

Kraków, 15.03.2012

### Recenzja

rozprawy habilitacyjnej dr inż. Artura Błachowskiego, p.t. „Wpływ domieszek na gęstość spinową i ładunkową w żelazie – badania metodą spektroskopii mössbauerowskiej”.

Rozprawa habilitacyjna dr inż. Artura Błachowskiego dotyczy badań modyfikacji struktury elektronowej żelaza po wprowadzeniu do matrycy metalicznego Fe atomów domieszkowych, głównie pierwiastków metali przejściowych. Badanie zmian w strukturze elektronowej następuje poprzez pomiar wartości takich parametrów struktury nadsubtelnej jak wartość przesunięcia izomerycznego  $S$  oraz wartość nadsubtelnego pola magnetycznego  $B_{hf}$ , działających na jądra żelaza i wyznaczanych metodą spektroskopii mössbauerowskiej jąder  $^{57}\text{Fe}$ . Zmiany wartości tych parametrów dla atomów żelaza znajdujących się w kolejnych strefach koordynacyjnych względem atomu domieszki, odzwierciedlają odpowiednio zmiany gęstości ładunkowej i spinowej elektronów przewodnictwa w miejscu jąder żelaza spowodowanych wprowadzeniem atomów domieszkowych.

Na rozprawę habilitacyjną dr inż. Błachowskiego składa się 14 prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych o międzynarodowym zasięgu. Prace o charakterze eksperymentalnym poświęcone są badaniom oddziaływań nadsubtelnych w metalicznym żelazie domieszkowanym atomami pierwiastków przejściowych 4d i 5d: Nb [3], Mo [10], Ru [4], Rh [9], Pd [1], Os [2] i Ir [7] oraz układów zawierających jako domieszki atomy Ga [5], Cu i Zn [13] i Au [6] (przyjęto numerację prac według wykazu sporządzonego przez habilitanta w jego Autoreferacie). Warto w tym miejscu zaznaczyć, że koncentracje atomów domieszkowych są w niektórych układach bardzo duże i przekraczają granice rozpuszczalności wynikające z równowagowych diagramów fazowych dla stopów podwójnych. Wydaje mi się, że problematyka, cel badań, sposób analizy oraz wnioski otrzymane dla układów z niską koncentracją domieszek są dobrze określone, zaś wyniki uzyskane dla układów o koncentracjach znacznie przekraczających granice rozpuszczalności są znacznie mniej klarowne (patrz analiza widm rezonansowych uzyskanych dla układów Fe-Cu i Fe-Zn, diskutowanych w pracy [13]).

Badania mössbauerowskie dla linii gamma o energii 14.4 keV w  $^{57}\text{Fe}$  zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej w geometrii transmisyjnej przy użyciu emitującego pojedynczą linię rezonansową komercyjnie dostępnego źródła  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  oraz spektrometru mössbauerowskiego ze stałym przyśpieszeniem. Kształt linii rezonansowej został opisany formułą z tzw. całą transmisyjną, co pozwala na uwzględnienie odstępstwa od kształtu linii Lorentza spowodowanej skończoną grubością absorbenta. Wszystkie te elementy stanowią standardową procedurę stosowaną w badaniach eksperymentalnych techniką efektu Mössbauera oraz w analizie widm rezonansowych.

Ponieważ w badanych układach każde widmo rezonansowe zawiera wiele składowych o różnych wartościach parametrów struktury nadsubtelnej, związanych z obecnością atomów domieszki w różnych odległościach od atomów żelaza, analiza widm rezonansowych wymaga przyjęcia pewnego sposobu postępowania. W prezentowanych pracach przyjęto, że każda domieszka powoduje taką samą modyfikację elektronowej gęstości ładunkowej oraz gęstości spinowej w obszarze jąder żelaza znajdujących się w  $i$ -tej strefie koordynacyjnej względem położenia domieszki. Zmiany te, po przetłumaczeniu na wartości przesunięcia izomerycznego oraz wartości nadsubtelnego pola magnetycznego oznaczono jako  $\Delta S_i$  i  $\Delta B_i$  ( $i$  – numer strefy

koordynacyjnej). Założono, że rozkład liczby domieszek w poszczególnych strefach względem położenia dowolnego atomu żelaza dany jest rozkładem Bernoulliego, co pozwala znacznie zmniejszyć liczbę zmiennych parametrów w analizie widm rezonansowych. Taki sposób postępowania, szeroko stosowany do analizy widm absorpcji rezonansowej w układach niejednorodnych, został wykorzystany między innymi przez I.Vincze i I.A.Campbella w jednej z ważniejszych i bardziej obszernych wcześniejszych prac poświęconych temu zagadnieniu (I.Vincze i I.A.Campbell, J. Phys. F: Metal Phys. 3 (1973) 647). Redukcja liczby swobodnych parametrów jest tutaj bardzo ważna, ponieważ w kilku przypadkach eksperymentalne widma absorpcji rezonansowej, na przykład widma dla układów: PdFe, RhFe, IrFe, CuFe i AuFe, nie wykazują odpowiedniej zdolności rozdzielczej pozwalającej na wiarygodną analizę dużą liczbą niezależnych składowych.

Bardzo trafnym wydaje mi się porównanie rozkładu natężeń składowych wynikającego z przyjęcia rozkładu Bernoulliego z rozkładami otrzymanymi z analizy widm rezonansowych algorytmem zaproponowanym przez Hessego i Rübarta, który nie wymaga przyjęcia konkretnego modelu rozkładu natężeń składowych widma (J.Hesse i A.Rübarth, J. Phys. E 7 (1974) 526). Zaobserwowanie jakościowej zgodności pomiędzy obydwooma rozkładami natężeń dla takich układów jak: PdFe, MoFe, RuFe, RhFe, OsFe i IrFe przy uwzględnieniu modyfikacji wartości  $S$  i  $B_{hf}$  dla atomów żelaza włącznie do trzeciej strefy koordynacyjnej względem atomu domieszki, czyni cała prowadzoną przez autorów analizę bardziej wiarygodną. Dobrym testem poprawności analizy widm rezonansowych wydaje mi się także wykazanie, że średnie wartości przesunięcia izomerycznego  $\langle S \rangle$  i magnetycznego pola nadsubtelnego  $\langle B_{hf} \rangle$  są proporcjonalne do koncentracji domieszek.

Pewien niedosyt sprawia brak wyraźnego porównania uzyskanych rezultatów, na przykład w artykule habilitanta mającym charakter przeglądowy i podsumowujący jakby wszystkie uzyskane wyniki eksperymentalne [8] lub w Autoreferacie, z wynikami uzyskanymi we wcześniejszych pracach (choć prace te są cytowane). A szkoda, ponieważ wyniki eksperymentalne, na przykład wartości przyczynku  $\Delta B_1$  dla takich układów jak: MoFe, RuFe, RhFe, OsFe i IrFe są w całkiem dobrej zgodności z wartościami prezentowanymi w cytowanej już pracy Vincze i Campbella.

Trzy prace poświęcone są omówieniu wyników obliczeń *ab initio* wpływu domieszek na wartości przesunięć izomerycznych oraz wartości nadsubtelnego pola magnetycznego w metalicznym żelazie (prace [11], [12] i [14]). W obliczeniach użyto przygotowanego w Uniwersytecie Wiedeńskim oprogramowania: pakietu VASP stosowanego do wyznaczania położenia atomów żelaza w pobliżu domieszki (po wprowadzeniu domieszki odległości pomiędzy atomami Fe są inne aniżeli w metalicznym żelazie) oraz pakiet WIEN2k używanego do obliczeń struktury pasmowej (ładunkowej i spinowej gęstości elektronów przewodnictwa) i związanych z tym walencyjnych przyczynków do wartości parametrów struktury nadsubtelnej: przesunięcia izomerycznego oraz wartości nadsubtelnego pola magnetycznego. Założono, że wkład do wartości tych parametrów wnoszony przez elektrony rdzenia (dla metali przejściowych 3d elektrony: 1s, 2s i 3s) nie ulega zmianie, tzn. jest niezależny od jakości i koncentracji domieszek.

Rachunki zostały przeprowadzone dla żelaza domieszkowanego pierwiastkami metali przejściowych 3d, 4d i 5d oraz Cu, Zn, Ga i Au (patrz [14]). Poza wyliczeniem konkretnych wartości  $\Delta S_i$  i  $\Delta B_i$ , przeprowadzone obliczenia pozwoliły na stwierdzenie, że domieszka wywiera zauważalny wpływ na wartości parametrów struktury nadsubtelnej działających na jądra żelaza głównie do 3-ciej strefy koordynacyjnej licząc od położenia atomu domieszkowego, co stwierdzono także eksperymentalnie analizując widma absorpcji rezonansowej  $^{57}\text{Fe}$ .

Wyniki obliczeń całkowitej gęstości elektronowej, przetłumaczone na wartości przesunięć izomerycznych dla jąder żelaza znajdujących się w 1-szej strefie koordynacyjnej względem położenia domieszki, pozwoliły uzasadnić przy pomocy obliczeń prowadzonych z pierwszych zasad prawidłowość stosowanego z powodzeniem od wielu lat do interpretacji wartości przesunięć izomerycznych w stopach fenomenologicznego modelu zaproponowanego przez Midemę i van der Woude (*Physica*, 100 B (1980) 145) (praca [12]).

Wyniki obliczeń gęstości spinowej zostały porównane zarówno z rezultatami eksperymentalnymi jak i z wynikami obliczeń numerycznych dla domieszek 3d-elektronowych elektronowych w żelazie przedstawionych w pracy G. Rahmana i innych (*Phys. Rev. B* 81 (2010) 184423).

Należy żałować, że porównanie z wynikami eksperymentalnymi zostało przeprowadzone tylko na poziomie średnich wartości  $\langle S \rangle$  i  $\langle B_{hf} \rangle$ , dokładniej dla wartości  $d\langle S \rangle/dc$  oraz  $d\langle B_{hf} \rangle/dc$ , gdzie  $c$  jest koncentracją domieszek. Sądzę, że bardziej precyzyjne byłoby porównanie na poziomie indywidualnych przyczynków  $\Delta S_i$  oraz  $\Delta B_i$  ( $i=1-3$ ) dla atomów żelaza w poszczególnych strefach koordynacyjnych, czyli na przykład porównanie liczb zamieszczonych w TABELI 2 w pracy [14] z wartościami eksperymentalnymi zebranymi w TABELI, w mającym charakter przeglądu artykułu habilitanta [8]. Można wtedy zauważyć, że istnieje zasadnicza zgodność pomiędzy wartościami obliczonymi i eksperymentalnymi, chociaż w niektórych przypadkach występują też znaczące a nawet jakościowe różnice np. dla układów z domieszkami Rh i Ir, kiedy przyczynki do wartości pola nadsubtelnego  $B_{hf}$  dla atomów żelaza umieszczonych w pierwszej strefie koordynacyjnej względem domieszki ( $\Delta B_1$ ) różnią się znakiem. Dość korzystnie wypada także porównanie z wynikami obliczeń wykonanych dla układów z domieszkami atomów pierwiastków przejściowych 3d, prezentowanych w cytowanej już pracy G. Rahmana i innych (*Phys. Rev. B* 81 (2010) 184423), chociaż także tutaj w niektórych przypadkach występują znaczące różnice ilościowe, jak na przykład dla wartości przyczynku  $\Delta B_1$  w układach zawierających domieszki Ni i Zn.

Podsumowując część naukową działalności dr inż. A. Bachowskiego stwierdzam, że uprawiana przez niego problematyka, jakoś prowadzonej pracy eksperymentalnej, analiza uzyskanych wyników eksperymentalnych jak i próba ich teoretycznego opisu, wywierają korzystne wrażenie. Pomimo faktu, że podczas ostatnich kilkudziesięciu lat, między innymi poprzez budowę silnych źródeł promieniowania elektromagnetycznego, wypracowano wiele metod efektywnego testowania struktury pasmowej na poziomie mikroskopowym oraz badania spinowej polaryzacji elektronów przewodnictwa (co niewątpliwie przyczyniło się do znacznie lepszego zrozumienia własności magnetycznych metali), ciągle metody badania oddziaływań nadsubtelných dają pożyteczne wyniki. Ma to miejsce zwłaszcza wtedy, kiedy uzyskane wyniki eksperymentalne uzupełnione są rachunkami teoretycznymi stosującymi nowoczesne i bardzo zaawansowane metody numeryczne.

Oświadczenia współautorów wszystkich 14 publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej dr inż. A. Bachowskiego pozwalają sądzić, że prace o charakterze eksperymentalny habilitant wykonał prawie że samodzielnie. Udział współautorów ograniczył się do przygotowania polikrystalicznych stopów metodą topienia w łuku elektrycznym, testowania niektórych stopów metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz konsultacji w analizie widm mössbauerowskich. W pracach obliczeniowych, habilitant niewątpliwie uzyskał wsparcie dr Urszuli Wdowik, specjalizującej się w obliczeniach *ab initio* struktury elektronowej przy pomocy pakietów programowych VASP i WIEN2k.

Pełna lista opublikowanych przez dr inż. Błachowskiego prac, łącznie z tytułami prac prezentowanych podczas konferencji naukowych oraz tytułami wygłoszonych seminariów

została umieszczona w Załączniku 6. Lista opublikowanych prac liczy 50 pozycji, z których prawie wszystkie ukazały się w czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu. Uważam, że z prac wykonanych poza przedstawionymi w rozprawie habilitacyjnej, warto wyróżnić dwie prace dotyczące własności magnetycznych nowo odkrytych nadprzewodników na bazie żelaza. Prace te, wykonane we współpracy z fizykami z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu oraz Laboratorium Fizyki Ciała Stałego ETH w Zurychu, zostały opublikowane w renomowanym czasopiśmie fizycznym *Physical Review B*. Uprawianie tej problematyki wydaje się być dość perspektywiczne, chociaż wyjście w przyszłości poza metodę spektroskopii mössbauerowskiej byłoby mocno wskazane i zalecane. Habilitant może się także wykazać aktywnym uczestnictwem w Konferencjach naukowych (48 pozycji), w większości odbywających się w Polsce i związanych tematycznie z problematyką badań prowadzonych metodą spektroskopii mössbauerowskiej (na przykład odbywające się cyklicznie co 2 lata Ogólnopolskie Seminaria Spektroskopii Mössbauerowskiej, OSSM). Z międzynarodowych konferencji warto wymienić uczestnictwo w „International Conference on the Application of the Mössbauer Effect” ICAME, Wiedeń, Austria, 2009 (wystąpienie ustne oraz plakat) oraz udział w konferencji „XI Latin American Conference on the Application of the Mössbauer Effect” LACAME 2008, La Plata, Argentyna (dwa plakaty). Habilitant wygłosił 11 seminariów, głównie w macierzystej uczelni oraz w Akademii Górniczo-Hutniczej.

Z obowiązku recenzenta podaję niektóre wskaźniki liczbowe charakteryzujące i jakby podsumowujące działalność naukową habilitanta, zaczerpnięte z dostarczonej mi dokumentacji:

Summary <i>impact factor</i> publikacji według Journal Citation Reports	58.529
Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science	132
Indeks Hirscha według bazy Web of Science	8

Za swoją działalność naukową dr inż. Bachowski uzyskał wyróżnienie Rektora Akademii Górniczo-Hutniczej (2001) oraz czterokrotnie nagrodę Rektora Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie (2002, 2007, 2009 i 2010). Jego rozprawa doktorska została wyróżniona przez Radę Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej AGH (2001).

Dr inż. Artur Błachowski, jako pracownik Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie, prowadzi zajęcia dydaktyczne z następujących przedmiotów: fizyka jądrowa, język i techniki programowania oraz metody numeryczne. Wielokrotnie był opiekunem prac dyplomowych studentów Uniwersytetu Pedagogicznego, zarówno na stopień licencjata jak i na stopień magistra. Tematyka prowadzonych przez niego prac dyplomowych jest bardzo obszerna. Prowadzi także działalność popularyzatorską związaną tematycznie z jego specjalizacją w dziedzinie spektroskopii mössbauerowskiej. W ramach projektu współfinansowanego przez Unię Europejską, prowadził popularno-naukowe wykłady z zakresu fizyki jądrowej dla krakowskich licealistów.

Biorąc pod uwagę obszerną i dobrze ocenioną działalność naukową habilitanta, jego zaangażowanie w działalność dydaktyczną i popularyzatorską, wnoszę o dopuszczenie dr inż. Artura Błachowskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Krzysztof Tomala  
Instytut Fizyki  
Uniwersytet Jagielloński