



INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK

INSTITUTE OF PHYSICS, POLISH ACADEMY OF SCIENCES

02-668 WARSZAWA, AL. LOTNIKÓW 32/46

fax: (48-22) 843-0926; <http://info.ifpan.edu.pl>

Prof. dr hab. Maciej J. Nowak

tel. (48-22)-843-7001 ext.3219

mjnow@ifpan.edu.pl

22 116 3219

O C E N A

rozprawy habilitacyjnej pt.

„Struktura wibracyjna oraz elektronowa, oddziaływania elektron-elektron oraz elektron-fonon w przewodnikach organicznych utworzonych przez pochodne tetratiafulwalenu” oraz dorobku naukowego Dr. Andrzeja Łapińskiego.

Przedstawione do recenzji osiągnięcie naukowe, będące podstawą do ubiegania się przez dr Andrzeja Łapińskiego o nadanie stopnia doktora habilitowanego, stanowi jednotematyczny cykl prac opublikowanych w latach 2003-2014. Dostarczone publikacje opatrzone są trzydziestostronicowym wprowadzeniem. W skład rozprawy wchodzi trzynaście artykułów (ponumerowanych od **H1** do **H13**) opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym: *Journal of Physical Chemistry A*, *Journal of Molecular Structure* – 2 prace, *Synthetic Metals* – 4 artykuły, *Vibrational Spectroscopy* – 2 prace, *Molecular Physics*, *Chemical Physics*, *Optical Materials*, *Journal of Low Temperature Physics*. Wszystkie publikacje są wieloautorские, a pierwszym na liście autorów jest dr Andrzej Łapiński. Istotny wkład dr. Łapińskiego w powstanie artykułów stanowiących pracę habilitacyjną dokumentują oświadczenia współautorów.

Dr Andrzej Łapiński jest asystentem w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, pracuje w Zakładzie Kryształów Molekularnych kierowanym przez prof. dr hab. Romana Świetlika. Pracę doktorską p.t. „Struktura elektronowa i oddziaływania elektron-fonon w solach z przeniesieniem ładunku $\text{Pd}(\text{ddt})_2$ oraz $\text{Ni}(\text{ddt})_2$ ” obronił w 1999 roku. Kandydat odbył dwa dłuższe staże naukowe w National Renewable Energy Laboratory i Colorado School of Mines w Golden (Co, USA): 1999/2000 r. i 2003 r. Ponadto odbył kilkutygodniowe wizyty w: CNRS-Université de Renne 1 (Francja), Theoretical and Physical

Chemistry Institute, Athens (Grecja), A.F. Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Acad, Scis, St-Petersburg (Rosja), Institute of Chemical Physics, Russian Acad, Scis, Chernogolovka (Rosja), Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma (Włochy) - dwukrotnie.

Ocena osiągnięcia naukowego

Nowe materiały, jakimi są dwuskładnikowe kryształy molekularne zawierające organiczne donory π elektronów i cząsteczki o własnościach elektronoakceptorowych, budzą zainteresowanie ze względu na ich własności przewodzące i magnetyczne, a także możliwość zastosowania w urządzeniach elektronicznych. Tematem pracy habilitacyjnej dr Andrzeja Łapińskiego były badania spektroskopowe soli z przeniesieniem ładunku (CT), utworzonych przez pochodne TTF (tetratiofulwalenu) z różnymi akceptorami elektronów. W ich wyniku poznano takie właściwości nowo zsyntezowanych kryształów przewodników organicznych jak: struktura elektronowa i wibracyjna, parametry transportowe, sprzężenia elektronów z drganiami molekuł, a także przejścia fazowe. Wszystkie zbadane związki chemiczne otrzymano po raz pierwszy i zostały one zsyntezowane, a ich sole wykrystalizowane, przez współpracujących z Kandydatem chemików. Charakterystyczną cechą tych kryształów jest to, że kationy cząsteczek donora i aniony są przestrzennie oddzielone poprzez utworzenie naprzemiennych warstw, co może obniżyć wymiarowość układu. Habilitant stosuje w swej pracy metody spektroskopii optycznej, które są ważnym narzędziem do badań krystalicznych przewodników organicznych. Najistotniejsze wyniki opisane w omawianej serii publikacji otrzymano wykorzystując spektroskopię w podczerwieni i Ramana oraz absorpcyjne widma elektronowe w zakresie podczerwonym, widzialnym i nadfiolecie. W publikacjach składających się na rozprawę habilitacyjną opisano badania 14 różnych kryształów CT (pełną listę badanych związków zamieszczam w Załączniku).

Dla wszystkich badanych kryształów otrzymano widma odbiciowe w świetle spolaryzowanym od powierzchni kryształu. Pomiary obejmowały zakres widmowy od 500 cm^{-1} do kilkunastu tysięcy cm^{-1} i prowadzone były w funkcji temperatury ($T = 5\text{--}300\text{ K}$). Dzięki zastosowaniu relacji Kramersa-Kröniga dane uzyskane w pomiarach odbiciowych posłużyły do otrzymania widm przewodnictwa optycznego. Jednym z ważniejszych osiągnięć tej pracy jest podanie optycznych parametrów transportowych takich jak np. częstość plazmowa (ω_p), stosunek masy efektywnej do masy elektronu (m^*/m), które były otrzymane, zależnie od układu, przy zastosowaniu różnych modeli: Drudego, Lorentza, lub Drudego-Lorentza. Przy ich pomocy dopasowywano symulowane przebiegi do widm odbiciowych

uzyskanych doświadczalnie. Uzyskane parametry: ϵ_{core} , Γ , Ω_p , ω_0 , γ m*/m są zebrane w przewodniku do rozprawy w Tabeli 2.

Poza widmami odbiciowymi zmierzono, również w funkcji temperatury, widma absorpcyjne w zakresie 400 – 40 000 cm⁻¹ sproszkowanych soli wprowadzonych do tabletki KBr oraz widma rozproszenia ramanowskiego w obszarze podczerwieni. Pasma występujące w widmach elektronowych autor oznaczył literami A, B, C, D, E, F. Pasma A i B znajdują się w obszarze IR i NIR i są interpretowane jako pasma *charge transfer*. Pasma A związane jest z przeniesieniem ładunku od anionu do obojętnej cząsteczki, pasmo B z przeniesieniem ładunku między anionami pochodnej TTF. Pasma C, D, E, F związane są z przejściami między stanami molekularnymi. Położenia pasm elektronowych obserwowanych dla badanych związków zebrane są w przewodniku do rozprawy w Tabeli 1. Uzyskane dane spektroskopowe dostarczyły informacji na temat oddziaływań CT, oddziaływań elektron-elektron, oddziaływań elektron-fonon – sprzężeń elektron-drganie wewnątrz-molekularne oraz struktury oscylacyjnej kryształów. Dla wybranych soli CT określono stopień zjonizowania, czyli średni ładunek przypadający na cząsteczkę.

Omawiając publikacje wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej chciałbym zwrócić uwagę na pracę **H4**, która mnie szczególnie zainteresowała. Dotyczy ona soli z udziałem cząsteczki BEDT-TTF. Krystalizuje ona w fazie κ , gdzie powierzchnie przewodzące są formowane przez dimery BEDT-TTF. W tego typu kryształach pasma A i B mogą być związane z różnymi rodzajami wzbudzeń z przeniesieniem ładunku wewnątrz dimerów oraz między dimerami. Na podstawie pomiarów widm w różnych temperaturach stwierdzono, że w temperaturze 150 K zachodzi przejście fazowe związane ze zmianami uporządkowania ładunku. Jest to przejście ze stanu izolatora Motta do stanu z uporządkowaniem ładunkowym. Takie zjawisko rzadko występuje w przewodnikach organicznych w fazie κ . Praca ta pokazała również, jak efektywne są metody spektroskopowe zastosowane do badań soli CT.

Przejścia fazowe zarejestrowano też dla innych kryształów. Przejście fazowe kryształ quasi-jednowymiarowy – quasi-dwuwymiarowy w temp 140 K zostało wykryte w pracy **[H10]**, natomiast przejście fazowe obserwowane w pracy **[H12]** związane jest ze zmianą uporządkowania anionów.

Dr Łapiński w swoich badaniach obserwował i dyskutował efekty związane z oddziaływaniem elektron – fonon. Jednym z przejawów sprzężenia elektron – drganie wewnątrz-molekularne (e-mv) są różnice w położeniach pasm obserwowanych w widmach IR i Ramana. Pokazano, że sprzężenie e-mv wpływa na lokalizację elektronów. Wartości stałej

sprężenia e-mv oszacowane zostały z zastosowaniem modelu dimerowego w pracach **H10**, **H13**. Są one zestawione w Tabelach 4 i 5 przewodnika do rozprawy.

Znajomość drgań atomów w cząsteczkach pochodnych TTF tworzących badane kryształy jest potrzebna do interpretacji obserwowanych zjawisk. Zostało pokazane, że szczególnie istotna jest identyfikacja pasm pochodzących od drgań wiązań podwójnych C=C. Częstość tych oscylacji może być związana z nieuporządkowaniem ładunku, a także z silnym sprzężeniem z elektronami przewodnictwa. W publikacjach **H6-H10** dokonano interpretacji widm oscylacyjnych cząsteczek BDH-TTP, EDT-DTDSF oraz DIET, DIEDO, DIETS, DOEO i ich kationów na podstawie obliczeń metodą DFT/B3LYP. Stosując analizę drgań normalnych pokazano kształt modów wibracyjnych w swobodnej cząsteczce.

Podczas analizy widm elektronowych kryształu przydatne były informacje na temat stanów elektronowych samych donorów elektronów. Do obliczenia stanów wzbudzonych cząsteczek DIET, DIETS, DIEDO, DOEO i DOEO^+ została użyta metoda chemii kwantowej - TD-DFT. Wyniki obliczeń, zaprezentowane w pracach **H9** i **H11** zostały wykorzystane do interpretacji widm elektronowych soli z udziałem tych cząsteczek.

Wysoko oceniam przedstawione mi do recenzji osiągnięcie naukowe dr. Łapińskiego. Omawiana rozprawa habilitacyjna jest wynikiem dobrze zaplanowanego i konsekwentnie realizowanego programu badań kryształów będących metalami organicznymi. Podjęty temat jest aktualny, ciekawy i ważny, a metoda badawcza jest dobrze dobrana, o czym świadczą same wyniki. Publikacje, z których składa się rozprawa stanowią jednolity tematycznie cykl, a rezultaty badań w nich opisane stanowią istotny wkład w rozwój wiedzy na temat kryształów molekularnych – w szczególności metali organicznych.

Na najważniejsze wyniki zwróciłem uwagę już wcześniej, teraz wymienię je tylko krótko w postaci haseł:

- uzyskanie szeregu parametrów transportowych w funkcji temperatury,
- charakterystyka spektroskopowa, opisanie struktury wibracyjnej i elektronowej badanych kryształów,
- przyporządkowanie pasm elektronowych jako związanych z przejściami *charge transfer* oraz pochodzących od wzbudzeń lokalnych cząsteczki,
- zbadanie sprzężeń elektron-drganie wewnątrz molekularne, podanie wartości stałej sprzężenia dla kilku kryształów,
- określenie fazy krystalicznej badanych układów w funkcji temperatury - obserwacja przejść fazowych.

Dostarczone oświadczenia od wszystkich współautorów nie pozostawiają wątpliwości, że dr Andrzej Łapiński odegrał wiodącą rolę i wykonał większość pracy do opublikowanych w ramach habilitacji artykułów. Wszyscy spośród autorów swój udział określają na kilkanaście procent i stwierdzają, że badania spektroskopowe oraz analiza Kramersa-Kröniga, opracowanie i przyporządkowanie pasm w widmach i obliczenia teoretyczne wykonał Kandydat. Właśnie na wynikach spektroskopowych opierają się wszystkie publikacje. Współpracownicy wykonali syntezę związków chemicznych i przygotowali z nich monokryształy oraz przeprowadzili badania struktury krystalograficznej. Dr A. Ostrowski i prof. S. Wapłak wykonali pomiary i dokonali interpretacji widm EPR, dr M. Golub zmierzył przewodnictwo elektryczne. Część z omawianych w rozprawie widm Ramana zmierzili dr E. Falques (we Francji) i dr hab. M. Połomska (w Poznaniu). Dr Łapiński w swoim oświadczeniu ocenił swój udział w tworzeniu artykułów wchodzących w skład rozprawy na od 50% do 75%. On jest pierwszym autorem tych prac i pełnił główną rolę przy redakcji tekstu (część z publikacji napisał w całości). Kierownik Zakładu, w którym pracuje habilitant, Prof. Roman Świetlik napisał, że „mój udział w tych publikacjach polegał na dyskusji wyników i krytycznej ocenie tekstu” i ocenił swój udział na ok. 10%. Wśród autorów figurują też nazwiska studentów, którzy odegrali rolę pomocniczą.

Ocena dorobku naukowego

Na dorobek naukowy dr Andrzeja Łapińskiego składa się 76 artykułów naukowych w czasopismach ujętych w bazie Web of Science (dane z sierpnia 2014 r.), 9 publikacji w czasopismach naukowych nie ujętych w tej bazie oraz ok. 105 doniesień konferencyjnych opublikowanych w materiałach konferencyjnych. Wyżej wymienione 76 artykułów było cytowanych 390 razy (co, jak na reprezentowaną dziedzinę fizyki, jest raczej niezłym wynikiem), a uzyskany indeks Hirscha (wg. bazy Web of Science) wynosi 10. Liczba publikacji i ich cytowalność stawiają Habilitanta powyżej średniej jaką obecnie mamy w Polsce przy przyznawaniu tytułu doktora habilitowanego. Wśród prac wykonanych po doktoracie, na uwagę zasługują artykuły opublikowane w renomowanych czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (IF), takich jak: *Journal of Chemical Physics*, *Chemical Physics*, *Carbon*, *Langmuir*, *Journal of Raman Spectroscopy*, *Inorganic Chemistry*, *ChemPhysChem*, *Chemistry – A European Journal*, *Journal of Catalysis*, *Journal of Physical Chemistry A*, *Journal of Physical Chemistry B*.

Po zapoznaniu się z publikacjami z udziałem dr A. Łapińskiego, które nie wchodzą w zakres rozprawy habilitacyjnej, muszę stwierdzić, że wszystkie te artykuły są na wysokim poziomie naukowym i dotyczą dość zróżnicowanego zakresu zagadnień. Dr Łapiński opublikował kilka prac spoza fizyki ciała stałego. Mam tu na myśli publikacje z dziedziny spektroskopii molekularnej jak np. zbadanie widm oscylacyjnych izotopologów N_2O , badania spektroskopowe większych cząsteczek takich jak dibromomezytylen, czy scharakteryzowanie materiału przewodzącego jony wodoru (zastosowanie w ogniwach paliwowych). Wymienić też muszę artykuły dotyczące cząsteczek o własnościach żelujących. W spisie publikacji dra Łapińskiego znalazłem też szereg prac dotyczących badań układów molekularnych zawierających przestrzenne struktury węglowe, takie jak fulereny czy nano „cebule” węglowe. Wydaje się jednak, że największe zainteresowanie habilitanta budzi tematyka zbliżona do tematyki pracy habilitacyjnej. Najbardziej liczna jest grupa prac, gdzie kandydat zajmował się badaniami metodami spektroskopowymi właściwości nowo syntezowanych i krystalizowanych materiałów - kryształów przewodzących soli z przeniesieniem ładunku.

Dr A. Łapiński kierował dwoma projektami badawczymi NCN, ponadto był głównym wykonawcą w jednym projekcie, a wykonawcą w 7 projektach.

Na zlecenie Instytutu Metali Nieżelaznych oddział w Poznaniu - Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw - Kandydat opracował metodę pozwalającą na kontrolę jakości płyt akumulatorowych w procesie ich wytwarzania metodą spektroskopii ramanowskiej (2012).

Recenzował artykuły dla takich czasopism jak: *Journal of Molecular Structure*, *Vibrational Spectroscopy*, *Journal of Physical Organic Chemistry*, *Mendeleev Communications*. Jego aktywność konferencyjna jest imponująca. Brał udział w 36 krajowych i międzynarodowych konferencjach, wygłosił trzy referaty plenarne. Ogółem przedstawił ponad sto prezentacji.

Habilitant nawiązał współpracę z wieloma ośrodkami naukowymi w kraju i za granicą. Współpracował (lub współpracuje) z prof. G.C. Papavassiliou oraz dr G.A. Mousdisem (*National Hellenic Research Foundation, Ateny, Grecja*), z prof. L. Ouahabem oraz dr S. Golhenem (*Université de Rennes, Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, Rennes, Francja*), z prof. R.N. Lyubovskaya, dr A.I. Kotovem, dr. L. Kusch, dr T.G. Prokhorova, dr P.A. Troshinem, oraz dr E.I. Zhilyaeva (*Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Rosja*), z prof. V.A. Starodubem (*Department of Chemistry, Kharkov National Karazin University, Ukraina*). Utrzymuje też kontakty krajowe z Politechniką Poznańską, Instytutem Metali Nieżelaznych

(Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw, Poznań), Uniwersytetem Medycznym Poznaniu (Wydział Chemii Organicznej), Uniwersytetem w Białymstoku, (Wydział Chemii), Uniwersytetem Zielonogórskim (Wydział Mechaniczny). Współpracuje też z szeregiem naukowców z macierzystego Instytutu.

Dr Andrzej Łapiński otrzymał roczne stypendium Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej w 1998 r., oraz nagrody Dyrektora Instytutu Fizyki Molekularnej PAN, dwukrotnie: w 1995 i 2005 r.

Działalność dydaktyczna, popularyzatorska i organizacyjna

Mimo pracy w instytucie Polskiej Akademii Nauk, Kandydat może też się wykazać pewną aktywnością dydaktyczną. Dr Łapiński wygłosił semestralny cykl wykładów dla studentów studium doktoranckiego IFM PAN, był bezpośrednim opiekunem prac magisterskich dwóch studentów z Wydziału Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, prowadził też ćwiczenia w ramach Pracowni Specjalistycznej Wydziału Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, pełnił funkcję opiekuna kilku praktyk studenckich. Wygłosił wykłady popularyzatorskie na zaproszenie PTChem w Białymstoku i dla Konińskiego Uniwersytetu Trzeciego Wieku.

Habilitant był członkiem Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w latach 2007-2010. Brał udział przy organizowaniu 7 konferencji naukowych.

Podsumowując pragnę stwierdzić, że zarówno przedstawiony cykl trzynastu publikacji i wyniki w nich zawarte, jak i dorobek naukowy uzyskany po uzyskaniu stopnia doktora pokazują, że habilitant wniósł istotny wkład w rozwój fizyki molekularnej i wykazuje się dużą aktywnością naukową w tej dziedzinie. Jego osiągnięcia naukowe spełniają wymagania stawiane przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. (z późniejszymi zmianami) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki kandydatom do stopnia doktora habilitowanego. Wnioskuje zatem o przyjęcie rozprawy habilitacyjnej i o dopuszczenie dr. Andrzeja Łapińskiego do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

Warszawa, dnia 15 września 2014 r.



Prof. dr hab. Maciej J. Nowak

Załącznik 1

Nazwy chemiczne donorów będących składnikami badanych soli:

bis(etylenoditio)tetratiafulwalen (BEDT-TTF)	[H1-H4],
pirazyno-S,S-dimetylo-etyleneditio-tetratiafulwalen (P-S,S-DMEDT-TTF)	[H5],
[2-(4,5-etylenoditio-1,3-ditiol-2-ylideno)-5-(1,3-ditiolan-2-ylideno)-1,3,4,6-tetratiapentalen (EDDH-TTP)	[H6],
[2,5-bis(1,3-ditiolano-2-ylideno)-1,3,4,6-tetratiapentalen (BDH-TTP)	[H6],
etylenoditio-ditiadiselenafulwalen (EDT-DTDSF)	[H7],
diiodoetylenoditio-ditiaselenafulwalen (DIETS)	[H8-H9],
diiodoetylenodiotetratiafulwalen (DIET)	[H8-H9],
diiodoetyleno-dioksotetratiafulwalen (DIEDO)	[H8-H9],
(1,4-dioksano-diyl-2,3-ditio)etylenodioksyttetratiafulwalen (DOEO)	[H10-H12],
o-dimetylo-tetratiafulwalen (o-DMTTF)	[H13],
dimetylotrimetylenotetratiafulwalen (DMtTTF)	[H13]

Lista badanych kryształów soli CT

β'' -(BEDT-TTF) ₄ NH ₄ [Cr(C ₂ O ₄) ₃]·DMF	[H1, H2],
β'' -(BEDT-TTF) ₄ K[Cr(C ₂ O ₄) ₃]·DMF	[H2],
β'' -(BEDT-TTF) ₄ NH ₄ [Fe(C ₂ O ₄) ₃]·DMF	[H2],
(BEDT-TTF) ₆ (Mo ₈ O ₂₆)·(DMF) ₃	[H3],
κ -(BEDT-TTF) ₄ [Co(CN) ₆][N(C ₂ H ₅) ₄]·2H ₂ O	[H4],
κ -(BEDT-TTF) ₄ [Fe(CN) ₆][N(C ₂ H ₅) ₄]·2H ₂ O	[H4],
τ -(P,S,S-DMEDT-TTF) ₂ (AuBr ₂)(AuBr ₂) _y	[H5],
κ_{21} -(BDH-TTP) ₅ [Cr(phen)(NCS) ₄] ₂ ·2CH ₂ Cl ₂	[H6],
κ -(EDDH-TTP) ₃ [Cr(phen)(NCS) ₄]·2CH ₂ Cl ₂	[H6],
β -(EDT-DTDSF) ₄ Hg ₃ I ₈	[H7],
(DIEDO) ₂ Fe(bpca)(CN) ₃	[H8],
(DOEO) ₄ HgBr ₄ ·TCE	[H10, H11, H12],
(DMtTTF)Br	[H13],
(o-DMTTF) ₂ [W ₆ O ₁₉]	[H13]