

Gdańsk 10 listopada 2013 roku

Prof. Kazimierz Darowicki
Wydział Chemiczny
Politechniki Gdańskiej

Recenzja przygotowana w przewodzie habilitacyjnym doktora Wojciecha Hyka
adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Pan Wojciech Hyk ukończył Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego uzyskując stopień magistra 1995 roku. W roku 2000 mgr Wojciech Hyk złożył rozprawę doktorską zatytułowaną: „Diffusional and migrational transport molecules and ions to microelectrodes in various media”, uzyskując stopień naukowy nauk chemicznych w zakresie chemii. Promotorem pracy doktorskiej był profesor Zbigniew Stojek, natomiast recenzentami byli profesor Zbigniew Galus oraz doktor habilitowany Marcin Opałto.

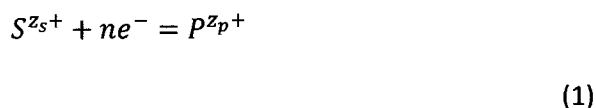
W dniu 25 czerwca 2013 roku Pan doktor Wojciech Hyk złożył wniosek do Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk chemicznych dyscyplinie Chemia.

Podstawę postępowania habilitacyjnego Kandydata stanowi cykl dziesięciu publikacji objęty wspólną nazwą: „Dyfuzja i migracja cząsteczek i jonów w mikro i nano układach elektrochemicznych”.

Rozprawa habilitacyjna mieści się w głównym nurcie badań Kandydata zapoczątkowanych już podczas realizacji pracy doktorskiej. Istotą problematyki badawczej uprawianej przez Kandydata jest badanie przebiegu procesów elektrodowych w warunkach bez elektrolitu podstawowego lub w warunkach o ograniczonym niskim stężeniu elektrolitu podstawowego. W tych warunkach jonowe substraty i produkty podlegają migracyjnemu transportowi do i od elektrody. Uwzględnienie transportu migracyjnego odróżnia cykl prac doktora Wojciecha Hyka od głównego nurtu badań kinetyki i mechanizmów reakcji elektrodowych. Zwykle dążymy się do zniwelowania wpływu pola elektrycznego poprzez wprowadzenie roztworu podstawowego. Zabieg ten pozwala zaniedbać migrację jonów, powodując że podstawowym mechanizmem transportu reagentów jest dyfuzja.

W pierwszym etapie prac kandydat sformułował model teoretyczny, ograniczając transport do przestrzeni półniekończonej i symetrii półsferycznej. Takie sformułowanie warunków wstępnych pozwala analizę odnieść do jeden radialnej współrzędnej, co znakomicie upraszcza zależności matematyczne.

Kandydat analizuje reakcję elektrodową:



gdzie: $S^{z_s^+}$ - substrat, $P^{z_p^+}$ produkt,

Punktem wyjścia przedstawionej analizy teoretycznej jest równanie Nernsta-Planca, które dla i-tego jonu i warunków statycznych przyjmuje postać:

$$\vec{J}_i = -D_i \left(\vec{\nabla}c - \frac{z_i c_i F}{RT} \vec{\nabla} \Phi \right) \quad (2)$$

gdzie: J_i – strumień transportowanego jonu, D_i – współczynnik dyfuzji, Φ potencjał elektryczny, z – ładunek jonu, F – stała Faradaya, R – stała gazowa, T – temperatura, c_i – stężenie

Uwzględniając relację wiążącą współczynnik dyfuzji i ruchliwość Kandydat mógł sformułować równania wyjściowe dla prostej pierwszorzędowej reakcji elektrodowej (1) :

$$\frac{dc_s}{dr} + \frac{z_s F c_s}{RT} \frac{d\Phi}{dr} = - \frac{I}{2\pi r^2 n F D_s} \quad (3a)$$

$$\frac{dc_p}{dr} + \frac{z_p F c_p}{RT} \frac{d\Phi}{dr} = - \frac{I}{2\pi r^2 n F D_p} \quad (3b)$$

$$\frac{dc_x}{dr} + \frac{z_x F c_x}{RT} \frac{d\Phi}{dr} = 0 \quad (3c)$$

gdzie: s – indeks kationu substratu, p – indeks kationu produktu, x – indeks anionu, r - współrzędna radialna, I - prąd

Sformułowane trzy równania Kandydat uzupełnił równaniem elektroobojętności:

$$z_x c_x + z_p c_p + z_s c_s = 0 \quad (4)$$

Kandydat zakłada jednakże warunki statyczne. W związku z tym stężenia poszczególnych form kationowych i anionu zależą jedynie od współrzędnej radialnej nie są funkcjami czasu.

$$z_X \frac{dc_X}{dt} + z_P \frac{dc_P}{dt} + z_S \frac{dc_S}{dt} = 0$$

(5)

W tym przypadku równanie (6) jest nadmiarowe. Warto jednak zauważyć, że warunek stacjonarności jest daleko idącym uproszczeniem.

Przedstawiony opis matematyczny ma dalsze ograniczenie. Kandydat zakłada, że relacja pomiędzy ruchliwością a współczynnikiem dyfuzji opisywana równaniem Einsteina jest zawsze spełniona. Niestety równanie Einsteina nie jest równaniem ogólnym, sprawdza się w odniesieniu do roztworów nieskończenie rozcieńczonych. W roztworach o relatywnie dużej sile jonowej, w przypadku niecałkowitej dysocjacji soli lub tworzenia par jonowych prosta relacja pomiędzy ruchliwością jonu a jego współczynnikiem dyfuzji nie jest dokładnie spełniona.

Rozumiem konieczność uproszczenia modelu. Nawet gdyby udało się uzyskać pełne rozwiązanie analityczne to jego złożoność mogłaby ograniczyć jego przydatność praktyczną. Przedstawiony przez doktora Hyka model jest rozsądnym kompromisem pomiędzy użytecznością rozwiązania a jego poziomem złożoności. Pomimo uproszczeń poważnym problemem było rozwiązanie relatywnie prostego układu równań (3a, 3b, 3c, 4). W celu usprawnienia operacji matematycznych Kandydat wprowadził wielkości zredukowane, bezwymiarowe. Niewątpliwym oryginalnym pomysłem Kandydata było sprowadzenie rozważań związanych ze zmianami stężeń nie w funkcji odległości a w funkcji potencjału elektrostatycznego. Analityczna postać rozwiązań układu równań różniczkowych pozwoliła opracować metodykę praktycznego wyznaczania współczynników dyfuzji substratu i produktu w warunkach niedoboru elektrolitu podstawowego w oparciu o analizę krzywych chronowoltamperycznych.

Rozważania teoretyczne są niewątpliwie cenne ale bez konfrontacji z eksperymentem są jedynie mniej lub bardziej wartościowymi hipotezami naukowymi. O wartości pracy Kandydata stanowią prace eksperymentalne przeprowadzone na mikroelektrodach, których wykorzystanie było wręcz nieodzowne. Prace związane z przygotowaniem habilitacji były realizowane sukcesywnie i planowo. W dalszych etapach pracy Kandydat przeprowadził analizy bardziej skomplikowanych procesów takich jak:

- A) Transport do mikroelektrody w warunkach zmiennego stężenia roztworu podstawowego
- B) Transport sprzężony z procesem fotoelektrochemicznym w warstwie półprzewodnika
- C) Cienkowarstwowe i ultra cienkowarstwowe układy dwóch elektrod bez elektrolitu podstawowego
- D) Układy redoks oparte o jednostkę ferrocenową

Również w tych przypadkach analizy teoretyczne wspierane i weryfikowane były odpowiednimi badaniami eksperymentalnymi.

Prace Kandydata opublikowane zostały w periodykach o najwyższej randze naukowej takich jak: *Analytical Chemistry*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *Electrochemistry Communications*. Te tytuły są najbardziej odpowiednie w odniesieniu do reprezentowanej przez Kandydata tematyki. Należy przy tym nadmienić, że recenzje w tych czasopismach tradycyjnie są bardzo szczegółowe i na

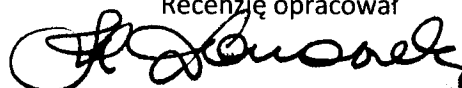
wysokim poziomie merytorycznym. Prace doktora Wojciecha Hyka są współautorskie, jednakże we wszystkich przypadkach współautorzy złożyli stosowne oświadczenia wskazując na wiodącą rolę kandydata. Również bezpośredni przełożony Kandydata jednoznacznie potwierdził jego samodzielność w przeprowadzaniu teoretycznych analiz i jego wiodącą rolę w przygotowaniu i opublikowaniu cyklu publikacji habilitacyjnych.

Załączone materiały wskazują na spore i różnorodne zaangażowanie Kandydata w procesie dydaktycznym. Jest on aktywny także w innych obszarach niż elektrochemia. Metody matematyczne w chemii, statystyka, programowanie to obszary w których Kandydat porusza się z dużą swobodą. Cały dorobek naukowy doktora Wojciecha Hyka obejmuje 23 publikacje zamieszczone w renomowanych czasopismach naukowych. Indeks Hirscha prac Kandydata też jest znaczący i wynosi $h=11$, a cytowalność jego prac wykazuje znaczący coroczny przyrost. W związku z tym nie mam wątpliwości, że Pan doktor Wojciech Hyk będzie cennym samodzielnym pracownikiem naukowym.

Przedstawiony cykl publikacji spełnia wymagania habilitacyjne. Prace są oryginalne i związane jedną osią tematyczną. Z dołączonych oświadczeń wynika, że Habilitant pełnił kluczową rolę w projektowaniu i realizacji tych badań. Cały dorobek naukowy Habilitanta jest znaczący, 26 publikacji, ponad 270 cytowań i współczynnik Hirsha równy 11 (listopad 2013)

Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że doświadczenia naukowe i dydaktyczne oraz uzyskany dorobek naukowy uprawniały doktora Wojciecha Hyka do podjęcia starań o uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego. Stwierdzam także jednoznacznie, że wymagania określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zmianami w Dz. U. z 2005, nr 164, poz. 1365) doktor Wojciech Hyk spełnia w całej rozciągłości.

Recenzję opracował



Prof. K. Darowicki