

Autoreferat prezentujący osiągnięcia w pracy naukowo-badawczej

1 Podstawowe informacje

1.1 Dane personalne

Imię i nazwisko: Urszula Danuta Wdowik

Wykształcenie:

1986-1991 - studia na Wydziale Fizyki i Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutnicznej w Krakowie zakończone uzyskaniem tytułu magistra inżyniera w zakresie Podstawowych Problemów Techniki, specjalność: Fizyka techniczna

1998 - uzyskanie stopnia doktora nauk fizycznych na Wydziale Fizyki i Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutnicznej w Krakowie, specjalność: fizyka ciała stałego

temat rozprawy doktorskiej: Emission mössbauer spectroscopy in rutile single crystals

promotor: prof. dr hab. Krzysztof Ruebenbauer

2005 - uzyskanie dyplomu ukończenia Studiów Podyplomowych kwalifikacyjnych w zakresie Informatyki prowadzonych w Akademii Pedagogicznej w Krakowie

1.2 Przebieg pracy zawodowej

1991-1998 - asystent, Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Krakowie, Wydział Matematyczno - Fizyczny - Techniczny, Instytut Fizyki i Informatyki

1998-2003 - adiunkt, Akademia Pedagogiczna w Krakowie, Wydział Matematyczno - Fizyczny - Techniczny, Instytut Fizyki i Informatyki

od 2003 - adiunkt, Akademia Pedagogiczna w Krakowie (obecnie Uniwersytet Pedagogiczny), Wydział Matematyczno - Fizyczny - Techniczny, Instytut Techniki

2 Osiągnięcia naukowo badawcze w ramach jednotematycznego cyklu publikacji

Jednotematyczny cykl publikacji **Badanie z pierwszych zasad silnie skorelowanego elektronowo układu z defektami punktowymi** stanowi następujący zestaw sześciu oryginalnych prac poświęconych tlenkowi kobaltu (CoO):

E1 Lattice dynamics of CoO from first principles

U. D. Wdowik and K. Parlinski, *Physical Review B* **75**, 104306 (2007)

E2 CoO under pressure from first principles

U. D. Wdowik and D. Legut, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69**, 1698 (2008)

E3 Electronic structure of cation-deficient CoO from first principles

U. D. Wdowik and K. Parlinski, *Physical Review B* **77**, 115110 (2008)

E4 Ab initio study of point defects in the strongly correlated system CoOU. D. Wdowik, *Physical Review B* **84**, 064111 (2011)**P1 Lattice dynamics of cobalt-deficient CoO from first principles**U. D. Wdowik and K. Parlinski, *Physical Review B* **78**, 224114 (2008)**P2 Lattice dynamics of Fe-doped CoO from first principles**U. D. Wdowik and K. Parlinski, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 125601 (2009)

2.1 Charakterystyka jednotematycznego cyklu publikacji

Szczegółowe omówienie jednotematycznego cyklu publikacji zatytułowanego **Badanie z pierwszych zasad silnie skorelowanego elektronowo układu z defektami punktowymi** przedstawiono w *Raporcie* stanowiącym *Załącznik III*. Poniżej zawarto jedynie zwięzłe podsumowanie najważniejszych osiągnięć badawczych uzyskanych w ramach tego cyklu.

Prezentowane prace dotyczą idealnego oraz zawierającego defekty punktowe kryształu CoO. Dostarczają one informacji o lokalnych zmianach struktury elektronowej i magnetycznej tego tlenku pod wpływem defektów punktowych. Cykl zawiera także prace poświęcone wpływowi defektów punktowych na dynamiczne własności sieci CoO. Uzupełnienie powyższej tematyki stanowią badania idealnego CoO przeprowadzone w funkcji ciśnienia zewnętrznego.

W pracach [E3, E4] zbadano wpływ defektów punktowych takich jak wakansje kationowe, domieszki Fe, Al, In oraz kompleksy wakansja-domieszka na własności strukturalne i elektronowe CoO. Wyniki badań teoretycznych zostały odniesione do danych eksperymentalnych uzyskanym metodą emisyjnej spektroskopii mössbauerowskiej. Obliczone z pierwszych zasad przesunięcia izomeryczne i rozszczepienia kwadrupolowe dla kationów podstawieniowych Fe w CoO i Co_{1-x}O wykorzystano do identyfikacji stanów walencyjnych tych domieszek oraz zbadania właściwości ich lokalnego otoczenia sieciowego. Parametry oddziaływań nadsztywnych na jądrze domieszki Fe w CoO i Co_{1-x}O zostały wyznaczone za pomocą metod teorii funkcjonału gęstości (DFT) po raz pierwszy. Prawdopodobnie są to także jedne z pierwszych wyników teoretycznych, które otrzymano wykorzystując metodę DFT dla układu o silnych korelacjach elektronowych i zawierającego defekty punktowe.

Od czasów pracy Wertheim'a opublikowanej w 1961 roku (*Raport [44]*), współistnienie dwuwartościowych i trójwartościowych kationów Fe w CoO było przedmiotem długotrwałych dyskusji (*Raport [48-55]*). Pomimo pojawienia się pewnych pomysłów dotyczących powiązania stanu utlenienia domieszki Fe w CoO ze strukturą defektową układu (*Raport [56-61]*), sugestie te zostały tylko częściowo zweryfikowane przez pewne symulacje atomistyczne (*Raport [62-64]*). Obecne badania, wykonane metodą DFT, przyczyniają się do wyjaśnienia zarówno pochodzenia, jak również mechanizmu stabilizacji różnowalencyjnych stanów domieszek Fe w CoO.

Przez długi okres czasu trwały próby obliczenia z pierwszych zasad dynamiki sieci CoO. Niestety, rachunki te zaniechano z powodu związanego z silnymi korelacjami elektronów w tym układzie i w związku z tym kończyły się one niepowodzeniem. W pracy [E1] pokazano, że włączenie do obliczeń energii Hubbard'a U pozwala na poprawne obliczenie z pierwszych zasad krzywych dyspersji fononów oraz gęstości stanów fononowych w antyferromagnetycznym CoO, a uzyskane w ten sposób wyniki wykazują bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi (*Raport [142]*). Badania przedstawione w [E1] są prawdopodobnie pierwszymi tego typu obliczeniami wykonanymi dla antyferromagnetycznego CoO metodą DFT+ U , które doprowadziły do bardzo dobrej zgodności pomiędzy wynikami teoretycznymi i doświadczalnymi.

W badaniach poświęconych wpływowi defektów punktowych (wakansje kationowe, domieszki Fe) na dynamikę sieci CoO [P1, P2] zaproponowano metodę opisu relacji dyspersji fononów w układach zdeformowanych w oparciu o specjalny *filtr* (szczegóły podano w *Raporcie*). Należy

podkreślić, iż ta metoda znalazła również zastosowanie w projektowaniu eksperymentów wykorzystujących nieelastyczne rozpraszanie neutronów dla układów stechiometrycznych (prywatna informacja od grupy eksperymentalnej Institute Laue-Langevin, Grenoble, Francja). W badaniach dotyczących zarówno układu Co_{1-x}O , jak również kryształu CoO domieszkowanego żelazem wykazano, że defekty punktowe modyfikują przede wszystkim wysokoczęstotliwościowe drgania optyczne w tych układach. Pokazano również, że zasadniczy wkład do modyfikacji wysokoczęstotliwościowego widma fononowego układu zawierającego defekty punktowe pochodzi od bezpośredniego otoczenia defektu, natomiast środowisko kryształu bardziej odległe od defektów punktowych odzwierciedla własności sieci idealnej. Jednocześnie wykazano, że długofalowe fonony akustyczne są nieczułe na defekty punktowe. Szczegółowa analiza widm fononowych dla CoO domieszkowanego kationami Fe pokazała, że domieszka Fe wprowadza do układu własne stałe siłowe, które różnią się od stałych siłowych kationów Co matrycy. To prowadzi do pojawiania się w układzie domieszkowanym dodatkowych modów. Ponadto, badania te wykazały, że zaobserwowane efekty dynamiczne związane z zastąpieniem kationu Co kationem Fe nie mogą być wyjaśnione za pomocą tzw. niedoboru masy pomiędzy kationem podstawieniowym a kationem podstawianym, lecz jedynie za pomocą tzw. defektu stałych siłowych pomiędzy tymi kationami. Należy zaznaczyć, że temperaturowe zależności wartości amplitud ruchu termicznego dla domieszki Fe w CoO wykazują bardzo dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi uzyskanymi z pomiarów frakcji bezdrzutowej dla Fe w CoO metodą emisyjnej spektroskopii mössbauerowskiej (*Raport [60]*).

Badania związane z wpływem ciśnienia na strukturę elektronową i magnetyczną układu o silnych korelacjach elektronowych, wykonane dla idealnego kryształu CoO [E2], stanowią uzupełnienie omawianej tematyki. W pracy [E2] pokazano, że CoO , który jest izolatorem w warunkach ciśnienia normalnego przechodzi transformację do fazy metalicznej, niemagnetycznej pod ciśnieniem około 80 GPa. Transformacji tej towarzyszy zmniejszanie się objętości kryształu o 6-7 %, co pozostaje w bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi (*Raport [145]*). Wykazano również, że w CoO kolaps magnetyczny i zamknięcie przerwy energetycznej, które występują jednocześnie podczas transformacji, są spowodowane utratą przez układ silnych korelacji elektronowych, co powoduje delokalizację elektronów 3d Co. Obliczenia DFT pokazały, że proces delokalizacji następuje stopniowo w związku z poszerzaniem się pasm energetycznych wraz ze wzrastającym ciśnieniem. Ponadto, w pracy [E2] zbadano wpływ potencjału Hubbarda'a U na wartość ciśnienia transformacji CoO , pokazując że mniejszym wartościom U odpowiadają mniejsze wartości ciśnienia przejścia CoO z fazy antyferromagnetycznej do fazy metalicznej, niemagnetycznej. Szczegółowe omówienie zagadnień związanych z wpływem ciśnienia na właściwości fizyczne idealnego kryształu CoO przedstawiono w *Raporcie*.

Należy także nadmienić, że jestem współautorem badań eksperymentalnych nad tlenkiem kobaltu wykonanych metodą emisyjnej spektroskopii mössbauerowskiej (*Raport [60, 61]*).

3 Charakterystyka dorobku naukowego

Mój dorobek naukowy można odnieść do następujących okresów czasowych (uszeregowanych według malejącego porządku chronologicznego):

- od 2006 do chwili obecnej,
- od 1998 do 2005,
- od 1991 do 1997.

Pierwszy okres jest związany z moimi badaniami teoretycznymi w dziedzinie fizyki fazy skondensowanej wykonywanymi za pomocą metod teorii funkcjonału gęstości (DFT). Okres drugi dotyczy mojej działalności naukowej zarówno eksperymentalnej jak i teoretycznej w ramach fizyki fazy skondensowanej, gdzie większość mojego doświadczenia eksperymentalnego jest związana ze spektroskopią mössbauerowską. Natomiast okres trzeci jest związany z moimi badaniami teoretycznymi i eksperymentalnymi, które wykonałam przed uzyskaniem stopnia doktora nauk fizycznych i dotyczą one w znacznej mierze zagadnień związanych ze spektroskopią mössbauerowską.

Moje osiągnięcia naukowo-badawcze są tu prezentowane w odniesieniu do opublikowanych przeze mnie prac, których listę zamieszczono w *Załączniku VI*.

3.1 Główne kierunki badawcze i najważniejsze osiągnięcia w pracy naukowej

Dorobek naukowy w latach 2006-2011

1. *Badania struktury elektronowej i dynamiki sieci idealnych oraz zdeformowanych układów wykazujących silne korelacje elektronowe za pomocą metod DFT*

Wyżej wymieniona tematyka badawcza została opisana w rozdziale 2.1 oraz w *Raporcie (Załącznik III)*.

Ponadto, obliczenia *ab initio* struktury elektronowej i dynamiki sieci wykonano dla monokryształu MnO (*Załącznik VI poz. [10]*), który jest także układem o silnych korelacjach elektronowych. W tym przypadku szczegółowo przedyskutowano wpływ potencjału Hubbard'a na wartości stałych siłowych i widmo fononowe MnO. Wykazano istotny wpływ potencjału Hubbard'a na obliczane częstości fononów optycznych, pokazując że niemożliwe jest uzyskanie zgodności z danymi doświadczalnymi przy zaniedbaniu silnych korelacji elektronowych. Dotyczy to także takich wielkości jak wkład sieciowy do pojemności cieplnej układu, czy ruch termiczny atomów, które zależą od gęstości stanów fononowych.

2. *Badania zachowania się układów pod wpływem wysokich ciśnień za pomocą metod DFT*

- 2.1 *Wpływ ciśnienia na strukturę elektronową układu o silnych korelacjach elektronowych*

Badania te dotyczyły idealnego kryształu CoO i zostały opisane w rozdziale 2.1 oraz w *Raporcie (Załącznik III)*.

- 2.2 *Badania stabilności struktury i termicznych własności materiałów niemagnetycznych za pomocą przybliżenia kwazi-harmonicznego*

W ramach tej tematyki badawczej wykonano szereg obliczeń, których celem było obliczenie z pierwszych zasad diagramów fazowych dla szczególnie ważnych aplikacyjnie materiałów ceramicznych takich jak BeO (*Załącznik VI poz. [8]*), czy AlN (*Załącznik VI poz. [18]*). W obu przypadkach są to jedne z pierwszych obliczeń *ab initio* dla tych materiałów, które uwzględniają efekty temperaturowe. Dzięki wprowadzeniu do obliczeń efektów anharmonicznych poprzez przybliżenie kwazi-harmoniczne, wykazano że zarówno w przypadku BeO jak i AlN, stabilną strukturą dla tych układów w warunkach normalnych ciśnienia i temperatury jest struktura wurcytu, a strukturalne przejście fazowe może odbywać się w warunkach podwyższonej temperatury i wysokiego ciśnienia zewnętrznego jedynie do fazy o strukturze soli kuchennej. Sugerowana przez niektóre obliczenia DFT (pomijające efekty związane z drganiami

sieci) faza blendy cynkowej okazuje się energetycznie najmniej stabilna w całym przedziale teoretycznie zbadanych wartości ciśnienia i temperatury. Uwzględnienie drgań sieci krystalicznej podczas teoretycznego przewidywania stabilności układów ma bardzo istotne znaczenie, co wykazano także w przypadku MgAl_2O_4 (Załącznik VI poz. [19]), pokazując jak energia swobodna pochodząca od fononów wpływa na ciśnienie rozkładu związku MgAl_2O_4 do tlenków periklazu i korundu.

Teoretyczne badania termicznych własności materiałów przeprowadzono także dla układu wykazującego ujemny współczynnik ekspansji termicznej, ReO_3 (Załącznik VI poz. [6]). Badania te wykonano we współpracy z grupą eksperymentalną z Institute Laue-Langevin, Grenoble, Francja, która przeprowadziła na tym związku pomiary nieelastycznego rozpraszania neutronów. Wykonane przez mnie obliczenia z pierwszych zasad są pierwszymi badaniami tego typu dla ReO_3 . Uzyskane wyniki teoretyczne pozostają w bardzo dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi (np. wyznaczona temperatura, w której stała sieci ReO_3 przyjmuje najmniejszą wartość odpowiada wartości uzyskanej na drodze eksperymentalnej). Wykazano, że zjawisko ujemnej rozszerzalności termicznej ReO_3 jest ściśle związane z anizotropią ruchu termicznego atomów tlenu, która pochodzi od anizotropii stałych siłowych na atomach tlenu. Ponadto, pokazano że drgania atomów tlenu w kierunku prostopadłym do wiązania Re-O mają zasadniczy udział w anizotropii ruchu termicznego i są zgodne z modem o symetrii M , który reprezentuje klasę drgań sieci typu RUM (*Rigid Unit Modes*). Pokazano, że mod o symetrii M charakteryzuje wyjątkowo dużą ujemną wartość stałej Grüneisen'a, co dodatkowo potwierdza, że w ReO_3 zjawisko ujemnej rozszerzalności termicznej może zachodzić w obszarze temperatur poniżej temperatury pokojowej.

3. *Badania dynamiki sieci układów wykazujących efekt Jahn'a-Teller'a*

Badania te przeprowadzono dla typowego układu wykazującego zjawisko Jahn'a-Teller'a, którym jest LaMnO_3 (Załącznik VI poz. [2]). Zostały one wykonane we współpracy z grupą eksperymentalną z Institute Laue-Langevin, Grenoble, Francja. Część eksperymentalna dotyczy wyników uzyskanych metodą dyfrakcji neutronów, natomiast obliczenia wykonano metodą DFT wykorzystując przybliżenie kwazi-harmoniczne do zbadania zależności temperaturowych parametrów układu charakteryzujących dystorsje strukturalne związane z efektem Jahn'a-Teller'a w LaMnO_3 . Część teoretyczna dotyczy fazy orbitalnie uporządkowanej, a uzyskane wyniki wykazują bardzo dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi. Na podstawie porównania wyników teoretycznych i eksperymentalnych pokazano, że powyżej temperatury przejścia fazowego ($T_{JT} \sim 700 - 750$ K) istnieje pewna resztkowa dystorsja oktaedrów MnO_6 , którą opisuje mała, aczkolwiek niezerowa wartość tzw. parametru dystorsji. Świadczy to o istnieniu w LaMnO_3 pewnego lokalnego uporządkowania orbitalnego powyżej T_{JT} . Wyniki przeprowadzonych badań dodatkowo potwierdzają jedne z najnowszych danych eksperymentalnych [Phys. Rev. Lett. 98, 137203 (2007), Phys. Rev. Lett. 99, 155503 (2007)] i przyczyniają do pogłębienia wiedzy o fizyce zjawiska Jahn'a-Teller'a w LaMnO_3 .

4. *Badania struktury elektronowej i dynamiki sieci jednowymiarowych układów magnetycznych*

Ta tematyka badawcza realizowana jest we współpracy z Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of the Czech Republic. Wykonano obliczenia struktury elektronowej, dynamiki sieci oraz własności elastycznych dla kwazi-jednowymiarowego układu magnetycznego, CsNiF_3 (Załącznik VI poz. [5]). Badania te przeprowadzono dla kilku

możliwych faz magnetycznych tego układu. Na podstawie wyników obliczeń oznaczono dla CsNiF_3 najbardziej stabilną energetycznie fazę magnetyczną. Wyliczone wartości tensora elastycznego pozwalają zakwalifikować CsNiF_3 do klasy związków określanych mianem "miękkich materiałów", natomiast obliczone wartości tensora drgań termicznych atomów potwierdziły, że kwazi-jednowymiarowy magnetyzm w CsNiF_3 związany jest ze sztywnymi łańcuchami tworzonymi przez kationy Ni. Należy zaznaczyć, że obliczenia *ab initio* dynamiki sieci CsNiF_3 są pierwszymi tego typu badaniami przeprowadzonymi dla tego układu. Ponadto, w ramach tej tematyki badawczej wykonywane są obecnie obliczenia dynamiki sieci oraz struktury elektronowej i magnetycznej innego jednowymiarowego antyferromagnetyka, który dodatkowo wykazuje zjawisko Jahn'a-Teller'a.

5. *Obliczenia z pierwszych zasad stałych kalibracyjnych przesunięć izomerycznych linii mössbauerowskich*

Innym problemem, któremu poświęcono prace (Załącznik VI poz. [7, 13, 16]) było obliczenie stałych kalibracyjnych przesunięć izomerycznych dla następujących linii rezonansowych izotopów mössbauerowskich: 57.60-keV w ^{127}I , 27.72-keV w ^{129}I , 77.34-keV w ^{197}Au , oraz 14.41-keV w ^{57}Fe . Przeprowadzone obliczenia pozwoliły wyznaczyć elektryczne momenty kwadrupolowe jąder w.w. izotopów. W przypadku ^{127}I , ^{129}I oraz ^{197}Au stałe kalibracyjne oraz momenty kwadrupolowe jąder zostały obliczone z pierwszych zasad po raz pierwszy. Wyniki teoretyczne wykazują bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi. Tematyka ta była realizowana we współpracy z Instytutem Fizyki Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie oraz Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of the Czech Republic.

6. *Badania wpływu magnetycznych i niemagnetycznych domieszek na gęstości ładunkowe i spinowe $\alpha\text{-Fe}$*

Pomimo znacznych postępów w projektowaniu tzw. lekkich stopów, konwencjonalne stopy bazujące na żelazie (stale) stanowią wciąż ważną klasę materiałów ze względu na ich różnorodne zastosowania technologiczne. Układy te, podobnie jak $\alpha\text{-Fe}$ zawierające różnorodne domieszki są od wielu lat przedmiotem licznych badań eksperymentalnych, w tym wykorzystujących spektroskopię mössbauerowską. Od dłuższego czasu spore zainteresowanie budzi wpływ magnetycznych i niemagnetycznych domieszek na gęstości ładunkowe i spinowe $\alpha\text{-Fe}$. W związku z tym we współpracy z Zakładem Spektroskopii Mössbauerowskiej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie wykonano serię badań teoretycznych i doświadczalnych poświęconych temu zagadnieniu (Załącznik VI poz. [3, 4, 9]). Wykazano w nich, że znacząca modyfikacja gęstości spinowych i elektronowych w $\alpha\text{-Fe}$ zachodzi dla atomów Fe znajdujących się nie dalej niż w trzeciej strefie koordynacyjnej względem domieszki. Wyniki teoretyczne uzyskane metodą DFT pokazują również, że w przypadku niektórych domieszek dane eksperymentalne mogą być całkiem dobrze opisane czysto fenomenologicznym modelem zaproponowanym przez Miedema i van der Woude [A. R. Miedema and F. van der Woude, Physica B 100, 145 (1980)]. Wyniki wyżej wymienionych prac wydają się istotne dla środowiska naukowego badającego własności technologiczne stali.

7. *Teoretyczne badania mechanizmu transportu jonów w lekkich związkach dla potrzeb magazynowania energii*

Tą tematykę badawczą rozpoczęłam we wrześniu 2011 r. i jest ona realizowana we współpracy z Instytutem Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie oraz EMPA

Swiss Laboratories for Material Science and Technology, Szwajcaria w ramach międzynarodowego projektu badawczego. Ten projekt dedykowany jest fundamentalnym aspektom transportu jonów w złożonych wodorkach zawierających lit, a jego celem jest zrozumienie podstaw tego transportu oraz poprawa własności tych związków ze względu na ich możliwe przyszłe zastosowania jako stałych elektrolitów czy magazynu wodoru. Złożoność badanych w projekcie zagadnień wymaga ścisłej współpracy badań eksperymentalnych i teoretycznych.

Dorobek naukowy w latach 1998-2005

1. *Badania struktury defektowej materiałów, stanów utlenienia i dynamiki domieszek w matrycach monokrystalicznych oraz mikroskopowych mechanizmów dyfuzji za pomocą spektroskopii mössbauerowskiej*

Ta tematyka badawcza dotyczyła tlenku kobaltowego (CoO) (Załącznik VI poz. [20, 21, 22]) oraz dwutlenku tytanu (TiO₂) (Załącznik VI poz. [23]). Opracowano technologię wdyfundowywania radioaktywnego kobaltu do monokrystalicznych próbek TiO₂ i CoO. Wykonane pomiary metodą emisyjnej spektroskopii mössbauerowskiej pozwoliły na opisanie ewolucji stanów walencyjnych domieszki ⁵⁷Fe pochodzącej z radioaktywnego rozpadu ⁵⁷Co w funkcji temperatury oraz ciśnienia parcjalnego tlenu nad próbką. Opis dynamiki domieszki Fe w wyżej wymienionych matrycach monokrystalicznych przeprowadzono w oparciu o pomiary frakcji bezodrzutowej promieniowania linii 14.41-keV. Zbadano także proces dyfuzji radioaktywnej domieszki w CoO i TiO₂ poprzez pomiar poszerzenia dyfuzyjnego linii mössbauerowskiej. Opracowano także techniki otrzymywania Co₃O₄ oraz metalicznego kobaltu z CoO i w związku z tym podobne badania jak wyspecyfikowane powyżej wykonano także dla tych układów (Załącznik VI poz. [20, 21]). Uzyskane wyniki pozwoliły opisać ewolucję struktury defektowej układu Co-O w funkcji temperatury i ciśnienia parcjalnego tlenu. Wyniki pomiarów metodą spektroskopii mössbauerowskiej na monokryształy CoO stały się bazą dla teoretycznych badań struktury defektowej CoO i dynamiki domieszki Fe w CoO wykonanych metodą DFT.

Badania wykonane dla dwutlenku tytanu (Załącznik VI poz. [23]) pokazały, że (a) domieszki ⁵⁷Co (⁵⁷Fe) mogą lokować się w strukturze rutylu zarówno w położeniach węzłowych, jak i międzywęzłowych, (b) wysokospinowe Fe³⁺ powstaje w położeniu węzłowym niezaburzonym przez wakansje tlenowe, (c) wysokospinowe Fe²⁺ tworzy się w położeniu podstawieniowym zaburzonym przez sąsiadującą wakansję tlenową, (d) niskospinowe Fe²⁺ powstaje w położeniu międzywęzłowym sąsiadującym z wakansją tlenową. Pokazano także, że międzywęzłowe domieszki Fe dyfundują bardzo szybko w strukturze TiO₂, podczas gdy domieszki podstawieniowe charakteryzuje bardzo mała wartość współczynnika dyfuzji. Najciekawszym wynikiem pomiarów jest znalezienie egzotycznego stanu żelaza Fe¹⁺. Jednowartościowe żelazo powstaje w wyniku rozpadu promieniotwórczego domieszki macierzystej ⁵⁷Co, dyfundującej bardzo szybko wzdłuż otwartych kanałów struktury rutylu. Jest to stan metastabilny żelaza, który można zaobserwować wyłącznie w temperaturach poniżej 400 K oraz w idealnych (wolnych od defektów) położeniach międzywęzłowych (tzw. położeniach kanałowych).

2. *Badania dynamiki sieci oraz mikroskopowych mechanizmów dyfuzji w układach krystalicznych za pomocą rayleighowskiego rozpraszania promieniowania synchrotronowego*

W połowie lat 90-tych XX wieku, Profesor James G. Mullen z Department of Physics, Purdue University, West Lafayette, USA dysponował najsilniejszymi na świecie źródłami

mössbauerowskimi, których aktywności sięgały 60-70 Ci. Linia mössbauerowska o energii 46.5-keV ze źródła ^{183}W była stosowana m.in. do badania ruchów dyfuzyjnych atomów i dynamiki sieci układów niezawierających jąder rezonansowych. Wykorzystywano tu technikę rayleighowskiego rozpraszania promieniowania mössbauerowskiego (RSMR). Pomiary mogły być wykonywane w dziedzinie energii i czasu. Grupa eksperymentalna kierowana przez Profesora J. G. Mullen'a wykorzystując technikę RSMR wykonała pomiary frakcji bezdrzutowej dla kryształu NaCl w funkcji temperatury oraz przy różnych kierunkach braggowskich rozpraszania wiązki. Wyniki eksperymentalne pokazały, że w odpowiednio wysokich temperaturach (pozwalających zaniedbać anizotropię atomowych czynników rozpraszania), istnieje w kryształach o symetrii kubicznej anizotropia ruchu termicznego jonów Na i Cl. Bazując na dostarczonych przez Profesora J. G. Mullen'a wynikach doświadczeń przeprowadzono pod kierunkiem Profesora Krzysztofa Ruebenbauera z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie szczegółową analizę frakcji bezdrzutowej w NaCl. Wynikiem wspólnych prac było zaproponowanie ogólnego formalizmu pozwalającego opisać dane eksperymentalne. W ramach tego opisu teoretycznego wykazano istnienie anizotropii IV-tego rzędu w kryształach o symetrii sześcienniej (Załącznik VI poz. [24]).

Zagadnieniom związanym z obserwacją w domenie czasu ruchów dyfuzyjnych za pomocą promieniowania synchrotronowego poświęcono pracę (Załącznik VI poz. [25]). Pokazano w niej sposób pomiaru ruchu dyfuzyjnego atomów w monokryształach niezawierających jąder rezonansowych, wykorzystując mechanizm rozpraszania rayleighowskiego wiązek mössbauerowskich promieniowania synchrotronowego w kierunkach braggowskich oraz interferometr NRSR (Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation). W pracy (Załącznik VI poz. [25]) podano także ogólny formalizm matematyczny pozwalający opisać ruch dyfuzyjny atomów po sieci krystalicznej, gdy obserwacje eksperymentalne przeprowadzane są w kierunkach braggowskich. Należy nadmienić, że badania teoretyczne (Załącznik VI poz. [24, 25]) wzbudziły bardzo duże zainteresowanie wśród eksperymentalnych zespołów badawczych wykorzystujących promieniowanie synchrotronowe do badań dyfuzji w różnorodnych materiałach.

Dorobek naukowy w latach 1991-1998

Opracowano teoretyczne modele (Załącznik VI poz. [26, 27]) opisujące dyfuzję domieszek podstawieniowych i międzywęzłowych w strukturze rutylu (TiO_2) oraz procesy związane z relaksacją tensora gradientu pola elektrycznego w związku z ruchem dyfuzyjnym domieszek. Model przedstawiony w (Załącznik VI poz. [27]) jest tzw. modelem podstawowym natomiast model (Załącznik VI poz. [26]) stanowi rozszerzenie modelu (Załącznik VI poz. [27]). Rozszerzony model jest w głównej mierze modelem nierównowagowym pozwalającym śledzić redystrybucję domieszek w trakcie rozpadu promieniotwórczego. Opracowane modele posłużyły do teoretycznych obliczeń widm mössbauerowskich pochodzących od domieszek podstawieniowych i międzywęzłowych dyfundujących po sieci TiO_2 .

Zaproponowano użycie formalizmu teorii półniezmienników w odniesieniu do części wibracyjnej funkcji autokorelacji opisującej frakcję bezdrzutową, a tym samym dynamikę zlokalizowanej domieszki (Załącznik VI poz. [28]). W pracy tej przewidziano istnienie anizotropii frakcji bezdrzutowej w kryształach o symetrii sześcienniej. Istnienie anizotropii frakcji bezdrzutowej w tego typu układach zostało potwierdzone doświadczalnie dla kryształu NaCl [C. K. Shepard, J. G. Mullen, and G. Schupp, Phys. Rev. B 57, 889 (1998); C. K. Shepard, J. G. Mullen, and G. Schupp, Hyperfine Interact. 110, 151 (1997)].

Zaprojektowano i wykonano we współpracy z firmą RENON w Krakowie, nowoczesny spektrometr mössbauerowski MsAa-1 (tzw. nowoczesny spektrometr pierwszej generacji). Nowatorskie rozwiązania techniczne, które zastosowano w spektrometrze MsAa-1 opisano w pracy (Załącznik poz. [29]).

Dokonano przeglądu możliwości i ograniczeń metod eksperymentalnych czułych na przekaz energii i wektora falowego, które mogą być wykorzystywane do badań dyfuzji w układach krystalicznych w skali atomowej (Załącznik VI poz. [30, 31]). Przeprowadzono porównanie pomiędzy spektroskopią mössbauerowską (QMS) i zaburzonymi korelacjami kierunkowymi (TDPAC) (Załącznik VI poz. [30]) oraz rayleighowskim rozpraszaniem i kwazi-elastycznym rozpraszaniem neutronów (QNS) (Załącznik VI poz. [31]).

Większość prac badawczych w okresie 1991-1998 została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Krzysztofa Ruebenbauera z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie.

Dodatkowe informacje dotyczące aktywności naukowo-badawczej (wyszczególnienie uczestnictwa w międzynarodowych i krajowych projektach badawczych oraz współpracy z ośrodkami naukowymi w kraju i zagranicą) oraz dorobku dydaktycznym zawarto w Załącznikach VIII i X.

