

dr Andrzej Łapiński
Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk
Zakład Kryształów Molekularnych
ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

Rozprawa habilitacyjna:

**STRUKTURA WIBRACYJNA ORAZ ELEKTRONOWA, ODDZIAŁYWANIA
ELEKTRON-ELEKTRON ORAZ ELEKTRON-FONON W PRZEWODNIKACH
ORGANICZNYCH UTWORZONYCH PRZEZ POCHODNE TETRATIAFULWALENU**

**AUTOREFERAT
DO WNIOSKU HABILITACYJNEGO**

Wykształcenie

- 1985 - 1989 I Liceum Ogólnokształcące, Łapy, klasa o profilu matematyczno-fizycznym
- 1989 - 1994 Studia magisterskie na wydziale Matematyczno-Fizycznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, kierunek: fizyka doświadczalna.
Tytuł pracy magisterskiej: *Badanie spektroskopowe $VN\Phi_2(TCNQ)_2$ – soli jonorodnikowej o dwóch nierównoważnych łańcuchach TCNQ.*
Promotorzy: prof. dr hab. Roman Świetlik (IFM PAN) oraz prof. dr hab. Wojciech Nawrocik (UAM).
- 1999 stopień doktora
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu
Tytuł pracy doktorskiej: *Struktura elektronowa i oddziaływanie elektron-fonon w solach z przeniesieniem ładunku $Pd(ddd)_2$ oraz $Ni(ddd)_2$*
Promotor: prof. dr hab. Roman Świetlik

Zatrudnienie

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk
Zakład Kryształów Molekularnych
ul. Smoluchowskiego 17
60-179 Poznań
tel.: (61) 869-52-01, fax: (61) 868-45-24, e-mail: lapinski@ifmpan.poznan.pl

Przebieg pracy zawodowej

laborant (od 1 X 1993 r.), fizyk (od 1 X 1994 r.), asystent (od 1 I 1995 r.),
starszy asystent (od 1 I 1996 r.), adiunkt (od 1 XI 2000 r.), asystent (od 1 V 2012 r.)

Działalność naukowa

- Autorstwo **68 publikacji z listy filadelfijskiej** – sumaryczny impact factor według Journal Citation Report IF=**136,287** (zgodnie z rokiem opublikowania), średni IF na pracę **2,004**, sumaryczna punktacja MNiSW **1350** (zgodnie z rokiem opublikowania – załącznik: punktacja_MNiSW.pdf)
- Całkowita liczba cytowań **364** według bazy Web of Science (bez autocytowań **311**)
- Index Hirscha = **10** (według Web of Science)
- Autorstwo **9 publikacji w czasopismach spoza listy filadelfijskiej**
- Sumaryczny impact factor publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej **21,557** (zgodnie z rokiem opublikowania), średni IF na pracę **1,658**, średni udział na pracę **61%**
- Udział w 36 krajowych oraz międzynarodowych konferencjach:
 - IV International Seminar on „Highly Conducting Organic Materials for Molecular Electronics”, Zajączkowo, 20-25 September 1994
 - X Ogólnopolska Konferencja “Kryształy Molekularne'95, Kiekrz”, 3-6 września 1995

- NATO Advanced Research Workshop, Electrical and Related Properties of Organic Solids ERPOS-7, June 18-22, 1996, Polanica Zdrój.
- Vth International Seminar on Highly Conducting Organic Materials For Molecular Electronics ISME'97, Poznań-Puszczykowo, June 8-12, 1997
- IVth National Conference on Molecular Spectroscopy with International Participation From Molecules to Molecular Materials Role of Molecular Interactions and Recognition, Wrocław-Polanica Zdrój, 28.09-01.10.1997
- International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Le Corum, Montpellier, France, July 12-18, 1998
- XI Ogólnopolska Konferencja "Kryształy Molekularne'98", Gdańsk-Jelitkowo, 9-12 września 1998
- II International Conference "Vibrational Spectroscopy in Materials Science", 22-25 October 1998, Kraków, Poland
- Electrical and Related Properties of Organic Solids ERPOS-8, June 26-30. 1999
- Third International Symposium On Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM'99), Oxford, 25 to 30 September, 1999
- NATO Advanced Research Workshop, Molecular Low Dimensional and Nanostructured materials for Advanced Applications (MMAA), 1-5 September 2001, Poznań
- XXVI European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXVI), Villeneuve d'Ascq, France, 1-6 September 2002
- Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2002, Konstancin-Jeziorna 17-21 września 2002
- VIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, From Molecules to Molecular Biological Systems and Molecular Materials: Role of Molecular Interactions and Recognition, Wrocław-Lądek Zdrój (Poland), 11-14.09.2003,
- XIV Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne”, Częstochowa – Złoty Potok, 21-25 września 2004
- XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy, 5-10 September 2004 Kraków (Poland),
- Conference on New Concepts and Materials for Molecular Electronics and Nanotechnology, September 11-15, 2004, Puszczykowo near Poznań (Poland)
- VIIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, From Molecules to Molecular Biological Systems and Molecular Materials: Role of Molecular Interactions and Recognition, Wrocław – Lądek Zdrój (Poland), 13-18 IX 2005
- 10th International Conference ERPOS, Electrical and Related Properties of Organic Solids and Polymers, Cargèse, 10-15 July 2005 (Corsica)
- The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2006), Trinity College Dublin (Ireland), July 2-7, 2006

- XV Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2006, Łódź-Smardzewice 19-23 września 2006
- 4th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Corfu (Greece), June 10-15, 2007
- IXth International Conference on Molecular Spectroscopy, From Molecules to Molecular Biological Systems and Molecular Materials: Role of Molecular Interactions and Recognition, Wrocław-Lądek Zdrój, 12-16 IX 2007
- 7th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2007), Peniscola, Spain, 24-29 September 2007
- XVI Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2008, Poznań-Błażejewko, 8-12 wrzesnia 2008
- Central European School on Physical Organic Chemistry, Structure and Properties of Organic Molecules, 08-12 June, 2008, Karpacz, str. 56.
- XLVIII Sesja Naukowa Instytutu Ochrony Roślin 31 stycznia – 1 lutego, 2008, Poznań
- Current Trends in Theoretical Chemistry V (CTTC V), Kraków, Poland, 6-10 July 2008
- 11th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids (ERPOS XI), 13-17 July 2008, Piechowice
- XXIst International Conference on Raman Spectroscopy, 17-22 August 2008, Uxbridge, West London
- Xth International Conference on Molecular Spectroscopy, From Molecules to Molecular Materials and Biological Systems, Kraków, 6-10 September 2009
- XXII Interenational Conference on Raman Spectroscopy, Boston, Massachusetts, (USA), August 8-13, 2010
- The 9-th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2011) September 25-30, 2011 Poznań-Gniezno
- XV Jubileuszowe Ogólnopolskie Sympozjum „Zastosowanie metod spektroskopowych w badaniu materiałów i związków chemicznych”, 25-27 maja 2011 w Poznaniu.
- 3^{ed} Polish-French Workshop on Organic Electronics and Nano-photonics (WOREN 2013) Muszyna-Złockie, 17-21 February 2013, pp. 110
- The Workshop “Introduction to *Gaussian*: Theory and Practice” June 24-28, 2013, Wrocław, Poland
- Członek Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu w latach 2007-2010.
- Współdział przy organizowaniu 7 konferencji:
 - IV International Seminar on Highly Conducting Organic Materials for Molecular Electronics, 20-25 September 1994, Zajaczkowo
 - X Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne'95, 3-6 września 1995, Kiekrz
 - Vth International Seminar on Highly Conducting Organic Materials for Molecular Electronics ISME'97, June 8-12, 1997, Poznań-Puszczykowo
 - NATO Advanced Research Workshop, Molecular Low Dimensional and Nanostructured materials for Advanced Applications (MMAA), 1-5 September 2001, Poznań

- Conference on New Concepts and Materials for Molecular Electronics and Nanotechnology, September 11-15 2004, Puszczykowo near Poznań
- XVI Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne'2008, 8-12 września 2008, Poznań-Błażejewko
- The 9-th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, ISCOM 2011, September 25-30, 2011 Poznań-Gniezno
- Recenzowanie prac w czasopismach o zasięgu międzynarodowym:
 - Journal Molecular Structure
 - Vibrational Spectroscopy
 - Journal of Physical Organic Chemistry.
 - Mendeleev Communications
- Opracowanie metody pozwalającej na kontrolę, jakości płyt akumulatorowych w procesie ich wytwarzania: „*Opracowanie metody oznaczania zawartości PbO w płytkach akumulatorowych w zakresie stężeń <0.5% metodą spektroskopii ramanowskiej*”, Poznań, (2012)
(Praca na zlecenie Instytutu Metali Nieżelaznych oddział w Poznaniu Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw)

Udział w projektach badawczych

- **2 P302 255 06** – projekt realizowano w IFM PAN w Poznaniu (1 V 1994 – 31 III 1996)
Zbadanie kompleksów fullerenów z molekułami organicznymi metodami spektroskopii oscylacyjnej
charakter udziału w projekcie - **wykonawca**
- **2 P03B 112 12** – projekt realizowano w IFM PAN w Poznaniu (1 IV 1997 – 31 III 2000)
Spektroskopia IR nowych metali oraz półprzewodników organicznych: struktura elektronowa, oddziaływania elektron-elektron i elektron-fonon
charakter udziału w projekcie - **wykonawca**
- **2 P03B 113 15** – projekt realizowano w IFM PAN w Poznaniu (1 VII 1998 – 30 IX 1999)
Struktura elektronowa i oddziaływanie elektron-fonon w solach z przeniesieniem ładunku Pd(ddd)₂ oraz Ni(ddd)₂
charakter udziału w projekcie (grant promotorski) - **wykonawca**
- **2 P03B 087 22** – projekt realizowano w IFM PAN w Poznaniu (1 IV 2002 – 31 VIII 2004)
Spektroskopowe badania uporządkowania ładunkowego w przewodnikach organicznych utworzonych przez BEDT-TTF i molekuły pochodne
charakter udziału w projekcie - **wykonawca**
- **1 P03B 103 27** – projekt realizowano w IFM PAN w Poznaniu (23 VIII 2004 – 22 VIII 2007)
Uporządkowanie magnetyczne i mechanizmy parowania elektronów w molekularnych materiałach hybrydowych
charakter udziału w projekcie - **wykonawca**

- **N310 063 31/2813** – projekt realizowano w IFM PAN w Poznaniu (26 IX 2006 – 25 IX 2008)
Zastosowanie zaawansowanych metod spektralnych w badaniach peraminy, jako alternatywnego środka ochrony roślin
charakter udziału w projekcie - **kierownik**
- **N N202 1330 33** – projekt realizowano w IFM PAN w Poznaniu (28 VIII 2007 – 1 X 2009)
Badanie struktury oscylacyjnej i elektronowej nowej klasy przewodników utworzonych przez elektro-donorowe molekuly organiczne
charakter udziału w projekcie - **kierownik**
- **N N202 207734** – projekt realizowano w IFM PAN w Poznaniu (11 IV 2008-10 X 2010)
Magnetyczne sole z przeniesieniem ładunku utworzone przez organometaliczne kompleksy ditiolenów – badania własności spektroskopowych
charakter udziału w projekcie - **wykonawca**
- **N N202 260234** – projekt realizowano w IFM PAN w Poznaniu (11 IV 2008-10 IV 2011)
Nowe, organiczne układy fotoaktywne – struktura molekularna i elektronowa, wzbudzenia optyczne, dynamika
charakter udziału w projekcie - **wykonawca**
- **UMO-2011/01/B/ST5/06051 – NCN**, projekt realizowany na UB (21 XII 2011–20 XII 2014)
Funkcjonalizacja „małych” nanocebulek węglowych związkami polifenolowymi oraz ich potencjalne zastosowanie w bioczułnikach elastyny/kolagenu
charakter udziału w projekcie - **główny wykonawca**

Naukowe staże zagraniczne

- **USA**, National Renewable Energy Laboratory (NREL) oraz Colorado School of Mines (CSM), Golden w Colorado, jeden rok (1999/2000)
- **FRANCJA**, CNRS-Université de Rennes 1, Rennes, dwa tygodnie (2001)
- **GRECJA**, Theoretical and Physical Chemistry Institute, Athens, dwa tygodnie (2002)
- **USA**, National Renewable Energy Laboratory (NREL) oraz Colorado School of Mines (CSM), Golden w Colorado, cztery miesiące (2003)
- **ROSJA**, A.F. Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St-Petersburg, jeden tydzień (2004)
- **ROSJA**, Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, jeden tydzień (2004)
- **WŁOCHY**, Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, Università di Parma, Parma, dwa tygodnie (2004)
- **WŁOCHY**, Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, Università di Parma, Parma, jeden miesiąc (2005)

Współpraca z krajowymi i międzynarodowymi ośrodkami badawczymi

- Instytut Fizyki Molekularnej, Polskiej Akademii Nauk, Poznań (Polska)
(współpraca z prof. dr hab. A. Grają, prof. dr hab. R. Świetlikiem, prof. dr hab. J. Tritt-Goc, prof. dr hab. S. Waplakiem, dr hab. prof. IFM PAN A. Andrzejewskim, dr hab. prof. IFM PAN M. Połomską, dr inż. B. Barszczem, dr M. Bielejewskim, dr J. Kaszyńską, dr I. Olejniczak, dr A. Ostrowskim, dr inż. K. Pogorzelec-Glaser, dr A. Rachockim)
- Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej, Poznań (Polska)
(współpraca z dr hab. D. Kasproicz oraz dr hab. T. Runką)
- Instytut Metali Nieżelaznych, Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw, Poznań (Polska)
(współpraca z dr hab. prof. IMN B. Czajką)
- Uniwersytet Medyczny, Wydział Chemii Organicznej, Poznań (Polska)
(współpraca z dr hab. A. Gzellą)
- Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Białystok (Polska)
(współpraca z dr A.T. Dubis oraz dr M.E. Płońską-Brzezińską)
- Uniwersytet Zielonogórski, Wydział Mechaniczny, Zielona Góra (Polska)
(współpraca z dr R. Gorockiewiczem)
- National Hellenic Research Foundation, Ateny (Grecja)
(współpraca z prof. G.C. Papavassiliou oraz dr G.A. Mousdisem)
- Université de Rennes, Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, Rennes (Francja)
(współpraca z prof. L. Ouahabem oraz dr S. Golhenem)
- Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka (Rosja)
(współpraca 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)
- Department of Chemistry, Kharkov National Karazin University (Ukraina)
(współpraca z prof. V.A. Starodubem)

Działalność dydaktyczna

- **Opiekun praktyk przemysłowych** pani Małgorzaty Kwaśniak studentki III roku fizyki z Wydziału Matematyki i Fizyki Uniwersytetu im. Marii Curie Skłodowskiej w Lublinie (1-26 VII 2002)
- **Opiekun praktyk przeddyplomowych** pana Piotra Brzóska studenta III roku Fizyki Technicznej Politechniki Gdańskiej (1-28 VIII 2007)
- **Opiekun praktyk studenckich** pani Justyny Iżykowskiej z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (19 VII-8 VIII 2010)

- **Opracowanie i przeprowadzenie Pracowni Specjalistycznej dla studentów** Politechniki Poznańskiej, Wydziału Fizyki Technicznej w wymiarze 75 h laboratorium i 30 h pracy projektowej: pana Krystiana Klemta (semestr letni 2002/2003) oraz pani Alicji Gąseckiej (semestr letni 2003/2004)
- **Bezpośredni opiekun prac magisterskich studentów** Politechniki Poznańskiej, Wydziału Fizyki Technicznej Pana Krystiana Klemta (*praca magisterska obroniona w 2004 r.*) oraz Pani Alicji Gąseckiej (*praca magisterska obroniona w 2005 r.*)
- **Przeprowadzenie i zorganizowanie pokazów w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN** dla uczniów Gimnazjum Nr 7 im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- **Wygłoszenie wykładów proszonych:**
 - *Badania struktury oscylacyjnej i elektronowej nowego przewodnika organicznego (DOEO)₄HgBr₄·TCE - eksperyment i teoria*
Wykład wygłoszony na zaproszenie Zakładu Chemii Teoretycznej i Zakładu Metod Obliczeniowych Chemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego dnia 17 stycznia 2007 roku w Krakowie.
 - *Oddziaływanie światła z materią*
Wykład wygłoszony na zaproszenie Konińskiego Uniwersytetu Trzeciego Wieku dnia 7 marca 2008 roku w Koninie.
 - *Zjawisko rozpraszania Ramana – 80 rocznica jego odkrycia*
Wykład wygłoszony na zaproszenie Polskiego Towarzystwa Chemicznego dnia 22 października 2008 roku w Białymstoku.
- **Wygłoszenie cyklu wykładów dla studentów studium doktoranckiego w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu** z zakresu: Oddziaływania z materią, spektroskopia elektronowa i oscylacyjna, rozpraszanie Ramana i Brillouina, emisja spontaniczna i wymuszona promieniowania (semestr zimowy 2013)

Nagrody, wyróżnienia i certyfikaty

- **Nagroda Dyrektora Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu (1995)**
Wyróżnienie pracy magisterskiej: „Badanie spektroskopowe $VN\Phi_2(TCNQ)_2$ – soli jonorodnikowej o dwóch nierównoważnych łańcuchach TCNQ”
- **Roczne stypendium Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (1998)**
- **Nagroda Dyrektora Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu (2005)**
Nagroda za osiągnięcia naukowe uzyskane w 2004 roku w zakresie „Obliczeń ab initio drgań normalnych elektro-donorowych molekuł organicznych”
- **Certyfikat uczestnictwa w warsztatach: Introduction to Gaussian: Theory and Practice, Wrocław 2013**

Dorobek naukowy

Publikacje z listy filadelfijskiej

- 1 **A. Łapiński**, R. Świetlik, A. Graja, H. Strzelecka and M. Veber
Infrared studies of $VIN\Phi_2(TCNQ)_2$ salt with two different TCNQ stacks
Synthetic Metals 71 (1995) 1923-1924.
(IF=1,583, MNiSW=10, udział własny=50%)
- 2 A. Graja, **A. Łapiński**, M. Sallé and A. Gorgues
Some magnetic properties of cation-radical salts derived from giant analogues of TTF
Synthetic Metals 71 (1995) 1903-1904.
(IF=1,583, MNiSW=10, udział własny=20%)
- 3 **A. Łapiński**, R. Świetlik, H. Strzelecka and M. Veber
Spectroscopic investigations of charge transfer salt $VIN\Phi_2(TCNQ)_2$
Acta Physica Polonica A 87 (1995) 835-841.
(IF=0,364, MNiSW=7, udział własny=50%)
- 4 G.G. Abashev, V.S. Russkikh, A. Koshta, **A. Łapiński**, S. Król, W. Pukacki, A. Graja
Structure and Physical Properties of Ternary Organic Conductors of TCNQ, Iodine and Double-Charged Unsymmetrical Cations: PET and PESe
Physica Status Solidi (b) 193 (1996) 53-65.
(IF=0,862, MNiSW=8, udział własny=10%)
- 5 R. Świetlik, **A. Łapiński**, L.A. Kushch, E.B. Yagubskii
Electronic and Vibrational Spectra of $Et_4N[Au(dmit)_2TCNQ]$ Crystals
Journal de Physique I France 6 (1996) 1643-1653.
(IF=1,857, MNiSW=10, udział własny=30%)
- 6 S. Król, **A. Łapiński**, A. Graja
Infrared Spectra of the New Molecular Complex $C_{60}\cdot 2[(C_6H_5)_3PAuCl] \cdot 0.1 C_6H_5CH_3$
Advanced Materials For Optics And Electronics 6 (1996) 255-260.
(IF=0,711, MNiSW=8, udział własny=30%)
- 7 **A. Łapiński**, R. Świetlik, L.A. Kushch
Infrared Spectra of $[Ni(dddt)_2]_3(AuBr_2)_2$ and $[Pd(dddt)_2]_2X$ ($X=TeCl_6, SbF_6, AuBr_2$) Crystals
Advanced Materials For Optics And Electronics 6 (1996) 321-324.
(IF=0,711, MNiSW=8, udział własny=60%)
- 8 A. Graja, **A. Łapiński**, S. Król
Silent and higher-order vibrations of C_{60} and its compounds
Journal of Molecular Structure 404 (1997) 147-156.
(IF=0,884, MNiSW=8, udział własny=25%)
- 9 **A. Łapiński**, R. Świetlik, O.O. Drozdova, L.A. Kushch
Infrared studies of the molecular metal $[Pd(dddt)_2]Ag_{1.54}Br_{3.50}$ containing uniform $Pd(dddt)_2$ stacks
Journal of Physics: Condensed Matter 11 (1999) 1615-1620.
(IF=1,639, MNiSW=10, udział własny=50%)

- 10 **A. Łapiński**, R. Świetlik, L.A. Kushch
Phase transition in $[Pd(ddd)_{2}]_{2}SbF_{6}$ salt studied by IR spectroscopy
 Synthetic Metals 103 (1999) 2127.
 (IF=1,376, MNiSW=9, udział własny=60%)
- 11 **A. Łapiński**, R. Świetlik, O.O. Drozdowa, L.A. Kushch
Spectral studies of the $Pd(ddd)_{2}$ salts containing dimerized and uniform $Pd(ddd)_{2}$ stacks
 Synthetic Metals 103 (1999) 2128-2129.
 (IF=1,376, MNiSW=9, udział własny=60%)
- 12 **A. Łapiński**, R. Świetlik
Electronic structure and electron-molecular vibration interaction in dimerized $[Pd(ddd)_{2}]_{2}X$ (where $X = AuBr_{2}, SbF_{6}, TeCl_{6}$) salts studied by IR spectroscopy
 Physical Review B 59 (1999) 15669-15679.
 (IF=3,008, MNiSW=13, udział własny=70%)
- 13 **A. Łapiński**, R. Świetlik
Temperature dependence of infrared spectra of $[Pd(ddd)_{2}]_{2}AuBr_{2}$ and $[Pd(ddd)_{2}]_{2}SbF_{6}$ salts
 Synthetic Metals 114 (2000) 73-78.
 (IF=0,802, MNiSW=8, udział własny=70%)
- 14 **A. Łapiński**, J. Spanget-Larsen, M. Langgård, J. Waluk, J.G. Radziszewski
Raman Spectrum of the Phenyl Radical
 Journal of Physical Chemistry A 105 (2001) 10520-10524.
 (IF=2,630, MNiSW=12, udział własny=20%)
- 15 **A. Łapiński**, J. Spanget-Larsen, J. Waluk, J.G. Radziszewski
Vibrations of nitrous oxide: Matrix-isolation Fourier transform infrared spectroscopy of twelve $N_{2}O$ isotopomers
 Journal of Chemical Physics 115 (2001) 1757-1764.
 (IF=3,147, MNiSW=13, udział własny=25%)
- 16 F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, O. Hernandez, A. Miyazaki, T. Enoki, T. Toita, J. Yamada, H. Nishikawa, **A. Łapiński**, R. Świetlik
New tetrathiapentanele-derived charge transfer salts with paramagnetic transition metal complex anion: $\kappa-(EDDH-TTP)_{3}[Cr(phen)(NCS)_{4}] \cdot 2CH_{2}Cl_{2}$ and $\kappa_{21}-(BDH-TTP)_{5}[Cr(phen)(NCS)_{4}]_{2} \cdot 2CH_{2}Cl_{2}$
 Inorganic Chemistry 41 (2002) 3761-3768.
 (IF=2,950, MNiSW=12, udział własny=5%)
- 17 L. Ouahab, S. Golhen, S. Triki, **A. Łapiński**, M. Golub, R. Świetlik
Charge transfer salt with substituted Lindquist polyoxometalate: synthesis, crystal structure and physical properties of $\alpha-(BEDT-TTF)_{6}(VW_{5}O_{19}) \cdot DMF \cdot 2H_{2}O$
 Journal of Cluster Science 13 (3) (2002) 267-278.
 (IF=0,667, MNiSW=8, udział własny=20%)

- 18 R. Świetlik, **A. Łapiński**, M. Połomska, L. Ouahab, J. Guillevic
Spectroscopic evidence of the charge ordering in
 κ -[Et₄N](BEDT-TTF)₄M(CN)₆·3H₂O (M=Co^{III}, Fe^{III}, Cr^{III})
 Synthetic Metals 133-134 (2003) 273-275.
 (IF=1,303, MNiSW=9, udział własny=20%)
- 19 **A. Łapiński**, R. Świetlik, F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, J. Yamada
Temperature dependence of the IR reflectance spectra of molecular crystals:
 κ -(EDDH-TTP)₃[Cr(phen)(NCS)₄]·2CH₂Cl₂ and κ ₂₁-(BDH-TTP)₅[Cr(phen)(NCS)₄]₂·2CH₂Cl₂
 Journal of Molecular Structure 651-653 (2003) 683-687.
 (IF=1,021, MNiSW=9, udział własny=50%)
- 20 G.C. Papavassiliou, G.A. Mousdis, A. Terzis, C. Raptopoulou, K. Murata, T. Konoike,
 Y. Yoshino, A. Graja, **A. Łapiński**
New donor molecules and their τ -phase conducting salts
 Synthetic Metals 135-136 (2003) 651-652.
 (IF=1,303, MNiSW=9, udział własny=10%)
- 21 **A. Łapiński**, V.A. Starodub, M. Golub, A. Kravczenko, V. Baumer, E. Faulques, A. Graja
Characterization and spectral properties of the new organic metal
 (BEDT-TTF)₆(Mo₈O₂₆)·(DMF)₃
 Synthetic Metals 138 (2003) 483-489.
 (IF=1,303, MNiSW=9, udział własny=36%)
- 22 **A. Łapiński**, A. Graja, G.C. Papavassiliou, G.A. Mousdis
Optical properties of the conducting salt τ -(P-S,S-DMEDT-TTF)₂(AuBr₂)(AuBr₂)_y (y≈0.75)
 Synthetic Metals 139 (2003) 405-409.
 (IF=1,303, MNiSW=9, udział własny=60%)
- 23 R. Świetlik, **A. Łapiński**, L. Ouahab, K. Yakushi
Charge ordering in the κ -phase BEDT-TTF salts with Co(CN)₆ and Fe(CN)₆ anions studied by infrared and Raman spectroscopies
 Comptes Rendus Chimie 6 (2003) 395-403.
 (IF=0,518, MNiSW=8, udział własny=30%)
- 24 A. Graja, **A. Łapiński**, V.A. Starodub
Electrical and spectral properties of organic salts formed of BEDT-TTF and magnetic anions
 Macromolecular Symposia 212 (2004) 169-178.
 (IF=0,691, MNiSW=8, udział własny=25%)
- 25 **A. Łapiński**, A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, H. Imahori
Supramolecular porphyrin/fullerene interactions studied by spectral methods
 Chemical Physics 305 (2004) 277-284.
 (IF=2,316, MNiSW=11, udział własny=35%)

- 26 **A. Łapiński**, A. Graja, T.G. Prokhorova
Spectral investigation of the new organic metal β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Cr(C₂O₄)₃]-DMF
 Journal of Molecular Structure 704 (2004) 83-87.
 (IF=1,200, MNiSW=9, udział własny=70%)
- 27 T. Runka, K. Łapsa, **A. Łapiński**, R. Aleksiyko, M. Berkowski, M. Drozdowski
Spectroscopic study of mixed oxide SAT_{1-x}:LA_x perovskite crystals
 Journal of Molecular Structure 704 (2004) 281-285.
 (IF=1,200, MNiSW=9, udział własny=10%)
- 28 **Łapiński**, K. Klemt, A. Graja, T.G. Prokhorova
Spectral investigations of organic metals β'' -(BEDT-TTF)₄A[M(C₂O₄)₃]-DMF, where A=NH₄⁺, K⁺ and M=Cr^{III}, Fe^{III}
 Synthetic Metals 151 (2005) 191-196.
 (IF=1,320, MNiSW=20, udział własny=55%)
- 29 R. Świetlik, **A. Łapiński**, M. Połomska, N.D. Kushch, A.N. Chekhlov
Spectroscopic investigations of the BEDT-TTF charge transfer salts with NO₃⁻ anions (β'' - and δ -phase)
 Synthetic Metals 149 (2005) 79-88.
 (IF=1,320, MNiSW=20, udział własny=20%)
- 30 **A. Łapiński**, A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, M. Połomska, J. Baffreau, L. Perrin, S. Leroy-Lhez, P. Hudhomme
Vibrational and electronic properties of perylenediimide linked to fullerene and tetrathiafulvalene
 Molecular Crystals and Liquid Crystals 447 (2006) 87/[405]-103/[421].
 (IF=0,478, MNiSW=10, udział własny=20%)
- 31 **A. Łapiński**, R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva
Spectral investigations of unsymmetrical π -donor ethylenedithio-dithiadiselenafulvalene iodomercurate, (EDT-DTDSF)₄Hg₃I₈
 Chemical Physics 323 (2006) 161-168.
 (IF=1,984, MNiSW=24, udział własny=50%)
- 32 **A. Łapiński**, A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki
Spectral investigations of selected C₆₀-organic chromophor – linked systems
 Journal of Molecular Structure 792-793 (2006) 2-8.
 (IF=1,495, MNiSW=15, udział własny=40%)
- 33 **A. Łapiński**, A.I. Kotov
Optical properties of the conducting salt (DOEO)₄HgBr₄·TCE
 Chemical Physics 326 (2006) 551-562.
 (IF=1,984, MNiSW=24, udział własny=75%)

- 34 B. Barszcz, **A. Łapiński**, A. Graja, A. Flakina, E. Zhilyaeva, J. Yamada, R.N. Lyubovskaya
Spectral studies of new organic conductors: κ -(BDH-TTP)₄Hg₃X₈, where X=Cl, Br
Synthetic Metals 156 (2006) 1043-1051.
(IF=1,685, MNiSW=20, udział własny=15%)
- 35 R. Świetlik, **A. Łapiński**, M. Połomska, L. Ouahab, A. Ota
Infrared and Raman investigations of the charge ordering phenomena in the monoclinic salts κ -(BEDT-TTF)₄[M(CN)₆][N(C₂H₅)₄]₂H₂O (M=Co^{III}, Fe^{III})
Journal of Low Temperature Physics 142 (2006) 653-656.
(IF=0,978, MNiSW=15, udział własny=20%)
- 36 **A. Łapiński**, R. Świetlik, M. Połomska, L. Ouahab, T. Imakubo
Spectral studies of DIET, DIEDO, and DIETS organic donors and their charge-transfer salts with paramagnetic cyano complex
Journal of Low Temperature Physics 142 (2006) 601-604.
(IF=0,978, MNiSW=15, udział własny=65%)
- 37 P.A. Troshin, **A. Łapiński**, A. Bogucki, M. Połomska, R.N. Lyubovskaya
Preparation and spectroscopic properties of chlorofullerenes C₆₀Cl₂₄, C₆₀Cl₂₈ and C₆₀Cl₃₀
Carbon 44 (2006) 2770-2777.
(IF=3,884, MNiSW=24, udział własny=20%)
- 38 B. Barszcz, **A. Łapiński**, A. Graja, A.M. Flakina, A.N. Chekhlov, R.N. Lyubovskaya,
Structure and spectral studies of the BEDO-TTF radical cation salt with isocyanuric acid anion
Chemical Physics 330 (2006) 486-494.
(IF=1,984, MNiSW=24, udział własny=15%)
- 39 B. Laskowska, **A. Łapiński**, A. Graja, P. Hudhomme
Spectral studies of new fullerene-tetrathiafulvalene based system
Chemical Physics 332 (2007) 289-297.
(IF=1,805, MNiSW=27, udział własny=30%)
- 40 **A. Łapiński**, A.I. Kotov
TD-DFT investigation of the electronic spectra of (DOEO)₄HgBr₄·TCE salt
Molecular Physics 106 (2008) 33-42.
(IF=1,478, MNiSW=27, udział własny=75%)
- 41 J. Tritt-Goc, M. Bielejewski, R. Luboradzki, **A. Łapiński**
Thermal Properties of the Gel Made by Low Molecular Weight Gelator 1,2-O-(1-ethylpropylidene)- α -D-glucofuranose with Toluene and Molecular Dynamics of Solvent
Langmuir 24 (2008) 534-540.
(IF=4,097, MNiSW=32, udział własny=20%)
- 42 T. Runka, M. Berkowski, **A. Łapiński**, M. Drozdowski
Temperature Raman scattering study of CaAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃ perovskite crystal
Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008) 1646-1651.
(IF=1,103, MNiSW=27, udział własny=20%)

- 43 A. Graja, **A. Łapiński**, B. Laskowska, I. Olejniczak, A. Bogucki
Supramolecular Structure and Spectral Properties of Selected Fullerene-Organic Chromophore Systems
Molecular Crystals and Liquid Crystals 483 (2008) 1-20.
(IF=0,537, MNiSW=13, udział własny=20%)
- 44 A. Graja, K. Lewandowska, B. Laskowska, **A. Łapiński**, D. Wróbel
Vibrational properties of thin films and solid state of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide-fullerene dyads
Chemical Physics 352 (2008) 339-344.
(IF=1,961, MNiSW=27, udział własny=10%)
- 45 M. Bielejewski, **A. Łapiński**, J. Kaszyńska, R. Luboradzki, J. Tritt-Goc
1,2-O-(1-Ethylpropylidene)- α -D-glucofuranose, a low molecular mass organogelator: benzene gel formation and their thermal stabilities
Tetrahedron Letters 49 (2008) 6685-6689.
(IF=2,538, MNiSW=32, udział własny=20%)
- 46 A.T. Dubis, **A. Łapiński**
Spectroscopic and theoretical study on peramine and some pyrrolopyrazine compounds
Vibrational Spectroscopy 49 (2009) 265-273.
(IF=1,931, MNiSW=27, udział własny=50%)
- 47 D. Kasproicz, **A. Łapiński**, T. Runka, A. Speghini, M. Bettinelli
Vibrational investigations of lanthanide doped strontium barium niobate (SBN) crystals
Journal of Alloys and Compounds 478 (2009) 30-33.
(IF=1,510, MNiSW=32, udział własny=15%)
- 48 M. Bielejewski, **A. Łapiński**, R. Luboradzki, J. Tritt-Goc
Solvent Effect on 1,2-O-(1-Ethylpropylidene)- α -D-glucofuranose Organogel Properties
Langmuir 25(14) (2009) 8274-8279.
(IF=3,898, MNiSW=32, udział własny=20%)
- 49 **A. Łapiński**, A.T. Dubis
A DFT/TD-DFT study for the ground and excited states of peramine and some pyrrolopyrazinone compounds
Journal of Physical Organic Chemistry 22 (2009) 1058-1064.
(IF=1.602, MNiSW=20, (udział własny=80%))
- 50 R. Świetlik, **A. Łapiński**, M. Fourmigué, K. Yakushi
Flexibility of paramagnetic (d^1) organometallic dithiolene complex $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{dmit})]^{+\bullet}$ studied by Raman spectroscopy
Journal of Raman Spectroscopy 40 (2009) 2092-2098.
(IF=3,147, MNiSW=32, udział własny=20%)
- 51 **A. Łapiński**, L. Ouahab, and T. Imakubo
Spectroscopic and theoretical study on organic donors: DIET, DIEDO, and DIETS
Vibrational Spectroscopy 52 (2010) 22-30.
(IF=2,083, MNiSW=27, udział własny=75%)

- 52 T. Runka, R. Diduszko, M. Berkowski, M. Kamiński, **A. Łapiński**, M. Połomska, M. Drozdowski
Characterization of tetragonal $SAT_{0.3}:LA_{0.075}:CAT_{0.625}$ perovskite crystal: spectroscopic and microscopic investigations
Journal of Raman Spectroscopy 41 (2010) 1030-1037.
(IF=3,137, MNiSW=32, udział własny=10%)
- 53 E.W. Reinheimer, I. Olejniczak, **A. Łapiński**, R. Świetlik, O. Jeannin, and M. Fourmigué
Structural Distortions upon Oxidation in Heteroleptic $[Cp_2W(dmit)]$ Tungsten Dithiolene Complex: Combined Structural, Spectroscopic, and Magnetic Studies
Inorganic Chemistry 49 (2010) 9777-9787.
(IF=4,325, MNiSW=32, udział własny=20%)
- 54 R. Gorockiewicz, **A. Łapiński**
Structure of the carbon layer deposited on the steel surface after low pressure carburizing
Vacuum 85 (2010) 429-433.
(IF=1,048, MNiSW=27, udział własny=40%)
- 55 E.I. Zhilyaeva, V.N. Semkin, E.I. Yudanova, R.M. Vlasova, S.A. Torunova, A.M. Flakina, G.A. Mousdis, K.V. Van, A. Graja, **A. Lapinski**, R.B. Lyubovskii, and R.N. Lyubovskaya
Molecular conductors with differently oriented conducting layers $(EDT-TTF)_3Hg_2Br_6$ and $(TMBEDT-TTF)_5Hg(SCN)_{4-x}I_x$
Russian Chemical Bulletin, International Edition, 59 (2010) 1-9.
(IF=0,629, MNiSW=20, udział własny=5%)
- 56 I. Olejniczak, **A. Łapiński**, R. Świetlik, J. Olivier, S. Golhen, L. Ouahab
*Experimental and Theoretical Investigation of Vibrational Spectra of Coordination Polymers Based on TCE-TTF***
ChemPhysChem 12 (2011) 2124-2130
(IF=3,412, MNiSW=35, udział własny=15%)
- 57 M. Bielejewski, **A. Łapiński**, R. Luboradzki and J. Tritt-Goc
Influence of solvent on the thermal stability and organization of self-assembling fibrillar networks in methyl-4,6-O-(p-nitrobenzylidene)- α -D-glucopyranoside gels
Tetrahedron 67 (2011) 7222-7230.
(IF=3,025, MNiSW=30, udział własny=20%)
- 58 M.E. Płońska-Brzezinska, **A. Łapiński**, A.Z. Wilczewska, A.T. Dubis, A. Villalta-Cerdas, K. Winkler, L. Echegoyen
The synthesis and characterization of carbon nano-onions produced by solution ozonolysis
Carbon 49 (2011) 5079-5089.
(IF=5,378, MNiSW=40, udział własny=15%)
- 59 M.E. Płońska-Brzezinska, A.T. Dubis, **A. Łapiński**, A. Villalta-Cerdas, L. Schegoyen
Electrochemical properties of oxidized carbon nano-onions: DRIFTS-FTIR and Raman spectroscopic analyses
ChemPhysChem 12 (2011) 2659-2668.
(IF=3,412, MNiSW=35, udział własny=25%)

- 60 M.E. Plonska-Brzezinska, J. Mazurczyk, B. Palys, J. Breczko, **A. Łapiński**, A.T. Dubis, L. Echegoyen
Preparation and Characterization of Composites that Contain Small Carbon Nano-Onions and Conducting Polyaniline
Chemistry - A European Journal 18 (2012) 2600-2608.
(IF=5,925, MNiSW=40, udział własny=10%)
- 61 **A. Łapiński**, A. Gąsecka, A. Graja, S. Wapłak, A. Ostrowski, A.I. Kotov
Spectral investigation of the phase-transition behaviour in (DOEO)₄HgBr₄·TCE salt
Optical Materials 34 (2012) 1651-1655.
(IF=2,023, MNiSW=30, udział własny=50%)
- 62 J. Kaszyńska, **A. Łapiński**, M. Bielejewski, R. Luboradzki, J. Tritt-Goc
On the relation between the solvent parameters and the physical properties of methyl-4,6-O-benzylidene- α -D-glucoopyranoside organogels
Tetrahedron 68 (2012) 3803-3810.
(IF=3,025, MNiSW=30, udział własny=20%)
- 63 K. Pogorzelec-Glaser, A. Rachocki, P. Ławniczak, **A. Łapiński**, J. Tritt-Goc
Synthesis and characterization of a new proton-conducting material based on imidazole and selenic acid
Solid State Ionic 227 (2012) 96-101.
(IF=2,646, MNiSW=35, udział własny=20%)
- 64 S. Zeroual, J. Meinel, **A. Łapiński**, S. Parker, A. Boudjada, A. Boucekkine
Vibrational spectroscopy and DFT calculations of 1,3-dibromo-2,4,6-trimethylbenzene: Anharmonicity, coupling and methyl group tunneling
Vibrational Spectroscopy 67 (2013) 27-43.
(IF=1,747, MNiSW=25, udział własny=15%)
- 65 M. Bielejewski, J. Kowalczyk, J. Kaszyńska, **A. Łapiński**, R. Luboradzki, O. Demchuk, J. Tritt-Goc
Novel supramolecular organogels based on a hydrazide derivative: non-polar solvent-assisted self-assembly, selective gelation properties, nanostructure, solvent dynamics
Soft Matter 9 (2013) 7501-7514
(IF=3,909, MNiSW=40, udział własny=15%)
- 66 A. Held, J. Kowalska-Kuś, **A. Łapiński**, K. Nowińska
Vanadium species supported on inorganic oxides as catalysts for propene epoxidation in the presence of N₂O as an oxidant
Journal of Catalysis 306 (2013) 1-10.
(IF=5,787, MNiSW=45, udział własny=20%)

- 67 **A. Łapiński**, R. Świetlik, L. Ouahab, S. Golhen
Spectroscopic studies of the phase transition from the Mott insulator state to the charge-ordering state of κ -(ET)₄[M(CN)₆][N(C₂H₅)₄]₂·2H₂O (M=Co^{III} and Fe^{III}) salts
 Journal of Physical Chemistry A 117 (2013) 5241-5250.
 (IF=2,771, MNiSW=35, udział własny=70%)
- 68 **A. Łapiński**, D. Jankowski, R. Świetlik, E.W. Reinheimer, M. Fourmigué
Electron-molecular vibration coupling in (DMtTTF)Br and (o-DMTTF)₂[W₆O₁₉] salts studied by vibrational spectroscopy
 Synthetic Metals 188 (2014) 92-99.
 (IF=2,109, MNiSW=30, udział własny=60%)

Publikacje spoza listy filadelfijskiej

- 69 Graja, **A. Łapiński**
ESR Studies of Cation-Radical Salts Derived from Three Giant Analogues of TTF
 Polish Journal of Chemistry 68 (1994) 2679-2686 (udział własny=50%).
- 70 N.G. Spitsina, V.N. Semkin, **A. Łapiński**, S. Król and A. Graja
Spectral properties of single crystals of the 2:1 product of C₆₀ and tetrathiotetracene
 Fullerene Science & Technology 3(5) (1995) 511-527 (udział własny=20%).
- 71 B. Barszcz, **A. Łapiński**, A. Graja, A.M. Flakina, R.N. Lyubovskaya
Spectral studies of new organic conductors based on TTF derivatives with polymeric isocyanuric acid anions
 Materials Science-Poland, vol. 22 (2004) 339-346 (udział własny=15%).
- 72 B. Barszcz, **A. Łapiński**, A. Graja, G. Dutkiewicz, T. Borowiak, A.M. Flakina, R.N. Lyubovskaya
Spectral studies of (DB-TTF)(C₃H₂N₃O₃) salt – normal vibrations and intramolecular excitations^o
 Scientific Bulletin of Łódź, Technical University 26 (2006) 47-53 (udział własny=15%).
- 73 A.T. Dubis, **A. Łapiński**
Physicochemical properties of peramine and its derivatives as alternative plant protection chemical / Własności fizykochemiczne peraminy i jej pochodnych jako alternatywnego środka ochrony roślin
 Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin, 48(2) (2008) 715-718 (udział własny=50%).
- 74 **A. Łapiński**, A.T. Dubis
Application of advanced spectroscopic methods for investigation of a natural antifeedant peramine as alternative plant protection chemical / Zastosowanie zaawansowanych metod spektralnych w badaniach antyfidantu-peraminy, jako alternatywnego środka ochrony roślin
 Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin, 48(2) (2008) 730-733 (udział własny=80%).

- 75 B. Czajka, L. Wachowski, **A. Łapiński**, W. Rzodkiewicz
Modification of the surface of the iron powder as an ingredient of the high calorific mixture
Central European Journal of Energetic Materials, 5(3-4) (2008) 87-102 (udział własny=20%).
- 76 B. Czajka, L. Wachowski, M. Pietrowski, **A. Łapiński**, W. Rzodkiewicz
Zastosowanie metod spektroskopowych do badania żelaza o wysokim stopniu zdyspersji jako składnika mieszaniny wysokoenergetycznej”
Rozdział w: NAUKA I PRZEMYSŁ metody spektroskopowe w praktyce. Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii (2008) s. 152-159 (udział własny=20%).
- 77 **A. Łapiński**, A.T. Dubis, M.E. Plonska-Brzezinska, J. Mazurczyk, J. Breczko, L. Echegoyen
Vibrational spectroscopic study of carbon nano-onions coated with polyaniline
Phys. Stat. Sol. C 9 no. 5 (2012) 1210-1212 (udział własny=50%).

Doniesienia konferencyjne prezentowane w formie ustnej¹

Wykłady plenarne

- [L1] R. Świetlik, **A. Łapiński**, M. Połomska, O.A. Bogdanova
Spectroscopic studies of the phase transition in the organic conductor γ -(BEDT-TTF)₃(HSO₄)₂
International Conference Towards Molecular Electronic
25-30 June 2001, Śrem, Abstracts L13
- [L2] R. Świetlik, **A. Łapiński**, L. Ouahab
Raman and infrared studies of the charge ordering phenomena in organic semiconductors κ -[Et₄N](BEDT-TTF)₄M(CN)₆·3H₂O (M=Co^{III}, Fe^{III})
Central European Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Towards Molecular Electronics
23-28 June, 2003, Śrem (Poland), Abstracts L21
- [L3] **A. Łapiński**
Badania własności optycznych kryształów molekularnych utworzonych z niesymetrycznych molekuł π -donorowych
XV Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne” 2006
Łódź-Smardzewice 19-23 września 2006, Abstrakt 24.

Komunikaty ustne

- [O1] **A. Łapiński**, L.A. Kushch, R. Świetlik
Widma elektronowe i oscylacyjne kryształu Et₄N[Au(dmit)₂TCNQ]
X Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne'95”
Kiekrz, 3-6 września 1995, Abstrakty str. K-6

¹ Osoba, której nazwisko jest podkreślone prezentowała pracę w formie ustnej.

- [O2] R. Świetlik, **A. Łapiński**, W. Pukacki, O.A. Bogdanowa
Przejście fazowe metal-izolator w kryształach (BEDT-TTF)₃(HSO₄)₂
 XI Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne”
 Gdańsk-Jelitkowo, 9-12 września 1998, Abstrakty K-15, 35
- [O3] **A. Łapiński**, A. Graja, T.G. Prokhorova
Spectral investigations of new organic metal β⁺-(BEDT-TTF)₄NH₄[Cr(C₂O₄)₃]·DMF
 VIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, From Molecules to Molecular
 Biological Systems and Molecular Materials: Role of Molecular Interactions and Recognition,
 Wrocław-Lądek Zdrój (Poland), 11-14.09.2003, Abstract P-83.
- [O4] A. Graja, **A. Łapiński**, I. Olejniczak, A. Bogucki
Spectral investigations of fullerene-porphyrin hybrids
 Chemické listy, ICSS&T 2004 Congress, Supramolecules
 Prague 2004 (Czech Republic), Abstract s34
- [O5] **A. Łapiński**, A. Graja, T.G. Prokhorova
*Spectral investigation of the new organic metals β⁺-(BEDT-TTF)₄A(M(C₂O₄)₃)·DMF where
 A = NH₄⁺, K⁺ and M = Cr^{III}, Fe^{III}*
 The International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals, The Role and
 Impact of Nanoscience & Nanotechnologies
 University of Wollongong (Australia), 28 June to 2 July 2004, Abstract OCS-A4
- [O6] **A. Łapiński**, M. Golub, A. Graja, V. Starodub
Własności elektryczne soli z przeniesieniem ładunku (N-C₂H₅-Pz)(TCNQ)₂
 XIV Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne”,
 Częstochowa – Złoty Potok, 21-25 września 2004, Abstrakt K5.
- [O7] R. Świetlik, **A. Łapiński**, M. Połomska, N.D. Kushch, A.N. Cheklov
*Spektroskopowe badania soli z przeniesieniem ładunku utworzonych przez BEDT-TTF i aniony
 NO₃⁻*
 XIV Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne”
 Częstochowa – Złoty Potok, 21-25 września 2004, Abstrakt K25
- [O8] A. Graja, **A. Łapiński**, I. Olejniczak, A. Bogucki
Spectral investigations of selected C₆₀-organic chromophore-linked systems
 VIIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, From Molecules to Molecular
 Biological Systems and Molecular Materials: Role of Molecular Interactions and Recognition,
 Wrocław – Lądek Zdrój (Poland), 13-18 IX 2005, Abstracts O-2
- [O9] **A. Łapiński**, M. Golub, V.A. Starodub
Spectral and electrical investigation of the spin-ladder candidate (N-C₂H₅-Pz)(TCNQ)₂
 10th International Conference ERPOS, Electrical and Related Properties of Organic Solids and
 Polymers
 Cargèse, 10-15 July 2005 (Corsica), Abstract A094

- [O10] **A. Łapiński**, A. Gąsecka, A.I. Kotov
FT-IR and Raman spectroscopic study, aided by quantum chemical DFT calculations of the conducting salt (DOEO)₄Hg₄·TCE
The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2006), Trinity College Dublin (Ireland), July 2-7, 2006, Abstract W2
- [O11] **A. Łapiński**, A. Dubis, K. Pogorzelec-Glaser
Struktura krystaliczna i molekularna oraz badania spektralne kryształu molekularnego utworzonego przez 1-(5chloro-2-oksopentylo) pirolo-2-karboksylan 5-chloro-2-osopentylo.
XVI Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne” 2008
Poznań-Błażejewko, 8-12 września 2008, str. 92
- [O12] **R. Świetlik**, D. Jankowski, **A. Łapiński**, M. Fourmigué, K. Yakushi
Infrared and Raman studies of magnetic charge-transfer salts formed by the organometallic complex Cp₂Mo(dmit)
11th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids
13-17 July 2008, Piechowice, Abstracts page 55.
- [O13] **A. Łapiński**, B. Barszcz, L.A. Kushch, E.B. Yagubskii
Evidence for light-induced metastable state in [Ru(NH₃)₅NO][Fe(ox)₃] salt
11th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids
13-17 July 2008, Piechowice, Abstracts page 55.
- [O14] **A. Łapiński**
Mikro-Raman oraz zastosowanie metod DFT do interpretacji widm
Środowiskowe Seminarium Ramanowskie
Wydział Fizyki UAM, 18 czerwiec 2008, Poznań.
- [O15] **A. Łapiński**
Zastosowanie spektroskopii Ramana w badaniach metastabilnych stanów indukowanych światłem
II Poznańskie Seminarium Ramanowskie
Wydział Fizyki UAM, 24 kwiecień 2009, Poznań
- [O16] **A. Łapiński**, A. Gąsecka, A. Graja, S. Waplak, A. Ostrowski, A. Kotov
Spektroskopowe badania przejść fazowych w soli (DOEO)₄HgBr₄·TCE
III Poznańskie Seminarium Ramanowskie
Wydział Fizyki UAM, 31 kwiecień 2010, Poznań
- [O17] **A. Łapiński**, M.E. Płońska-Brzezińska, A.T. Dubis, A. Villalta-Cerdas, K. Winkler, A.Z. Wilczewska, L. Echegoyen
Badania Ramana modyfikowanych chemicznie nanocebulek węglowych
XV Jubileuszowe Ogólnopolskie Sympozjum „Zastosowanie metod spektroskopowych w badaniu materiałów i związków chemicznych”, 25-27 maja 2011 w Poznaniu.

- [O18] **A. Łapiński**, M. E. Płońska-Brzezińska, A. T. Dubis, A. Villalta-Cerdas, K. Winkler,
A. Z. Wilczewska, L. Echegoyen
Badania Ramana modyfikowanych chemicznie nanocebulek węglowych
IV Poznańskie Seminarium Ramanowskie
Wydział Fizyki UAM, 20 kwiecień 2011, Poznań
- [O19] A.T. Dubis, P. Stasiewicz, **A. Łapiński**, K. Pogorzelec-Glaser
*„Czy w 2-podstawionych pochodnych pirolu mogą tworzyć się
wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe?”*
III Konferencja „Związki biologicznie czynne-aktywność, struktura, synteza”,
Białystok 4-6.10.2013

Doniesienia konferencyjne prezentowane w formie plakatowej

- [P1] G.G. Abashev, R. Świetlik, A. Graja, **A. Łapiński**, W. Pukacki
*Physical properties of a new TCNQ salt with extended electron donor
containing Se and S atoms*
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals,
Seoul, July 24-29, 1994, Abstracts pp. 375
- [P2] A. Graja, **A. Łapiński**, M. Sallé and A. Gorgues
Some magnetic properties of cation-radical salts derived from giant analogues of TTF
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals,
Seoul, July 24-29, 1994, Abstracts pp. 355
- [P3] **A. Łapiński**, R. Świetlik, A. Graja, H. Strzelecka, M. Veber
Infrared studies of $VIN\Phi_2(TCNQ)_2$ salt with two different TCNQ stacks
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
Seoul, July 24-29, 1994, Abstracts pp. 392
- [P4] **A. Łapiński**, R. Świetlik, H. Strzelecka, M. Veber
Spectroscopic investigations of charge transfer salt $VIN\Phi_2(TCNQ)_2$
IV International Seminar on „Highly Conducting Organic Materials for Molecular Electronics”
Zajączkowo, 20-25 September 1994, Abstracts pp. P36
- [P5] N.G. Spitsina, V.N. Semkin, **A. Łapiński**, S. Król and A. Graja
Spectral properties of single crystals of the 2:1 product of C_{60} and tetrathiotetracene
International Workshop „Fullerenes and Atomic Clusters”
St. Petersburg, June 19-24 1995
- [P6] **A. Łapiński**, L.A. Kushch, R. Świetlik
Badania spektralne soli kompleksów $M(dddt)_2$ ($M=Ni, Pd$)
X Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne'95
Kiekrz, 3-6 września 1995, Abstrakty str.P-47

- [P7] **A. Łapiński**, W. Pukacki
Własności elektryczne i spektralne kryształu $VIN\Phi_2(TCNQ)_2$ z dwoma nierównoważnymi łańcuchami TCNQ,
 X Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne'95
 Kiekrz, 3-6 września 1995, Abstrakty str. P-48
- [P8] S. Król, I. Olejniczak, **A. Łapiński**
Synteza oraz własności spektralne układu C_{60} z BDPDTNi,
 X Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne'95
 Kiekrz, 3-6 września 1995, Abstrakty str. P-72
- [P9] S. Król, **A. Łapiński**
Badania spektroskopowe układu $C_{60}[(C_6H_5)_3P]AuCl$,
 X Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne'95
 Kiekrz, 3-6 września 1995, Abstrakty str. P-73
- [P10] S. Król, **A. Łapiński**, A. Graja
Optical study of new molecular complex $C_{60}[(Ph)_3P]AuCl \cdot 0.1 C_6H_5CH_3$
 NATO Advanced Research Workshop, Electrical and Related Properties of Organic Solids
 ERPOS-7, June 18-22, 1996, Polanica Zdrój, Abstracts pp. 111
- [P11] **A. Łapiński**, R. Świetlik and L.A. Kushch
Infrared Spectra of $[Ni(dddt)_2]_3(AuBr_2)_2$ and $[Pd(dddt)_2]_2X$ ($X=TeCl_6, SbF_6, AuBr_2$) Crystals
 NATO Advanced Research Workshop, Electrical and Related Properties of Organic Solids
 ERPOS-7, June 18-22, 1996, Polanica Zdrój, Abstracts pp. 117
- [P12] **A. Łapiński**, R. Świetlik and L.A. Kushch
Electron-molecular vibration in infrared spectra of molecular metals based on $Pd(dddt)_2$ and $Ni(dddt)_2$ complexes
 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals ICSM,
 28.07-02.08.1996, Snowbird, Utah.
- [P13] R. Świetlik, **A. Łapiński**, L.A. Kushch and E.B. Yagubskii
Spectral investigations of $Et_4N[Au(dmit)_2TCNQ]$ salt with mixed $Au(dmit)_2$ and TCNQ stacks
 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals ICSM,
 28.07-02.08.1996, Snowbird, Utah.
- [P14] **A. Łapiński**, R. Świetlik, O. Drozdowa and L.A. Kushch
Infrared Studies of the molecular metal $[Pd(dddt)_2]_2Ag_{1.54}Br_{3.50}$ containing uniform $Pd(dddt)_2$ stacks
 Vth International Seminar on Highly Conducting Organic Materials For Molecular Electronics
 ISME'97, Poznań-Puszczykowo, June 8-12, 1997, Abstracts P14
- [P15] **A. Łapiński**, R. Świetlik, O. Drozdowa and L.A. Kushch
Electronic structure and electron-molecular vibration interaction in dimerized $[Pd(dddt)_2]_2X$ (where $X=SbF_6, TeCl_6, AuBr_2$) salts studied by IR spectroscopy
 Vth International Seminar on Highly Conducting Organic Materials For Molecular Electronics
 ISME'97, Poznań-Puszczykowo, June 8-12, 1997, Abstracts P15

- [P16] **A. Łapiński**, R. Świetlik, O. Drozdowa and L.A. Kushch
Infrared studies of the molecular metals $[Pd(ddd)_2]_2X$ (where $X=SbF_6, TeCl_6, AuBr_2$),
 IVth National Conference on Molecular Spectroscopy with International Participation
 From Molecules to Molecular Materials Role of Molecular Interactions and Recognition
 Wrocław-Polanica Zdrój, 28.09-01.10.1997, Abstracts P43
- [P17] **A. Łapiński**, R. Świetlik and L.A. Kushch
Phase transition in $[Pd(ddd)_2]_2SbF_6$ studied by IR spectroscopy,
 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Le Corum,
 Montpellier, France, July 12-18, 1998, Abstracts SUP142
- [P18] **A. Łapiński**, R. Świetlik, O. Drozdowa and L.A. Kushch
Spectral studies of the $Pd(ddd)_2$ salts containing dimerized and uniform $Pd(ddd)_2$ stacks
 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Le Corum,
 Montpellier, France, July 12-18, 1998, Abstracts SUP143
- [P19] S. Król, **A. Łapiński**
Synteza oraz badania spektroskopowe nowej soli $C_{70}(Ph_3P)_2I$
 XI Ogólnopolska Konferencja "Kryształy Molekularne",
 Gdańsk-Jelitkowo, 9-12 września 1998, Abstrakty P-29, 64
- [P20] S. Król, S. Waplak, N.V. Drichko, **A. Łapiński**, R. Lipiec, A. Graja
Własności fizyczne kompleksu $C_{70} 2(Ph_3P)_2AuCl 0.1C_6H_5CH_3$
 XI Ogólnopolska Konferencja "Kryształy Molekularne",
 Gdańsk-Jelitkowo, 9-12 września 1998, Abstrakty P-30, 65
- [P21] **A. Łapiński**, R. Świetlik, O. Drozdowa, L.A. Kushch
Struktura elektronowa i sprzężenie elektron-fonon w solach z przeniesieniem ładunku $M(ddd)_2$
($M=Pd, Ni$),
 XI Ogólnopolska Konferencja "Kryształy Molekularne"
 Gdańsk-Jelitkowo, 9-12 września 1998, Abstrakty P-34,69
- [P22] **A. Łapiński**, R. Świetlik, O. Drozdowa, L.A. Kushch
Badania temperaturowe widm IR metalu organicznego $[Pd(ddd)_2]Ag_{1.54}Br_{3.50}$,
 XI Ogólnopolska Konferencja "Kryształy Molekularne"
 Gdańsk-Jelitkowo, 9-12 września 1998, Abstrakty P-35,70
- [P23] **A. Łapiński**, R. Świetlik, O. Drozdowa and L.A. Kushch
Temperature dependence of the IR reflectance spectra of $[Pd(ddd)_2]Ag_{1.54}Br_{3.50}$ and
 $[Ni(ddd)_2]Ag_xBr_y$ crystals
 II International Conference "Vibrational Spectroscopy in Materials Science"
 22-25 October 1998, Kraków, Poland, Abstracts P. 30
- [P24] A. Graja, S. Waplak, S. Król, **A. Łapiński**, R. Lipiec
Phase transitions in the molecular complexes of fullerenes with $(Ph_3P)AuCl$ electron donor,
 Xth Seminar on Phase Transitions and Critical Phenomena,
 May 4-7, 1998, Wrocław&Polanica Zdrój, Poland

- [P25] **A. Łapiński**, R. Świetlik and L.A. Kushch
Temperature dependence of the infrared spectra of $[Pd(dddtd)_2]_2X$ (where $X = AuBr_2, SbF_6$ and $TeCl_x$) crystals
 Electrical and Related Properties of Organic Solids ERPOS-8
 June 26-30. 1999. Abstracts pp. 103
- [P26] **A. Łapiński**, R. Świetlik, O. Drozdowa, L.A. Kushch
Electronic Structure and Electron-Molecular Vibration Interaction in $[Pd(dddtd)_2]_2X$ (where $X=AuBr_2, SbF_6, Ag_xBr_y$) Salts Studied by IR Spectroscopy
 Third International Symposium On Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM'99)
 Oxford, 25 to 30 September, 1999, Abstracts pp. 71
- [P27] R. Świetlik, **A. Łapiński**, M. Polomska, L. Ouahab and J. Guillevic
Spectroscopic evidence of the charge ordering in $\kappa-[Et_4N](BEDT-TTF)_4M(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ($M=Co^{III}, Fe^{III}, Cr^{III}$)
 The 56th Yamada Conference, The Fourth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2001)
 Resutu Resort, Hokkaido, Japan September 10-14, 2001, Abstracts S71.
- [P28] J.G. Radziszewski, A. Górski, M. Gil, J. Waluk, **A. Łapiński**
Optical Spectroscopy of Aromatic Radicals,
 26th International Symposium on Free Radicals,
 Assisi, Italy 2-7 September 2001, Abstracts page 127.
- [P29] **A. Łapiński**, R. Świetlik
Temperature dependence of the IR reflectance spectra of $\kappa-[Et_4N](BEDT-TTF)_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ crystals
 NATO Advanced Research Workshop, Molecular Low Dimensional and Nanostructured materials for Advanced Applications (MMAA)
 1-5 September 2001, Poznań, Poland, Abstracts page 66.
- [P30] **A. Łapiński**, V.A. Starodub, A.V. Kravchenko, V.N. Baumer, A. Graja
Molecular metals based on the ET octamolibdates $(ET)_6Mo_8O_{26} \cdot DMF$
 NATO Advanced Research Workshop, Molecular Low Dimensional and Nanostructured materials for Advanced Applications (MMAA), 1-5 September 2001, Poznań, Abstracts page 65.
- [P31] **A. Łapiński**, R. Świetlik, F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen and J. Yamada
Temperature dependence of the IR reflectance spectra of molecular crystals:
 $\kappa-(EDDH-TTP)_3[Cr(phen)(NCS)_4] \cdot 2CH_2Cl_2$ and $\kappa_{21}-(BDH-TTP)_5[Cr(phen)(NCS)_4] \cdot 2CH_2Cl_2$,
 XXVI European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXVI)
 Villeneuve d'Ascq, France, 1-6 September 2002, P13.11 page 324

- [P32] **A. Łapiński**, A.Graja, G.C.Papavassiliou, G.A.Mousdis
Badania spektroskopowe nowych soli z przeniesieniem ładunku:
 τ -(P-R,R-DMEDT-TTF)₂AuBr₂(AuBr₂)_y oraz τ -(P-S,S-DMEDT-TTF)₂AuBr₂(AuBr₂)_y,
 Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2002
 Konstancin-Jeziorna 17-21 września 2002, str. 138-139
- [P33] R. Świetlik, **A. Łapiński**, L. Ouahab, K. Yakushi
Spectroscopic studies of the phase transitions in organic semiconductors formed by BEDT-TTF and magnetic anions Co(CN)₆ and Fe(CN)₆
 IVth Symposium of Polish Supramolecular Chemistry Network
 Olsztyn, 24-26 September 2002
- [P34] R. Świetlik, **A. Łapiński**, L. Ouahab, K. Yakushi
Charge ordering in the κ -phase BEDT-TTF salts with Co(CN)₆ and Fe(CN)₆ anions studied by infrared and Raman spectroscopy,
 Molecular Materials: From Synthesis to Applications
 October 23-26, 2002, Paris
- [P35] A. Graja, **A. Łapiński**, V.A. Starodub
Electrical and spectral properties of organic salts formed from BEDT-TTF and magnetic anions,
 9th International Conference, Electrical and Related Properties of Polymers and Other Organic Solids (ERPOS 2002)
 Prague, 14-18 July 2002, Abstracts page SL 14
- [P36] R. Świetlik, **A. Łapiński**, M. Połomska, N.D. Kushch, A.N. Chekhlov
Infrared and Raman Studies of the ET Charge Transfer Salts with NO₃⁻ Anions (α - and γ -phase)
 Vth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM' 2003)
 Port-Bourgenay (France) September 21st - 26th, 2003, Abstract Wed25.
- [P37] V. Semkin, N. Drichko, R. Vlasova, A. Graja, **A. Łapiński**, E. Zhilyaeva, S. Torunova, R. Lyubovskaya, R. Lyubovskii
Optical Properties of New Molecular Conductors Based EDT with Mercury-Containing Anions
 Vth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM' 2003)
 Port-Bourgenay (France) September 21st - 26th, 2003, Abstract Wed12.
- [P38] T. Runka, K. Łapsa, **A. Łapiński**, R. Aleksyko, M. Berkowski, M. Drozdowski
Spectroscopic study of mixed oxide SAT_{1-x}:LA_x perovskite crystals
 VIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, From Molecules to Molecular Biological Systems and Molecular Materials: Role of Molecular Interactions and Recognition
 Wrocław-Lądek Zdrój (Poland), 11-14.09.2003, Abstract P-83.

- [P39] J-P. Zheng, **A. Łapiński**, J. Spanget-Larsen, J. Waluk, D.M. Blake, J.G. Radziszewski
Tetrazete,
 Air Force Office of Scientific Research, Molecular Dynamics & Theoretical Chemistry
 Contractors Review,
 Shelter Pointe Hotel, San Diego, CA, (USA), 18-20 May 2003, Abstract 115.
- [P40] R. Świetlik, **A. Łapiński**, L. Ouahab
Spektroskopowe badania zjawiska uporządkowania ładunkowego w półprzewodnikach organicznych κ -[Et₄N](BEDT-TTF)₄M(CN)₆·3H₂O (M=Co^{III}, Fe^{III})
 Materiały XXXVII Zjazdu Fizyków Polskich, Gdańsk, 15-18 września 2003, Abstrakt 238.
- [P41] R. Świetlik, **A. Łapiński**, M. Połomska, A. Ota, L. Ouahab
Charge Ordering Effect in the BEDT-TTF Salts with Co(CN)₆ and Fe(CN)₆ Anions
 International Conference on the Low Energy Electronics in Solids (LEES 04)
 July 18-23, 2004, Kloster Banz (Germany), Abstract 29.
- [P42] **A. Łapiński**, M. Golub, A. Graja, V.A. Starodub
Electrical and spectral investigations of the new charge transfer salt (N-C₂H₅-Pz)(TCNQ)₂,
 XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy,
 5-10 September 2004 Kraków (Poland), Abstract P1-67.
- [P43] **A. Łapiński**, R. Świetlik, M. Połomska, F. Setifi, L. Ouahab,
Infrared and Raman studies of DIET, DIETS and DIEDO organic donors and Their Charge transfer salts with paramagnetic cyano complex
 Conference on New Concepts and Materials for Molecular Electronics and Nanotechnology
 September 11-15, 2004, Puszczykowo near Poznań (Poland), Abstract 49.
- [P44] B. Barszcz, **A. Łapiński**, A. Graja, A.M. Flakina, R.N. Lyubovskaya,
Spectral studies of the new organic conductors based on TTF derivatives with polymeric isocyanuric acid anion
 Conference on New Concepts and Materials for Molecular Electronics and Nanotechnology
 September 11-15, 2004, Puszczykowo near Poznań (Poland), Abstract 50.
- [P45] **A. Łapiński**, A.I. Kotov,
Spectral studies of the new organic conductor (DOEO)₄HgBr₄·TCE
 VIIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, From Molecules to Molecular
 Biological Systems and Molecular Materials: Role of Molecular Interactions and Recognition
 Wrocław – Łądek Zdrój (Poland), 13-18 IX 2005, Abstract P-45
- [P46] B. Barszcz, **A. Łapiński**, A. Graja, R.N. Lyubovskaya,
Spectral studies of the new organic conductors: (BDH-TTP)₄Hg₃X₈ (X=Cl, Br)
 VIIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, From Molecules to Molecular
 Biological Systems and Molecular Materials: Role of Molecular Interactions and Recognition,
 Wrocław – Łądek Zdrój (Poland), 13-18 IX 2005, Abstract P-5.

- [P47] **A. Łapiński**, A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, M. Połomska, J. Baffreau, L. Perrin, S. Leroy-Lhez, P. Hudhomme
Spectral investigations of perylendiimine linked to fullerene and tetrathiafulvalene
Final Evaluation Conference of the Chemistry COST Action D14
San Feliu de Guixols (Spain), June 9-12, 2005, Abstract page 24.
- [P48] A. Graja, I. Olejniczak, **A. Łapiński**, A. Bogucki, P. Hudhomme
Vibrational and electrical properties of selected [60]fullerene-organic chromophor-linked systems
VIIIth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials
April 22-27, 2005, Cancún, Quintana Roo (México), Abstract page 125
- [P49] R. Świetlik, **A. Łapiński**, M. Połomska, A. Ota, L. Ouahab
Spectroscopic studies of the charge ordering effect in the monoclinic form of BEDT-TTF salts with $\text{Co}(\text{CN})_6$ and $\text{Fe}(\text{CN})_6$ anions
10th International Conference ERPOS, Electrical and Related Properties of Organic Solids and Polymers
Cargèse, 10-15 July 2005 (Corsica), Abstract A094.
- [P50] R. Świetlik, **A. Łapiński**, M. Połomska, L. Ouahab, A. Ota,
Infrared and Raman investigations of the charge ordering phenomena in the monoclinic salts $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{M}(\text{CN})_6[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Co}^{\text{III}}$, Fe^{III})
6th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors, and Ferromagnets, September 11-16 (2005)
Wyndham Casa Marina Resord, Key West, Florida (USA), Abstract P3-31.
- [P51] **A. Łapiński**, R. Świetlik, M. Połomska, L. Ouahab, T. Imakubo,
Spectral studies of DIET, DIEDO, and DIETS organic donors and their charge-transfer salts with paramagnetic cyano complex
6th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors, and Ferromagnets,
September 11-16 (2005), Wyndham Casa Marina Resord, Key West, Florida (USA), Abstract P3-11
- [P52] B. Grochowska, A. Graja, **A. Łapiński**, P. Hudhomme,
Spectra studies of new fullerene-TTF-based system
16th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy,
Uppsala (Sweden) July 2-7, 2006, Abstract IPS-16.
- [P53] B. Grochowska, A. Graja, **A. Łapiński**, P. Hudhomme,
Spectra; studies of new fullerene-TTF-based system,
VIII Krajowa Konferencja Chemii Supramolekularnej,
14-18.10.2006, Krutyń, Abstracts page 52.

- [P54] B. Barszcz, **A. Łapiński**, A. Graja, A.M. Flakina, R.N. Lyubovskaya
Drgania normalne i wzbudzenia wewnątrzcząsteczkowe molekuł organicznych na przykładzie soli (DB-TTF)(C₃H₂N₃O₃) oraz (BEDO-TTF)₂(C₃H₂N₃O₃)
 XV Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2006
 Łódź-Smardzewice 19-23 września 2006, Abstrakt 72
- [P55] B. Grochowska, A. Graja, **A. Łapiński**, P. Hudhomme,
Badania spektralne nowych układów fuleren-pochodne TTF,
 XV Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2006
 Łódź-Smardzewice 19-23 września 2006, Abstrakt 81.
- [P56] **A. Łapiński**, A.T. Dubis,
FT-IR and Raman spectroscopic study, aided by quantum chemical DFT calculations of the peramine and its derivatives,
 4th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy
 Corfu (Greece), June 10-15, 2007, Abstracts page 169
- [P57] A.T. Dubis, **A. Łapiński**
Synthesis and spectroscopic study on peramine and its derivatives,
 4th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy
 Corfu (Greece), June 10-15, 2007, Abstracts page 243
- [P58] **A. Łapiński**, B. Barszcz, L.A. Kushch, E.B. Yagubskii
Spectral investigations of light-induced structural changes in [RuNO(NH₃)₅][Fe(ox)₃] salt
 IXth International Conference on Molecular Spectroscopy, From Molecules to Molecular
 Biological Systems and Molecular Materials: Role of Molecular Interactions and Recognition,
 Wrocław-Lądek Zdrój, 12-16 IX 2007, Abstracts P-42
- [P59] **A. Łapiński**, R. Świetlik, L. Ouahab
Spectral studies of new organic donors: DIET, DIEDO and DIETS
 IXth International Conference on Molecular Spectroscopy, From Molecules to Molecular
 Biological Systems and Molecular Materials: Role of Molecular Interactions and Recognition,
 Wrocław-Lądek Zdrój, 12-16 IX 2007, Abstracts P-41
- [P60] R. Świetlik, **A. Łapiński**, M. Fourmigué, K. Yakushi
*Raman Studies of Magnetic Charge Transfer Salts of the Organometallic Complex Cp₂Mo(dmit)
 and Various Anions,*
 7th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets
 (ISCOM 2007)
 Peniscola, Spain, 24-29 September 2007, Abstracts P130
- [P61] **A. Łapiński**, A. Gąsecka, A. Graja, S. Waplak, A. Kotov
Temperature investigation of FT-IR and ESR spectra of (DOEO)₄HgBr₄·TCE salt
 7th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets
 (ISCOM 2007)
 Peniscola, Spain, 24-29 September 2007

- [P62] B. Czajka, D. Lech, **A. Łapiński**, M. Pietrowski, L. Wachowski, M. Zieliński
Charakterystyka warstw powierzchniowych proszków żelaza
11th EuCheMS-DCE International Conference on Chemistry and the Environment
9-12 September 2007, Toruń, Poland
- [P63] A. Graja, B. Laskowska, K. Lewandowska, **A. Łapiński**, D. Wróbel
Badania spektralne supramolekularnych układów fuleren-PDI w cienkich warstwach Langmuira-Bloodgett,
XVI Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne'2008
Poznań-Błażejewko, 8-12 września 2008, str. 67
- [P64] D. Jankowski, **A. Łapiński**, M. Formigue, R. Świetlik
Deformacje kompleksu organometalicznego CpMo(dmit) w solach jono-rodnikowych: badania widm w podczerwieni.
XVI Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne'2008
Poznań-Błażejewko, 8-12 września 2008, str. 73
- [P65] A.T. Dubis, **A. Łapiński**
Spectroscopic studies aided by quantum chemical DFT calculations of the peramine and its derivatives
Central European School on Physical Organic Chemistry, Structure and Properties of Organic Molecules,
08-12 June, 2008, Karpacz, str. 56.
- [P66] **A. Łapiński**, L. Ouahab
Spectroscopic studies of new donors DIET, DIEDO and DIETS
Central European School on Physical Organic Chemistry, Structure and Properties of Organic Molecules,
08-12 June, 2008, Karpacz, str. 76.
- [P67] A.T. Dubis, **A. Łapiński**
Physico-chemical properties of the peramine and its derivatives as alternative plant protection chemicals
XLVIII Sesja Naukowa Instytutu Ochrony Roślin
31 stycznia – 1 lutego, 2008, Poznań, str. 136
- [P68] **A. Łapiński**, A.T. Dubis
Application of advanced spectroscopic methods to investigations of the natural antifeedant peramine as alternative plant protection chemicals
XLVIII Sesja Naukowa Instytutu Ochrony Roślin
31 stycznia – 1 lutego, 2008, Poznań, str. 139
- [P69] B. Czajka, D. Lech, **A. Łapiński**, M. Pietrowski, L. Wachowski, W. Rządziejewicz
Metody badania warstw powierzchniowych proszków żelaza stosowanych w mieszaninach wysokoenergetycznych
5th International Conference, Explosives, Research-Application-Safety,
10-12 June 2008, Abstracts page 7.

- [P70] **A. Łapiński**, A.I. Kotov, R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, and L. Ouahab
TD-DFT investigation of the electronic spectra of unsymmetrical organic π -donors,
 Current Trends in Theoretical Chemistry V (CTTC V)
 Kraków, Poland, 6-10 July 2008, Abstracts P35.
- [P71] B. Czajka, L. Wachowski, **A. Łapiński**, M. Zieliński
Oxides layer study onto fine-grained iron powders,
 Proceedings of the 11th Seminar New Trends in Research of Energetic Materials Part II, 09-11
 April 2008, Pardubice, Czech Republic, pages 1-9.
- [P72] T. Runka, **A. Łapiński**, M. Kaminski, M. Polomska, M. Berkowski, M. Drozdowski
Microscopic study of tetragonal $Sr_{0.3}La_{0.075}Ca_{0.625}$ perovskite crystal,
 Proceedings of the XXIst International Conference on Raman Spectroscopy
 17-22 August 2008, Uxbridge, West London, pages 635-636.
- [P73] **A. Łapiński**, A.I. Kotov, R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, L. Ouahab
*Raman spectroscopic study of unsymmetrical, organic π -donors supported by quantum
 chemical calculations*,
 Proceedings of the XXIst International Conference on Raman Spectroscopy,
 17-22 August 2008, Uxbridge, West London, pages 758-759.
- [P74] R. Świetlik, **A. Łapiński**, M. Fourmigué, K. Yakushi
*Flexibility of paramagnetic (d^1) organometallic dithiolene complex $[Cp_2Mo(dmit)]^{+}$ studied by
 Raman spectroscopy*
 Xth International Conference on Molecular Spectroscopy, From Molecules to Molecular Materials
 and Biological Systems
 Kraków-Białka Tatrzańska, 6-10 September 2009
- [P75] L. Wachowski, F. Chudzicki, M. Zieliński, **A. Łapiński**, S. Styczyński, B. Czajka
Investigation of iron powder surface phase composition as a component of high calorific mixture
 6th International Conference, Explosives, Research-Application-Safety,
 Ustroń Zawodzie, June 1-3, 2009, page 22
- [P76] **A. Łapiński**, R. Świetlik, I. Olejniczak, D. Łazarski, M. Fourmigué, E.W. Reinheimer, O. Jeannin,
 K. Yakushi
*Flexibility of Paramagnetic (d^1) Organometallic Dithiolene Complexes $[Cp_2M(dmit)]^{+}$
 ($M = Mo, W$) Studied by Raman Spectroscopy*
 XXII International Conference on Raman Spectroscopy,
 Boston, Massachusetts, (USA), August 8-13, 2010
- [P77] R. Świetlik, I. Olejniczak, **A. Łapiński**, D. Jankowski, D. Łazarski, M. Fourmigué,
 E.W. Reinheimer, O. Jeannin
*Widma oscylacyjne soli z przeniesieniem ładunku utworzonych przez paramagnetyczne
 kompleksy $Cp_2M(dmit)$ ($M=Mo,W$)*
 XVII Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne,
 Polanica Zdrój-Wrocław, 13-17 września 2010, strona 44.

- [P78] I. Olejniczak, R. Świetlik, **A. Łapiński**, J. Olivier, S. Golhen, L. Ouahab
Widma oscylacyjne polimerów koordynacyjnych TCE-TTF
 XVII Ogólnopolska Konferencja Krysztaly Molekularne,
 Polanica Zdrój-Wrocław, 13-17 września 2010, strona 44.
- [P79] I. Olejniczak, **A. Łapiński**, R. Świetlik, J. Olivier, S. Golhen, and L. Ouahab
Vibrational Spectra of Coordination Polymers Based on TCE-TTF
 The European Conference Physics of Magnetism 2011 (PM'11),
 June 27 - July 1, 2011, Poznań (Poland), p. 76
- [P80] A. Łapiński, A. Gąsecka, A. Graja, S. Pawlak, A. Ostrowski, A. Kotov
Temperature investigation of phase transitions in (DOEO)₄HgBr₄·TCE salt – the role of anion and ethylene groups disorder.
 ISCOM 2011, The 9-th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets
 September 25-30, 2011 Poznań-Gniezno, p. 119 (P-13)
- [P81] **A. Łapiński**, A.T. Dubis, M.E. Płońska-Brzezińska, J. Mazurczyk, J. Breczko, L. Echegoyen.
Vibrational spectroscopy study of carbon nano-onions and carbon nanotubes coated with polianiline.
 ISCOM 2011, The 9-th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets
 September 25-30, 2011 Poznań-Gniezno, p. 144 (P-38)
- [P82] A.T. Dubis, M. Płońska-Brzezińska, **A. Łapiński**, L. Echegoyen
Zastosowanie spektroskopii oscylacyjnej w badaniach nanocebulek węglowych
 XV Jubileuszowe Ogólnopolskie Sympozjum „Zastosowanie metod spektroskopowych w badaniu materiałów i związków chemicznych”, 25-27 maja 2011 w Poznaniu.
- [P83] **A. Łapiński**, R. Świetlik, L. Ouahab, S. Golhen, A. Ota
Spektroskopowe badania przejścia fazowego ze stanu izolatora Motta do stanu z uporządkowaniem ładunkowym w solach κ -(ET)₄[M(CN)₆][N(C₂H₅)₄]₂·2H₂O (M=Co^{III}, Fe^{III})
 XVIII Ogólnopolska Konferencja Krysztaly Molekularne 2012,
 Gdańsk-Sobieszewo, 10-14 września 2012 r., str. 80
- [P84] **A. Łapiński**, D. Jankowski, R. Świetlik, E.W. Reinheimer, M. Fourmigué
Electron-molecular vibration coupling in (DMtTTF)Br and (o-DMTTF)₂[W₆O₁₉] salts studied by infrared spectroscopy
 3^{ed} Polish-French Workshop on Organic Electronics and Nano-photonics (WOREN 2013)
 Muszyna-Złockie, 17-21 February 2013, pp. 110

- [P85] **A. Łapiński**, A. Gzella, K. Pogorzelec-Glaser, Y.V. Ostapiuk, M.D. Obushak, V.S. Matiychuk
DFT study of tautomerism in 2-[5-(4-chlorophenyl)methyl-1,3-thiazol-2-ylimino]-5-methyl-thiazolidin-4-one
 The Workshop "Introduction to *Gaussian*: Theory and Practice"
 June 24-28, 2013, Wrocław, Poland
- [P86] M. Kaźmierczak, **A. Łapiński**, K. Pogorzelec-Glaser, S. Jurga, B. Andrzejewski
Spectroscopic and quantum chemical studies of alginate acid-Fe₃O₄ nanocomposite
 3rd Summer Symposium on Nanomaterials and their application to Biology and Medicine
 16th-19th June 2013, Poznań, Poland

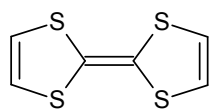
Publikacje wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej (sumaryczny IF=21,557)

- [H1] **A. Łapiński**, A. Graja, T.G. Prokhorova
Spectral investigation of the new organic metal β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Cr(C₂O₄)₃]·DMF
 Journal of Molecular Structure 704 (2004) 83-87.
 (IF=1,200, udział własny=70%)
- [H2] **Łapiński**, K. Klemt, A. Graja, T.G. Prokhorova
Spectral investigations of organic metals β'' -(BEDT-TTF)₄A[M(C₂O₄)₃]·DMF, where A=NH₄⁺, K⁺ and M=Cr^{III}, Fe^{III}
 Synthetic Metals 151 (2005) 191-196.
 (IF=1,320, udział własny=55%)
- [H3] **A. Łapiński**, V.A. Starodub, M. Golub, A. Kravczenko, V. Baumer, E. Faulques and A. Graja
Characterization and spectral properties of the new organic metal (BEDT-TTF)₆(Mo₈O₂₆)·(DMF)₃
 Synthetic Metals 138 (2003) 483-489.
 (IF=1,303, udział własny=36%)
- [H4] **A. Łapiński**, R. Świetlik, L. Ouahab, S. Golhen
Spectroscopic studies of the phase transition from the Mott insulator state to the charge-ordering state of κ -(ET)₄[M(CN)₆][N(C₂H₅)₄]·2H₂O (M=Co^{III} and Fe^{III}) salts
 Journal of Physical Chemistry A 117 (2013) 5241-5250.
 (IF=2,771, udział własny=70%)
- [H5] **A. Łapiński**, A. Graja, G.C. Papavassiliou, G.A. Mousdis
Optical properties of the conducting salt τ -(P-S,S-DMEDT-TTF)₂(AuBr₂)(AuBr₂)_y (y≈0.75)
 Synthetic Metals 139 (2003) 405-409.
 (IF=1,303, udział własny=60%)

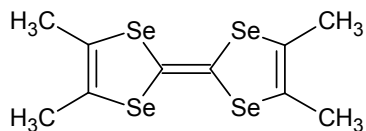
- [H6] **A. Łapiński**, R. Świetlik, F. Setifi, L.Ouahab, S.Golhen and J. Yamada
Temperature dependence of the IR reflectance spectra of molecular crystals:
 κ -(EDDH-TTP)₃[Cr(phen)(NCS)₄]·2CH₂Cl₂ and κ ₂₁-(BDH-TTP)₅[Cr(phen)(NCS)₄]₂·2CH₂Cl₂
 Journal of Molecular Structure 651-653 (2003) 683-687.
 (IF=1,021, udział własny=50%)
- [H7] **A. Łapiński**, R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva
Spectral investigations of unsymmetrical π -donor ethylenedithio-dithiadiselenafulvalene iodomercurate, (EDT-DTDSF)₄Hg₃I₈
 Chemical Physics 323 (2006) 161-168.
 (IF=1,984, udział własny=50%)
- [H8] **A. Łapiński**, R. Świetlik, M. Połomska, L. Ouahab, T. Imakubo
Spectral studies of DIET, DIEDO, and DIETS organic donors and their charge-transfer salts with paramagnetic cyano complex
 Journal of Low Temperature Physics 142 (2006) 601-604.
 (IF=0,978, udział własny=65%)
- [H9] **A. Łapiński**, L. Ouahab, and T. Imakubo
 Spectroscopic and theoretical study on organic donors: DIET, DIEDO, and DIETS
 Vibrational Spectroscopy 52 (2010) 22-30.
 (IF=2,083, udział własny=75%)
- [H10] **A. Łapiński**, A.I. Kotov
Optical properties of the conducting salt (DOEO)₄HgBr₄·TCE
 Chemical Physics 326 (2006) 551-562.
 (IF=1,984, udział własny=75%)
- [H11] **A. Łapiński**, A.I. Kotov
TD-DFT investigation of the electronic spectra of (DOEO)₄HgBr₄·TCE salt
 Molecular Physics 106 (2008) 33-42.
 (IF=1,478, udział własny=75%)
- [H12] **A. Łapiński**, A. Gąsecka, A. Graja, S. Waplak, A. Ostrowski, A.I. Kotov
Spectral investigation of the phase-transition behaviour in (DOEO)₄HgBr₄·TCE salt
 Optical Materials 34 (2012) 1651-1655.
 (IF=2,023, udział własny=50%)
- [H13] **A. Łapiński**, D. Jankowski, R. Świetlik, E.W. Reinheimer, M. Fourmigué
Electron-molecular vibration coupling in (DMtTTF)Br and (o-DMTTF)₂[W₆O₁₉] salts studied by vibrational spectroscopy
 Synthetic Metals 188 (2014) 92-99.
 (IF=2,109, udział własny=60%)

• Wprowadzenie i cel rozprawy habilitacyjnej

Bodźcem do poszukiwań nowych metali oraz nadprzewodników organicznych było znalezienie pierwszego organicznego metalu – kompleksu z przeniesieniem ładunku (CT) utworzonego przez molekuły tetratiafulwalenu (TTF) i tetracyjano-p-chinodimetanu (TCNQ) [1,2], a następnie odkrycie nadprzewodnictwa w solach tetrametylotetraselenafulwalenu (TMTSF) [3].



TTF



TMTSF

Na początku, jednym z głównych celów w badaniach przewodników organicznych było znalezienie takich układów, dla których przewodnictwo elektryczne byłoby jak najwyższe [4]. Obecnie przewodniki organiczne, oparte na π -elektronowych donorach i różnych anionach wykazują bogactwo własności fizycznych [5-8]. Ze względu na występowanie szeregu interesujących zjawisk, takich jak: nadprzewodnictwo, przejście metal-izolator, fale gęstości ładunku, fale gęstości spinu oraz występowaniu stanów kooperatywnych związanych z uporządkowaniem ładunkowym, antyferromagnetycznym czy też dielektrycznym [9] eksperymetatorzy i teoretycy na całym świecie ciągle zajmują się tą klasą materiałów.

Duże zainteresowanie w tej dziedzinie nie słabnie i jest podtrzymywane przez chemików, którzy syntetyzują ogromną liczbę nowych donorów. W wielu laboratoriach przewodniki molekularne utworzone przez pochodne TTFu są intensywnie badane. W projektowaniu nowych donorów można wyróżnić dwie główne strategie. Jedna jest oparta na założeniach, że: (a) molekuły powinny być płaskie, dzięki temu można oczekiwać, że będą one w kryształach tworzyć stosy; (b) powinno się również rozszerzać układ sprzężonych wiązań wielokrotnych π w donorze, co prowadzioby do zmniejszenia siły oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronami na cząsteczce podwójnie zjonizowanej; (c) poprzez wprowadzanie atomów chalcogenów powinno się dążyć do zwiększenia wymiarowości układu, co ma spowodować zwiększenie liczby możliwych ścieżek przewodzenia. Drugie podejście do projektowania donorów jest zupełnie odmienne i opiera się na następujących wytycznych: (a) powinno się zwiększyć udział wiązań σ , co miaoby na celu uzyskanie niepłaskich molekuł oraz (b) należy zredukować układ wiązań π , co zwiększyłoby siłę kulombowskiego odpychania na węzle sieci. Powyższa strategia została zaproponowana przez Yamadę i współpracowników [10], którzy są przekonani, że jeżeli donory zostaną zsyntetyzowane zgodnie z tymi wymogami, to sole otrzymane z ich wykorzystaniem mogą wykazywać własności nadprzewodzące.

W ostatnich latach, duże zainteresowanie w projektowaniu i badaniu nowych materiałów molekularnych skoncentrowane było na otrzymaniu materiałów wielofunkcyjnych, łączących różne własności fizyczne. Do osiągnięcia tego celu stosuje się podejście polegające na tworzeniu hybrydowych materiałów, w których można wyróżnić dwie podsieci odpowiedzialne za odmienne własności fizyczne. Wśród tego typu materiałów hybrydowych intensywnie są badane sole

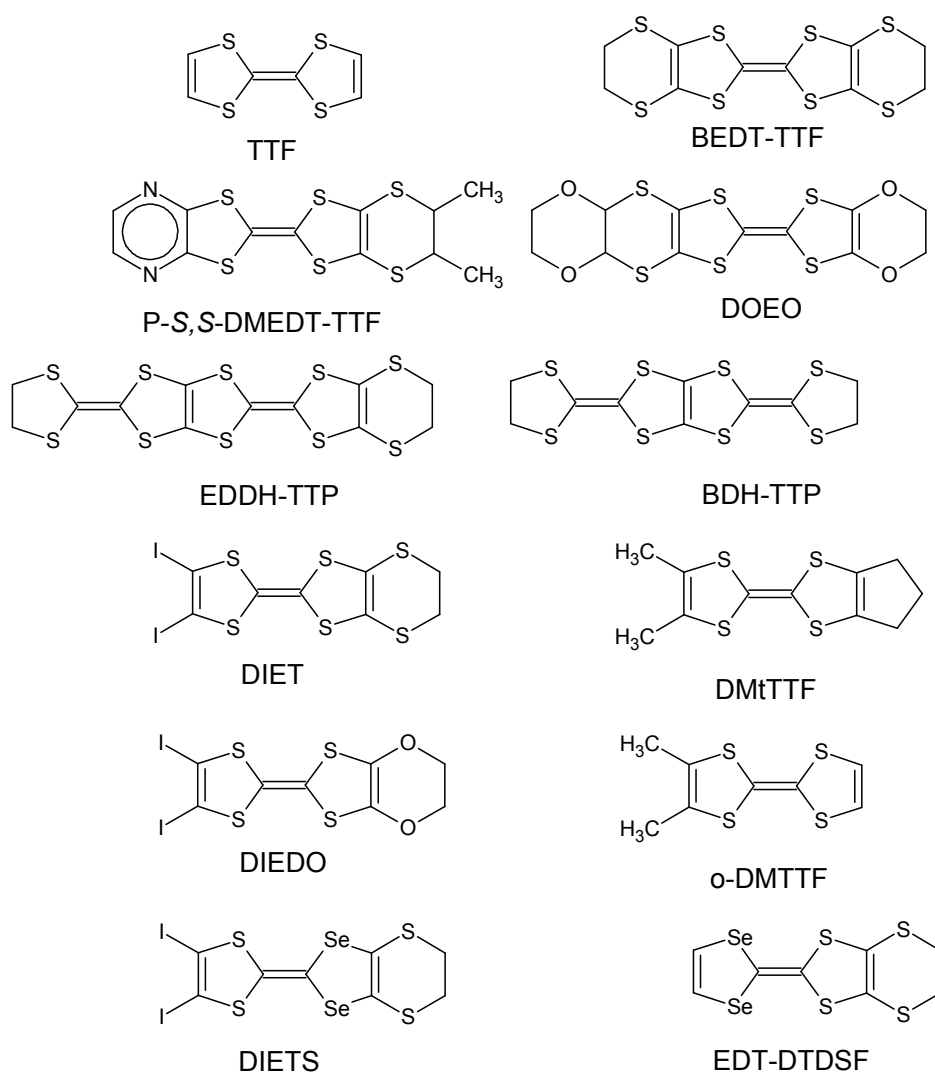
przewodzące utworzone przez pochodne TTF oraz różne nieorganiczne akceptory elektronów posiadające stały moment magnetyczny [7, 11]. Cechą charakterystyczną tych soli jest rozdzielenie przestrzenne kationów organicznych i nieorganicznych anionów w naprzemiennych warstwach. Materiały te budzą szczególne zainteresowanie, ponieważ ich własności fizyczne związane są z obecnością elektronów zdelokalizowanych w stosach lub warstwach, oraz elektronów d zlokalizowanych na anionach. Układy te mogą istnieć niezależnie lub oddziaływać na siebie wzajemnie, co prowadzić może do nowych własności fizycznych. Najważniejszą konsekwencją z tym związaną to możliwość oddziaływania elektronów π z warstw przewodzących z elektronami d (oddziaływanie π -d). Tego typu oddziaływania między tymi dwoma układami mogą prowadzić do magnetycznie uporządkowanych struktur przewodzących. Zagadnienie współistnienia uporządkowania magnetycznego oraz przewodnictwa elektrycznego jest bardzo rzadkie i budzi szerokie zainteresowanie wśród badaczy [5, 8, 12, 13]. Oddziaływania magnetyczne w tego typu związkach opisuje się wykorzystując model RKKY; w opisie tym oddziaływania π -d pełnią ważną rolę.

W przewodnikach organicznych oddziaływania kulombowskie pomiędzy elektronami odgrywa ważną rolę i ma duży wpływ na własności przewodzące, optyczne i magnetyczne [15-17]. Na przykład, oddziaływania kulombowskie między organiczną (kationy) i nieorganiczną (aniony) podsięcią może prowadzić do pojawienia się stanu z uporządkowaniem ładunkowym. Powszechnie uważa się, że za zjawisko uporządkowania ładunkowego odpowiedzialne są oddziaływania kulombowskie dalekiego zasięgu, które obserwuje się w wielu jedno- i dwu-wymiarowych przewodnikach organicznych [18-21]. Aby zrozumieć mechanizm lokalizacji ładunku Seo i Fukuyama przeprowadzili obliczenia teoretyczne [22-23]. Pokazali oni, że wstęgi ładunkowe są stabilizowane w fazie izolatora w wyniku międzycząsteczkowych oddziaływań Coulomba. Ponadto, Tajima i inni [24] zastosowali analizę spektralną i obliczenia w przybliżeniu pola średniego w celu oszacowania możliwych struktur uporządkowania ładunkowego w przypadku soli BEDT-TTF.

Najwygodniejszą metodą eksperymentalną do badań stanu z uporządkowaniem ładunkowym [25] oraz zjawiska sprzężenia elektronów z drganiami wewnątrzcząsteczkowymi [26-27] jest spektroskopia oscylacyjna. Dostarcza ona niezbędnych informacji do zrozumienia własności fizycznych przewodników organicznych. Stała sprzężenia elektron-drganie wewnątrzcząsteczkowe (EMV) jest jednym z parametrów stosowanych do oszacowania temperatury przejścia do fazy nadprzewodzącej (T_c) w nadprzewodnikach organicznych, poza tym stopień zjonizowania molekule, średni ładunek na molekule (ρ) jest również jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących właściwości fizyczne soli z przeniesieniem ładunku (CT) [28].

Dla pochodnych TTFu, w celu określenia wartości parametru ρ , analizuje się drgania normalne związane z rozciąganiem wiązań podwójnych C = C. W literaturze pokazano, że tego typu mody są bardzo wrażliwe na stopień zjonizowania molekule [20, 25, 27]. Z drugiej strony, trzeba jednak mieć na uwadze, że drgania normalne C = C mogą silnie sprzęgać się z elektronami przewodnictwa [29-30], i tym samym ich położenie w widmie IR może ulegać przesunięciu w stronę niższych liczb falowych [31]. Z powodu istnienia sprzężenia EMV, zależność położenia pasma od średniej wartości ładunku przypadającego na molekule ρ może wykazywać nieliniową zależność [30-31].

W skład rozprawy habilitacyjnej wchodzi 13 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, w których przedstawiono wyniki badań wybranych donorów oraz soli z przeniesieniem ładunku syntetyzowanych w oparciu o donory przedstawione na Schemacie 1 będące pochodnymi TTFu: bis(etylenoditio)tetratriafulwalen (BEDT-TTF albo ET) [H1-H4], pirazyno-S,S-dimetylo-etyleneditio-tetratriafulwalen (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], diiodoetylenoditiotetratriafulwalen (DIET) [H8-H9], diiodoetyleno-dioksotetratriafulwalen (DIEDO) [H8-H9], (1,4-dioksano-diył-2,3-ditio)etylenodioksytetratriafulwalen (DOEO) [H10-H12], *o*-dimetylo-tetratriafulwalen (*o*-DMTTF) [H13], dimetylotrimetylenotetratriafulwalen (DMtTTF) [H13].



Schemat 1. Organiczne donory będące pochodnymi cząsteczki tetratriafulwalenu (TTF).

W poszukiwaniu ciekawych materiałów łączących własności przewodzące i właściwości magnetyczne, zostały przeprowadzone badania spektroskopowe dla następujących soli β "-(BEDT-TTF)₄NH₄[Cr(C₂O₄)₃]-DMF [H1, H2], β "-(BEDT-TTF)₄K[Cr(C₂O₄)₃]-DMF [H2], β "-(BEDT-TTF)₄NH₄[Fe(C₂O₄)₃]-DMF [H2], (BEDT-TTF)₆(Mo₈O₂₆)(DMF)₃ [H3], κ -(BEDT-TTF)₄[Co(CN)₆][N(C₂H₅)₄]-2H₂O [H4], κ -(BEDT-TTF)₄[Fe(CN)₆][N(C₂H₅)₄]-2H₂O [H4], κ ₂₁-(BDH-TTP)₅[Cr(phen)(NCS)₄]-2CH₂Cl₂ [H6], κ -(EDDH-TTP)₃[Cr(phen)(NCS)₄]-2CH₂Cl₂ [H6], (DIEDO)₂Fe(bpc)(CN)₃ [H8]. Głównym celem tej rozprawy było zbadanie właściwości fizycznych nowych przewodników organicznych utworzonych przez pochodne tetratiafulwalenu za pomocą metod eksperymentalnych i teoretycznych. Szczególną uwagę zwrócono na opis struktury elektronowej oraz wyznaczeniu parametrów transportowych. W celu zbadania zjawiska uporządkowanie ładunkowego została użyta spektroskopia oscylacyjna [32-34]. Wyniki przedstawione w rozprawie otrzymano za pomocą metod spektroskopowych w szerokim zakresie spektralnym od dalekiej podczerwieni do ultrafioletu oraz techniki rozpraszania Ramana. Na potrzeby interpretacji danych doświadczalnych przeprowadzono stosowne obliczenia teoretyczne DFT (ang. *density functional theory*) oraz TD-DFT (ang. *time-dependent density functional theory*). Ponadto do interpretacji otrzymanych wyników zostały wykorzystane dane uzyskane przez współpracowników, tzn. pomiary strukturalne, pomiary przewodnictwa elektrycznego oraz badania elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Należy podkreślić w tym miejscu, że metody spektroskopii optycznej były wiodącym narzędziem w tej rozprawie i stanowiły ważne narzędzie do badań krystalicznych przewodników organicznych. Dostarczyły wielu informacji na temat struktury elektronowej i wibracyjnej oraz takich oddziaływań jak oddziaływanie elektron - elektron i elektron – fonon [35].

• Badanie struktury elektronowej metodami spektroskopii optycznej

Przejścia elektronowe, które pojawiają się w widmach w zakresie podczerwieni (IR), widzialnym (Vis) czy ultrafiolecie (UV) możemy podzielić ze względu na ich pochodzenie na dwie klasy. Z jednej strony, te o wysokich częstotliwościach są zazwyczaj wynikiem wzbudzeń zlokalizowanych na molekuale. Są to przejścia, w których wzbudzane są elektrony z poziomu niższego na wyższy w obrębie danej cząsteczki. Dla scharakteryzowania tego typu przejść obserwowanych dla przewodników organicznych można stosować z powodzeniem metody chemii kwantowej, tzn. rozszerzoną teorię funkcjonałów gęstości (DFT) na stany ze zmiennym potencjałem zewnętrznym, np. sinusoidalnie zmiennym, pochodzącym od fali elektromagnetycznej, tzn. TD-DFT [H9, H11]. Wiedza na temat stanów wzbudzonych oraz przejść elektronowych jest istotna i użyteczna w wielu dziedzinach, w spektroskopii, fotochemii oraz przy projektowaniu nowych materiałów aktywnych optycznie.

Z drugiej strony, przejścia obserwowane dla niższych częstotliwości, które są spolaryzowane równolegle do osi stosów lub równolegle do krótkich kontaktów np. S...S, związane są przeniesieniem ładunku pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami (przejścia „charge transfer” - CT). Częstość i siła oscylatora takich pasm elektronowych są bezpośrednio związane ze strukturą elektronową badanych związków. Pochodzenie i ich interpretacja związana jest z trzema typami oddziaływań pomiędzy niesparowanymi elektronami zajmującymi najwyższe orbitale molekularne. Oddziaływania te związane

są z (a) przekryciem funkcji falowych elektronów będących na różnych węzłach sieci, (b) kulombowskim odpychaniu dwóch elektronów na tym samym węźle lub na sąsiednich węzłach oraz (c) oddziaływaniem elektronów z fononami. Modele teoretyczne opisujące strukturę elektronową dla tej klasy materiałów, np. teoria ciasnego wiązania [36], model Hubbarda [37], czy model Peierlsa [38], podkreślają dominującą rolę jednego lub drugiego typu oddziaływania.

Dla badanych materiałów pasma związane z przeniesieniem ładunku (oznaczone jako A lub B) oraz pasma wzbudzeń wewnątrzcząsteczkowych (oznaczone jako C, D, E, F) zestawione są w Tabeli 1. Pasma A odpowiada przeniesieniu ładunku pomiędzy naładowaną A^+ a neutralną molekułą A^0 ($A^+ + A^0 \rightarrow A^0 + A^+$), natomiast pasmo B jest związane z przeniesieniem ładunku pomiędzy sąsiednimi naładowanymi cząsteczkami A^+ ($A^+ + A^+ \rightarrow A^0 + A^{2+}$).

Tabela 1. Pasma elektronowe obserwowane dla badanych związków.

Związek	Pasma CT		Wzbudzenia wewnątrzcząsteczkowe pasma C, D, E, F; w cm^{-1}	Lit.
	Pasma A; w cm^{-1}	Pasma B; w cm^{-1}		
$\beta^{\text{II}}\text{-(ET)}_4\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{DMF}$	3400	10200	16300, 20600, 30800	[H1]
$\beta^{\text{II}}\text{-(ET)}_4\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{DMF}$	3620	9900	16000, 21000, 30000	[H2]
$\beta^{\text{II}}\text{-(ET)}_4\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{DMF}$	3480	9930	16000, 21000, 30000	[H2]
$(\text{ET})_6(\text{Mo}_8\text{O}_{26})(\text{DMF})_3$	2500	7300	11200, 21900, 35400, 41600	[H3]
$\kappa\text{-(ET)}_4[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2500, 3390	7200	10000	[H4]
$\kappa\text{-(ET)}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2500, 3540	6050	10000	[H4]
$\tau\text{-(P,S,S-DMEDT-TTF)}_2(\text{AuBr}_2)(\text{AuBr}_2)_y$	1000, 5900	12300	18100, 22900, 31400, 33500	[H5]
$\kappa_{21}\text{-(BDH-TTP)}_5[\text{Cr}(\text{phen})(\text{NCS})_4]_2\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2600, 3000			[H6]
$\beta\text{-(EDT-DTDSF)}_4\text{Hg}_3\text{I}_8$	2800	11700	26000, 32500, 40000	[H7]
$(\text{DIEDO})_2\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3$	2500			[H8]
DIET			25100, 32600	[H9]
DIETS			24930, 32500	[H9]
DIEDO			25200, 32600	[H9]
$(\text{DOEO})_4\text{HgBr}_4\cdot\text{TCE}$	3600	11500	19500, 21800, 28400, 30600, 32000, 33200, 36900, 38900	[H11]
$(\text{DMtTTF})\text{Br}$		7700		[H13]
$(\sigma\text{-DMTTF})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$		10250		[H13]

Według teorii Hubbarda położenie pasma A zależy od siły odpychania kulombowskiego dwóch elektronów na sąsiednich węzłach sieci (V) oraz od całek przeskoku (t), z kolei położenie pasma B zależy od wartości efektywnego oddziaływania kulombowskiego, w tym przypadku dwa elektrony

w stanie końcowym znajdują się na tym samym węźle sieci, energia takiego przejścia jest proporcjonalna do $(U-V)$. U i V są to parametry w hamiltonianie Hubbarda, opisujące odpowiednio oddziaływanie Coulomba dwóch elektronów znajdujących się na tym samym węźle sieci lub na dwóch sąsiednich węzłach. Jeżeli założymy, że V jest małe, to wtedy możemy na podstawie położenia pasma oszacować siłę odpychania kulombowskiego elektronów na węźle sieci. Ponadto, Hubbard pokazał, że układ elektronów w stanie podstawowym może mieć uporządkowanie periodyczne, które może być traktowane, jako klasyczna sieć Wignera. Rozmieszczenie elektronów względem sieci krystalicznej może być niewspółmierne - w takim przypadku niejednorodności w rozkładzie gęstości ładunku mogą prowadzić do powstania pól elektrycznych, które mogą zakłócać uporządkowanie atomów w sieci. Zmiany tego typu mogą objawiać się, jako satelity w dyfrakcji rentgenowskiej. Na przykład, konfiguracja stanu podstawowego dla $\rho = 1/2$ może być opisana przez dwa możliwe wzory: ...1010101010... lub ...110011001100... (0 i 1 oznaczają odpowiednio cząsteczki neutralne i monokationy). Ponadto, wykazał on zgodność polaryzacji przejść optycznych obserwowanych eksperymentalnie z założeniami modelu [37].

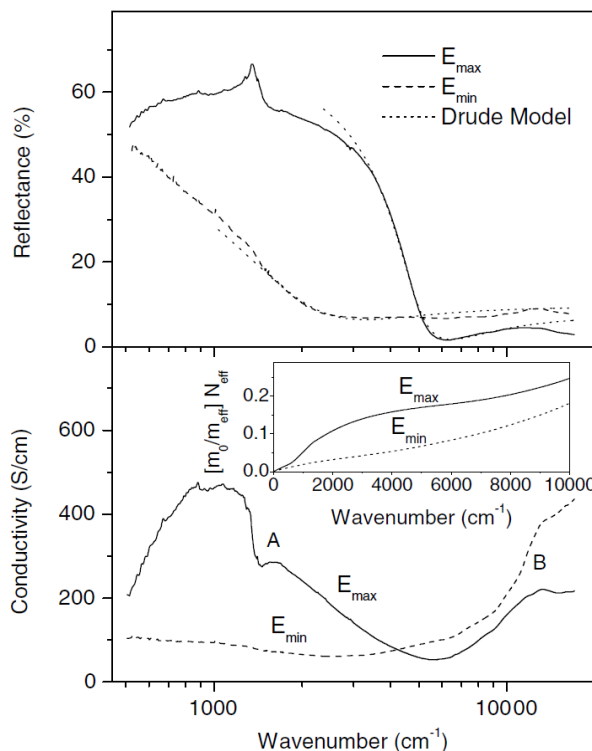
Znaczące informacje na temat struktury elektronowej przewodników organicznych można również uzyskać stosując regułę sumacyjną [39]. Efektywna liczba elektronów uczestnicząca w przejściach optycznych dla energii mniejszej niż $\hbar\omega$ dana jest wzorem:

$$\left[\frac{m}{m^*} \right] N_{eff}(\omega) = \frac{m}{32\pi N_c e^2} \int \sigma(\omega') d\omega'$$

gdzie m^* jest masą efektywną nośników ładunku; m oznacza masę elektronu; N_c jest liczbą molekuł na jednostkę objętości, a σ oznacza przewodnictwo optyczne.

Na rysunku 1 przedstawiono widma odbiciowe oraz widma przewodnictwa optycznego w świetle spolaryzowanym dla soli β -(EDT-DTDSF)₄Hg₃I₈. We wstawce na dolnym panelu tego rysunku pokazano zastosowanie reguły sumacyjnej dla dwóch polaryzacji wektora elektrycznego. Dla polaryzacji E_{max} , zależność $(m/m^*)N_{eff}$ na początku gwałtownie wzrasta i osiąga wartość ok. 0,18, a następnie powyżej 1 eV znowu rośnie. Dla drugiej polaryzacji wektora elektrycznego zależność to wzrasta znacznie wolniej. Dla soli β -(EDT-DTDSF)₄Hg₃I₈ wartości mas efektywnych oszacowanych dla dwóch polaryzacji światła pokazują, że sól ta należy do grupy materiałów quasi-dwuwymiarowych z zamkniętą powierzchnią Fermiego. Obliczenia reguły sumacyjnej zostały przeprowadzone również dla innych soli: β '-(BEDT-TTF)₄NH₄[Cr(C₂O₄)₃].DMF [**H1**], β '-(BEDT-TTF)₄NH₄[Fe(C₂O₄)₃].DMF [**H2**], β -(EDT-DTDSF)₄Hg₃I₈ [**H7**], (DOEO)₄HgBr₄.TCE [**H6**] (patrz Tabela 2).

W przypadku metali i półprzewodników organicznych, do analizy dyspersji elektronowej powszechnie stosuje się modele Drudego (patrz Rys. 1) oraz Drudego-Lorentza (patrz Rys. 2). Model Drudego stosuje się do opisu przejść wewnątrzpasmych, podczas gdy przejścia międzypasmowe można badać stosując model Lorentza. W Tabeli 2 zestawiono dla badanych soli parametry transportowe, uzyskane z analizy widm odbiciowych przy wykorzystaniu powyższych modeli.



Rysunek 1. Widma odbiciowe w świetle spolaryzowanym soli β -(EDT-DTDSF) $_4$ Hg $_3$ I $_8$ zarejestrowane w temperaturze pokojowej, linią kropkowaną zaznaczono dopasowanie krawędzi odbicia modelem Drudego (górny panel). Widma przewodnictwa optycznego w świetle spolaryzowanym soli β -(EDT-DTDSF) $_4$ Hg $_3$ I $_8$ otrzymane na podstawie relacji Kramersa-Kröniga zastosowanych do widm odbiciowych (dolny panel). Wstawiony wykres w dolnym panelu przedstawia wyniki obliczeń przy zastosowaniu reguły sumacyjnej do widm przewodnictwa optycznego soli β -(EDT-DTDSF) $_4$ Hg $_3$ I $_8$ [H7].

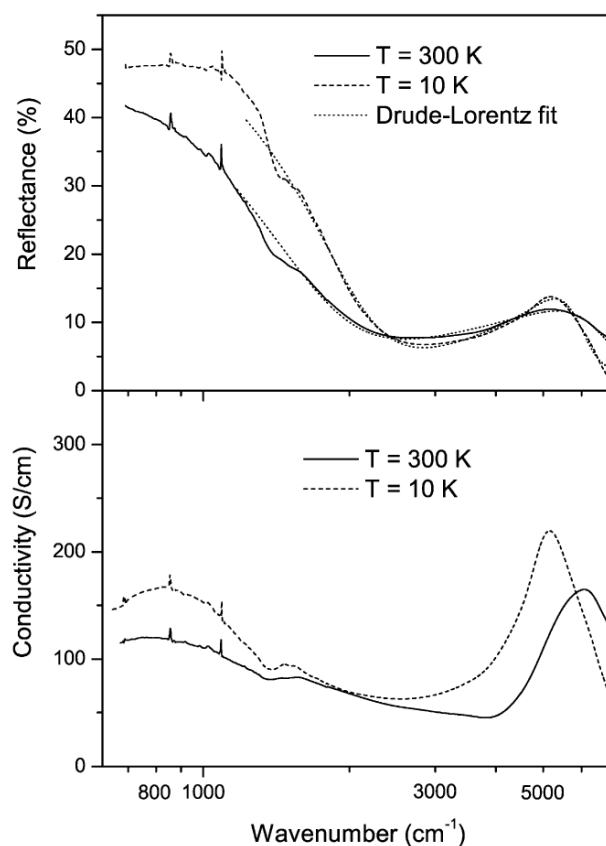
Dla niskich liczb falowych (poniżej 1300 cm^{-1}) krótkozasięgowe oddziaływania elektron-fonon, elektron-elektron mogą wprowadzać pewne odchylenia od tych prostych modeli. Niemniej jednak można z dobrym przybliżeniem założyć, że częstość plazmowa jest niezaburzona. W ramach modelu Drude-Lorentza zależność dyspersyjną zespolonej stałej dielektrycznej można zapisać w następujący sposób [39]:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{core} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} + \frac{\Omega_p^2}{\omega_o^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

gdzie ω_p jest częstością plazmowa, Γ stałą relaksacji (Γ jest związana z czasem relaksacji τ wyrażeniem $\Gamma=1/\tau$), ϵ_{core} jest wkładem wysokoczęstotliwościowym do funkcji dielektrycznej, Ω_p , ω_o , oraz γ oznaczają odpowiednio siłę oscylatora, częstotliwość rezonansową, szerokość oscylatora w modelu Lorentza.

Na rysunku 2 przedstawiono widma odbiciowe oraz przewodnictwa optycznego w świetle spolaryzowanym soli τ -(P-S,S-DMEDT-TTF) $_2$ (AuBr $_2$) $_2$ (AuBr $_2$) $_y$ [H5]. Linią przerywaną w górnym panelu zaznaczono wynik dopasowania modelem Drude-Lorentza do danych eksperymentalnych.

Pochodzenie pasma elektronowego, którego maksimum obserwuje się dla liczb falowych 5500 oraz 6050 cm^{-1} , związane jest z przejściem elektronowym pomiędzy dolnym i górnym pasmem Hubbarda.



Rysunek 2. Widma odbiciowe w świetle spolaryzowanym soli τ -(P-S,S-DMEDT-TTF)₂(AuBr₂)(AuBr₂)_y zarejestrowane w temperaturze 300 K (linia ciągła) oraz 10 K (linia przerywana) wraz z dopasowaniem modelu Drudego-Lorentza do danych eksperymentalnych, które oznaczono linią kropkowaną (górny panel). Widma przewodnictwa optycznego w świetle spolaryzowanym soli τ -(P-S,S-DMEDT-TTF)₂(AuBr₂)(AuBr₂)_y otrzymane z wykorzystaniem relacji Kramersa-Kröniga (dolny panel) [H5].

W obliczeniach opartych o hamiltonian Hubbarda, niskotemperaturowe widmo przewodnictwa optycznego powinno cechować się obecnością: (i) pasma Drudego, występującego przy zerowej częstotliwości, związanego z przejściami wewnątrzpasłowymi (jest ono obecne dla układów wysokoprzewodzących), (ii) linii rezonansowej obserwowanej dla częstości $\omega \approx U/2$ (gdzie U jest energią odpychania elektronów na węzle sieci) oraz (iii) pasma związanego z przejściem pomiędzy dolnym a górnym pasmem Hubbarda, które obserwuje się przy częstości $\omega \approx U$ [40].

Wśród dwuwymiarowych organicznych soli z przeniesieniem ładunku, sole BEDT-TTF krystalizujące w fazie kappa (κ), wykazują szczególne zainteresowanie [41-43]. Aby zrozumieć własności elektronowe takiej grupy przewodników organicznych Kino i Fukuyama [44-46] zastosowali sieć trójkątną. Dla soli z rodziny κ -(BEDT-TTF)₂X przejścia elektronowe, których pasma obserwuje się w średniej podczerwieni, mają dwójakie pochodzenie. W przypadku układów, w których nie można zaniedbać roli korelacji elektronowych, wyróżnić można przejścia wewnątrzpasmowe oraz przejścia

międzypasmowe, pierwsze z nich związane są z przeniesieniem elektronów pomiędzy dimerami (tzn. pomiędzy węzłami sieci w sieci trójkątnej; w węzle sieci znajdują się dimery), drugie z przeniesieniem elektronu w obrębie dimeru utworzonego przez molekuly BEDT-TTF [47]. Za własności metaliczne w układach quasi-dwuwymiarowych odpowiedzialne są elektrony wędrowne zdelokalizowane w warstwach przewodzących. Jednakże, w stanie izolatora Motta, w którym korelacje elektronowe pełnią ważną rolę, możemy się spodziewać lokalizacji ładunku. W takim przypadku, gdy ładunek jest zlokalizowany na węzłach sieci (na dimerach), rzeczą oczywistą jest fakt, że nie powinniśmy obserwować pasma związanego ze wzbudzeniem elektronów wędrownych (przybliżenie elektronów swobodnych nie jest spełnione). Dla takich układów do opisu własności elektronowych stosuje się całki przeskoku (t), które zależą między innymi od całek przekrycia sąsiednich orbitali molekularnych.

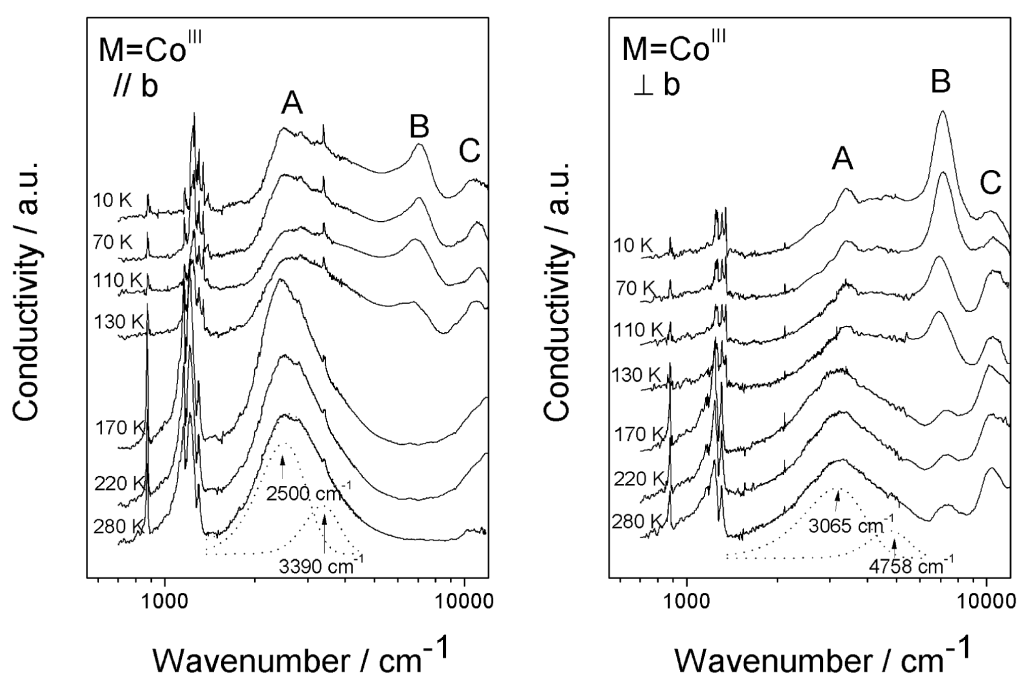
Tabela 2. Parametry transportowe uzyskane z analizy widm odbiciowych soli pochodnych TTF, dla których zastosowano modele: Drudego, Lorentza oraz Drudego-Lorentza.

Związek	T (K)	Pol.	ϵ_{core}	ω_p (cm ⁻¹)	Γ (cm ⁻¹)	Ω_p (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)	m/m	Lit.
$\beta^{\text{II}}\text{-(ET)}_4\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{DMF}$	300	$E//a$	2.0	5693	3371				2.7	[H1]
	300	$E//b$	1.7	6342	2396				1.3	
$\beta^{\text{II}}\text{-(ET)}_4\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{DMF}$	300	$E//a$	3.2	6080	2900				1.7	[H2]
	300	$E//b$	3.4	7800	2370				1.0	
$\beta^{\text{II}}\text{-(ET)}_4\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{DMF}$	4.2	$E//b$	2.9	6610	1080	2150	3450	3500		[H2]
	300	E_{\perp}	3.0			7800	2800	3900		
$(\text{ET})_6(\text{Mo}_8\text{O}_{26})(\text{DMF})_3$	10	E_{\perp}	2.6			8950	1200	3250		[H3]
$\tau\text{-(P,S,S-DMEDT-TTF)}_2(\text{AuBr}_2)(\text{AuBr}_2)_y$	300	$E//a$	3.0	3790	1640	5680	6050	3020		[H5]
	10	$E//a$	3.0	4317	1470	4715	5500	1748		
$\kappa\text{-(EDDH-TTP)}_3[\text{Cr}(\text{phen})(\text{NCS})_4]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	300	E_{max}	2.3	4800	2600					[H6]
	300	E_{min}	2.6	4190	2300					
$\kappa_{21}\text{-(BDH-TTP)}_5[\text{Cr}(\text{phen})(\text{NCS})_4]_2\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	300	E_{max}	2.2			4180	2600	3800		[H6]
	300	E_{min}	2.1			3800	3000	3800		
$\beta\text{-(EDT-DTDSF)}_4\text{Hg}_3\text{I}_8$	300	E_{max}	2.9	8510	1938				1.1	[H7]
	300	E_{min}	3.5	4130	2630				3.8	
$(\text{DIET})_2\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3$	300	$E//$	2.3	8500	3600					[H8]
	300	E_{\perp}	2.1	7900	4100					
$(\text{DIEDO})_2\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3$	300	$E//$	2.5			6200	2500	2700		[H8]
$(\text{DOEO})_4\text{HgBr}_4\cdot\text{TCE}$	300	$E//b$	2.4			7855	2443	2023	2.2	[H10]
	300	$E//[110]$	3.4			8018	3353	3191	2.2	

Na rysunku 3 pokazano widma elektronowe soli $\kappa\text{-(ET)}_4[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [H4], w której korelacje elektronowe pełnią istotną rolę w opisie własności fizycznych. Literą A oznaczono przejścia elektronowe, których pochodzenie można zinterpretować w sposób następujący: jedno przejście związane z przeniesieniem ładunku pomiędzy molekułami tworzącymi dimer (na węzle sieci trójkątnej) (od 3300 do 4700 cm⁻¹) drugie, jako przeniesienie elektronu pomiędzy węzłami sieci (od 2500 do 3000 cm⁻¹), które związane jest przejściem elektronowym pomiędzy pasmami Hubbarda [15, 16, 40, 52].

Rice [48], Yartsev i współpracownicy [49-51] pokazali, że pasmo elektronowe, którego maksimum obserwuje się przy około 3500 cm^{-1} , związane jest z przeniesieniem ładunku pomiędzy molekułami tworzącymi dimer. Poza tym elektrony uczestniczące w tym przejściu sprzęgają się z drganiami wewnątrzcząsteczkowymi molekuł BEDT-TTF i siłę tych oddziaływań możemy wyznaczyć stosując np. model dimerowy [48].

W badaniach zjawiska uporządkowania ładunkowego rodzina dwu-wymiarowych soli BEDT-TTF z pasmem wypełnionym w połowie jest szczególnie interesująca, czego dowodem jest bogata literatura przedmiotu [53-60]. Należałoby w tym miejscu podkreślić, że sole krystalizujące w fazie kappa, dla których mamy pasmo wypełnione w połowie, cieszyły się szczególnym zainteresowaniem [61-68]. Wynika to z faktu, że zjawisko uporządkowania ładunkowego dla tej grupy materiałów było czymś rzadko spotykanym.



Rysunek 3. Temperaturowa ewolucja widm przewodnictwa optycznego soli

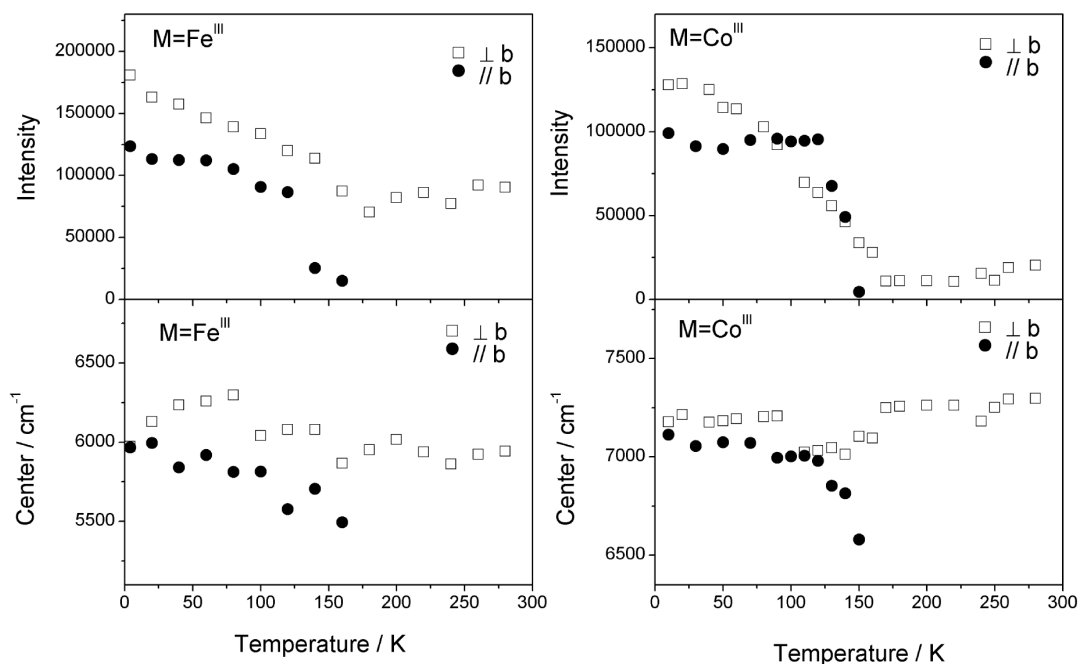
$\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Liniami przerywanymi przedstawiono dekonwolucję pasma elektronowego A, zarejestrowanego w temperaturze 280 K dla dwóch polaryzacji wektora elektrycznego [H4].

Jak do tej pory, znanych jest jedynie kilka soli: $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{PtCl}_6\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4[\text{M}(\text{CN})_6][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4[\text{M}(\text{CN})_6][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{III}}$, Fe^{III} lub Cr^{III}) [H4], dla których obserwuje się tego typu zjawisko (w tym aż dwie z nich były badane w niniejszej rozprawie habilitacyjnej).

Dla soli $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [H4] badania krystalograficzne zostały przeprowadzone dla różnych temperatur: 100 K, 200 K oraz 293 K [67]. Szczegółowe dane strukturalne opublikowano w [67]. Dla temperatury pokojowej sole

wykazują niskie przewodnictwo elektryczne oraz dużą podatność paramagnetyczną, co pozwala nam wnioskować, że kryteria Motta-Hubbarda są spełnione, podobnie jak ma to miejsce w przypadku soli κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ oraz κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl [69-70]. Obie badane sole są w stanie izolatora Motta i doznają przemiany do fazy z uporządkowaniem ładunkowym w podobnej temperaturze tj. 150 K [67]. Powyżej tej temperatury ładunek jest równomiernie rozłożony pomiędzy cząsteczki BEDT-TTF (BEDT-TTF_A^{+0.5}BEDT-TTF_A^{+0.5}, BEDT-TTF_B^{+0.5}BEDT-TTF_B^{+0.5}), a poniżej 150 K obserwuje się uporządkowanie ładunkowe (BEDT-TTF_A⁺¹BEDT-TTF_A⁺¹, BEDT-TTF_B⁰BEDT-TTF_B⁰).

Przejście fazowe w temperaturze 150 K powoduje znaczne zmiany w strukturze elektronowej. W wyniku przejścia fazowego pojawiają się w widmie nowe pasma związane z występowaniem całkowicie zjonizowanych i neutralnych cząsteczek BEDT-TTF. Jedną z najważniejszych zmian w widmie jest pojawienie się nowego pasma elektronowego w okolicy 7000 cm⁻¹ [H4] (patrz Rys. 3; Pasma B). Pasma to można wiązać z międzycząsteczkowym przeniesieniem elektronu pomiędzy sąsiednimi kationami BEDT-TTF⁺. Ewolucja temperaturowa parametrów pasma elektronowego B, tzn. częstotliwości oraz intensywności integralnej przedstawiona została na rysunku 4.



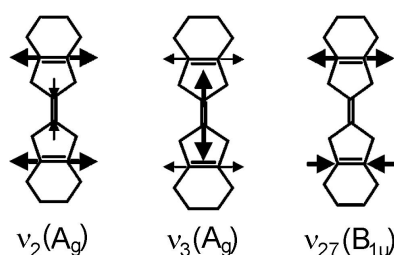
Rysunek 4. Zależność temperaturowa częstotliwości oraz intensywności integralnej pasma B obserwowanego w widmie soli κ -(BEDT-TTF)₄[M(CN)₆][N(C₂H₅)₄]₂·2H₂O (M= Co^{III} oraz Fe^{III}) [H4].

Rysunek 4 pokazuje, że poniżej 150 K intensywność integralna pasma 7000 cm⁻¹ silnie rośnie wraz z obniżaniem temperatury. Szczególnie jest to widoczne dla polaryzacji E \perp b, dla której obserwuje się to pasmo nawet powyżej 150 K. Obecność pasma 7000 cm⁻¹ w temperaturze pokojowej świadczy o istnieniu fluktuacji rozkładu gęstości ładunku, co oznacza, że w układzie pojawiają się krótko-żyjące dimery (BEDT-TTF_A)₂²⁺.

- **Badanie struktury oscylacyjnej metodami spektroskopii w podczerwieni i rozpraszania Ramana**

Cząsteczka BEDT-TTF (ET) zbudowana jest z 26 atomów, stąd posiada ona 72 wibracyjne stopnie swobody ($3N-6$, gdzie N oznacza liczbę atomów). Początkowo do opisu drgań normalnych Kozlov [71-72] oraz Eldridge [73] przyjęli, że cząsteczka jest płaska i posiada symetrię D_{2h} . Niestety w fazie stałej, cząsteczki BEDT-TTF nie są płaskie, a ich symetria jest obniżona, ponieważ zewnętrzne grupy etylenowych, dla zjonizowanej cząsteczki BEDT-TTF możemy mieć konformacje „staggered” (symetria D_2) lub „eclipsed” (symetria C_{2h}) [74]. Geometria równowagowa cząsteczki neutralnej BEDT-TTF wykazuje konformację łódkową (symetria C_2). Korelacje pomiędzy drganiami normalnymi obliczonymi dla symetrii D_{2h} oraz D_2 (różnica jest związana z brakiem centrum inwersji) można łatwo wyznaczyć: A_g i A_u przechodzi w A, B_{1g} i B_{1u} w B_1 , B_{2g} i B_{2u} w B_2 , B_{3g} i B_{3u} w B_3 . Ponadto, mody A i B_1 dla symetrii D_2 odpowiadają modom A dla symetrii C_2 , z kolei mody B_2 , B_3 dla D_2 przechodzą w B dla symetrii C_2 .

Dla cząsteczki BEDT-TTF istnieją trzy drgania normalne związane z rozciąganiem wiązań podwójnych C=C. Dla symetrii D_{2h} mamy odpowiednio mody: $\nu_2(A_g)$, $\nu_3(A_g)$ oraz $\nu_{27}(B_{1u})$, które schematycznie przedstawiono na rysunku 5 [71-72]. Pasma związane z tymi drganiami normalnymi wykazują największe przesunięcie ($120-130\text{ cm}^{-1}$), w zależności od stopnia jonizacji cząsteczki [25, 31, 42].



Rysunek 5. Schemat trzech drgań normalnych związanych z rozciąganiem wiązań podwójnych C=C dla molekuly BEDT-TTF.

Powyższe mody, jako pierwsze były zaproponowane do określenia średniej gęstości ładunku (ρ) w cząsteczce BEDT-TTF [25]. Dla modów $\nu_2(A_g)$ oraz $\nu_{27}(B_{1u})$ zweryfikowano doświadczalnie występowanie liniowej zależności położenia pasma względem średniej wartości ładunku na molekule. Drgania ν_2 oraz ν_3 są aktywne w widmach rozpraszania Ramana i związane są z rozciąganiem wiązania centralnego C=C oraz wiązań podwójnych C=C w pierścieniach. W przypadku cząsteczki obojętnej BEDT-TTF, rozciąganie obu typy wiązań obserwowane jest zarówno w drganiu ν_2 jak i ν_3 . Jednakże dla zjonizowanej cząsteczki BEDT-TTF, wkłady pochodzące od obu typów wiązań w obrębie danego drgania są prawie rozdzielone: ν_2 jest głównie związane z rozciąganiem wiązań C=C w pierścieniach, a dla ν_3 mamy głównie rozciąganie wiązania centralnego C=C [75-76]. Drganie ν_{27} , aktywne w podczerwieni, możemy opisać, jako rozciąganie w antyfazie wiązań C=C w pierścieniach, a zatem jest ono całkowicie niezależne od rozciągania wiązania centralnego C=C.

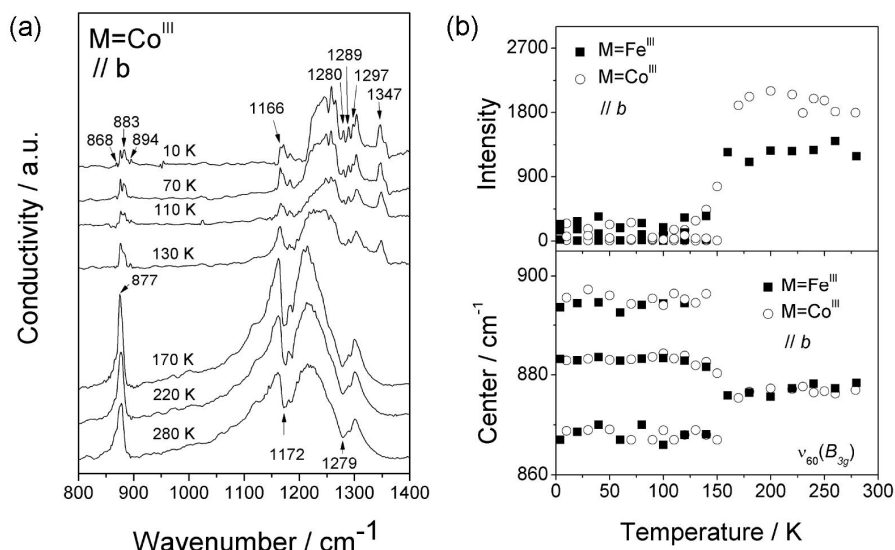
Na rysunku 6 pokazano, że dla soli BEDT-TTF, w zakresie spektralnym od 1100 do 1400 cm^{-1} obserwuje się w widmie w podczerwieni grupę silnych pasm związanych z rozciąganiem wiązań C=C

[H4]. W wyniku jonizacji takie pasma związane z drganiami ν_2 oraz ν_3 ulegają przesunięciu w stronę niższych liczb falowych [20, 25, 77]. Dla metali organicznych (na przykład β'' -(BEDT-TTF)₄A[M(C₂O₄)₃]-DMF gdzie A=NH₄⁺, K⁺ oraz M=Cr^{III}, Fe^{III} [H1, H2], (BEDT-TTF)₆(Mo₈O₂₆)(DMF)₃ [H3]) sytuacja staje się trochę bardziej skomplikowana, ponieważ obserwuje się szerokie silne pasma, które są wynikiem sprzężenia modów $\nu_2(A_g)$ oraz $\nu_3(A_g)$ z elektronami przewodnictwa. Poza tym ich bliskość w skali energii może prowadzić do silnego ich nakładania.

W tym miejscu, należy podkreślić, że drgania C=C są często wykorzystywane w badaniach natury przejść fazowych obserwowanych w przewodnikach organicznych. Na przykład, dla soli κ -(BEDT-TTF)₄[Co(CN)₆][N(C₂H₅)₄] \cdot 2H₂O i κ -(BEDT-TTF)₄[Fe(CN)₆][N(C₂H₅)₄] \cdot 2H₂O, gdzie obserwuje się przejście fazowe ze stanu izolatora Motta do stanu z uporządkowaniem ładunkowym, analizowano parametry spektralne pasm C = C [H4]. W pracy [H4] przedstawiono i przedyskutowano zmiany w strukturze oscylacyjnej wywołane przejściem fazowym obserwowanym w temperaturze 150 K (patrz Rys. 6a). W widmach w poczerwieni dla tych dwóch soli pojawiają się nowe pasma, których pochodzenie związane jest z obecnością całkowicie zjonizowanych oraz neutralnych cząsteczek BEDT-TTF. Jedną z najbardziej istotnych zmian w widmach jest pojawianie się nowych pasm przy 1347 cm⁻¹ i 1289, 1297 cm⁻¹, które przypisuje się odpowiednio drganiom $\nu_3(A_g)$ i $\nu_5(A_g)$ kationu BEDT-TTF⁺. Drgania te są aktywowane w wyniku sprzężenia drgań wewnątrzcząsteczkowych z przeniesieniem ładunku wewnątrz dimeru pomiędzy molekułą naładowaną a naładowaną; pasmo elektronowe CT odpowiadające tego typu przejściu obserwuje się około 7000 cm⁻¹ [H4] (zjawisko sprzężenia elektronów z drganiami wewnątrzcząsteczkowymi zostanie opisane w dalszej części niniejszego opracowania). Ogólnie można powiedzieć, że pojawienie się nowych pasm dla tych soli związane jest ze zjawiskiem uporządkowania ładunkowego oraz ze zjawiskiem sprzężenia elektron-drganie wewnątrzcząsteczkowe. Poza tym, powyższe obserwacje, dostarczają dowodu na obecność podwójnie naładowanych dimerów BEDT-TTF₂²⁺.

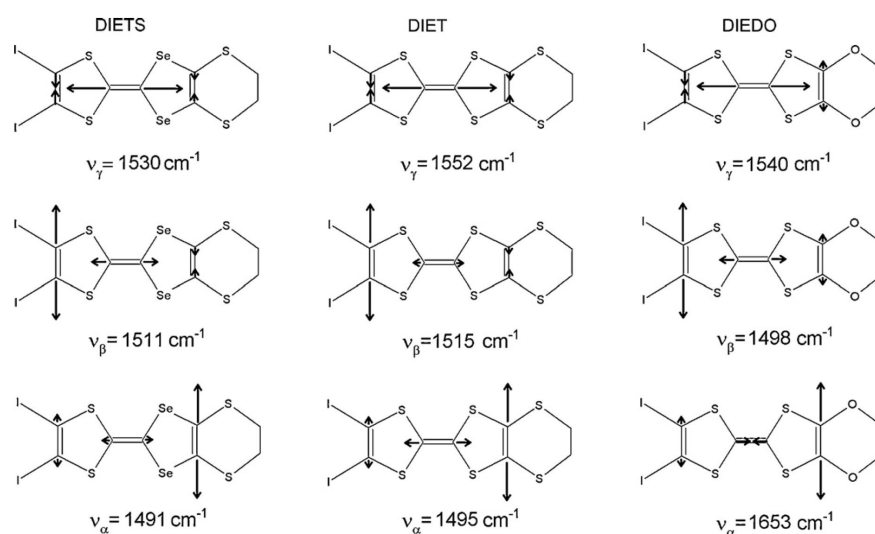
Dla określenia średniej gęstości ładunku ρ w przypadku soli BEDT-TTF można również wykorzystać inne typy drgań, takie jak $\nu_{29}(B_1)$ i $\nu_{44}(B_2)$ (oznaczenia dla symetrii D_2) [78]. Na przykład, dla badanych soli κ -(BEDT-TTF)₄[M(CN)₆][N(C₂H₅)₄] \cdot 2H₂O (M= Co^{III} oraz Fe^{III}) [H4], mod $\nu_{44}(B_2)$ obserwuje się w widmie doświadczalnym w 863 cm⁻¹ (dla BEDT-TTF⁰) oraz w 875 cm⁻¹ (dla BEDT-TTF^{0.5+}), a w 900 cm⁻¹ (dla BEDT-TTF⁺). Pozycje tych pasm są w dobrej zgodności z wartościami obliczonymi: 864 cm⁻¹ (dla BEDT-TTF⁰), 876 cm⁻¹ (dla BEDT-TTF^{0.5+}) i 903 cm⁻¹ (dla BEDT-TTF⁺) podanymi przez Girlando w pracy [78]. Pasma przy 890 cm⁻¹, które związane jest z drganiem $\nu_{60}(B_{3g})$ (dla symetrii D_{2h}) [73] oraz $\nu_{10}(A)$ (dla symetrii D_2) [78], również przyciągają wielką uwagę badaczy, ze względu na dużą czułość na rozkład ładunku na węzłach sieci oraz na wpływ podsieci anionowej na własności przewodzące w solach BEDT-TTF [74]. Drganie 890 cm⁻¹ można uważać za pełnosymetryczne, wtedy, gdy molekuła BEDT-TTF nie jest idealnie płaska, co oznacza, że może ono sprzęgać się z elektronami przewodnictwa [78]. Te drganie obserwuje się w widmie eksperymentalnym dla BEDT-TTF^{0.5+} w 878 cm⁻¹ [79] oraz dla BEDT-TTF⁺ w 899 cm⁻¹ [90]. W widmach przewodnictwa optycznego badanych soli κ -(BEDT-TTF)₄[M(CN)₆][N(C₂H₅)₄] \cdot 2H₂O (M= Co^{III} oraz Fe^{III}) [H4] można odnaleźć odpowiednie pasma dla 868 cm⁻¹ (dla BEDT-TTF⁰), dla 883 cm⁻¹

(dla BEDT-TTF^{0.5+}), dla 894 cm⁻¹ (dla BEDT-TTF⁺). Ewolucja temperaturowa parametrów pasma $\nu_{10}(A)$ (częstotliwość i intensywność integralna) przedstawiona została na rysunku 6b.



Rysunek 6. Temperaturowa zależność widm przewodnictwa optycznego soli κ -(BEDT-TTF)₄[Co(CN)₆][N(C₂H₅)₄]₂·2H₂O (a) zmiany temperaturowe częstotliwości oraz intensywności integralnej pasm związanych z drganiem $\nu_{60}(B_{3g})$ (symetria D_{2h}) ($\nu_{10}(A)$ dla symetrii D_2) (b) [H4].

W przypadku badanych w tym opracowaniu niesymetrycznych organicznych donorów pochodnych TTFu można wyróżnić trzy nierównoważne wiązania podwójne C=C: jedno środkowe wiązanie i dwa wiązania w pierścieniach (patrz, P-S,S-DMEDT-TTF [H5], EDDH-TTP [H6], BDH-TTP [H6], EDT-DTDSF [H7], DIETS [H8, H9], DIET [H8, H9], DIEDO [H8, H9], DOEO [H10, H11, H12], DMtTF [H13], o-DMtTF [H13]). Schematyczny obraz odpowiednich drgań normalnych związanych z rozciąganiem wiązań podwójnych C=C przedstawiono dla DIEDO, DIETS, DIET w [H9] (patrz Fig. 3), dla DOEO i EDT-DTDSF odpowiednio w publikacjach [H10] i [H7].



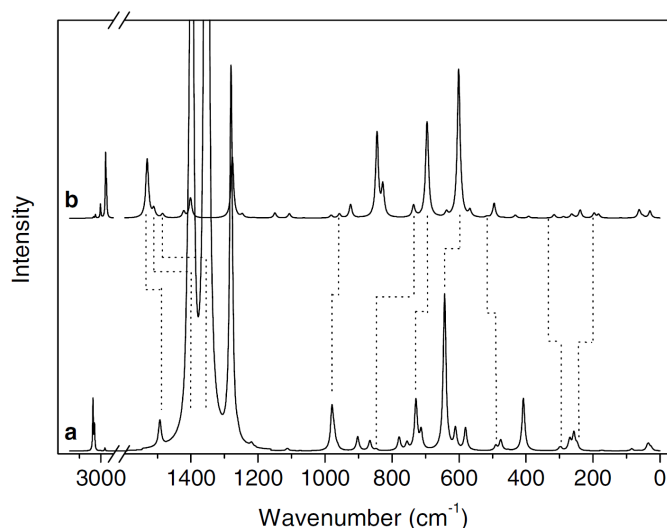
Rysunek 7. Schemat drgań normalnych obliczonych dla niesymetrycznych donorów: DIETS, DIET oraz DIEDO [H9]. Uwaga: częstotliwości drgań normalnych odpowiadają pasmom obserwowanym w widmie eksperymentalnym.

Na podstawie wyników obliczeń teoretycznych, uzyskanych dla następujących donorów: DIEDO, DIETS, DIET, DOEO oraz EDT-DTDSF [H7, H9, H10], można powiedzieć, że we wszystkich przypadkach obserwuje się silne mieszanie drgań wszystkich trzech wiązań podwójnych C=C (długości strzałek na rysunku 7 mówią o procentowym udziale rozciągania danego wiązania w drganiu normalnym). Dla wybranych donorów organicznych w tabeli 3 przedstawiono obliczone przejścia oscylacyjne dla drgań związanych z rozciąganiem wiązań podwójnych C=C.

Tabela 3. Obliczone częstości przejść wibracyjnych związanych z rozciąganiem podwójnych wiązań C=C w wybranych donorach organicznych. Uwaga: dane z obliczeń są nieskalowane i wyrażone w cm^{-1} . Obliczenia wykonano dla metody DFT(B3LYP).

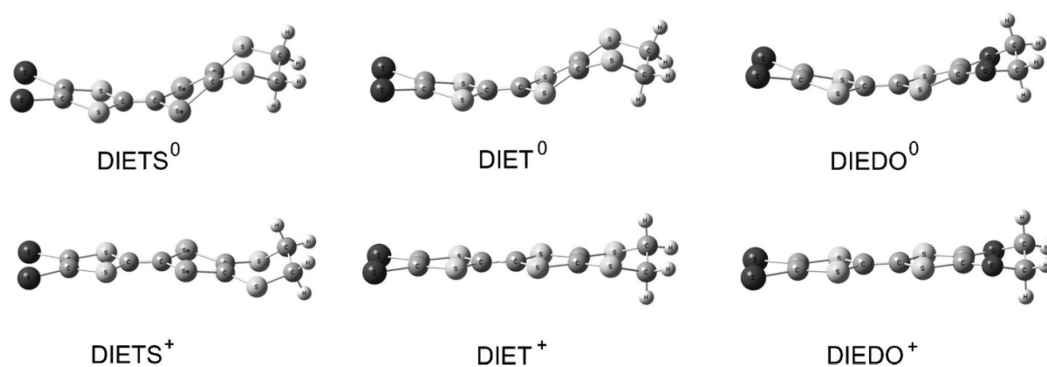
Donor	Molekuła neutralna	Kation	$\Delta\nu$	Literatura
BEDT-TTF	1616	1507	109	[31]
	1574	1452	122	
	1566	1454	112	
DOEO	1635	1524	111	[H10]
	1494	1419	75	
	1526	1381	145	
DIETS	1595	1409	186	[H9]
	1555	1487	68	
	1542	1448	94	
DIET	1605	1413	192	[H9]
	1557	1487	70	
	1541	1444	97	
DIEDO	1684	1547	137	[H9]
	1594	1433	161	
	1555	1485	70	
EDT-DTDSF	1530	1492	38	[H7]
	1511	1398	113	
	1484	1354	130	

Oprócz drgań związanych z rozciąganiem wiązań C=C, które wykazują największe przesunięcie w wyniki jonizacji molekuly [H7, H9, H10], inne mody są również czułe na wartość średniego ładunku przypadający na cząsteczce, co jest schematycznie zilustrowane dla EDT-DTDSF przerywana linią na rysunku 8 [H7].



Rysunek 8. Widma IR obliczone dla EDT-DTDSF⁺(a) oraz EDT-DTDSF⁰(b) [H7].

Dla badanych izolowanych molekuł zauważono, że zoptymalizowana geometria [H9, H10, H11], zależy od tego, czy mamy cząsteczki naładowane czy obojętne (patrz Rys. 9). Centralna część utworzona w oparciu o TTF, dla molekuly neutralnej jest niepłaska, typowa dla konformacji łódkowej, w przeciwieństwie do kationów w którym rdzeń TTFu jest płaski [H9, H10, H11]. Podobną sytuację obserwowano również dla innych donorów organicznych [80]. W strukturach krystalicznych pochodnych soli TTFu, gdzie donory nie są izolowane, fragment centralny TTFu może być płaski lub wykazywać niewielkie odchylenia od planarności [81-82] (patrz Fig. 1 w [H3] lub Fig. 1 w [H12]).

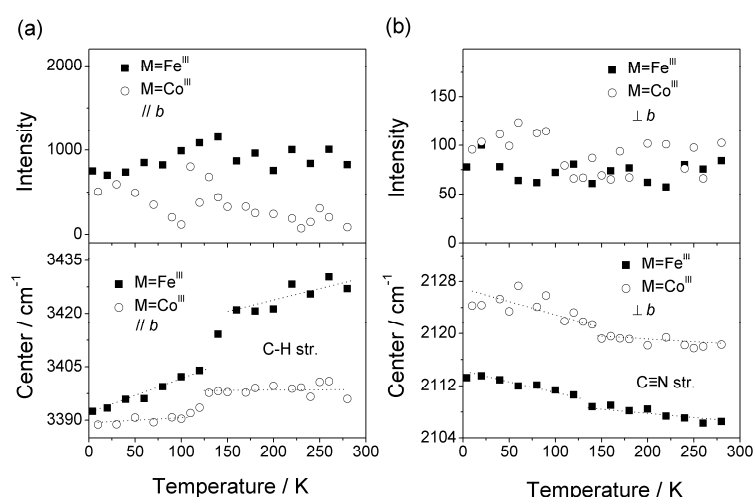


Rysunek 9. Zoptymalizowana geometria neutralnych cząsteczek DIETS, DIET, DIEDO oraz ich kationów [H9].

Dla soli z przeniesieniem ładunku utworzonych przez takie donory jak: DIET, DIEDO, DIETS oraz anion [Fe(bpc)(CN)₃] kationy w sieci krystalicznej są prawie płaskie [83]. W widmach Ramana tych soli pasma związane z rozciąganiem wiązań podwójnych C=C są przesunięte w stronę niższych liczb falowych w stosunku do odpowiednich pasm dla cząsteczek neutralnych, efekt ten jest spowodowany jonizacją molekuly [H8].

Spektroskopia w podczerwieni jest skuteczną metodą nie tylko w badaniu zjawiska uporządkowania ładunkowego, ale także w badaniu oddziaływania pomiędzy warstwą organiczną i nieorganiczną oraz wpływu tych oddziaływań na właściwości fizyczne. Dla soli κ -(BEDT-TTF)₄[Co(CN)₆][N(C₂H₅)₄] \cdot 2H₂O oraz κ -(BEDT-TTF)₄[Fe(CN)₆][N(C₂H₅)₄] \cdot 2H₂O Ota i wsp. [67] zasugerowali, że silne korelacje elektron-elektron i oddziaływania kulombowskie między cząsteczkami BEDT-TTF oraz warstwami nieorganicznymi mogą odgrywać ważną rolę w przemianie fazowej ze stanu izolatora Motta do stanu z uporządkowaniem ładunkowym. Rola tych oddziaływań oraz ich wpływ na przemianę fazową zostały zbadane i omówione w publikacji [H4].

Na rysunku 10 pokazano zależność temperaturą drgań związanych z rozciąganiem potrójnego wiązania C \equiv N w anionach M(CN)₆³⁻ (M=Co^{III} i Fe^{III}) (~2100 cm⁻¹) oraz rozciągania wiązań CH w cząsteczkach BEDT-TTF (~3400 cm⁻¹). Dla tych drgań obserwuje się pewne zmiany w parametrach pasm, związane z przejściem fazowym w 150 K. Jak można zauważyć przejście fazowe ma wpływ na wartość oddziaływania CN-CH₂. Wraz z obniżaniem temperatury oddziaływanie pomiędzy atomem wodoru w donorach a grupą CN w anionach prowadzi do przesunięcia w stronę wyższych częstotliwości pasma CN. Poza tym badanie częstości drgań związanych z rozciąganiem wiązań w grupie CH₂ w tych dwóch solach BEDT-TTF zawierających różne aniony prowadzi do wniosku, że w soli κ -(BEDT-TTF)₄[Fe(CN)₆][N(C₂H₅)₄] \cdot 2H₂O oddziaływanie z posiecią anionową jest słabsze.

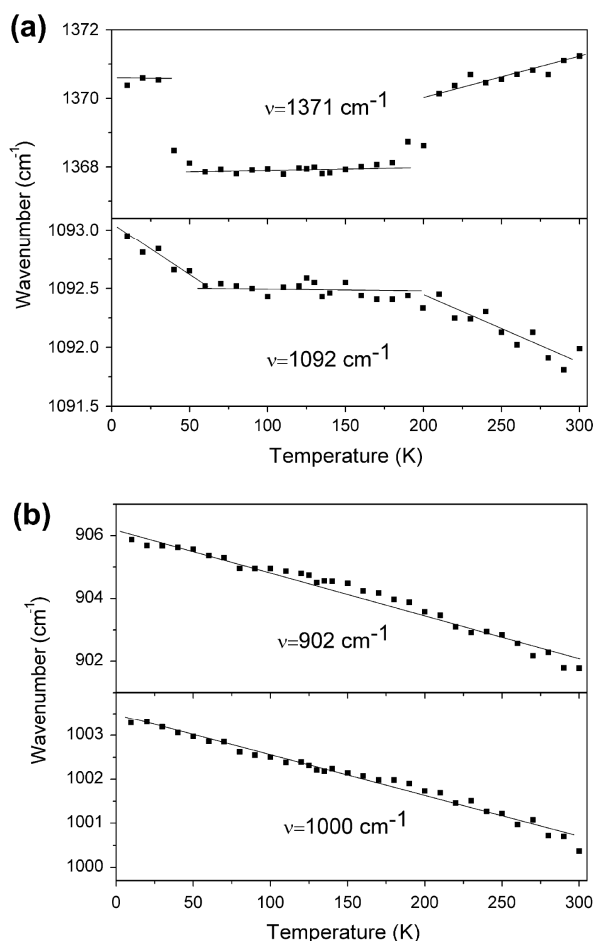


Rysunek 10. Zależności temperaturowa częstotliwości i intensywności integralnej pasm związanych z drganiami wiązań C \equiv N oraz C-H [H4].

W tym miejscu należy podkreślić fakt, że oprócz dalekozasięgowych oddziaływań kulombowskich między elektronami wewnątrz warstw przewodzących, oddziaływanie elektronów z podsiacją anionową ma również wpływ na formowanie się stanu z uporządkowaniem ładunkowym [H4]. Laversanne i współpracownicy [84] pokazali, że periodyczne rozmieszczenie anionów może odgrywać istotną rolę w przewodnikach organicznych oraz że pole krystaliczne pochodzące od anionów, ma szczególnie duży wpływ na zewnętrzne fragmenty cząsteczek w warstwach przewodzących. W takim przypadku gęstość rozkładu ładunku na cząsteczkach organicznych zależy od orientacji anionów. Z tego względu w opisach własności elektronowych soli należy w miarę możliwości uwzględniać potencjał pochodzący od podsięci anionowej [84]. Moldenhauer i inni [77] badali korelację pomiędzy

temperaturą przejścia do fazy nadprzewodzącej T_c i częstością drgań rozciągających CH_2 dla szeregu soli BEDT-TTF. Położenie tych drgań nie jest oczywiście bezpośrednio związane z wartością temperatury przejścia, ale może odzwierciedlać siłę oddziaływania cząsteczki donora z anionami. Pokazali oni, że warstwy o wyższej temperaturze przejścia do fazy nadprzewodzącej T_c wykazują mniejsze przesunięcie pasm CH_2 w stronę niższych liczb falowych, co spowodowane jest przez wiązanie wodorowe pomiędzy cząsteczkami donora a anionami [77].

Dla soli $(\text{DOEO})_4\text{HgBr}_4\cdot\text{TCE}$ pokazano w publikacji [H12], że rola warstw anionowych jest istotna oraz że nie można pominąć ich wpływu na własności elektronowe układu jako całości. Badano ewolucję temperaturową parametrów pasm wszystkich obserwowanych pasm oscylacyjnych. Pokazano, że tylko pasma $1371, 1092\text{ cm}^{-1}$ (Rys. 11a) związane z drganiami zewnętrznego pierścienia molekuly DOEO, prostopadłego do głównej części cząsteczki donora, są wrażliwe na przejście fazowe, które wcześniej obserwowano w pomiarach przewodnictwa elektrycznego. Natomiast pasma 1000 i 902 cm^{-1} związane z rozciąganiem wiązań CO w wewnętrznej części cząsteczki donora, nie są czułe na przemiany fazowe (Rys. 11b). Dla soli $(\text{DOEO})_4\text{HgBr}_4\cdot\text{TCE}$ przeprowadzono szczegółowe badania struktury oscylacyjnej i elektronowej, które opublikowano w pracach [H10] i [H11]. W przypadku przewodników organicznych utworzonych przez zjodowane pochodne TTFu: DIEDO, DIET, DIETS [H9], pozycja pasm związanych z rozciąganiem wiązań C-I i C-S może być czuła na siłę oddziaływania pomiędzy atomami jodu a grupą cyjanowej lub chalogenową [81, 83, 85-86]. W widmach eksperymentalnych w podczerwieni zarejestrowanych dla powyższych donorów można znaleźć grupy pasm związanych z jednoczesnym rozciąganiem wiązań C-S oraz C-I: $693, 817, 903\text{ cm}^{-1}$ (dla DIETS), $696, 817, 917\text{ cm}^{-1}$ (dla DIET) oraz $699, 829, 912\text{ cm}^{-1}$ (dla DIEDO) [H9]. Silne oddziaływanie pomiędzy donorem a akceptorem powinno mieć również wpływ na częstotliwości drgań cząsteczki akceptora. Na przykład, dla soli 2:1 utworzonych przez donory DIEDO, DIET, DIETS i anion $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]^-$ (gdzie bpca=bis(s-pyridylkarbonyl)amid) obserwuje się wpływ tych oddziaływań na częstotliwości pasm $\text{C}\equiv\text{N}$ i $\text{C}=\text{O}$ dla cząsteczki akceptora [H8].



Rysunek 11. Temperaturowa ewolucja położenia wybranych pasm: (a) $1371, 1092\text{ cm}^{-1}$ oraz (b) $902, 1000\text{ cm}^{-1}$. Uwaga: linie na wykresach użyto w celach pomocniczych [H12].

• Oddziaływanie elektron-fonon

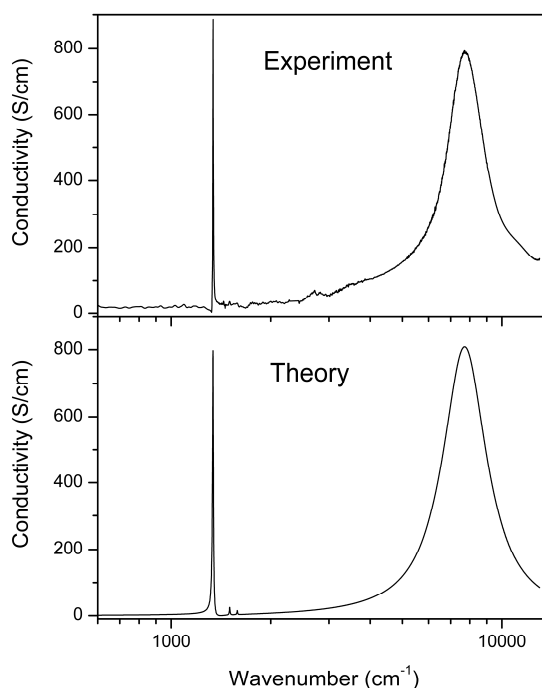
Widma przewodników organicznych są zazwyczaj zdominowane przez silne pasma wibracyjne, które są konsekwencją sprzężenia elektronów z najwyższego zajętego orbitalu molekularnego (HOMO) z drganiami normalnymi molekuł [87-88]. Ze względu na istnienie tego typu oddziaływań, drgania wewnątrz-molekularne mogą „pożyczać” intensywność od najbliższego przejścia elektronowego związanego z przeniesieniem ładunku (CT). Ze względu na występowanie tego zjawiska pasma wibracyjne w widmach w podczerwieni leżą przy niższych liczbach falowych w porównaniu z analogicznymi przejściami w widmie Ramana. Polaryzacja tych pasm jest prawie prostopadła do płaszczyzn molekuł oraz równoległa do kierunku przejścia CT. Dla badanych soli (DMtTTF)Br [H13], (o-DMTTF)₂[W₆O₁₉] [H13], (DOEO)₄HgBr₄·TCE [H10], odpowiednie przejścia elektronowe CT obserwuje się dla następujących liczb falowych: 7700, 10250 i 2443 cm⁻¹.

Zjawisko sprzężenia elektronów z drganiami wewnątrz-molekularnymi dla przewodników organicznych analizowane było przy użyciu różnych modeli opracowanych dla różnej molekularnej struktury stosów. Przez lata były rozwijane teorie dla stosów jednorodnych, złożonych z quasi-izolowanych dimerów, trimerów, tetrametrów lub n-merów [28-30, 89]. Wyżej wspomniane modele były z powodzeniem stosowane do widm w podczerwieni soli z przeniesieniem ładunku utworzonych przez pochodne TTFu z różnymi akceptorami elektronów [51]. Szczególnie użyteczny w określaniu wartości stałych sprzężenia dla pochodnych soli TTF okazał się model dimerowy. Na przykład, dla soli (BEDT-TTF)₂[Mo₆O₁₉], gdzie mamy podwójnie naładowane izolowane dimery (BEDT-TTF⁺)₂ wyznaczono odpowiednie stałe sprzężeń [90].

Ze względu na symetrię zagadnienia, w przybliżeniu liniowym dla niezdegenerowanych orbitali molekularnych, jedynie całkowicie symetryczne drgania normalne mogą sprzęgać się z elektronami przewodnictwa [91-93]. Ze względu na reguły wyboru, sprzężenie elektronów z drganiami o innej symetrii są zabronione. Oczywiście taki warunek jest prawdziwy, gdy w rozważaniach przyjmie się założenie, że molekuły tworzące dimer mają tę samą symetrię [92]. Jeżeli jednak rozważymy dimer, gdzie cząsteczki są w jakiś sposób nierównoważne, różnią się od siebie, wtedy ich mody drgań nie będą już zdegenerowane. Wtedy, możliwe będzie istnienie sprzężenia elektronów przewodnictwa z drganiami wewnątrz-molekularnymi dimeru drgającego w fazie jak i w antyfazie. W takim przypadku, brak środka inwersji, ma wpływ na to, które mody mogą się sprzęgać; przy takim założeniu, mogą sprzęgać się z elektronami wszystkie mody symetryczne [94]. Co więcej, jeśli założymy, że wywołany promieniowaniem elektromagnetycznym transfer ładunku między cząsteczkami tworzącymi dimer byłby dostatecznie szybki, to konfiguracja przestrzenna atomów, w tej skali czasowej, może nie zdążyć zrelaksować do położenia równowagowych, charakterystycznych dla molekuły naładowanej. Przy takim założeniu, symetria aktywnych drgań, może zależeć nie tylko od symetrii stanu początkowego i końcowego, ale także od stanów przejściowych, które molekuła przyjmuje w czasie, w którym następuje przeniesienia ładunku pomiędzy molekułami w dimerze. Stąd można przypuszczać, że w niektórych przypadkach mody niecałkowicie symetryczne mogą również sprzęgać się z elektronami [95].

W widmach w podczerwieni soli utworzonych przez niesymetryczne donory pochodnych TTF, takich jak np. DMTTF, DMtTTF, EDO-TTF i DOEO, obserwujemy pasma, związane z rozciąganiem wiązań podwójnych C=C, których kształt i położenie potwierdza sprzężenie tych modów z elektronami przewodnictwa [96-99]. W widmach IR soli (DOEO)₄HgBr₄·TCE [H10], (DMtTTF)Br [H13], i (o-DMTTF)₂[W₆O₁₉] [H13] zaobserwowano również przejawy sprzężenia się modów C=C z elektronami. W badanych solach pasma w widmach w podczerwieni były przesunięte w kierunku niższych liczb falowych, względem odpowiednich linii w widmach rozpraszania Ramana, a ponadto obecność charakterystycznych „dipów” stanowiła dodatkową przesłankę przemawiającą za występowaniem tych oddziaływań. Ten efekt jest szczególnie dobrze widoczny dla polaryzacji równoległej do osi stosów dla soli (DMtTTF)Br i (o-DMTTF)₂[W₆O₁₉], dla których obserwuje się odpowiednio charakterystyczne antyrezonanse („dipy”) dla liczb falowych 1370 oraz 1379 cm⁻¹ [H13]. Ponadto, dla badanych soli pasma 1338 i 1345 cm⁻¹ [H13] wykazują charakterystyczny asymetryczny kształt linii, typu Fano [100]. Wiadomym jest z literatury, że jeżeli wektor natężenia pola elektrycznego drga równoległe do osi stosów i absorpcja elektronowa nakłada się z przejściami dyskretnymi (przejścia fononowe, oscylacyjne), to wtedy oddziaływanie pomiędzy elektronami oraz oscylacjami może prowadzić do charakterystycznej asymetrycznej linii typu Fano [100]. Analiza efektu Fano w połączeniu z techniką rozpraszania Ramana może również dostarczyć informacji ilościowych o sile sprzężenia elektron - drganie wewnątrzcząsteczkowe [101].

Na rysunku 12 przedstawiono widmo przewodnictwa optycznego soli (DMtTTF)Br otrzymane z relacji Kramersa-Kröniga zastosowanych do widm odbiciowych. W dolnym panelu przedstawiono widmo teoretyczne przewodnictwa optycznego dla soli (DMtTTF)Br w ramach modelu dimerowego zaproponowanego przez Rice'a [91].



Rysunek 12. Widma eksperymentalne oraz teoretyczne przewodnictwa optycznego soli (DMtTTF)Br.

Uwaga: wektor elektryczny jest spolaryzowany równoległe do osi stosów; na osi odciętych zastosowano skalę logarytmiczną [H13].

W tabeli 4 zestawiono parametry dopasowania modelu dimerowego do eksperymentalnych, widm przewodnictwa optycznego dla następujących soli: (DMtTTF)Br [H13], (o-DMTTF)₂[W₆O₁₉] [H13] oraz (DOEO)₄HgBr₄·TCE [H10]. Porównując otrzymane rezultaty dla DMtTTF, o-DMTTF oraz DOEO z odpowiednimi wartościami stałych sprzężeń wyznaczonych dla innych donorów elektronów: TTF [28-29], BEDT-TTF [90], tetrametylotetrafulwalen (TMTTF) [102], bis-fused TTF (TTP) [103] (patrz Tabela 5) można zauważyć, że wartości stałych sprzężeń wyznaczonych dla badanych układów są porównywalne z wartościami oszacowanymi dla innymi pochodnych TTFu. Poza tym, w przypadku badanych układów najsilniej sprzęgającymi się modami z elektronami przewodnictwa są mody związane z rozciąganiem podwójnych wiązań C=C, centralnego wiązania oraz wiązań wchodzących w skład pierścieni bocznych.

Tabela 4. Parametry dopasowania modelem dimerowym widm przewodnictwa optycznego soli: (DMtTTF)Br [H13], (o-DMTTF)₂[W₆O₁₉] [H13] oraz (DOEO)₄HgBr₄·TCE [H10]. Uwaga: parametry ω_α oraz g_α są wyrażone w cm⁻¹.

(DMtTTF)Br [H13]			(o-DMTTF) ₂ [W ₆ O ₁₉] [H13]			(DOEO) ₄ HgBr ₄ ·TCE [H10]			Przypisanie
ω_α	g_α	λ_α	ω_α	g_α	λ_α	ω_α	g_α	λ_α	
1587	97	0.002	1556	484	0.022	1575	183	0.040	Rozciąganie wiązania C=C w pierścieniu
1507	161	0.006	1483	645	0.042	1494	252	0.080	Rozciąganie wiązania C=C w pierścieniu
1412	597	0.095	1417	805	0.068	1460	233	0.070	Rozciąganie centralnego wiązania C=C

Tabela 5. Stałe sprzężenia electron-drganie wewnątrzcząsteczkowe (g_α , meV) dla modów związanych z rozciąganiem podwójnych wiązań C=C (ω , cm⁻¹) wyznaczone dla pochodnych TTFu.

TTF [28-29]		BEDT-TTF [90]		TMTTF [102]		TTP [103]		(DMtTTF)Br [H13]		(o-DMTTF) ₂ [W ₆ O ₁₉] [H13]		(DOEO) ₄ HgBr ₄ ·TCE [H10]	
ω	g_α	ω	g_α	ω	g_α	ω	g_α	ω	g_α	ω	g_α	ω	g_α
1505	42	1460	43	1567	32	1540	8	1587	12	1556	60	1575	23
						1474	54	1507	20	1483	80	1494	31
1420	133	1414	71	1418	133	1423	9	1412	74	1417	100	1460	29

Należałoby, w tym miejscu również podkreślić, że zjawisko sprzężenia elektronów z drganiami wewnątrzcząsteczkowymi może mieć wpływ na niestabilność układu związaną z możliwością przejścia do fazy z uporządkowaniem ładunkowym. W wyniku takich oddziaływań możliwe jest uzyskanie modulacji rozkładu ładunku na walencyjnych orbitalach molekularnych, co z kolei może wywołać ich lokalizację na strukturach molekularnych [78].

• Podsumowanie

W rozprawie habilitacyjnej przedstawiono wyniki badań właściwości fizycznych nowych przewodników organicznych utworzonych przez pochodne tetratiafulwalenu. Do badań wybrano reprezentatywną grupę związków, które za pomocą metod doświadczalnych i teoretycznych były poddane wnikliwej analizie. Sole zostały zsyntetyzowane zgodnie z dwoma głównymi strategiami dotyczącymi projektowania nowych obiecujących przewodników organicznych. Szczególną uwagę zwrócono na układy wielofunkcyjne, łączące własności przewodzące z magnetycznymi. Pokazano, że dla obu strategii możliwe jest uzyskanie układów wykazujących własności metaliczne w pewnych zakresach temperatury. Dla donorów organicznych, będących modyfikacją molekuly TTF, przeprowadzono wiele pomiarów w celu opisanie ich struktury wibracyjnej i elektronowej. Spektroskopia w podczerwieni i spektroskopia rozpraszania Ramana dostarczyły - oprócz danych o strukturze wibracyjnej i elektronowej - również informacji dotyczących oddziaływań elektron-elektron i elektron-fonon.

Do opisu wzbudzeń wewnątrzcząsteczkowych i przejść elektronowych pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami z dużym powodzeniem zastosowano metody TD-DFT oraz model Drude-Lorentza. Na podstawie przeprowadzonej analizy spektralnej pokazano również, że potencjał pochodzący od anionów ma wpływy na zjawiska elektronowe w warstwach przewodzących. Na przykładzie soli $(DOEO)_4HgBr_4 \cdot TCE$ wykazano, że wpływ warstw anionowych odgrywa ważną rolę. Oprócz roli oddziaływań Coulomba dalekiego zasięgu między elektronami wewnątrz warstw przewodzących utworzonych przez donory również podsieć anionowa może mieć istotny wpływ na tworzenie się stanu z uporządkowaniem ładunkowym.

Po raz pierwszy wyznaczono stałe sprzężenia dla niesymetrycznych organicznych donorów pochodnych TTFu. Pokazano, że wartości stałych sprzężenia elektron-drganie wewnątrzcząsteczkowe są porównywalne z innymi symetrycznymi pochodnymi TTF oraz że również dla tych donorów najsilniej sprzęgają się drgania związane z rozciąganiem podwójnych wiązań C=C. Zwrócono również uwagę na wpływ sprzężenia elektronów z drganiami wewnątrzcząsteczkowymi na niestabilności związane z uporządkowaniem ładunkowym.

Stopień zjonizowania, tzn. średni ładunek przypadający na cząsteczkę (ρ), jest jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących właściwości soli z przeniesieniem ładunku, z tego względu wyznaczono ten parametr dla wybranych, nowosyntetyzowanych przewodników organicznych. Pokazano, że podobnie jak w pochodnych symetrycznych również w przypadku niesymetrycznych organicznych donorów pochodnych TTFu najbardziej użyteczne do tej analizy są drgania rozciągające C=C w obrębie rdzenia TTF, które wykazują dużą czułość na stopień jonizacji (ρ). Na podstawie obliczeń DFT przeprowadzonych dla wybranych donorów zwrócono uwagę na fakt, że zoptymalizowana geometria cząsteczki jest różna w przypadku molekuly obojętnej i zjonizowanej.

Podziękowania

Pragnę wyrazić swoją wdzięczność dla prof. dr hab. Andrzej Graja oraz prof. dr hab. Roman Świetlika za zainteresowanie mnie bogactwem zjawisk występujących w przewodnikach organicznych. Dziękuję im również za wieloletnie wsparcie przez te wszystkie lata mojej pracy naukowej. Eksperymentalne prace w tym obszarze nie mógłbym wykonać bez współpracy z chemikami. Jestem bardzo wdzięczni takim osobom jak: V. Baumer, E. Faulques, M. Fourmigué, S. Golhen, T. Imakubo, A.I. Kotov, A. Krawczenko, R.N. Lyubovskaya, G.A. Mousdis L. Ouahab, G.C. Papavassiliou, T.G. Prokhorova, E.W. Reinheimer, F. Setifi, V. Starodub, J. Yamada, E.I. Zhilyaeva za dostarczenie próbek do badań spektralnych.

• Literatura

- [1] F. Wudl, D. Wobschall, E.J. Hufnagel, *Electrical Conductivity by the Bis(1,3-dithiole)-bis(1,3-dithiolium) System*, J. Am. Chem. Soc. 94 (2) (1972) 670–672.
- [2] J. Ferraris, D.O. Cowan, V.V. Walatka, J.H. Perlstein, *Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex*, J. Am. Chem. Soc. 95 (3) (1973) 948.
- [3] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)₂PF₆*, J. Physique (Paris) Lett. 41 (1980) 95-98.
- [4] W.A. Little, *Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor*, Phys. Rev. 134 (1964) A1416-A1424.
- [5] T. Enoki, J. Yamaura, A. Miyazaki, *Molecular Magnets Based on Organic Charge Transfer Complexes*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 70 (1997) 2005-2023.
- [6] T.J. Mori, *Magnetic Interactions in Insulating BEDT-TTF Salts*, Solid State. Chem. 168 (2002) 433-437.
- [7] E. Coronado, P. Day, *Magnetic Molecular Conductors*, Chem. Rev. 104 (2004) 5419-5448.
- [8] T. Enoki, A. Miyazaki, *Magnetic TTF-Based Charge-Transfer Complexes*, Chem. Rev. 104 (2004) 5449-5478.
- [9] E. Negishi, T. Kuwabara, S. Komiyama, M. Watanabe, Y. Noda, T. Mori, H. Matsui, N. Toyota, *Dielectric ordering and colossal magnetodielectricity in the antiferromagnetic insulating state of λ -(BEDT-TSF)₂FeCl₄*, Phys. Rev. B 71 (2005) 012416-012419.
- [10] J. Yamada, H. Akutsu, *New Trends in the Synthesis of π -Electron Donors for Molecular Conductors and Superconductors*, Chem. Rev. 104 (2004) 5057-5083.
- [11] L. Ouahab, T. Enoki, *Multiproperty molecular materials: TTF-based conducting and magnetic molecular materials*, Eur J Inorg Chem 2004 (2004) 933–941.
- [12] J. Nishijo, A. Miyazaki, T. Enoki, R. Watanabe, Y. Kuwatani, M. Iyoda, *d-Electron-Induced Negative Magnetoresistance of a π -d Interaction System Based on a Brominated-TTF Donor*, Inorg Chem. (2005) 2493-2506.
- [13] T. Sugimoto, H. Fujiwara, S. Noguchi, K. Murata, *New aspects of π -d interactions in magnetic molecular conductors*, Sci. Technol. Adv. Mater. 10 (2009) 024302-024321.

- [14] T. Mori, M. Katsuhara, *Estimation of π -d Interactions in Organic Conductors Including Magnetic Anions*, J. Phys. Soc. Jap. 71 (2002) 826-844.
- [15] R.H. McKenzie, *A strongly correlated electron model for the layered organic superconductors κ -(BEDT-TTF) $_2$ X*, Comments Condens. Matter. Phys. 18 (1998) 309-337.
- [16] T. Susaki, I. Ito, N. Yoneyama, N. Kobayashi, N. Hanasaki, H. Tajima, T. Ito, Y. Iwasa, *Electronic correlation in the infrared optical properties of the quasi-two-dimensional κ -type BEDT-TTF dimer system*, Phys. Rev. B 69 (2004) 064508-064514.
- [17] T. Giamarchi, *Theoretical Framework for Quasi-One Dimensional Systems*, Chem. Rev. 104 (2004) 5037-5056.
- [18] K. Hiraki, K. Kanoda, *Wigner Crystal Type of Charge Ordering in an Organic Conductor with a Quarter-Filled Band: (DI-DCNQI) $_2$ Ag*, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 4737-4740.
- [19] D.S. Chow, F. Zamborsky, B. Alavi, D.J. Tantillo, A. Baur, C.A. Merlic, S.E. Brown, *Charge Ordering in the TMTTF Family of Molecular Conductors*, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1698-1701.
- [20] K. Yamamoto, K. Yakushi, K. Miyagawa, K. Kanoda, A. Kawamoto, *Charge ordering in θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ studied by vibrational spectroscopy*, Phys. Rev. B 65 (2002) 085110-085117.
- [21] H. Seo, J. Merino, H. Yoshioka, M. Ogata, *Theoretical Aspects of Charge Ordering in Molecular Conductors*, J. Phys. Soc. Jap. 75 (2006) 051009-051028.
- [22] H. Seo, H. Fukuyama, *Frustrated Spin System in θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$* , J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 1848-1851.
- [23] H. Seo, *Charge Ordering in Organic ET Compounds*, J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 805-820.
- [24] H. Tajima, S. Kyoden, H. Mori, S. Tanaka, *Estimation of charge-ordering patterns in θ -ET $_2$ MM'(SCN) $_4$ (MM'=RbCo, RbZn, CsZn) by reflection spectroscopy*, Phys. Rev. B 62 (2000) 9378-9385.
- [25] H.H. Wang, J.R. Ferraro, J.M. Williams, U. Geiser, J.A. Schlueter, *Rapid Raman spectroscopic determination of the stoichiometry of microscopic quantities of BEDT-TTF-based organic conductors and superconductors*, J. Chem. Soc.: Chem. Commun. (1994) 1893-1894.
- [26] R. Ramakumar, Y. Tanaka, K. Yamaji, *Electron-phonon interactions, pair-transfer processes, and superconductivity in TTF[Ni(dmit) $_2$] $_2$* , Phys. Rev. B 56 (1997) 795-801.
- [27] O. Drozdova, H. Yamochi, K. Yakushi, M. Uruichi, S. Horiuchi, G. Saito, *Determination of the Charge on BEDO-TTF in Its Complexes by Raman Spectroscopy*, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 4436-4442.
- [28] A. Painelli, A. Girlando, *Electron-molecular vibration (e-mv) coupling in charge-transfer compounds and its consequences on the optical spectra: a theoretical framework*, J. Chem. Phys. 84 (1986) 5655-5671.
- [29] A. Painelli, A. Girlando, C. Pecile, *Accurate electron-molecular vibration coupling constants from powder optical spectra: TCNQ and TTF*, Solid State Commun. 52 (1984) 801-806.
- [30] C. Pecile, A. Painelli, A. Girlando, *Studies of organic semiconductors for 40 years*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 171 (1989) 69-87.

- [31] T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Kawamoto, H. Taniguchi, *Examination of the Charge-Sensitive Vibrational Modes in Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene*, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 15226-15235.
- [32] P. Guionneau, C.J. Kepert, D. Chasseau, M.R. Truter, P. Day, *Determining the charge distribution in BEDT-TTP salts*, Synth. Met. 86 (1997) 1973-1974.
- [33] T. Hatsui, K. Okamoto, T. Yokoyama, Y. Kitajima, H. Tanaka, E. Ojima, A. Kobayashi, T. Ohta, *Sulfur K-edge X-ray absorption spectra for BETS and BEDT-TTF charge transfer salts: a novel probe for the determination of hole concentration*, Chem. Phys. Lett. 330 (2000) 309-314.
- [34] J. Ouyang, K. Yakushi, Y. Misaki, T. Tanaka, *Raman spectroscopic evidence for the charge disproportionation in a quasi-two-dimensional organic conductor θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂*, Phys. Rev. B 63 (2001) 054301-054306.
- [35] R. Bozio, C. Pecile, *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids*, Ed. L. Alcácer, Reidel Dordrecht, The Netherlands 1980, pp. 165.
- [36] J.M. Ziman, in: *Principles of the Theory of Solids*, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, England, 1972
- [37] J. Hubbard, *Generalized Wigner lattices in one dimension and some applications to tetracyanoquinodimethane (TCNQ) salts*, Phys. Rev. B 17 (1978) 494-505.
- [38] R.E. Peierls, in: *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London, England, 1955, p.108.
- [39] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972.
- [40] M.J. Rozenberg, G. Kotliar, H. Kajueter, *Transfer of spectral weight in spectroscopies of correlated electron systems*, Phys. Rev. B 54 (1996) 8452-8468.
- [41] S. Elsässer, D. Wu, M. Dressel, J.A. Schlueter, *Power-law dependence of the optical conductivity observed in the quantum spin-liquid compounds κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃*, Phys. Rev. B 86 (2012) 155150-155157.
- [42] K. Sedlmeier, S. Elsässer, D. Neubauer, R. Beyer, D. Wu, T. Ivek, S. Tomić, J.A. Schlueter, M. Dressel, *Absence of charge order in the dimerized κ -phase BEDT-TTF salts*, Phys. Rev. B 86 (2012) 245103-245112.
- [43] M. Dressel, D. Faltermeier, M. Dumm, N. Drichko, B. Petrov, V Semkin, R. Vlasova, C. Mézière, P. Batail, *Disentangling the conductivity spectra of two-dimensional organic conductors*, Physica B, 404 (2009) 541-544.
- [44] H. Kino, H. Fukuyama, *Electronic States of Conducting Organic κ -(BEDT-TTF)₂X*, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 2726-2729.
- [45] H. Kino, H. Fukuyama, *Interrelationship among Electronic States of α -(ET)₂I₃, (ET)₂MHg(SCN)₄ and κ -(ET)₂X*, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 4523-4526.
- [46] H. Kino, H. Fukuyama, *Phase Diagram of Two-Dimensional Organic Conductors: (BEDT-TTF)₂X*, J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 2158-2169.
- [47] J. Ferber, K. Foyevtsova, H.O. Jeschke, R. Valenti, *LDA+DMFT investigation of the organic charge transfer salt κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl*, American Physical Society, APS March Meeting 2013, March 18-22, 2013, abstract A22.006

- [48] M.J. Rice, *Organic Linear Conductors as Systems for the Study of Electron-Phonon Interactions in the Organic Solid State*, Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 36-39.
- [49] V.M. Yartsev, O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova, *Modelling κ -Phase Organic Conductors* J. Phys. I (France) 6 (1996) 1673-1681.
- [50] V.M. Yartsev, in: K. Kajimura, S. Kanoda, (Eds.), *Materials and Measurements in Molecular Electronics*, Springer, Berlin (1996) p. 189.
- [51] V. M. Yartsev, A. Graja, *Electron–Intramolecular Vibration Coupling in Charge-Transfer Salts Studied by Infrared Spectroscopy*, Intern. J. Mod. Phys. B 12 (1998) 1643-1672.
- [52] M.J. Rozenberg, G. Kotliar, H. Kajueter, G.A. Thomas, D.H. Rapkine, J.M. Honig, P. Metcalf *Optical Conductivity in Mott-Hubbard Systems*, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 105-108.
- [53] C. Hotta, *Classification of Quasi-Two Dimensional Organic Conductors Based on a New Minimal Model*, J. Phys. Soc. Jpn. 72 (2003) 840-853.
- [54] C. Hotta, *Quantum electric dipoles in spin-liquid dimer Mott insulator κ - $\text{ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$* , Phys. Rev. B 82 (2010) 241104-241107.
- [55] M. Naka, S. Ishihara, *Electronic Ferroelectricity in a Dimer Mott Insulator*, J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 063707-063710.
- [56] H. Gomi, T. Imai, A. Takahashi, M. Aihara, *Purely electronic terahertz polarization in dimer Mott insulators*, Phys. Rev. B 82 (2010) 035101-035107.
- [57] H. Li, R.T. Clay, S. Mazumdar, *The paired-electron crystal in the two-dimensional frustrated quarter-filled band*, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 272201-272207.
- [58] S. Dayal, R.T. Clay, H. Li, S. Mazumdar, *Paired electron crystal: Order from frustration in the quarter-filled band*, Phys. Rev. B 83 (2011) 245106-245117.
- [59] R.T. Clay, S. Dayal, H. Li, S. Mazumdar, *Beyond the quantum spin liquid concept in frustrated two dimensional organic superconductors*, Phys. Status Solidi B 249 (2012) 991-994.
- [60] C. Hotta, *Theories on Frustrated Electrons in Two-Dimensional Organic Solids*, Crystals 2 (2012) 1155-1200.
- [61] M.-L. Doublet, E. Canadell, R.P. Shibaeva, *Concerning the first-order transition in the κ -phase (BEDT-TTF) $_4$ PtCl $_6$ C $_6$ H $_5$ CN*, J. Phys. I. (France) 4 (1994) 1479-1490.
- [62] P. Le Maguerès, L. Ouahab, N. Conan, C.J. Gomez-García, P. Delhaès, J. Even, M. Bertault, *Phase transitions of new BEDT-TTF κ -phase salts with hexacyanometalate anions $M(\text{CN})_6^{3-}$ $M = \text{Co}^{(III)}$ and $\text{Fe}^{(III)}$* , Solid State Commun. 97 (1996) 27-32.
- [63] L. Ouahab, S. Golhen, T. Le Hoerff, J. Guillevic, L. Tual, N. Hérou, J. Amiel, P. Delhaès, L. Binet, J.M. Fabre, *Radical cation salts with paramagnetic hexacyanometallate anions*, Synth. Met. 102 (1999) 1642-1645.
- [64] R. Świetlik, A. Łapiński, M. Polomska, L. Ouahab, J. Guillevic, *Spectroscopic evidence of the charge ordering in κ -[Et $_4$ N](BEDT-TTF) $_4$ M(CN) $_6$ ·3H $_2$ O ($M = \text{Co}^{III}$, Fe^{III} , Cr^{III})*, Synth. Metals 133-134 (2003) 273-275.
- [65] R. Świetlik, A. Łapiński, L. Ouahab, K. Yakushi, *Charge ordering in the κ -phase BEDT-TTF salts with $\text{Co}(\text{CN})_6$ and $\text{Fe}(\text{CN})_6$ anions studied by infrared and Raman spectroscopies*, C.R. Chimie 6 (2003) 395-403.

- [66] R. Świetlik, L. Ouahab, J. Guillevic, K. Yakushi, *Infrared and Raman studies of the charge ordering in the organic semiconductor κ -[Et₄N][Co(CN)₆(ET)₄]·3H₂O*, *Macromol. Symp.* 212 (2004) 219-224.
- [67] A. Ota, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, M. Maesato, G. Saito, R. Świetlik, *Phase Transition from Mott Insulating Phase into the Charge Ordering Phase with Molecular Deformation in Charge-Transfer Salts κ -(ET)₄[M(CN)₆][N(C₂H₅)₄] 2H₂O (M = Co^{III} and Fe^{III})*, *Chem. Mater* 19 (2007) 2455-2462.
- [68] S. Yasin, E. Rose, M. Dumm, N. Drichko, M. Dressel, J.A. Schlueter, E.I. Zhilyaeva, S. Torunova, R.N. Lyubovskaya, *Electronic and magnetic studies of κ -(BEDT-TTF)₂Hg(SCN)₂Cl*, *Physica B* 407 (2012) 1689-1691.
- [69] K. Kanoda, *Recent progress in NMR studies on organic conductors*, *Hyperfine Interact* 104 (1997) 235-249
- [70] U. Welp, S. Fleshler, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, K.D. Carlson, H.H. Wang, U. Geiser, J.M. Williams, V.M. Hitsman, *Weak ferromagnetism in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl, where (ET) is bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene*, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 840-843.
- [71] M.E. Kozlov, K.I. Pokhodnia, A.A. Yurchenko, *The assignment of fundamental vibrations of BEDT-TTF and BEDT-TTF-d₈*, *Spectrochim. Acta A* 43 (1987) 323-329.
- [72] M.E. Kozlov, K.I. Pokhodnia, A.A. Yurchenko, *Electron molecular vibration coupling in vibrational spectra of BEDT-TTF based radical cation salts*, *Spectrochim Acta A* 45 (1989) 437-444.
- [73] J.E. Eldridge, C.C. Homes, J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, *The assignment of the normal modes of the BEDT-TTF electron-donor molecule using the infrared and Raman spectra of several isotopic analogs*, *Spectrochim Acta A*, 51 (1995) 947-960.
- [74] J.L. Musfeldt, R. Świetlik, I. Olejniczak, J.E. Eldridge, and U. Geiser, *Understanding electron-molecular vibrational coupling in organic molecular solids: Experimental evidence for strong coupling of the 890 cm⁻¹ mode in ET-based materials*, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 014516-014522.
- [75] J.E. Eldridge, Y. Xie, H.H. Wang, J.M. Williams, A.M. Kini, J.A. Schlueter, *Two Interesting Features in the Infrared and Raman Spectra of the 12K Organic Superconductor κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 284 (1996) 97-106.
- [76] J.E. Eldridge, Y. Xie, H.H. Wang, J.M. Williams, A.M. Kini, J.A. Schlueter, *Electron-phonon effects in the organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br*, *Spectrochim. Acta A* 52 (1996) 45-56.
- [77] J. Moldenhauer, Ch. Horn, K.I. Pokhodnia, D. Schweitzer, I. Heinen, H.J. Keller, *FT-IR absorption spectroscopy of BEDT-TTF radical salts: charge transfer and donor-anion interaction*, *Synth. Metals* 60 (1993) 31-38.
- [78] A. Girlando, *Charge Sensitive Vibrations and Electron-Molecular Vibration Coupling in Bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF)*, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 19371-19378.
- [79] D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, N. Drichko, B. Petrov, V. Semkin, R. Vlasova, C. Mezière, P. Batail, *Bandwidth-controlled Mott transition in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x}: Optical studies of localized charge excitations*, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 165113-165124.

- [80] E. Demiralp, S. Dasgupta, W.A. Goddard III, *MSX Force Field and Vibrational Frequencies for BEDT-TTF (Neutral and Cation)*, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 1975-1981.
- [81] T. Imakubo, N. Tajima, M. Tamura, R. Kato, Y. Nishio, K. Kajita, *Supramolecular superconductor θ -(DIETS)₂[Au(CN)₄]*, J. Mater. Chem. A 12 (2002) 159-161.
- [82] T. Imakubo, N. Tajima, M. Tamura, R. Kato, Y. Nishio, K. Kajita, *Supramolecular organic conductor θ -(DIETS)₂[Au(CN)₄]: unique crystal structure and superconductivity under uniaxial strain (DIETS=diiodo(ethylenedithio)diselenadithiafulvalene)*, Synth. Metals 133-134 (2003) 181-183.
- [83] L. Ouahab, F. Setifi, S. Golhen, T. Imakubo, R. Lescouezec, F. Lioret, M. Julve, R. Świetlik, *Charge transfer salts containing a paramagnetic cyano-complex and iodine substituted organic donor involving $-I_{(donor)} \cdots N_{(anion)}$ -interactions*, Comptes Rendus Chimie 8 (2005) 1286-1297.
- [84] R. Laversanne, *The role of anions in the electronic localization of organic conductors*, J. Phys. C: Solid State Phys. 21 (1988) 3081-3089.
- [85] T. Imakubo, T. Shirahata, K. Harvé, L. Ouahab, *Supramolecular organic conductors based on diiodo-TTFs and spherical halide ion X^- ($X = Cl, Br$)*, J. Mater. Chem. 16 (2006) 162-173.
- [86] T. Imakubo, T. Sawa, R. Kato, *Novel molecular conductors, (DIETS)₄M(CN)₄ ($M = Ni, Pd, Pt$): highly reticulated donor-anion contacts by $-I \cdots NC-$ interaction*, Chem. Soc. Chem. Commun. (1995) 1667-1668.
- [87] R. Bozio, C. Pecile in: R.J.H. Clark, R.E. Hester (Eds.), *Spectroscopy of Advanced Materials*, Wiley, Chichester, 1990, p. 1.
- [88] A. Graja, in: J.-P. Fargés (Ed.), *Organic Conductors-Fundamentals and Applications*, Dekker, New York, 1994, p. 229.
- [89] V. M. Yartsev, R. Świetlik, *Infrared properties of quasi-one-dimensional organic semiconductors*, Rev. Solid State Sci. 4 (1990) 69-117.
- [90] G. Visentini, M. Masino, C. Bellitto, A. Girlando, *Experimental determination of BEDT-TTF⁺ electron-molecular vibration constants through optical microreflectance*, Phys. Rev. B 58 (1998) 9460-9467.
- [91] M.J. Rice, L. Pietronero, and P. Brüesch, *Phase phonons and intramolecular electron-phonon coupling in the organic linear chain semiconductor TEA(TCNQ)₂*, Solid State Commun. 21 (1977) 757-760.
- [92] M.G. Kaplunov, Yu.G. Borodko, *Spectroscopy of electroconducting organic ion-radical salts - interaction of conductivity electrons with molecular oscillations*, Khim. Fizika 6 (1987) 1529-1548.
- [93] M.V. Belousov, A.M. Vainrub, R.M. Vlasova, *Resonance interaction and interference of electronic and vibrational-states in quasi-one-dimensional TEA(TCNQ)₂ crystals*, Fiz. Tverd. Tela 18 (1976) 2637-2641.
- [94] A. Girlando, R. Bozio, C. Pecile, J.B. Torrance, *Discovery of vibronic effects in the Raman spectra of mixed-stack charge-transfer crystals*, Phys. Rev. B 26 (1982) 2306-2309.
- [95] M.G. Kaplunov, R.N. Lyubovskaya, *Infrared optical properties of the new organic conductors family (ET)₈[Hg₂X₆(C₆H₅Y)]₂ ($X, Y = Cl, Br$)*, J. Phys. I France 2 (1992) 1811-1818.

- [96] P. Delhaes, C. Garrigou-Lagrange, and J.-M. Fabre, *Electronic and vibrational absorption spectra in DMtTCF and TMTCT salts : Estimation for electronic correlations*, Physica B 143 (1986) 485-487.
- [97] O. Drozdova, K. Yakushi, K. Yamamoto, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Tashiro, D.B. Tanner, *Optical characterization of $2k_F$ bond-charge-density wave in quasi-one-dimensional 3/4-filled (EDO-TTF) $_2X$ ($X=PF_6$ and AsF_6)*, Phys. Rev. B 70 (2004) 075107-075114.
- [98] D. Jankowski, R. Świetlik, E.W. Reinheimer, M. Fourmigué, *Involvement of weak C–H•••X hydrogen bonds in metal-to-semiconductor regime change in one-dimensional organic conductors (o-DMTTF) $_2X$ ($X = Cl, Br, I$): combined IR and Raman studies*, J. Raman Spectr. 42 (2011) 1518-1527.
- [99] D. Jankowski, R. Świetlik, E.W. Reinheimer, M. Fourmigué, *Spectroscopic studies of charge localization in organic metals (DMtTTF) $_2X$ ($X = ClO_4, ReO_4$)*, Phys. Stat. Sol C 9 (2012) 1164-1166.
- [100] U. Fano, *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, Phys. Rev. 124 (1961) 1866-1878.
- [101] B. Horovitz, H. Gutfreund, M. Weger, *Infrared and Raman activities of organic linear conductors*, Phys. Rev. B 17 (1978) 2796-2799.
- [102] D. Pedron, R. Bozio, M. Meneghetti, C. Pecile, *Electronic interactions in the organic conductors (TMTSF) $_2X$ ($X=ClO_4$ and PF_6) and (TMTTF) $_2X$ ($X=Br$ and PF_6) from their infrared spectra*, Phys. Rev. B 49 (1994) 10893-10907.
- [103] M. Taniguchi, Y. Misaki, K. Tanaka, *Theoretical estimation of the electron–molecular vibration coupling in several organic donor molecules*, Solid State Commun. 114 (2000) 75-79.

• Główne osiągnięcia naukowe

- Przeprowadzono kwantowo-mechaniczne obliczenia drgań normalnych dla nowych organicznych donorów: DIEDO, DIETS, DIEDO, DIET, EDT-DTDSF. Uzyskane wyniki pozwalają na przeprowadzenie analizy spektralnej, pod kątem występowania w fazie z uporządkowaniem ładunkowym molekuł obojętnych i naładowanych. Określono, jakie drgania normalne, w przypadku niesymetrycznych organicznych donorów pochodnych TTF, są najbardziej użyteczne w oszacowaniu średniego ładunku na molekułe (ρ). Zwrócono uwagę na fakt, że drgania normalne związane z rozciąganiem wiązań podwójnych C=C należy opisywać, jako superpozycją wszystkich występujących w rdzeniu TTF wiązań podwójnych C=C [H7-H10].
- Pokazano, że pasma elektronowe, obserwowane w widmach dla badanych soli, można interpretować, jako wzbudzenia zlokalizowane na cząsteczce oraz jako przeniesienie elektronu pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami lub węzłami sieci. Do opisu natury tych przejść z powodzeniem zastosowano metody TD-DFT oraz model Dudego-Lorentza. Ponadto, pokazano, że przejścia elektronowe są bardzo czułe na wszelkie zmiany w strukturze elektronowej przewodników organicznych [H1-H13].
- Zwrócono szczególną uwagę na wpływ sprzężenia elektron-drganie wewnątrz-molekularne w procesie lokalizacji elektronów. Dla następujących donorów: DMtTTF, o-DMTTF, DOEO doświadczalnie wyznaczono parametry opisujące siłę oddziaływania elektronów przewodnictwa z drganiami wewnątrz-molekularnymi. Obliczenia tego typu dla niesymetrycznych organicznych donorów przeprowadzone zostały po raz pierwszy. Określono, jakie mody sprzęgają się najsilniej i dla jakich liczb falowych powinno się je obserwować w widmie eksperymentalnym. Ponadto porównano obliczone wartości stałych sprzężeń z odpowiednimi wartościami dla innych donorów organicznych [H10, H13]
- Pokazano, że podsieć anionowa wpływa na rozkład gęstości ładunku w warstwie utworzonej przez organiczne donory w solach BEDT-TTF oraz DOEO. Dostarczono eksperymentalny dowód potwierdzający występowanie oddziaływań typu donor-akceptor [H4, H12].
- Eksperymentalna obserwacja przejścia fazowego ze stanu izolatora Motta do stanu z uporządkowaniem ładunkowym, dla soli w fazie kappa; takie przejście jest obserwowane niezmiernie rzadko. Dla badanych soli w fazie kappa omówiono zmiany w strukturze oscylacyjnej i elektronowej, które doznają w wyniku przemiany fazowej [H4].

Andrzej Zaprawa