury i metod pomiarowych. Zbudował stanowisko do badań procesów fotochemicznych w czasie rzeczywistym oraz stanowisko do rejestracji fotoprądów; stworzył oprogramowanie sterujące mikroskopem konfokalnym oraz oprogramowanie do pomiaru widm na fosforymetrze; wreszcie uruchomił pierwszą w Polsce aparaturę wiązki naddźwiękowej do badań optycznych cząstek organicznych.

Kandydat prowadzi owocną współpracę z innymi placówkami naukowym, czego najlepszym dowodem są liczne publikacje w cenionych czasopismach międzynarodowych. Wynikiem współpracy z prof. Danielem Gryko z Instytutu Chemii Organicznej PAN (IChO PAN) jest 7 publikacji oraz obroniona w 2020 roku rozprawa doktorska Łukasza Kielesińskiego, w której Kandydat pełnił funkcję promotora pomocniczego. We współpracy z dr. Markiem Grzybowskim (również z IChO PAN) ukazały się 3 artykuły, a we współpracy z prof. Andrzejem Miniewiczem z Politechniki Wrocławskiej opublikowane zostały także 3 artykuły. Uważam więc, że biorąc również pod uwagę staż w Instytucie Maxa Plancka w Getyndze, wymóg aktywności naukowej w innych instytucjach naukowych jest dobrze wypełniony.

Niestety, Kandydat nie może się pochwalić, że był kierownikiem własnego grantu, tym niemniej był wykonawcą w dwóch grantach NCN i w jednym grantie NCBiR.

Ocena działalności dydaktycznej, organizacyjnej i popularyzującej naukę

Dr Olaf Morawski prowadził ćwiczenia z informatyki na temat metod numerycznych ze studentami Szkoły Nauk Ścisłych przy PAN. Pełnił funkcję promotora pomocniczego w pracy doktorskiej wykonanej i obronionej w 2020 roku w IChO PAN. Czterokrotnie był opiekunem

praktyk wakacyjnych i staży studentów fizyki w macierzystym Zespole Fotofizyki Molekularnej IF PAN. W szkołach prowadził pokazy z fizyki oraz pokazowe lekcje fizyki. W latach 2014-2023 zrecenzował 15 artykułów przeznaczonych do publikacji w czasopismach międzynarodowych. Był i jest nadal członkiem Komitetu Naukowego odbywających się cyklicznie Ogólnopolskich Konferencji „Kryształy Molekularne”: w roku 2018 (Łódź - Kolumna), w roku 2022 (Częstochowa-Kroczyce) oraz w roku 2024 (odbędzie się w Poznaniu). Wsparł sekcję ekonofizyki Polskiego Towarzystwa Naukowego, organizując środki finansowe dla „Symposium z Ekono- i Socjo-fizyki, które odbyło się w Warszawie w roku 2004.

Osiągnięcia dydaktyczne, organizacyjne i popularyzatorskie nie są aż tak imponujące jak osiągnięcia naukowe, ale istotne jest, że Kandydat może wykazać się tego typu działalnością.

Uwagi końcowe

Praca habilitacyjna i dorobek naukowy dra Olafa Morawskiego zasługują na bardzo pozytywną ocenę. Uważam, że Habilitant jest wysokiej klasy specjalistą w zakresie badań procesów fotofizycznych. Niewątpliwie wniósł ważny i obszerny wkład do rozwoju tej dziedziny. Osiągnięcia naukowe zaprezentowane w rozprawie habilitacyjnej oraz okazały i cenny dorobek naukowy poza habilitacją w pełni uzasadniają rozpoczęcie starań o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Reasumując pragnę stwierdzić, że dr Olaf Morawski jest dojrzałym i samodzielnym pracownikiem naukowym, a jego rozprawa habilitacyjna pt. **„Doświadczalne potwierdzenie koncepcji fotokatalitycznego rozszczepienia metanolu i wody ścieżką rodnikową oraz fotochemicznego gromadzenia wodoru”** może stanowić podstawę do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego nauk fizycznych. Wnoszę więc o dopuszczenie dra Olafa Morawskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



Poznań, 4 czerwca 2024 r.

Roman Świątlik