

Warszawa, 10 października 2011

**Ocena dorobku naukowego oraz rozprawy habilitacyjnej
dr Waldemara Bednarskiego p.t.
„Wpływ domieszkowania na przewodnictwo elektryczne
i własności ferroiczne wybranych związków $\text{Me}_3\text{X}(\text{SO}_4)_2$ ”**

Ocena dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego

Pan Waldemar Bednarski ukończył w 1995 roku studia na Wydziale Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu, uzyskując tytuł zawodowy magistra ze specjalnością fizyka doświadczalna. Jego praca magisterska została wyróżniona w 1997 roku Nagrodą im. Arkadiusza Piekary, przyznaną przez Polskie Towarzystwo Fizyczne. Opiekunem pracy był Pan prof. dr hab. Stefan Wapłak z IFM PAN, który znacząco wpłynął na dalszy rozwój naukowy Waldemara Bednarskiego.

W październiku 1995 roku Pan Waldemar Bednarski podjął pracę na stanowisku asystenta w Zakładzie Nadprzewodnictwa i Przemian Fazowych Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu. Pracując pod kierunkiem prof. Stefana Wapłaka, mgr Bednarski kontynuował, zapoczątkowane pracą magisterską, badania związane z zastosowaniem elektronowego rezonansu paramagnetycznego do opisu przemian fazowych w ferroikach.

W roku 1999 mgr Waldemar Bednarski obronił, w IFM PAN, pracę doktorską p.t. „Molekularny mechanizm przejścia fazowego w monokryształach DMAAS badany metodą EPR jonów Cu^{2+} , Cr^{3+} i rodnika $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^+$ ”. Promotorem przewodu był profesor Stefan Wapłak. Rozprawa doktorska została wyróżniona w 2000 roku Nagrodą Dyrektora IFM PAN. W tym samym roku dr W. Bednarski awansował na stanowisko adiunkta w IFM PAN.

W roku 2001 dr Bednarski uzyskał Stypendium Krajowe Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, przyznawane obiecującym młodym naukowcom. Stypendium to zostało przedłużone na rok następny.

Od listopada 2005 roku do października roku następnego dr Waldemar Bednarski przebywał na stażu naukowym w *Laboratoire de Physique de l'Etat Condense, Universite du Maine, Le Mans* we Francji.

Dorobek naukowy dr Waldemara Bednarskiego obejmuje 44 publikacje z *listy filadelfijskiej* (obecnie *Thomson Reuters Master Journal List*). Dziesięć prac z tej grupy zostało

opublikowanych przed doktoratem a 34 po doktoracie. Wśród tych prac, 7 publikacji stanowi rozprawę habilitacyjną Pana Waldemara Bednarskiego.

W dorobku naukowym Habilitanta znajduje się ponadto 8 prac opublikowanych w czasopiśmie spoza *listy filadelfijskiej* (w tym 7 po doktoracie, w tym dwie o charakterze monograficznym - opublikowane w polskich periodykach). Dr Waldemar Bednarski jest współautorem 33 komunikatów przedstawionych na konferencjach lub szkołach międzynarodowych. Jego prace były 10-krotnie referowane na konferencjach naukowych, w tym 3 razy osobiście (7 razy przez współautorów). Jest autorem 4 recenzji wydawniczych dla czasopism z listy filadelfijskiej.

Czasopisma z listy *Thomson Scientific*, w których ukazały się prace dra Waldemara Bednarskiego są zróżnicowane i wszystkie mają dobrą renomę. Są to między innymi: *Journal of Physics - Condensed Matter*, *Physica B: Condensed Matter*, *Solid State Ionics*, *Ferroelectrics*, *Applied Magnetic Resonance* a także czasopisma spoza nauk fizycznych, jak np. *Plant Physiology and Biochemistry*.

Prace, których współautorem jest dr W. Bednarski były cytowane przez innych autorów 172 razy (a wykluczając autocytowania współautorów 118 razy), co oznacza, że spotkały się z dużym zainteresowaniem środowiska naukowego.

Od początku swojej pracy naukowej dr Bednarski preferował radiospektroskopowe metody eksperymentalne, które stosował do badania, modyfikacji w ostatnich latach, ferroelektryków a także innych materiałów i układów.

Do głównych osiągnięć naukowych dr Waldemara Bednarskiego przed złożeniem rozprawy habilitacyjnej należy zaliczyć:

- opracowanie algorytmów i programów komputerowych do określania kierunków głównych tensorów struktury subtelnej i nadsubtelnej widm EPR,
- określenie rodzaju oraz temperatury przemian fazowych w ferroelektrykach: $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ oraz $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$,
- zaproponowanie molekularnego mechanizmu przemiany fazowej w nowo odkrytym ferroelektryku $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (w skrócie DMAAS),
- zapoczątkowanie nowatorskiego podejścia metodologicznego opartego na metodzie EPR, dotyczącego opisu zjawisk fizycznych w protonowych przewodnikach superjonowych,
- odkrycie konwersji polaron-bipolaron pomiędzy łańcuchami czystej i domieszkowanej lub modyfikowanej polianiliny (badania z tej tematyki wykonywane były podczas stażu naukowego na Uniwersytecie w *Le Mans*).

W latach 1998-2008 dr Waldemar Bednarski uczestniczył w 5 grantach KBN. W jednym z nich był kierownikiem a w pozostałych - wykonawcą lub głównym wykonawcą.

Dr Waldemar Bednarski prowadził i prowadzi różnorodną współpracę naukową z partnerami z takich ośrodków, jak Instytut Krystalografii RAN w Moskwie, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Gliwicach, Zakład Fizjologii Roślin UAM oraz Katedra Fizjologii Roślin Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu.

Współpraca z biologami zasługuje na szczególne podkreślenie i uznanie, gdyż zaowocowała ona kilkoma bardzo dobrze cytowanymi pracami w takich czasopiśmie, jak *Journal of Plant Physiology* (204, 2006) oraz *Plant Physiology and Biochemistry* (2004). Ponadto współpraca ta pokazuje, jak bardzo fizyka przydaje się w innych naukach. Dzięki zastosowaniu metody EPR, dr W. Bednarski i współpracownicy określili rodzaj powstających wolnych rodników w

badanych roślinach i wykazali, że powstawanie takich rodników może stanowić reakcję obronną rośliny na czynniki stresogenne.

Pan dr W. Bednarski ma wymierny dorobek dydaktyczny, pomimo że Jego głównym miejscem pracy jest instytut badawczy, a nie wyższa uczelnia. W latach 2003-2006 prowadził zajęcia na II pracowni fizycznej dla studentów Wydziału Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej. W roku 2006, podczas stażu naukowego na Uniwersytecie w *Le Mans*, opiekował się magistrantem zaś latem 2000 roku był opiekunem praktyk studenckich w IFM PAN.

Na dorobek organizacyjny dra W. Bednarskiego składa się praca związana z przygotowaniem 2. międzynarodowych konferencji: *XLIX Int. Seminar of Modern Resonances - RAMIS*, Poznań-Będlewo 2001 oraz *XXI Int. Conference on Radio and Microwave Spectroscopy - RAMIS*, Poznań Będlewo 2005. W obu tych konferencjach Habilitant pełnił odpowiedzialną funkcję sekretarza.

Kończąc tę część oceny dorobku Pana dra Waldemara Bednarskiego mogę z pełnym przekonaniem stwierdzić, że mamy do czynienia z bardzo dobrym, samodzielnym pracownikiem naukowym, posiadającym znaczący dorobek naukowy oraz duże doświadczenie dydaktyczne i organizacyjne.

Recenzja rozprawy habilitacyjnej

Na rozprawę habilitacyjną dr Waldemara Bednarskiego składa się cykl 7 publikacji, pochodzących z lat 2003-2010, które ukazały się w czasopismach z *listy filadelfijskiej*. Są to prace opublikowane w: *Journal of Physics-Condensed Matter* (2), *Solid State Ionics* (1), *Solid State Communications* (1), *Journal of Physics D-Applied Physics* (1), *Applied Magnetic Resonance* (1) oraz *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1). Cykl prac tworzących rozprawę habilitacyjną poprzedza zwięzły 18. stronicowy przewodnik.

Wszystkie cząstkowe prace rozprawy są współautorskie. Współautorami są: prof. dr hab. Stefan Wapłak i dr Adam Ostrowski. W czterech pracach Habilitant jest pierwszym autorem, w pozostałych – drugim. Ze szczegółowych i przekonujących oświadczeń współautorów wynika, że wkład doktora Waldemara Bednarskiego we wszystkich pracach objętych rozprawą habilitacyjną był dominujący.

Przedmiotem rozprawy są domieszkowane jonami metali przejściowych, kwaśne siarczany o wzorze ogólnym $\text{Me}_3\text{X}(\text{SO}_4)_2$, gdzie $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_3$ zaś $\text{X} = \text{H}$ lub D . Związki te często opisywane są skrótami: KHS, RHS oraz AHS. Domieszkami paramagnetycznymi były jony: Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{5+} oraz CrO_4^{3-} .

Badane materiały należą do grupy protonowych przewodników superjonowych, zwanych też przewodnikami superprotonowymi, gdyż po przemianie fazowej (w temperaturze zależnej od składu chemicznego) wykazują bardzo znaczną przewodność jonową protonów, dochodzącą do 10^{-1} S/cm. W licznej rodzinie przewodników superjonowych, przewodniki protonowe zajmują szczególną pozycję ze względu na dominującą rolę wiązania wodorowego oraz wyróżnione miejsce wodoru w układzie okresowym, co ma związek z masą i rozmiarami nośników prądu, którymi są jony H^+ .

Tematykę rozprawy habilitacyjnej uważam, za bardzo interesującą nie tylko z poznawczego, ale także z aplikacyjnego punktu widzenia (np. czujniki wilgotności). Zainteresowanie

przewodnikami superprotonowymi datuje się od przeszło 20 lat. W tym miejscu należy podkreślić, że jedne z pierwszych prac na temat związków o podobnym składzie zostały zapoczątkowane przez grupę Pani prof. Bożeny Hilczer z IFM PAN. Po opublikowaniu, w latach 2001 i 2004, dwóch prac prof. Sossiny Haile i współpracowników (z *Caltech* USA), zainteresowanie przewodnikami protonowymi tego typu zostało spotęgowane, ze względu na ich potencjalne zastosowania w wodorowych ogniwach paliwowych. Nie dziwi zatem fakt, że w wielu ośrodkach naukowych na całym świecie trwają prace zmierzające do poprawy ich stabilności termicznej i innych właściwości fizycznych, w tym elektrycznych.

Przewodniki, którym poświęcona jest rozprawa habilitacyjna, miały postać monokryształów, hodowanych w temperaturze pokojowej z przesyconych roztworów wodnych, zawierających wymagane składniki w stechiometrycznych proporcjach. Domieszka była dodawana w ilości ułamka procenta wagowego (w pewnych przypadkach było to więcej). Oprócz monokryształów, w pomiarach właściwości elektrycznych, stosowane były także sprasowane próbki polikrystaliczne.

Podstawową metodą eksperymentalną stosowaną w rozprawie habilitacyjnej był elektronowy rezonans paramagnetyczny EPR. Ponadto stosowany był podwójny rezonans elektronowo-jądrowy ENDOR, spektroskopia dielektryczna, spektroskopia impedancyjna oraz stałoprądowe i zmiennoprądowe pomiary przewodności elektrycznej. We wszystkich przypadkach istotnym parametrem pomiarowym była temperatura.

Przedmiotem zainteresowania Autora rozprawy były:

- uporządkowanie bliskiego zasięgu w RHS, spowodowane przez domieszkę Mn^{2+} ,
- lokalne uporządkowanie protonów w KHS domieszkowanym chromem (CrO_4^{3-}),
- dynamika protonów w kryształach RHS domieszkowanych jonami Mn^{2+} ,
- wpływ domieszkowania manganem na przewodnictwo protonowe AHS,
- lokalne mody sieciowe w przewodnikach KHS i RHS,
- wspomagany elektronowo transfer ładunku w KHS oraz
- nieliniowe efekty w transporcie protonów.

W mojej ocenie recenzowana rozprawa habilitacyjna jest bardzo wartościowa i wnosi do tematyki przewodników protonowych z danej rodziny wiele nowatorskich wątków. Przede wszystkim, po raz pierwszy, według mojej wiedzy, badano kryształy AHS, RHS i KHS domieszkowane jonami paramagnetycznymi i bardzo gruntownie wykorzystano metodę EPR do wytłumaczenia obserwowanych zjawisk fizycznych. Ponadto, bardzo śmiało podjęto trudny problem nieliniowości przewodnictwa elektrycznego, który został oryginalnie rozwiązany. Podoba mi się także trafna analiza temperaturowych zależności przewodności protonowej próbek domieszkowanych i niedomieszkowanych, uwzględniająca wpływ cząsteczek wody oraz atmosfery w której przeprowadzano pomiary przewodności.

Nieliczne zauważone przeze mnie usterki dotyczą edycji pracy [H3], w której prezentowane są widma impedancyjne związku AHS. Według przyjętych standardów widma tego typu powinny być przedstawiane, w taki sposób aby na osiach rzeczywistej i urojonej zespolonej impedancji były identyczne skale. W przeciwnym razie, geometryczny efekt deformacji widm impedancyjnych (tak jak to widać w pracy [H3]) niepotrzebnie nakłada się na deformacje wywołane zjawiskami fizycznymi, co komplikuje wstępną (wizualną) ocenę widma. Powyższa uwaga nie obniża mojej wysokiej oceny recenzowanej pracy.

Do najważniejszych wyników rozprawy zaliczam:

- 1) Wykazanie, że domieszkowanie związków AHS i RHS jonami Mn^{2+} powoduje wzrost protonowej przewodności elektrycznej w fazie ferroelastycznej o kilka rzędów wielkości, co jest spowodowane powstawaniem luk protonowych, które kompensują ładunek elektryczny domieszki paramagnetycznej.
- 2) Wykazanie, że przewodność protonowa w istotny sposób zależy od cząsteczek H_2O , które przy dużej koncentracji domieszki (dużej koncentracji luk) wbudowują się do struktury kryształów w procesie jego powstawania z roztworu wodnego.
- 3) Określenie optymalnej, dla wysokiej przewodności elektrycznej, wartości koncentracji domieszki Mn^{2+} w AHS.
- 4) Zaobserwowanie, że duża koncentracja domieszki paramagnetycznej może indukować porządek bliskiego zasięgu w kryształach RHS, które nie wykazują niskotemperaturowej fazy antyferroelektrycznej. W deuterowanych kryształach RDS, w których istnieje faza antyferroelektryczna, domieszka zaburza porządek dalekiego zasięgu.
- 5) Wykrycie silnych efektów nieliniowych przewodnictwa elektrycznego zarówno w stałych jak i zmiennych polach elektrycznych.

Reasumując chciałbym wyrazić swoje przekonanie, że zarówno, rozpoznawalny w międzynarodowym środowisku naukowym, dorobek naukowy, jak i oryginalna rozprawa habilitacyjna Pana doktora Waldemara Bednarskiego spełniają kryteria stawiane przez ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym. Dlatego wnoszę o dopuszczenie dr. W. Bednarskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

