

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Јана Радаковић

**ЕЛЕКТРОНСКА СТРУКТУРА И  
ГРАДИЈЕНТИ ЕЛЕКТРИЧНИХ ПОЉА  
ИНТЕРМЕТАЛНИХ ЈЕДИЊЕЊА  $\text{HfV}_2$  И  
 $\text{ZrV}_2$  – ЧИСТИХ, ДОПИРАНИХ  
ТАНТАЛОМ И КАДМИЈУМОМ И  
ЊИХОВИХ ХИДРИДА**

докторска дисертација

Београд, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Jana Radaković

**ELECTRONIC STRUCTURE AND  
ELECTRIC FIELD GRADIENTS OF HfV<sub>2</sub>  
AND ZrV<sub>2</sub> INTERMETALLIC  
COMPOUNDS – PURE, DOPED WITH  
TANTALUM AND CADMIUM, AND THEIR  
HYDRIDES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Научноистраживачки рад ове докторске дисертације је део пројекта “Истраживање интерметалика и полупроводника и могућа примена у обновљивим изворима енергије”, ОИ 171001, чији је руководиоца др Божидар Цекић. Истраживања су спроведена у Институту за нуклеарне науке “Винча”, Лабораторији за нуклеарну и плазма физику (011), под руководством др Јелене Белошевић-Чавор, вишег научног сарадника. Изабрани ментор са Факултета за физичку хемију је академик, проф. др Миљенко Перић.

За чланове комисије за преглед и одбрану докторске дисертације изабрани су:

1. Академик, проф. др Миљенко Перић, редовни професор Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду
2. др Јелена Белошевић-Чавор, виши научни сарадник Института за нуклеарне науке „Винча”, Универзитет у Београду
3. др Милена Петковић, доцент Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду
4. др Васил Котески, научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча”, Универзитет у Београду

*Мојој мами!*

*Искористила бих ову прилику да се захвалим својим професорима, менторима и колегама из Института за нуклеарне науке „Винча“ и Факултета за физичку хемију, на помоћи и подршци коју су ми пружали протеклих година.*

*Неизмерну захвалност дугујем академику, проф. др Миљенку Перићу, врхунском професору и научнику, од кога сам у, за мене, изузетно тешкој ситуацији добила беспоговорну и несебичну помоћ, каква може да се очекује само од најближих пријатеља или људи чија величина превазилази границе речи. Захвална сам му на саветима и разговорима, након којих сам увек одлазила са више питања него што сам долазила, као и на томе што ме је упутио у групу дивних истраживача у Институту „Винча“.*

*Свом ментору из института др Јелени Белошевић-Чавор, која ме је увела у „тајне“ прорачуна у чврстим системима, захваљујем се на пријатељству и огромној подршци при изради ове докторске дисертације. Посебно сам јој захвална на пруженом разумевању и спремности да саслуша сваки мој предлог и идеју и да ми увек пружи праве смернице.*

*Др Божидару Цекићу, научнику инспиративног и препознатљивог ентузијазма, увек спремном да помогне студентима и младим истраживачима, јер ми је омогућио да учествујем на пројекту којим руководи.*

*Др Милени Петковић захваљујем се на интересовању које је показала приликом читања ове дисертације, експедитивности и свим корисним саветима и предлозима.*

*Због изузетног залагања и стручних савета, који су ми помогли да одговорим на многа питања током израде тезе, дугујем захвалност др Василиу Котеском. Посебно бих се захвалила драгој колегиници др Ани Умићевић, због несебичне помоћи и стрпљења које је имала док ме је уводила у егзотичан свет временски зависних пертурбованих угаоних корелација. Због тога што су свако моје питање, колико год било безначајно, прихватили са завидном озбиљношћу и увек одговарали у најкраћем могућем року.*

*Увек насмејаној и ведрој др Драгици Стојић захваљујем се на несаломивом оптимизму и драгоценим саветима које ћу заувек памтити. Катарини Ђирић (сада Баталовић), драгом пријатељу и најбољем сараднику кога неко може да пожели, бескрајно сам захвална на свим интересантним и конструктивним*

*дискусијама које су учиниле рад у „Винчи“ непроцењивим искуством, као и колеги Валентину Ивановском.*

*Специјалну захвалност заслужује проф. др Јелена Радић Перић, јер ми је сваки пут несебично помогла.*

*Велико ми је задовољство и част што сам имала прилику да сарађујем са свима Вама и да стекнем пријатељства која бих волела да задржим заувек!*

*Поред људи који су ми помогли на професионалном плану, не могу да се не захвалим драгим особама које су све време веровале у мене. Неизмерну захвалност дугујем својој мами, која ми је увек била ослонац и без које никада не бих могла да постигнем све што сам до сада успела. Свим својим пријатељима, али нарочито Младену и Јелени, који су све време били уз мене и у најтежим моментима умели да ме насмеју!*

## Електронска структура и градијенти електричних поља интерметалних једињења $\text{HfV}_2$ и $\text{ZrV}_2$ – чистих, допираних танталом и кадмијумом и њихових хидрида

### *Резиме*

Основу истраживања ове докторске дисертације чине компјутерски прорачуни базирани на теорији функционала густине, односно методи линеаризованих проширених равних таласа са комплентим потенцијалом. Ово је релативно нова теоријска метода имплементирана у програмском пакету Wien2k, којим су рађени сви прорачуни.

Истраживања су конципирана тако да се докторска дисертација састоји из два сегмента. У првом делу испитивана је локална структура, електронске особине и градијенти електричних поља интерметалних једињења  $\text{HfV}_2$  и  $\text{ZrV}_2$ , без и са убаченим допантима танталом и кадмијумом. Проучаване су три температурске модификације  $\text{HfV}_2$  (кубна, тетрагонална и орторомбична), и једна  $\text{ZrV}_2$  (кубна), а након анализе чистих једињења испитивана је промена електронских особина која се јавила након имплантације допаната. Израчунати градијенти електричних поља и параметри асиметрије упоређивани су са одговарајућим експерименталним вредностима, добијеним методом временски разложених пертурбованих угаоних корелација гама зрачења, чиме је утврђено које атомске позиције заузимају убачени допанти. На основу добијених резултата непобитно су утврђене просторна група и атомске позиције хафнијума и ванадијума у нискотемпературској орторомбичној модификацији  $\text{HfV}_2$ , које су раније биле спорне услед постојања противречних резултата у литератури. Такође, потврђено је да ненулти градијент електричног поља измерен на позицији тантала у кубној решеци  $\text{HfV}_2$  потиче због његове измештености из равнотежног положаја.

Други део докторске дисертације односи се на испитивање промене електронске структуре кубне Лавес фазе једињења  $\text{HfV}_2$ , настале због убацивања водоника на једну од три интерстицијалне позиције у кристалној решеци. На овај начин симулиран је интерстицијални хидрид  $\text{HfV}_2\text{H}_x$  у коме је број водоника по јединици формуле износио од један до четири. Приказани су резултати

истраживања ефеката које улазак водоника има на јединичну ћелију, електронску структуру кристала и градијенте електричних поља ванадијума којима је водоник окружен. Сврха овог дела истраживања била је утврђивање интерстицијалне позиције у кристалној решеци коју водоник најлакше заузима и у којој концентрацији. Добијени резултати су допуњени израчунатим енталпијама формирања свих хидрида овог једињења, чијим је међусобним поређењем анализирана њихова стабилност.

**Кључне речи:** електронска структура;  $\text{HfV}_2$ ;  $\text{ZrV}_2$ ; хидриди; дефекти; окупираност атомских позиција; градијенти електричних поља

**Научна област:** физичка хемија

**Ужа научна област:** теоријска физичка хемија чврстог стања

**УДК број:**

**544.22:544.344-19(043.3)**



**Electronic structure and electric field gradients of HfV<sub>2</sub> and ZrV<sub>2</sub>  
intermetallic compounds – pure, doped with tantalum and cadmium, and  
their hydrides**

*Abstract*

This doctoral dissertation consists of density functional theory based calculations, conducted with Wien2k computational code, which implements full-potential linearized augmented plane wave plus local orbital method. The dissertation is divided into two segments. First part addresses the local structure, electronic properties, and electric field gradients of pure and doped intermetallic compounds HfV<sub>2</sub> and ZrV<sub>2</sub>. Three temperature modifications of HfV<sub>2</sub> – cubic, tetragonal and orthorhombic – and only one, cubic, modification of ZrV<sub>2</sub> were investigated. After the analysis of electronic structure and electric field gradients of pure intermetallic compounds, crystal lattices were doped with impurities tantalum or cadmium. Electric field gradients were calculated on the atomic site of the inserted probe-atoms, and results were compared with the existing experimental data from the time differential perturbed angular correlation and nuclear magnetic resonance measurements. This comparison enabled us to determine the lattice site occupied by impurities in every examined structure, exact space group, and crystallographic positions of hafnium and vanadium in the low-temperature orthorhombic modification of HfV<sub>2</sub>. In addition, we have confirmed that the measured, nonzero electric field gradient in the tantalum-doped cubic HfV<sub>2</sub> structure originates from the displacement of tantalum from its equilibrium position in the cubic environment.

In the second part of the thesis, first principles calculations of the electronic structure, formation enthalpies, and electric field gradients in the cubic hydride HfV<sub>2</sub>H<sub>x</sub> are presented. In cubic, C15 Laves phases, hydrogen can occupy three possible interstitial positions: 96g, 32e, and 8b. To investigate the change in electronic structure before and after hydrogenation, and effects that hydrogen has on the unit cell, electric field gradients induced by this atom on the surrounding vanadium were calculated, and compared with the existing nuclear magnetic resonance measurements. By this comparison, distribution of hydrogen atoms in the crystal lattice, as well as the occupation of possible interstitials was studied. By calculating the formation enthalpies

of every formed hydride, stability changes that occurred during the hydrogen insertion were investigated. In addition to this, origin of the electric field gradient on vanadium in  $\text{HfV}_2$  hydrides was determined.

**Keywords:** electronic structure;  $\text{HfV}_2$ ;  $\text{ZrV}_2$ ; hydrides; point defects; site preference; electric field gradients

**Scientific field:** physical chemistry

**Field of scientific specialization:** theoretical solid state physical chemistry

**UDC number:**

**544.22:544.344-19(043.3)**

## Садржај

<b>1. Увод .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Теоријски увод – квадруполне интеракције .....</b>	<b>3</b>
2.1. Спин језгра и његов квадруполни момент .....	3
2.2. Градијент електричног поља .....	5
2.3. Рачунање градијента електричног поља у програмском пакету Wien2k .....	7
2.3.1. Веза између облика функције градијента електричног поља у декартовим и сферним координатама .....	7
2.3.2. Валентни члан укупног градијента електричног поља .....	10
2.3.3. Орбитални доприноси валентном члану градијента електричног поља .....	11
2.4. Хамилтонијан квадруполне интеракције и његова очекивана вредност....	13
<b>3. Теоријски увод – прорачуни електронске структуре кристала.....</b>	<b>17</b>
3.1. Основи прорачуна електронске структуре кристала.....	17
3.2. Основи теорије функционала густине .....	17
3.2.1. Хоенберг – Конова теорема .....	19
3.2.2. Кон – Шамове једначине.....	20
3.2.3. Изменско – корелациони потенцијал.....	24
3.2.4. Решавање Кон – Шамових једначина.....	25
3.3. Прорачуни електронске структуре у кристалним системима .....	25
3.4. Базисни сетови у прорачунима електронске структуре кристала.....	26
3.4.1. Метод проширених равних таласа .....	26
3.4.2. Метод линеаризованих проширених равних таласа .....	28
3.4.3. APW+lo и LAPW+LO – проширени равни таласи са локалним орбиталама.....	30
3.5. „Band structure” програми .....	35
<b>4. Експерименталне нуклеарне технике.....</b>	<b>36</b>
4.1. Примена нуклеарних метода у испитивању хиперфиних интеракција кристалних система .....	36
4.2. Пертурбоване угаоне корелације гама зрачења – основни појмови.....	38
4.2.1. Класично и квантно тумачење угаоних корелација и основа експеримента.....	39
4.3. TDPAC апаратура и експеримент .....	42
4.3.1. Предности и недостаци PAC методе.....	45

<b>5. Основни услови неопходни за складиштење водоника.....</b>	<b>48</b>
5.1. Складиштени капацитет интерметалних и металних хидрида .....	48
5.2. Термодинамика хидрирања: енталпија формирања хидрида добијена методом теорије функционала густине .....	50
5.2.1. Прорачун енталпије формирања методом теорије функционала густине .....	51
5.2.2. Оперативна температура и енталпија формирања за складиштење водоника .....	53
5.3. Кинетика хидрирања .....	53
<b>6. Електронска структура, градијенти електричних поља и структурне карактеристике једињења <math>HfV_2</math> и <math>ZrV_2</math>.....</b>	<b>54</b>
6.1. Опште особине испитиваних једињења $HfV_2$ и $ZrV_2$ .....	54
6.1.1. Просторне групе и температурске модификације испитиваних једињења .....	55
6.1.2. Детаљи прорачуна .....	58
6.2. Испитивање градијената електричних поља у чистим једињењима $HfV_2$ и $ZrV_2$ .....	60
6.2.1.Поређење резултата добијених теоријом функционала густине и нуклеарном магнетном резонанцијом .....	60
6.2.2. Правци главних компонената градијента електричног поља .....	62
6.2.3. Орбитални доприноси највећој компоненти градијента електричног поља .....	66
6.2.4. Анализа електронске структуре испитиваних једињења – густина електронских стања .....	68
6.3. Градијенти електричних поља на танталу и кадмијуму у једињењима $HfV_2$ и $ZrV_2$ .....	72
6.3.1. Одређивање атомских позиција нечистоћа у кубном једињењу $HfV_2$ .....	72
6.3.2. Ненулта вредност градијента електричног поља на танталу у кубној позицији хафнијума .....	75
6.3.3. Атомска позиција нееквивалентног ванадијума у орторомбичном једињењу $HfV_2$ .....	76
6.3.4. Орбитални доприноси највеће компоненте градијента електричног поља .....	79
6.3.5. Градијенти електричних поља на допантима танталу и кадмијуму у кубном $ZrV_2$ .....	80
<b>7. Хидриди интерметалног једињења <math>HfV_2</math>.....</b>	<b>82</b>
7.1. Складиштење водоника у интерметалним једињењима .....	82

7.1.1. Хидриди интерметалних једињења .....	83
7.1.2. Хидриди Лавес фаза.....	85
7.2. Хидриди испитиваног једињења $HfV_2$ .....	86
7.2.1. Кристална структура $C15$ хидрида.....	87
7.2.2. Детаљи прорачуна електронске структуре $HfV_2H_x$ .....	89
7.3. Градијенти електричног поља у хидридима $HfV_2$ лавес фазе.....	89
7.3.1. Испитивање окупираности тетраедарских позиција у $HfV_2$ .....	89
7.3.2. Орбитални доприноси највеће компоненте градијента електричног поља .....	93
7.4. Енталпија формирања хидрида: стабилност $HfV_2H_x$ и редослед попуњавања интерстицијалних тетраедара .....	96
7.4.1. Утицај растојања на број складиштених атома водоника .....	98
7.5. Електронска структура хидрида $HfV_2H_x$ : испитивање густине електронских стања .....	99
7.6. Порекло градијента електричног поља и веза са расподелом електронске густине у хидридима $HfV_2$ лавес фазе .....	105
<b>8. Закључак .....</b>	<b>111</b>
<b>Референце .....</b>	<b>114</b>
Прилог А.....	120
Прилог Б .....	122
Прилог В.....	123
Биографија аутора.....	125
Изјава о ауторству.....	126
Изјава о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада.....	127
Изјава о коришћењу.....	128

## ***Коришћене скраћенице и изрази без одговарајућег превода***

- EFG – градијент електричног поља (Electric Field Gradient)
- PAS – систем главних координатних оса (Principle Axis System)
- DOS – густина електронских стања (Density Of States)
- f.u. – јединица формуле (Formula Unit)
- a.u. – атомске јединице (Atomic Unit)
- MT – без адекватног превода (Muffin Tin Sphere)
- DFT – теорија функционала густине (Density Functional Theory)
- LDA – апроксимација локалне густине (Local Density Approximation)
- GGA – апроксимација генерализованиг градијента (Generalized Gradient Approximation)
- LAPW+LO – линеаризовани проширени равни таласи плус локалне орбитале (Linearized Augmented Plane Waves plus Local Orbitals)
- APW+lo – проширени равни таласи плус локалне орбитале (Augmented Plane Waves plus Local Orbitals)
- FP-LAPW – линеаризовани проширени равни таласи са комплетним потенцијалом (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave)
- AIM – атоми у молекулу (Atoms in Molecules)
- ASA – апроксимација атомске сфере (Atomic Sphere Approximation)
- ZPE – нулта енергија (Zero Point Energy)
- NMR – нуклеарна магнетна резонанција
- TDPAC – временски разложене пертурбоване угаоне корелације (Time Differential Perturbed Angular Correlations)
- Band structure codes
- Semicore states
- Muffin Tin sphere
- Computational material science

## 1. Увод

Производња материјала, унапред јасно дефинисаних особина, у последњим деценијама постаје изузетно актуелна у свету науке и индустрије. Израда нових функционалних материјала захтева одлично познавање везе између електронске, односно кристалне структуре, и макроскопских особина жељених материјала. Да би ово било омогућено, без непотребног трошења експерименталних и финансијских средстава, неопходно би било предвиђање макроскопске, односно микроскопске – електронске структуре, која би одговарала захтеваним особинама. Према томе, да би се успоставила корелација између електронске структуре и макроскопских особина, теоријско и експериментално испитивање кристалних система захтева пажњу како са тачке гледишта могуће примене материјала, тако и са чисто фундаменталног становишта.

Један од начина за постизање тог циља је испитивање хиперфиних интеракција у кристалним системима, које је у последњој деценији посебно било усмерено ка изучавању кристалографске структуре, локалне симетрије и тачкасте групе симетрије атома; прецизном одређивању позиција атома у кристалу, као и присуства и позиције нечистоћа и шупљина у кристалној решеци (1-11). Захваљујући великом броју квадруполно активних језгара, употребом све већег броја експерименталних нуклеарних метода, омогућено је испитивање карактеристика кристалних система, на атомском и субатомском нивоу. Стандардне експерименталне технике испитивања хиперфиних интеракција су нуклеарна магнетна резонанција и електронска парамагнетна резонанција, а у посебним експерименталним условима користе се: интеракција поларизованих неутрона са поларизованим језгрима, нуклеарна специфична топлота или метода временски разложених пертурбованих угаоних корелација. Међутим, једнозначна и недвосмислена интерпретација резултата ових мерења, често није могућа без подршке резултата теоријских прорачуна одговарајућих параметара. Почетком деведесетих година прошлог века, Карлхајнц Шварц и његови сарадници дали су посебно значајан допринос истраживањима хиперфиних интеракција, након објављивања рада у коме су представили нову теоријску методу за испитивање ове физичке појаве (12, 13). Због начина постављања прорачуна базираних на

комплетном потенцијалу, који ће касније да буде представљен, постоји велика могућност повезивања хиперфиних интеракција, електричне и магнетне природе, са локалном електронском структуром или атомским окружењем. Захваљујући томе, као и великој хемијској и изотопској селективности нуклеарних метода, комбинација поменутих експеримената и компјутерских прорачуна даје врло прецизне локалне информације. Самим тим, долази се до изузетно прецизних података о електронској структури, структурној уређености кристала, расподели атома – проба, односно квадруполних језгара и његових најближих суседа. Поред овога, могуће је и испитавање присуства и позиција атомских нечистоћа, допаната или шупљина у кристалној решети.

Оваквим истраживањима одређују се трендови у понашању различитих класа материјала, али се, такође, налазе и објашњења за већ постојеће. Налажење везе између електронске структуре и макроскопских особина никако није тривијалан посао, међутим, због „једноставности“ описивања густине наелектрисања, а самим тим и великог броја физичких карактеристика материјала које из ње поризилазе, овом врстом истраживања је донекле омогућено.



## 2. Теоријски увод – квадруполне интеракције

### 2.1 Спин језгра и његов квадруполни момент

Хиперфине интеракције представљају интеракције електричних, односно магнетних момената језгра са одговарајућим електричним и магнетним моментима у молекулу или кристалу. Најчешћи тип хиперфиних интеракција је квадруполна интеракција: интеракција квадруполног момента језгра ( $Q$ ) са градијентом електричног поља (Electric field gradient – EFG), који настаје када електронска расподела одступа од сферне симетрије. Поред овога могућа је појава магнетне хиперфине интеракције или њихова комбинација.

Уз масу и наелектрисање, спин је својствена особина свих елементарних честица, а оператор спинског угаоног момента језгра ( $\hat{I}$ ) је једнак:

$$\hat{I} = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad [2.1.1]$$

У претходној формули  $I$  представља спински квантни број. Оператор пројекције спинског угаоног момента језгра ( $\hat{I}_z$ ) на просторно дефинисан координатни систем је једнак:

$$\hat{I}_z = m_I \hbar \quad [2.1.2]$$

Језгра са нуклеарним спином  $I \geq 1/2$  увек имају магнетни диполни момент различит од нуле, док језгра са нуклеарним спином  $I \geq 1$  имају још и електрични квадруполни момент.<sup>1</sup>

Једноставна физичка интерпретација квадруполног момента језгра је одступање нуклеарног наелектрисања од сферне симетрије. Квадруполни момент може да има и позитиван и негативан знак, који указује на начин одступања нуклеона од сферне симетрије и то тако да када је квадруполни момент негативан, нуклеарно наелектрисање је спљоштено око осе спина језгра, док је у случају позитивног издужено.

<sup>1</sup> Ако је нуклеарни спин већи од  $3/2$  тада постоји и магнетни октополни момент.

Математичка формулација нуклеарног мултиполног момента добија се развијањем потенцијала  $V'(\vec{r})$  потеклог од густине нуклеарног наелектрисања, у Тејлоров ред до другог степена:

$$V'(\vec{r}) = \int \frac{\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' = \frac{Q}{r} + \sum_{i=1}^3 \frac{x_i Q_i}{r^3} + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^3 \frac{x_i x_j Q_{ij}}{r^5} \quad [2.1.3]$$

Сходно томе, у Декартовом координатном систему, где  $x_k$  представља Декартове координате, нуклеарни мултиполни momenti за монополни, диполни и квадруполни момент су једнаки:

$$\begin{aligned} Q_0 &= \int \rho'(\vec{r}) d^3r \\ Q_i &= \int x_i \rho'(\vec{r}) d^3r \\ Q_{ij} &= \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho'(\vec{r}) d^3r \end{aligned} \quad [2.1.4]$$

при чему је  $\rho'(\vec{r})$  густина нуклеарног наелектрисања. Како се мултиполни momenti најчешће изражавају у сферним координатама,<sup>2</sup> развијање потенцијала  $V'(\vec{r})$  преко сферних хармоника је много практичније. У следећој једначини је дат општи израз за нуклеарни мултиполни момент изражен у тим координатама:

$$Q_{lm} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int r^l \rho'(\vec{r}) Y_{lm}(\theta, \varphi) d\vec{r} \quad [2.1.5]$$

Заменом одговарајућих вредности за квантне бројеве  $l$  и  $m$ , при чему, за монополни, диполни и квадруполни момент  $l$  узима вредности од 0 до 2, респективно, добијају се одговарајући нуклеарни momenti језгра:

$$\begin{aligned} Q_0 &= \sqrt{4\pi} \int \rho'(\vec{r}) Y_{00}(\theta, \varphi) d^3r \\ Q_{1m} &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int r \rho'(\vec{r}) Y_{1m}(\theta, \varphi) d^3r \\ Q_{2m} &= \sqrt{\frac{4\pi}{15}} \int r^2 \rho'(\vec{r}) Y_{2m}(\theta, \varphi) d^3r \end{aligned} \quad [2.1.6]$$

У овим изразима,  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  су реални сферни хармоници, чији су облици до  $l = 2$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2$ ) дати у прилогу А ове тезе.

<sup>2</sup> У програмском пакету, Wien2k, коришћеном за израду ове тезе потенцијал се рачуна изражен у сферној нотацији, због чега ће мултиполни momenti и тензор градијента електричног поља да буду представљени и на овај начин.

Нумеричке вредности нуклеарних квадруполних момената могу да се одређују како експериментално, тако и теоријски, и често су дате у литератури (14, 15).

## 2.2 Градијент електричног поља

Градијент електричног поља око неког језгра јавља се ако је околно наелектрисање нехомогено распоређено, при чему величина градијента поља зависи од степена одступања расподеле од сферне симетрије. Ова физичка величина се представља као симетричан тензор другог реда, а одређена је другим изводом електростатичког потенцијала  $V(\vec{r})$ <sup>3</sup> по просторним координатама, на месту језгра:

$$V_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial r_i \partial r_j} \right|_{\vec{r}=0} \quad [2.2.1]$$

У овој једначини  $V_{ij}$  представљају компоненте градијента електричног поља, изражене у Декартовим координатама.

У глобалном координатном систему (КС) везаном за, рецимо, кристалне осе, градијент електричног поља око неког атома је представљен као  $3 \times 3$  тензор, обично ненултих, недијагоналних матричних чланова. Будући да се све локалне особине кристала (особине везане за, на пример, један посматрани атом) брже и прецизније описују у локалном КС, везаном за атом од интереса, пожељно је из глобалног КС, одговарајућим трансформацијама, прећи у локални. Како ни у овом случају матрица градијента електричног поља не мора да буде дијагонална, ради једноставнијег рачуна прелази се на, такозвани, систем главних оса (Principle Axis System – PAS) градијента електричног поља, у коме јесте, и када матрица добија следећи облик:

---

<sup>3</sup>  $V(\vec{r})$  је електростатички потенцијал који потиче како од електронског, тако и од нуклеарног наелектрисања у посматраном систему. У Декартовом, односно сферном,

координатном систему једнак је:  $V(\vec{r}) = \int_{\Omega} \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \equiv \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(\theta, \varphi)$ .

$$V_{ij}^{PAS} = \begin{bmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{bmatrix} \quad [2.2.2]$$

Однос три главне компоненте је, по конвенцији, такав да је  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$  и увек важи Лапласова једначина  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ .<sup>4</sup>

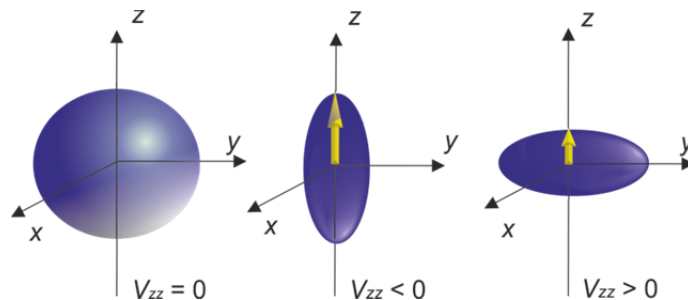
Због трансформације координатног система из локалног у систем главних оса, јављају се три додатна степена слободе, изражена у Ојлеровим угловима, којима је одређена оријентација једног координатног система у односу на други. У зависности од тачкасте групе симетрије атома од интереса поменути два координатна система могу да се поклапају.

За карактерисање величине градијента електричног поља увек се узима његова највећа компонента  $V_{zz}$ , међутим, за потпуно описивање ове физичке појаве потребно је познавање пет независних компонената. Ако је градијент електричног поља изражен у Декатровим координатама ( $V_{ij}$ ), у виду  $3 \times 3$  квадратне матрице, потребно је познавање две од три његове главне компоненте, као и три Ојлерова угла. Са друге стране, ако је представљен у сферним координатама ( $V_{LM}$ ) треба знати пет компоненти симетризованог угаоног момента другог реда ( $L = 2, |M| = 0, |\pm 1|, |\pm 2|$ ), што ће бити разјашњено нешто касније у тексту.

Физичка интерпретација највеће компоненте градијента поља, изражене у Декартовим координатама, јесте мера одступања електронске густине од сферне симетрије у околини посматраног језгра. Знак ове компоненте даје додатну информацију о расподели електронског наелектрисања, и то на начин приказан на слици 2.2-1.

---

<sup>4</sup> У литератури може да се нађе и следећи однос компонентата градијента електричног поља:  $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ , односно  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ , због чега је неопходно увек навести о којој конвенцији је реч.



**Слика 2.2-1** Шематски приказ расподеле наелектрисања којим је одређен знак градијента електричног поља

Величина којом је одређено одступање градијента електричног поља од аксијалне симетрије дефинише се као параметер асиметрије  $\eta$  и бездимензионална је величина, која може да има вредности од 0 до 1:

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad [2.2.3]$$

Ако тачкаста група симетрије разматране атомске позиције има ротациону осу бар трећег реда параметар асиметрије је нула. На крају, требало би да је јасно, да у случају кубне тачкасте групе симетрије позиције посматраног атома, градијент електричног поља не постоји, односно да је  $V_{zz} = V_{yy} = V_{xx} = 0$ .<sup>5</sup>

На основу свега реченог, види се да је испитивање ове величине од великог значаја, јер се због његове физичке природе лако долази до информација о анизотропији наелектрисања у молекулима или кристалима (16-18).

## 2.3 Рачунање градијента електричног поља у програмском пакету

### Wien2k

#### 2.3.1 Веза између облика функције градијента електричног поља у Декартовим и сферним координатама

Градијент електричног поља око неког атома у кристалу могуће је врло прецизно израчунати коришћењем компјутерских програма базираних на теорији

<sup>5</sup> Постоји пет тачкастих група симетрије које немају градијент електричног поља, а то су три тетраедарске ( $T_d$  ( $T_d$ ),  $43m$  ( $T_d$ ) и  $m\bar{3}$  ( $T_h$ )) и две октаедарске ( $O_h$  ( $O_h$ ) и  $m\bar{3}m$  ( $O_h$ )).

функционала густине (Density functional theory – DFT) и методом линеаризованих проширених равних таласима са комплетним потенцијалом (Full potential linearized augmented plane waves – FP-LAPW). Програм, који врло прецизно рачуна електронску расподелу у близини језгра у кристалима, и којим је, самим тим, омогућено рачунање градијента поља око атома је Wien2k (19).

У овом компјутерском коду, као и у осталим програмима који рачунају електронску структуру кристала, градијент електричног поља се рачуна када је изражен у сферним координатама. Међутим, како је, ради физичке интерпретације резултата, потребно знати компоненте ове величине у Декартовом координатном систему, у овом поглављу ће да буде представљена њихова веза.

За почетак, пођимо од тога да свака аналитичка функција, у овом случају су то електронска густина и потенцијал, може да се, уместо у Тејлоров ред, развије преко сферних хармоника:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L \rho_{LM}(r) Y_{LM}(\theta, \varphi) \underset{\substack{\text{у скраћеном} \\ \text{облику}}}{\equiv} \sum_{LM} \rho_{LM}(r) Y_{LM}(\theta, \varphi) \quad [2.3.1]$$

односно:

$$V(\vec{r}) = \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(\theta, \varphi) \quad [2.3.2]$$

У претходним једначинама  $\rho_{LM}(r)$  и  $V_{LM}(r)$  су коефицијенти развоја укупне електронске густине и потенцијала, а, условно речено, имају улогу  $L$ -тог члана у развоју функције у Тејлоров ред. Оба коефицијента апроксимативно имају облик  $\rho_{LM}(r) \propto r^L \rho_{LM}$ , односно  $V_{LM}(r) \propto r^L V_{LM}$ , при чему је  $\rho_{LM}(V_{LM})$  везано за извод функције  $\rho(\vec{r})$  ( $V(\vec{r})$ ) од  $\vec{r}$  у центру масе језгра ( $\vec{r} \rightarrow 0$ ), тако да зависи од њеног облика, али не и од  $\vec{r}$ .  $Y_{LM}(\theta, \varphi)$  су симетризовани сферни хармоници, такозвани хармоници решетке, конструисани уврштавањем тачкасте групе симетрије посматране атомске позиције (операције симетрије инваријантне на позицију атома).<sup>6</sup>

<sup>6</sup> Разлика између класичних сферних хармоника  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , односно угаоних момената ( $l$  и  $m$ ), и хармоника решетке  $Y_{LM}(\theta, \varphi)$ , односно симетризованих угаоних момената ( $L$  и  $M$ ), се назначавала великим и малим ознакама  $LM$  и  $lm$ .

Поређењем чланова развоја било које функције дате у сферним координатама:

$$f(\vec{r}) = \sum_{lm} f_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sum_{lm} (a_{lm} + b_{lm}r + c_{lm}r^2 + O(r^3)) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad [2.3.3]$$

и чланова развоја исте те функције у Тејлоров ред:

$$f(\vec{r}) = f(0) + \sum_{i=1}^3 \left. \frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i} \right|_{x_i=0} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left. \frac{\partial^2 f(x_i, x_j)}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x_i=x_j=0} x_i x_j + O(r^3) \quad [2.3.4]$$

добија се веза између њихових коефицијената. Будући да је градијент електричног поља функција која се због зависности од растојања мења у непосредној близини језгра, у развоју те функције довољно је посматрати чланове до другог реда. Уврштавањем израза за реалне сферне хармонике (видети прилог А) добијају се коефицијенти развоја  $a_{lm}$ ,  $b_{lm}$  и  $c_{lm}$ , који у овом случају одговарају коефицијентима  $\rho_{LM}$ , односно  $V_{LM}$ , као и веза између Декартове и сферне нотације.

Да би се нашао ова веза у случају градијента електричног поља, који је други извод електростатичког потенцијала по координатама, посматра се други извод његове функције, за случај када  $\vec{r}$  тежи нули. Овде неће бити представљено целокупно извођење, које може да се нађе у литератури (20), већ само крајњи облик ове везе:<sup>7</sup>

---

<sup>7</sup> У прецизном превођењу градијента поља из Декартових у сферне координате, у изразу за други извод одговарајуће функције јавља се величина  $1/3\Delta V(0)$ , која одговара потенцијалу када се електронска густина налази на месту језгра. У нерелативистичким прорачунима ово је могуће искључиво за  $s$  електроне, док је у релативистичким могуће и за  $p_{\frac{1}{2}}$  електроне, а последица је изомерски помак.

$$\begin{aligned}
V_{ij}(r) &= \left( \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial i \partial j} \right) \Big|_{\vec{r} \rightarrow 0} = \\
&= \begin{pmatrix} V_{xx} - \frac{1}{3} \Delta V & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} - \frac{1}{3} \Delta V & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} - \frac{1}{3} \Delta V \end{pmatrix} = \\
&= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^2} \begin{pmatrix} V_{22} - \frac{1}{\sqrt{3}} V_{20} & V_{2,-2} & V_{21} \\ V_{2,-2} & -V_{22} - \frac{1}{\sqrt{3}} V_{20} & V_{2,-1} \\ V_{21} & V_{2,-1} & \frac{2}{\sqrt{3}} V_{20} \end{pmatrix} \quad [2.3.5]
\end{aligned}$$

Изузимајући члан  $1/3 \Delta V(0)$ , види се да је веза између два начина третирања три главне компоненте тензора градијента електричног поља:

$$\begin{aligned}
V_{xx} &= V_{22} - \frac{1}{\sqrt{3}} V_{20} \\
V_{yy} &= -V_{22} - \frac{1}{\sqrt{3}} V_{20} \\
V_{zz} &= \frac{2V_{20}}{\sqrt{3}}
\end{aligned} \quad [2.3.6]$$

### 2.3.2 Валентни члан укупног градијента електричног поља

Компоненте градијента електричног поља могу да се представе као сума два члана, такозваног, *валентног* члана ( $V_{ii}^{val}$ ) и доприноса *решетке* ( $V_{ii}^{lat}$ ). С обзиром на то да се укупан градијент електричног поља описује својом највећом компонентом  $V_{zz}$  ( $V_{20}$ ) као и да остале компоненте могу да се изведу, на основу горе поменутих услова, овде ће да буду представљени само чланови  $V_{zz}^{val}$  и  $V_{zz}^{lat}$ . Валентни члан потиче од електронске густине локализоване у оквиру  $MT$  сфере,<sup>8</sup>

<sup>8</sup>  $MT$  сфера је атомска сфера, радијуса ( $R_{mt}$ ), унапред дефинисаног у атомским јединицама, позиционирана око неког атома у кристалној решети. Радијуси атомских сфера бирају се тако да



тако да одговара интегралној компоненти електронске густине  $\rho_{20}(r)$ , подељеној са  $r$ , у области од центра масе до  $r = R_{mt}$ :

$$V_{zz}^{val} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot V_{20}^{val} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left[ \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \cdot \int_0^{R_{mt}} \frac{\rho_{20}(r)}{r} dr \right] \quad [2.3.7]$$

У изразу за градијент електричног поља у Декартовим координатама, који овде није представљен, али може да се нађе у литератури (21), зависност од радијуса је облика  $r^{-3}$ . Превођењем у сферне координате добија се израз [2.3.7] у коме фигурише  $r^{-1}$  зависност.

Допринос решетке потиче од наелектрисања изван МТ сфере и, с обзиром на начин бирања величине сфера – ради минимизације интерстицијалног простора – може да се рачуна простим одузимањем валентног доприноса од укупне вредности градијента поља.<sup>9</sup>

За утврђивање порекла градијента електричног поља довољно је да се анализира  $V_{ii}^{val}$ , јер је због  $r^{-1}$  у изразу [2.3.7], вредност укупног градијента поља приближно једнака валентном члану.

### 2.3.3 Орбитални доприноси валентном члану градијента електричног поља

У програмском пакету Wien2k коефицијенти развоја функције густине  $\rho_{LM}(r)$  рачунају се сумирањем радијалних таласних функција ( $R_{lm}(r)$ ) кристалних нивоа ( $E_n^k$ ) до Фермијеве енергије ( $E_F$ ), по угаоним моментима  $lm$  и  $l'm'$ :

$$\rho_{LM}(r) = \sum_{E_n^k \leq E_F} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} R_{lm}(r) R_{l'm'}(r) G_{LL'}^{Mmm'} \quad [2.3.8]$$

---

се оне скоро додирују, па је простор између њих (интерстицијални простор) минимизиран. Детаљан опис свих параметара прорачуна, укључујући и поменуте, дат је у поглављу 3.4

<sup>9</sup> Битно је да се валентни члан и допринос решетке у прорачунима базираним на теорији функционала густине не мешају са параметрима истих назива који се јављају у такозваној *point* – *charge* методи.

У овом изразу  $G_{LL'}^{Mmm'}$  су реални Гаунтови коефицијенти који представљају интеграл производа три сферна хармоника, одређена угаоним моментима  $L(M)$ ,  $l(m)$  и  $l'(m')$  (видети прилог А). Гаунтовим коефицијентима уводи се зависност од симетризованих угаоних момената  $L$  и  $M$ , која се не појављује у радијалним таласним функцијама. Преко изборних правила:

$$L + l + l' = 2n$$

$$|l - l'| \leq L |l + l'| \quad [2.3.9]$$

$$M + m + m' = 0$$

уводе се гранични услови за дозвољене вредности ових угаоних момената.

Разбијањем укупне електронске густине  $\rho(\vec{r})$  на чланове потекле од симетризованих орбитала  $\rho_{LM}(r)$  (израз [2.3.1]), валентни допринос градијента електричног поља може да се растави на, такозване, *орбиталне доприносе* ( $V_{ii}^{ll}$ ). Како је за рачунање градијента поља потребан члан до  $L = 2$ , комбинацијом вредности угаоних момената и изборних правила [2.3.9] добија се дозвољени орбитални допринос одговарајућих орбитала:

$$\begin{aligned} 1. \quad l' = l \geq 1 \quad (pp, dd, ff) \\ \text{и} \\ 2. \quad |l - l'| = 2 \quad (sd, pf) \end{aligned} \quad [2.3.10]$$

На основу овога види се да је у овом програму, за  $\rho_{2M}$  могуће добити искључиво  $pp$ ,  $dd$ ,  $ff$ ,  $sd$  и  $pf$  доприносе.

Физички смисао орбиталних доприноса лежи у томе да веће одступање  $l$ -парцијалне електронске расподеле од сферне симетрије одговара већој нумеричкој вредности  $V_{zz}^{ll}$ . У суштини, укупан валентни члан градијента поља дефинисан је као сума свих парцијалних доприноса:

$$V_{ii}^{val} = V_{ii}^{pp} + V_{ii}^{dd} + V_{ii}^{ff} + \dots \quad [2.3.11]$$

У зависности од испитиваних атома одређени доприноси могу да преовлађују. Ако је, на пример, највећа компонента градијента поља дефинисана доприносом

рецимо само  $p$  електрона  $V_{zz}^{val} \approx V_{zz}^{pp}$ , тада је  $V_{zz}^{val}$  пропорционално функцији анизотропије  $p$  наелектрисања ( $\Delta n_p$ ):

$$\Delta n_p = \frac{n_x + n_y}{2} - n_z \quad [2.3.12]$$

Са друге стране, ако је  $V_{zz}^{val} \approx V_{zz}^{dd}$ , доминантна је функција анизотропије  $d$  наелектрисања:

$$\Delta n_d = n_{x^2-y^2} + n_{xy} - \frac{n_{xz} + n_{yz}}{2} - n_{z^2} \quad [2.3.13]$$

У претходним једначинама  $n_{lm}$  представља број електрона који окупира одговарајуће орбитале, а добија се интеграцијом орбитално растављене густине стања до Фермијеве енергије. У раду објављеном још деведесетих година (22) нађена је пропорционалност ових величина и то тако да за  $p$  електроне има облик:

$$V_{zz}^{pp} = \frac{4}{5} \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \langle r^{-3} \rangle_p \Delta n_p \approx 7.74 \langle r^{-3} \rangle_p \Delta n_p \quad [2.3.14]$$

а за  $d$  електроне:

$$V_{zz}^{dd} = \frac{4}{7} \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \langle r^{-3} \rangle_d \Delta n_d \approx 5.54 \langle r^{-3} \rangle_d \Delta n_d \quad [2.3.15]$$

Као и у поменутом раду, овде је  $\langle r^{-3} \rangle_l$  скраћена ознака за радијалне интеграле  $p$  и  $d$  таласних функција,  $R_{1m}$  и  $R_{2m}$ , који у себи садрже зависност од  $r^{-3}$ .

## 2.4 Хамилтонијан квадруполне интеракције и његова очекивана вредност

Када су описане величине, градијент електричног поља и нуклеарни квадруполни момент, може да се пређе и на разматрање њихове интеракције. Хамилтонијан електричне квадруполне интеракције ( $\hat{H}_Q$ ) одређен је спрезањем оператора нуклеарног квадруполног момента ( $\hat{Q}_{2M}$ ) и оператора градијента електричног поља ( $\hat{V}_{2M}$ ):

$$\hat{H}_Q = \hat{V}_{2M} \cdot \hat{Q}_{2M} \quad [2.4.1]$$

Након замене одговарајућих оператора, хамилтонијан квадруполне интеракције, изражен у Декартовим координатама, има следећи облик: <sup>10</sup>

$$\hat{H}_Q^{PAS} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{zz}\hat{I}_z^2 + V_{yy}\hat{I}_y^2 + V_{xx}\hat{I}_x^2) \quad [2.4.2]$$

У овом изразу  $e$  представља елементарно наелектрисање,  $Q$  вредност нуклеарног квадруполног момента,  $I$  спин језгра, а  $\hat{I}_i$  пројекцију оператора спина језгра на изабрану осу. Ако се у претходни израза уврсти параметар асиметрије, добија се нешто модификован облик:

$$\hat{H}_Q^{PAS} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x - \hat{I}_y)] \quad [2.4.3]$$

У сферним координатама хамилтонијан квадруполне интеракције има облик:

$$\hat{H}_Q^s = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q V^{(2,q)} T^{(2,-q)} \quad [2.4.4]$$

Енергија квадруполне интеракције је очекивана вредност хамилтонијана квадруполне интеракције у датом стању. Најједноставнији, а и не тако редак, случај је када се посматрано језгро налази у аксијално симетричном пољу ( $V_{xx} = V_{yy}$ ) када је хамилтонијан квадруполне интеракције једнак:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \quad [2.4.5]$$

Тада су матрични елементи за стање језгра спина  $I$ :

<sup>10</sup> Електрична квадруполна интеракција није једини члан који се јавља при описивању електростатичке интеракције између језгра и електрона. Детаљно извођење електростатичке интеракције може да се нађе у докторској дисертацији А. Умићевић (43).

Укратко, први члан је класична кулоновска интеракција између наелектрисања и, само по себи је јасно да, има ненулту вредност. Други члан је једнак нули, а потиче од интеракције између нуклеарног диполног момента и електричног поља. Очекивана вредност Хамилтонијана ове интеракције је нула због парности оператора који га одређују. Наиме, сферни хармоници поседују такву особину да под операцијом просторне рефлексije ( $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ ) имају парност која зависи од вредности угаоног момента на следећи начин:  $Y_m \rightarrow (-1)^l Y_m$ . Према томе, за свако  $l = 2k + 1$  оператор диполног момента  $\hat{Q}_{1m}$  има негативну парност. Међутим, како својствена функција која га одређује има коначну, сви нуклеарни мултиполни моменти са непарним  $l$ , укључујући и нуклеарни диполни момент, нестају.

$$\langle I'_z | \hat{H}_Q | I_z \rangle = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I+1)} [3I_z^2 - I(I+1)] \delta_{I'_z I_z} \quad [2.4.6]$$

$|I_z\rangle$  и  $|I'_z\rangle$  су два различита квантна стања оријентације језгра, а  $\delta_{I'_z I_z}$  је Кронекеров делта симбол који је такав да има вредност нула, осим када је  $I'_z = I_z$ . Другим речима, матрица је дијагонална и енергија је дата изразом:

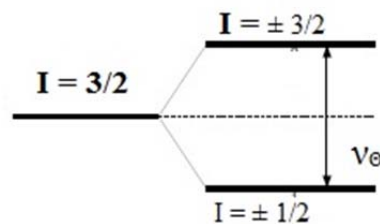
$$E = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] \quad [2.4.7]$$

У случају непостојања аксијалне симетрије матрица [2.4.6] има нешто компликованији облик јер добија вандијагоналне елементе.

Својствене вредности за, на пример, случај са  $I = 3/2$  су:

$$E = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad [2.4.8]$$

Као што је речено, квадруполна интеракција представља интеракцију између нуклеарног квадруполног момента и градијента електричног поља. Последица овога је делимично укидање дегенерације, односно цепање енергијских нивоа језгра по  $I_z^2$ , тако да су својствене вредности хамилтонијана дегенерисане по знаку пројекције. Пример цепања нивоа језгра спина  $3/2$  је дат на слици 2.4-1.



**Слика 2.4-1.** Нуклеарни енергијски нивои спина  $3/2$  без и са присутним спољашњим пољем

Енергијска разлика између два нивоа је једнака:

$$E(I_z) - E(I'_z) = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |I_z^2 - I_z'^2| \quad [2.4.9]$$

Ова разлика је сразмерна квадруполној фреквенцији,  $\nu_Q$ , величини која је експериментално мерљива и, за целобројне спинове, дефинисана следећим изразом:

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)h} \quad [2.4.10]$$

а за полуцелобројне вредности спина:

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)h} \quad [2.4.11]$$

У литератури је често могуће уместо квадруполне фреквенције наићи на константу квадруполног спрезања ( $C_Q$ ) и то најчешће у анализи резултата експеримената нуклеарне магнетне резонанције. За разлику од квадруполне фреквенције, која је сразмерна енергији цепања нивоа језгра, константа квадруполног спрезања представља јачину електричне квадруполне интеракције и не садржи зависност од спина језгра:

$$C_Q = \frac{eV_{zz}Q}{h} \quad [2.4.12]$$

Сходно томе, при поређењу теоријски добијене вредности, што је најчешће  $V_{zz}$ , и експериментално измерене вредности, било да је то  $C_Q$ ,  $\nu_Q$  или  $\omega_Q$ , строго треба да се води рачуна о којој се експерименталној величини ради.<sup>11</sup>

---

<sup>11</sup> Овде треба додатно да се обрати пажња на поменуте ознаке, јер је у литератури могуће чак и да се нађе да је константа квадруполног спрезања обележена са  $V_Q$ .

### 3. Теоријски увод – прорачуни електронске структуре кристала

#### 3.1 Основи прорачуна електронске структуре кристала

Са квантномеханичке тачке гледишта кристални системи се описују вишечестичном таласном функцијом, која се добија решавањем Шредингерове једначине (ШЈ) за посматрани вишечестични проблем. Увелико је познато да због превеликог броја степени слободне решаваче ШЈ вишечестичног, кристалног система није могуће ни аналитички ни нумерички. Међутим, шездесетих година прошлог века развијена је метода којом је омогућено третирање електронске структуре оваквих материјала, позната као теорија функционала густине (Density functional theory – DFT). Основи ове теорије леже у томе да се енергија основног стања система одређује преко електронске густине тог стања. Своје почетке теорија функционала густине бележи у теорији Хоенберга и Кона (23), а касније и Шама, који је са Коном омогућио практичну примену основних теорема (24).

#### 3.2 Основи теорије функционала густине

У теорији функционала густине, уведена је електронска густина као величина на основу које могу да се опишу физичкохемијске особине система у основном стању. Прорачуни засновани на овој теорији успешно описују макроскопске, структурне и електронске особине великог броја материјала, почевши од система који броје по неколико атома и молекула до комплексних чврстих, а у неким случајевима и течних структура. Како су ови прорачуни релативно једноставни и компјутерски лако обрадиви теорија функционала густине је постала скоро незаменљива при описивању електронске структуре и предвиђању особина молекуларних и кондензованих система (25-27).

За почетак, нека се посматра систем од  $N$  језгара, када је укупан број интерагујућих честица  $N + ZN$ . Хамилтонијан за овакав вишечестични систем је:

$$\hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_j} \frac{\nabla_{\vec{R}_j}^2}{M_j} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq k} \frac{e^2 Z_j Z_k}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq l} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} \quad [3.2.1]$$

Маса језгра, у положају  $\vec{R}_j$ , једнака је  $M_j$ , а маса електрона у положају  $\vec{r}_i$  једнака је  $m_e$ . Прва два члана ове једначине представљају операторе кинетичке енергије језгра, односно електрона, док преостала три описују електростатичку интеракцију између језгара и електрона. Због превеликог броја степени слободе, ову једначину немогуће је решити егзактно и неопходно је прибећи апроксимацијама.

Прва апроксимација која се уводи је Борн–Опенхајмерова апроксимација, која фиксира језгра у својим положајима, с обзиром на то да су знатно тежа од електрона. Тада први члан у једначини [3.2.1] постаје једнак нули, а претпоследњи члан је сведен на константу. Хамилтонијан је нешто једноставнији, јер може да се сматра да се електрони крећу у спољашњем потенцијалу насталом због присуства језгара. Након примене ове апроксимације хамилтонијан постаје једнак:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^{N_j N_e} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + const + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq l}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{U}_{ee} \quad [3.2.2]$$

Преостали чланови у хамилтонијану су кинетичка енергија електронског гаса, потенцијална енергија електрона у спољашњем пољу језгра и потенцијална енергија услед међусобне интеракције електрона.

Иако је проблем сада знатно једноставнији и даље га није лако решити. Постоји више метода да се једначина [3.2.2] апроксимативно сведе на форму која омогућава њено решавање. У случају атома и малих молекула један од најчешћих начина за решавање ове једначине је Хартри–Фоков (ХФ) метод. Такође, постоји и више пост–ХФ метода, као и нумеричке Монте Карло методе. Међутим, за комплексне, чврсте структуре вероватно најкоришћенија метода је теорија функционала густине.

Теорија функционала густине описује сва својства основног стања вишеелектронског система помоћу функционала електронске густине  $\rho(\vec{r})$ , за



разлику од традиционалног ХФ метода, који се базира на описивању таласних функција појединих електрона.

У даљем тексту биће представљене основне теореме на којима се заснива овај метод, као и њихова примењивост у кристалним системима.

### 3.2.1 Хоенберг–Конова теорема

С обзиром на то да електронска густина зависи од три координате којима је дефинисана просторна расподела електронског облака, основа идеје теорије функционала густине лежи у томе да се хамилтонијан у потпуности ослободи електронских таласних функција. У раду објављеном 1965. године Хоенберг и Кон (23) дефинисали су теореме на основу којих је ово делимично омогућено, при чему је доказ врло једноставан и своди се на *reductio ad absurdum* (23, 28, 29).

Густина као основна варијаблa: Густина основног стања система  $\rho(\vec{r})$  формираног од интерагујућих електрона, у неком спољашњем потенцијалу  $v_{ext}(\vec{r})$  јединствено одређује тај потенцијал до на тривијалну, адитивну константу.

Како електронска густина основног стања, при чему су  $\psi(\vec{r})$  таласне функције интерагујућих електрона, јединствено одређује број електрона  $N_e$ :

$$N_e[\rho(\vec{r})] \equiv \int \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N_e \quad [3.2.3]$$

а спољашњи потенцијал:

$$\hat{V}_{ext} = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad [3.2.4]$$

учествује у формирању хамилтонијана система, следи да је вишечестична таласна функција основног стања  $\Psi$  јединствени функционал електронске густине.

Хоенберг–Конов варијациони принцип: С обзиром на  $\Psi[\rho(\vec{r})]$ , јасно је да је очекивана вредност било које физичке величине јединствен функционал  $\rho(\vec{r})$ . На основу овога, као и израза [3.2.2], добија се да је, за одређени спољашњи потенцијал, функционал енергије основног стања:

$$E_{v_{ext}(\vec{r})}[\rho(\vec{r})] \equiv \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = F[\rho(\vec{r})] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad [3.2.5]$$

У овој једначини  $F[\rho(\vec{r})]$  је Хоенберг–Конов функционал, који садржи кинетичку и потенцијалну енергију потеклу искључиво од електрона у систему:

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} | \Psi \rangle \quad [3.2.6]$$

Будући да у овом изразу не постоје никакве карактеристике самог система, на пример потенцијал језгра, може се рећи да је универзалног карактера, односно да важи за било који број електрона и њему одговарајући спољашњи потенцијал.

За егзактну електронску густину основног стања,  $E_{v_{ext}(\vec{r})}[\rho(\vec{r})]$  је увек једнака енергији основног стања система, при чему мора да буде задовољен услов из израза [3.2.3]. На основу варијационог принципа познато је да за систем од  $N$  честица функционал енергије  $E_{v_{ext}(\vec{r})}[\Psi']$  има минималну вредност ако дозвољена варијација<sup>12</sup> таласне функције стања  $\Psi'[\rho'(\vec{r})]$  одговара таласној функцији основног стања система  $\Psi[\rho(\vec{r})]$ . На основу овога закључује се да, ако је  $\Psi'[\rho'(\vec{r})] \neq \Psi[\rho(\vec{r})]$ :

$$\begin{aligned} E_{v_{ext}(\vec{r})}[\Psi'] &= \int v_{ext}(\vec{r})\rho'(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho'(\vec{r})] \succ \\ &\succ E_{v_{ext}(\vec{r})}[\Psi] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad [3.2.7]$$

Из горе изведених једначина види се да је одређивање физичкохемијских особина система релативно једноставно и своди се на минимизацију оператора спољашњег потенцијала и Хоенберг–Коновог функционала. Међутим, у свему томе велики проблем представља управо облик функционалне зависности  $F[\rho(\vec{r})]$ , која није позната.

### 3.2.2 Кон – Шамове једначине

Практичну примену теорија функционала густине добила је када су Кон и Шам преформулисали постојећи проблем у нешто прихватљивију форму (24). Систем интерагујућих електрона, тачно одређене густине основног стања, заменили су системом неинтерагујућих електрона, исте електронске густине, а Хоенберг–Конов функционал апроксимативно представили на следећи начин:

<sup>12</sup> Таласна функција се варира тако да укупан број честица остаје константан.

$$F[\rho(\vec{r})] \equiv T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad [3.2.8]$$

У овом изразу  $T_s[\rho(\vec{r})]$  представља кинетичку енергију система неинтерагујућих електрона густине  $\rho(\vec{r})$ , а  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  изменско–корелациону енергију система интерагујућих електрона. Овде је уведена претпоставка да ако  $\rho(\vec{r})$  довољно споро варира, изменско–корелациона енергија може да се представи као:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) e_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad [3.2.9]$$

при чему је  $e_{xc}(\rho(\vec{r}))$  изменско–корелациона енергија по електрону униформног електронског гаса густине  $\rho(\vec{r})$ .

У суштини, развој Кон–Шамових (КШ) једначина своди се на Хартријев поједностављен приказ електронске структуре атома (30), по коме се електрони крећу у ефективном једночестичном потенцијалу  $v_H(\vec{r})$  и задовољавају једночестичну Шредингерову једначину:

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) &= \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{|\vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}'-\vec{r}|} d\vec{r}' \right] \phi_i(\vec{r}) \\ &= \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{|\vec{r}|} + v_c(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad [3.2.10]$$

Из претходног израза се види да је ефективни једночестични потенцијал сума спољашњег потенцијала језгра и усредњеног потенцијала који потиче од расподеле преостале електронске густине. Кон и Шам су утврдили да је овај израз аналоган једночестичној Шредингеровој једначини за неинтерагујуће електроне, који се крећу у ефективном једночестичном локалном потенцијалу  $v_{eff}(\vec{r})$  потенцијалу:

$$\begin{aligned} \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \\ \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \right\} \phi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad [3.2.11]$$

Ова једночестична Шредингрова једначина касније је назван Кон–Шамов самоусаглашени проблем, где је локални изменско–корелациони потенцијал  $v_{xc}(\vec{r})$  дат као први извод изменско-корелационе енергије по густини:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{dE_{xc}[\rho(\vec{r})]}{d\rho(\vec{r})} \quad [3.2.12]$$

На основу свега наведеног закључује се да је фиктивни систем неинтерагујућих електрона описан једноелектронским таласним функцијама, касније названим Кон–Шамовим орбиталама,  $\phi_i(\vec{r})$ , а електронска густина се добија попуњавањем ових орбитала:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) \quad [3.2.13]$$

Израз [3.2.11] се решава самоусаглашено; претпоставља се почетна густина  $\rho(\vec{r})$  из које се конструише ефективни потенцијал, а затим решава једначина [3.2.11], да би се добила нова густина. Енергија основног стања система неинтерагујућих електрона густине  $\rho(\vec{r})$  добијена на овај начин једнака је суми следећих чланова:

$$\begin{aligned} E_{v_{ext}(\vec{r})}[\rho(\vec{r})] &\equiv F[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} = \\ &= T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \\ &+ \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \end{aligned} \quad [3.2.14]$$

Први члан овог израза је кинетичка енергија система неинтерагујућих електрона, која се добија помоћу једноелектронских таласних функција:

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \phi_i | \nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad [3.2.15]$$

Последњи члан ове једначине је електростатичка интеракција електрона, која укључује самоинтеракцију, али не укључује ни измену ни корелацију, квантномеханичке ефекте описане претпоследњим чланом исте једначине. Изменско–корелациона енергија садржи све што је непознато о систему: измену електрона и њихову динамичку корелацију, али и допринос разлике између егзактне кинетичке енергије и кинетичке енергије неинтерагујућих електрона:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + \left( E_{ee}[\rho(\vec{r})] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \right) \quad [3.2.16]$$

Овде лежи битна разлика између Хартри–Фоковог и Кон–Шамовог приступа. У случају Хартри–Фокових једначина измена електрона се третира егзактно, али се никако не узима у обзир и њихова корелација, док КШ једначине апроксимативно третирају обе појаве. Према томе, треба увек имати на уму да је прорачун основног стања система методом теорије функционала густине „довољно“ тачан, али и даље апроксимативан.



Слика 3.2-1 . Графички приказ  $n$ -те итерације у самоусаглашеној процедури

Након свега горе реченог, још једном треба да се нагласи да једночестичне таласне функције  $\phi_i(\vec{r})$  нису таласне функције појединих електрона, већ описују математичке квазичестице, без конкретног физичког значења. Такође, ни

једночестичне енергије  $\varepsilon_i$  нису енергије појединих електрона. Физички смисао у теорији функционала густине може да има само густина ових квазичестица (једначина [3.2.13])! Потенцијали дати у Кон–Шамовој једначини зависе од електронске густине основног стања, док је сама електронска густина зависна од облика таласне функције. Ово представља, већ поменути, самоусаглашени проблем, који се решава итеративно све док се не задовољи унапред задат услов конвергенције, слика 3.2-1. Најчешћи услов је тачно прецизирана разлика вредности густина између две итерације.

### 3.2.3 *Изменско – корелациони потенцијал*

Будући да није познат облик изменско–корелационог потенцијала, а неопходан је за даље прорачуне, уводе се апроксимације који омогућавају рад са КШ једначинама. Често коришћена апроксимација је такозвана *апроксимација локалне густине* (Local density approximation – LDA) која има следећи облик:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int e_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad [3.2.17]$$

где је  $e_{xc}(\rho(\vec{r}))$  изменско–корелациона енергија по електрону, неинтерагујућег униформног електронског гаса густине  $\rho(\vec{r})$ . У оваквом систему нема електронске интеракције, материјал је потпуно изотропан и електронска густина може да се сматра константном. Таква изменско–корелациона енергија углавном се добија нумеричким путем, на пример Монте Карло методом. У овом случају енергија није функционал, већ функција густине.

Суштина ове апроксимације је у томе да се систем подели на бесконачно мале запремине константне густине које, укупној вредности енергије, доприносе онолико колико би то чинила идентична запремина материјала испуњеног хомогеним електронским гасом исте густине. Очекивало би се да примена овог потенцијала може да даје добре резултате само у системима који имају константне или слабо варирајуће запремине. Међутим, Кон–Шамове једначине уз ову апроксимацију дају прилично добре резултате, чак и за знатно компликованије и јако нехомогене системе.

Апроксимација локалне густине углавном се добро показала у случајевима кондензованих система, али када су у питању атоми и молекули, неопходне су

биле нове апроксимације. Побољшање ове апроксимације извршено је увођењем зависности сваке запремине од густине суседних запремина. Изменско–корелациона енергија тада не зависи више само од локалне густине већ и од њеног градијента:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \int e_{xc}(\rho(\vec{r})) F_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad [3.2.18]$$

У овој једначини  $F_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  је бездимензионални функционал који нема универзалан облик, тако да постоји огроман број могућих варијација овог функционала, односно изменско–корелационог функционала. На основу овога ова апроксимација је названа *апроксимација генерализованог градијента* (Generalized gradient approximation – GGA).

### 3.2.4 Решавање Кон – Шамових једначина

У пракси, описивање КШ орбитала, електронске густине и потенцијала своди се на избор одговарајућег базисног сета, при чему различите репрезентације представљају различите методе прорачуна електронске структуре базиране на теорији функционала густине. Додуше, избегавање базисних сетова у овој теорији могуће је ако се КШ диференцијалне једначине решавају нумерички.

Све методе, базиране на теорији функционала густине, које користе базисне сетове за решавање КШ једначина имају следећи облик КШ орбитала:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha} c_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) \quad [3.3.1]$$

где  $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$  представљају коришћене базисне функције, а  $c_{i\alpha}$  коефицијенте развоја. Како су коефицијенти развоја једине променљиве, које притом зависе од избора базиса, самоусаглашено решавање КШ једначина своди се на одређивање коефицијената  $c_{i\alpha}$  тако да окупирани орбитале  $\phi_i(\vec{r})$  буду такве да формирана густина даје минималну укупну енергију.

## 3.3 Прорачуни електронске структуре у кристалним системима

Основна особина кристалних структура је њихова својствена трансляциона симетрија, због које електронска густина има периодичност Бравеове решетке.

Самим тим, периодичност Бравеове решетке има и ефективни потенцијал, односно једночестични КШ хамилтонијан, из једначине [3.2.11]. Последица овога је зависност КШ својствених вектора  $\phi_i^{\vec{k}+\vec{K}_n=\vec{k}_n}(\vec{r})$  и својствених вредности  $\varepsilon_i^{\vec{k}+\vec{K}_n}$  од Блохових таласних вектора из прве Брилуенове зоне (ПЗ)  $\vec{k}$ , вектора реципрочне решетке  $\vec{K}_n$ , а на основу овога и зависност од квантног броја  $n$ , чиме се прорачунава електронска зонска структура кристала.

Захваљујући својственој трансляционој симетрији, прорачуни електронске структуре кристала знатно су поједностављени. Због периодичности јединичне ћелије, израчунавање КШ једначина ограничава се на прву Брилуенову зону, при чему се реципрочни простор подели на густу мрежу, такозваних  $k$  тачака, и КШ диференцијална једначина се решава у свакој тачки. На овај начин, добија се електронска зонска структура кристала у свакој  $k$  тачки, па сходно томе, што је већи број тачака прорачун би требало да је прецизнији.

### 3.4 Базисни сетови у прорачунима електронске структуре кристала

#### 3.4.1 Метод проширених равних таласа

Квалитет квантохемијских прорачуна последица је избора доброг и довољно великог базисног сета. Сваки изабрани базисни сет мора да буде ефикасан, што значи довољно мали, да прорачун не би предуго трајао, а да квалитет резултата ипак буде задовољавајући. Врло је важно да својим обликом базис ни на који начин не прејудицира резултат. За прорачуне електронске структуре кристалних система често коришћен базисни сет, који задовољава ове услове, су такозвани проширени равни таласи (Augmented plane waves – APW) (31). Овакав сет је прилично једноставан и комплетан у смислу да се тачност прорачуна повећава порастом броја равних таласа у базису.

Идеја на којој се заснива метод проширених равних таласа је следећа. У области далеко од језгра потенцијал је константан и решења ШЈ су равни таласи; у непосредној близини језгра, у области сферног потенцијала, електронске таласне функције брзо варирају и делимично личе на електронске таласне функције слободног атома. На основу овога, простор у кристалу може да се подели на два



дела који се описују различитим базисним сетовима: област у близини језгра, такозвана *MT* сфера (Muffin tin sphere – *MT*) и интерстицијална област (Interstitial – *I*). При поставци прорачуна, радијус *MT* сфере ( $R_{mt}$ ) бира се тако да су сфере центриране око атома и да максимално попуњавају простор кристалне решетке, али да се притом никако не преклапају.

Базисне функције унутар сфере су линеарна комбинација производа решења радијалног дела Шредингерове једначине за сферни потенцијал  $u_l^A(r, E^A)$ , сферних хармоника  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  и константе нормирања  $A_{lm}^{A, \bar{k} + \bar{K}_n}$ , у атому *A*:

$$\phi_{MT}^{\bar{k} + \bar{K}_n}(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{lm}^{A, \bar{k} + \bar{K}_n} \cdot u_l^A(r, E^A) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad [3.4.1]$$

У интерстицијалној области базисне функције, које су решење Шредингерове једначине за константан потенцијал, су равни таласи. Предност примене равних таласа у кристалним системима, у односу на многе друге базисне сетове, лежи у томе што су они сами по себи већ ортогонални. Будући да овај тип базисних функција увелико садржи зависност од Блохових вектора из ИБЗ и вектора реципрочне решетке, зависност електронске густине од особина кристалне решетке је природно уведена. У интерстицијалној области базисне функције имају следећи облик:

$$\phi_I^{\bar{k} + \bar{K}_n}(\vec{r}) = e^{i(\bar{k} + \bar{K}_n)\vec{r}} \quad [3.4.2]$$

Да би ова два, потпуно различита базисна сета могла да се комбинују неопходно је да на граници између сфере и интерстицијалне области постоји континуалност својствених функција и својствених вредности. Ово је донекле омогућено увођењем граничних услова, на основу којих се базисне функције на прелазу између области поклапају.

Када се знају облици базисних сетова  $\phi_{\alpha}^{\bar{k}_n}(\vec{r})$ , коришћењем израза [3.3.1] формира се њихова линеарна комбинација и обликују КШ једночестичне таласне функције:

$$\phi_{\bar{k}_n = \bar{k} + \bar{K}_n}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{k}_n} c_{\bar{k}_n} e^{i(\bar{k} + \bar{K}_n)\vec{r}} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{A, (\bar{k} + \bar{K}_n)} u_l^A(r, E^A) Y_{lm}(\theta, \varphi) & r \in S_{\alpha} \end{cases} \quad [3.4.3]$$

Коефицијенти  $A_{lm}^{A, \bar{k} + \bar{K}_n}$  и  $c_{\bar{k}_n}$  одређени су поменутиим граничним условима.<sup>13</sup>

Нажалост, овај базисни сет није се показао као довољно добар, јер ако би, при решавању радијалног дела ШЈ, енергија била константна APW базисни сет не би имао довољну варијациону слободу да опише зонску структуру. Тачан опис енергија зонске структуре добио би се само ако би се посматрале енергије које одговарају енергијама  $E^A = E_{k_n}^A(n)$ . Међутим, у овом случају хамилтонијан не би зависио само од броја  $k$  тачака, већ и од енергије, тако да једноставна дијагонализација више није могућа.

### 3.4.2 Метод линеаризованих проширених равних таласа

Због неодговарајућег и компликованог описивања зонске структуре, APW базисне функције могу да доведу до нереалних својствених вредности. Ради превазилажења наведених ограничења базисне функције унутар  $MT$  сфере модификоване су линеаризацијом према методу развијеном у раду Андерсена и сарадника (32). Да би се избегла енергијска зависност  $u_l(r, E \equiv E_{k_n})$ , за конструисање базисне функције користи се решење радијалног дела Шредингерове једначине развијено у Тејлоров ред до на линеаран члан, са том разликом, што се функција процењује око неке фиксиране, пробне енергије линеаризације  $E_l$ :

$$u_l(r, E_l) = u_l(r, E_l) + (E - E_l) \frac{du_l}{dE}(r, E_l) + \dots \quad [3.4.4]$$

Овакав базисни сет у  $MT$  сфери има мало другачији облик од базисног сета коришћеног у изразу [3.4.1]:

$$\Phi_{MT}^{\bar{k}_n}(\vec{r}) = \sum_{l,m} \left[ \left( A_{lm}^{\bar{k}_n} \cdot u_l(r, E_l) + B_{lm}^{\bar{k}_n} \cdot \dot{u}_l(r, E_l) \right) Y_{lm}(\theta, \varphi) \right] \quad [3.4.5]$$

Вредности коефицијената  $A_{lm}^{\bar{k}_n}$  и  $B_{lm}^{\bar{k}_n}$  одређене су истим граничним условом као у претходном случају, с тим што извод по енергији додатно условљава да на

<sup>13</sup> У досадашњем тексту, решења радијалног дела ШЈ, коефицијенти нормирања и енергије дефинисане су за одређени атом, обележен ознаком  $A$ . У даљем тексту ова ознака више неће бити експлицитно навођена, али се њено постојање подразумева.

прелазу између области, поред исте нумеричке вредности, базисне функције морају да се поклапају и у нагибу. Енергијска зависност хамилтонијана на овај начин је избегнута и својствени проблем је прилично поједностављен.

За вредност линеаризационе енергије  $E_l$  обично се узима вредност која одговара енергији у центру одговарајуће  $l$  зоне, као што је шематски приказано на слици 3.4-1. Ако су пробне, линеаризационе енергије довољно добро изабране, овако дефинисан базис прилично је задовољавајући.

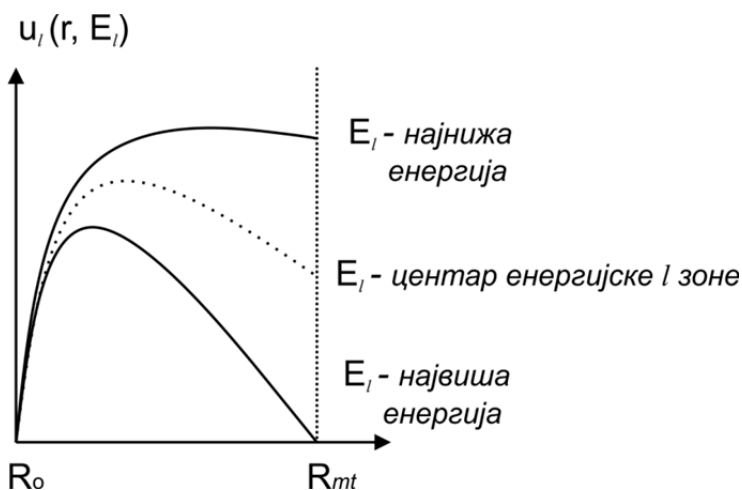
Јако везана електронска стања (на пример  $1s, 2s, 2p...$ ) која леже ниско у енергијској расподели су ортогонална на високолежећа електронска стања (на пример  $3p, 3d, 4s...$ ), захваљујући чему се рачунски третирају на другачији начин, што знатно убрзава прорачун. Нисколежећа, јако локализована, стања описују се функцијама сличним атомским, користећи део  $MT$  потенцијала за  $l = 0$ , док се високолежећа стања описују у такозваној скаларно–релативистичкој апроксимацији.

У овом тренутку, било би добро да се и терминолошки раздвоје ова стања, да не би дошло до непотребне забуне. У енглеској терминологији јако локализована стања се називају *core states*, док су *valence states* енергијски високолежећа стања. У даљем тексту *core states* ће заменити израз *језгарна стања*, при чему мора да се има у виду да су то искључиво енергијски нисколежећа електронска стања која се описују функцијама сличним атомским. По аналогији, *valence states* електронска стања ће да буду названа *валентна стања*, при чему се мисли на енергијски довољно раздвојена стања, ортогонална на језгарна стања.

Постоји и трећа група електрона, који леже у области између поменутих, али како нису у потпуности локализовани не могу се описати функцијама атомског типа. Ово су такозвана *semicore states* и о њима ће касније да буде нешто више речи. Сада ће само да се напомене да, ради једноставности, ова стања задражавају назив у изворном облику, без компликујућег превода, тј. остаће семикор стања.

Главни проблем ове методе јавља се у случају да радијалне функције или енергија линеаризације не описују добро језгарна и семикор стања, због чега може да се деси да ортогонализација није задовољена. Као последица тога у

енергијском спектру могу да се јаве нереална, нефизичка електронска стања (*ghost bands*) која леже знатно више него што би требало.



Слика 3.4-1. Шематски приказ зависности решења радијалног дела ШЈ од енергије

### 3.4.3 APW+lo и LAPW+LO – проширени равни таласи са локалним орбиталама

Семикор стања у многим материјалима, због своје делокализације, представљају проблем у класичним LAPW прорачунима. Како ова стања нису у потпуности ограничена унутар  $MT$  сфере, а притом је линеаризациона енергија већ изабрана да опише валентна стања, потребно је прибећи нешто другачијем решењу.

#### LAPW+LO

Први метод којим је решаван проблем семикор стања је метод *линеаризованих проширених равних таласа са локалним орбиталама* (Linearized augmented plane wave plus Local Orbital – LAPW+LO), који је извесна модификација описане LAPW технике (33).

LAPW+LO метод комбинује линеаризацију базисног сета на граници области, додавањем првог извода (LAPW), и такозвану локалну орбиталу ( $LO$ ). Овај додатни, локални базисни сет у потпуности је локализован унутар  $MT$  сфере, па према томе, у области  $R_{mt}$  тачке, има нулту вредност и нулти нагиб. Самим тим, никакви гранични услови се не примењују на овај базисни сет. Ове нове базисне

функције се добијају као линеарна комбинација две радијалне функције  $u_l(r, E_{1,l})$  и  $u_l(r, E_{2,l})$  на две различите енергије  $E_{1,l}$  и  $E_{2,l}$  (нпр.  $3p$  и  $4p$ ):

$$\varphi_{lm}^{LO}(\vec{r}) = [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}u_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad [3.4.6]$$

Енергија на којој се рачуна радијална ШЈ за  $LO$  мора да одговара енергији „проблематичног“ семикор стања, а коефицијенти  $A_{lm}$ ,  $B_{lm}$  и  $C_{lm}$  одређују се из услова да је на граници базисних сетова  $\varphi_{lm}^{LO}(\vec{r}) = 0$  и да има нулти нагиб.

Као и у LAPW случају јавља се проблем споре конвергенције својствених стања у односу на величину базисног сета. Ово је разумљиво ако се узме у обзир да се својствена стања даље од  $E_l$  описују сасвим добро захваљујући  $\dot{u}_l(r, E_{1,l})$ , али да је за адекватно описивање стања у близини  $E_l$  потребан много већи базис.

### **APW+lo**

Алтернативни приступ LAPW+LO методи, такозвани APW+lo метод (Augmented plane wave plus local orbital – APW+lo) предложен је у референци (34). Да би се побољшала линеаризација базиса, али и да би се подједнако добро третирали валентна и семикор стања, препоручује се коришћење стандардног, нелинеаризованог APW базисног сета са решењем  $u_l(r, E_l)$  изабраним за тачно фиксирану енергију  $E_l$ . Линеаризација првим изводом по енергији се избацује, чиме се знатно смањује време потребно за дијагонализацију хамилтонијана, али се увођењем локалне орбитале ( $lo$ ), другачијег облика од поменуте  $LO$ , обезбеђује прецизност прорачуна. Нелинеаризованом APW базисном сету, дефинисаном за фиксирану енергију:

$$\varphi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{lm,\vec{k}_n} u_l(r, E_l) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad [3.4.7]$$

додаје се локална орбитала независна од  $\vec{k}_n$  и математички дефинисана на следећи начин:

$$\varphi_{lm}^{lo}(\vec{r}) = [A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_l)]Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad [3.4.8]$$

Коефицијенти  $A_{lm}$  и  $B_{lm}$  у овом случају не зависе од  $\vec{k}_n$  и добијају се из услова да је на граници сфере  $\varphi_{lm}^{lo}(\vec{r}) = 0$ . Локална орбитала у потпуности је локализована у

оквиру  $MT$  сфере, за разлику од APW базисног сета који описује остала делокализована стања:

$$\phi_{\vec{k}_n}^{APW}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}_n} c_{\vec{k}_n} e^{i(\vec{k} + \vec{K}_n)\vec{r}}, & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm, \vec{k}_n} u_l(r, E_l)] Y_{lm}(\theta, \varphi), & r \in MT \end{cases} \quad [3.4.9]$$

$$\phi_{lm}^{lo}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & r \in I \\ R_{lm}^{lo}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), & r \in MT \end{cases}$$

Базисне функције које описују локалне орбитале у ове две методе су другачије, тако да се један тип локалних орбитала обележава са великим  $LO$  (LAPW+LO), а други са малим  $lo$  (APW+lo). LAPW+LO метод још увек је у употреби, међутим, конвергенција својствених вредности знатно је спорија у односу на класичан APW метод, а и показало се да додатак  $u_l(r, E_l)$  базисни сет чини нефлексибилним у близини изабране енергије  $E_l$ . Због тога се често препоручује коришћење APW метода са додатном орбиталом на фиксираној енергији  $E_l$ .

### Ограничавање базисних сетова

Сумирање по  $lm$  и  $\vec{k}_n$  у пракси је коначно, тако да је потребно број угаоних момената у  $MT$  сфери и број равних таласа у интерстицијалном простору на неки начин ограничити. Угаони моменти се ограничавају избором максималне вредности  $l_{max}$ , а базисни сет равних таласа ограничава се избором свих таласа са интензитетом вектора реципрочне решетке мањим од неког унапред задатог  $K \leq K_{max}$  ( $\varphi_{\vec{k}_n} : |\vec{K}_n| = 1 \dots K_{max}$ ). Ова изабрана вредност одговара сфери радијуса  $K_{max}$  центрираној око координатног почетка реципрочне решетке, па сви вектори реципрочне решетке који се налазе унутар ове сфере се узимају у обзир. Поред тога, конвергенција се контролише и подешавањем вредности радијуса  $MT$  сфере, односно производа  $R_{mt}K_{max}$ , где је  $R_{mt}$  радијус најмање  $MT$  сфере у кристалној решеци. Врло је важно тестирање овог параметра и то, по могућности, тестирање сваке испитиване и потребне величине понаособ. У зависности од испитиваних материјала, за  $R_{mt}K_{max}$  узима се вредност од 4 до 9. Мање вредности, од 3.5 до 5,

узимају се ако у испитиваном систему има водоника, односно малих атома; за суперћелије, које симулирају, рецимо, дефекте или нечистоће у решеци довољно је узети вредност око 7, док за је остале случајеве ово углавном мала вредност.

### **Радијална мрежа**

У случају прорачуна заснованих на свим поменутих методама (LAPW, APW, APW+lo) КШ једначине, односно радијални део Шредингерове једначине решава се на такозваној *радијалној мрежи*. Овај израз звучи прилично неодређено (у енглеској терминологији се користи „*radial mesh*”), а у суштини, у питању је скуп тачака, расподељених од центра  $MT$  сфере до изабраног  $R_{mt}$ , који је у Wien2k програму дат у логаритамској скали  $r(n) = R_0 e^{(n-1)D_x}$ . У овој једначини  $R_0$  је прва тачка радијалне мреже, односно тачка најближа језгру, чија се нумеричка вредност мења у зависности од врсте атома, али углавном не прелази опсег вредности од  $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$ .  $D_x$  је константа, чија се вредност једноставно израчунава ако се  $r(n)$  изједначи са радијусом  $MT$  сфере и ако се зна да је број тачака константан, и да за прорачуне са GGA изменско – корелационим функционалом износи, најчешће, 781.

Нумеричком интеграцијом радијалног дела ШЈ у свакој изабраној тачки радијалне мреже и за изабрану енергију  $E_l$  сваке зоне, добија се  $u_l(r, E_l)$ , односно, по потреби, интеграцијом по енергијама добија се  $i_l(r, E_l)$ . Одговарајућим одабиром енергије линеаризације, налази се решење радијалне ШЈ које може графички да се представи у функцији радијалне мреже на којој је рачунато. Са друге стране, множењем  $u_l(r, E_l)$  одговарајућим  $A_{lm, k_n}$  коефицијентом добија се базисна функција у  $MT$  сфери, која такође може да се представи у функцији радијалне мреже. На овај начин могуће је испитивање радијалне зависности валентних електронских стања у оквиру  $MT$  сфере.

### **Густина електронских стања**

Густина електронских стања (Density of states – DOS), која се добија програмским пакетом Wien2k, броји енергијске нивое у задатом енергијском опсегу, само унутар  $MT$  сфере. Сва интерстицијална стања, којих у металу, као и у

случају малих атома, има доста не рачунају се, али се притом подразумевају, будући да се енергијски преклапају поклапањем базисних сетова.

Интеграљењем ове величине по окупираном делу енергијске зоне добија се укупан број попуњених стања, док тај број помножен са два одговара укупном броју електрона. Интеграција се врши искључиво у области где је енергија  $E_n(\vec{k})$  мања од енергије последњег окупираног, Фермијевог нивоа  $E_F$  и по целој запремини Брилуенове зоне,  $V_{BZ}$ :

$$\frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \sum_{n, E_n(\vec{k}) \leq E_F} f_n(\vec{k}) d^3k \quad [3.4.10]$$

Уврштавањем ефеката симетрије интеграљење се редукује на иредуцибилни део Брилуенове зоне. Када су обрачунати сви електрони интеграциона функција  $f$  једнака је јединици, док је за својствене вредности  $f = E$ . Постоји више метода за интеграцију, а најкоришћеније су метод специјалних тачака и тетраедарски метод (35).

Стабилност кристалног система, између осталог, може да се види анализирањем положаја Фермијевог нивоа на графицима густине стања и броја електронских стања на Фермијевом нивоу,  $N(E_F)$ . Ако Фермијев ниво сече псевдопроцеп, који раздваја везивна од антивезивних стања систем би требало да је врло стабилан. У том случају, сва везивна стања су попуњена и јасно раздвојена од антивезивних, тако да је број стања на Фермијевом нивоу мали. Ако је Фермијев ниво спуштен стабилност система се нарушава, јер је однос попуњених и везивних стања мањи од један. Да би се повећала стабилност таквих материјала, било би добро допирати их неким елементом чији би електрони убацивали своја везивна стања и померали Фермијев ниво ка вишим или нижим енергијама. Подизање Фермијевог нивоа у антивезивна стања такође доприноси смањењу стабилности система.

Када се Фермијев ниво налази на врху везивног или антивезивног пика, мала пертурбација изазвана додавањем или одузимањем електрона узрокује померање позиције Фермијевог нивоа. Оваква промена електронске густине нагло нарушава стабилност система, а често се јавља код јако локализованих електронских стања.



### 3.5 „Band structure” програми

У стварности, потенцијал око атома није сферно–симетричан, као што није ни константан у интерстицијалној области. Компјутерски програми којима се рачуна електронска структура кристалних система, ради поједностављења, ограничавају потенцијал у поменутиим областима на сферно–симетрични у *MT* сфери и константан у интерстицијалном простору. У суштини, у репрезентацији потенцијала постоје две основне категорије које деле већину компјутерских кодова на:

- ✓ програме базиране на комплетном потенцијалу (Full Potential – FP), у које спадају програми Wien2k и рецимо FLPO;
- ✓ програме који ограничавају облик потенцијала (potential shape approximations), где спадају такозвани *MT* (Muffin Tin – *MT*) или ASA (Atomic Sphere Approximations) програми.

У *MT* кодовима, дозвољено је апроксимирање потенцијала између *MT* сфера на константу, док ASA кодови комплетну кристалну област испуњавају атомским сферама, чинећи да интерстицијална област не постоји.

„Band structure“ кодови даље се разликују по начину третирања електрона у непосредној близини језгра, где опет постоје две ситуације:

- ✓ програми који узимају у обзир све електроне (All electron codes), опет Wien2k или FLPO;
- ✓ програми базирани на псеудо–потенцијалима, нпр. VASP, ABINIT, SIESTA...

У свим кодовима за прорачун електронске структуре кристала главна потешкоћа се јавља због јако везаних електрона у близини језгра. У кодовима базираним на псеудо–потенцијалима, електростатички потенцијал који потиче од језгра и ефекти јако везаних електрона симулира се ефективним јонским потенцијалом који делује на валентне електроне. Ова знатна нумеричка олакшица омогућава прорачун кристалних система са много већим бројем атома, што даје велику предност у односу на кодове са комплетним потенцијалном. Међутим, у случајевима када се захтева велика прецизност или што је могуће егзактније третирање свих електрона предност се увек даје кодовима као што су Wien2k или FLPO.

## 4. Експерименталне нуклеарне технике

### 4.1 Примена нуклеарних метода у испитивању хиперфиних интеракција кристалних система

Постоји огроман број експерименталних техника доступан за изучавање својстава кристалних система, базираних на различитим физичкохемијским принципима. Може се рећи, да међу бројним експерименталним техникама, методе базиране на испитивању хиперфиних интеракција, заузимају посебну класу. Најпознатије и данас најкоришћеније нуклеарне технике су нуклеарна магнетна резонанција, електронска спинска резонанција и Месбауерова спектроскопија. У посебним експерименталним условима се користе и интеракција поларизованих неутрона са поларизованим језгрима и нуклеарна специфична топлота. Метода временски зависних пертурбованих угаоних корелација гама зрака, односно TDPAC (Time Differential Perturbed Angular Correlations – TDPAC) метода,<sup>14</sup> као једна од прилично нестандартних и не тако често коришћених метода, такође омогућава проучавање електричне квадруполне и магнетне диполне интеракције у бројним системима. Како су у овој тези коришћени резултати ових нестандартних експеримената, у овом поглављу биће дат кратак приказ ове експерименталне методе.

Све набројане експерименталне технике се базирају на испитивању електричних и магнетних хиперфиних интеракција, које се јављају због интеракције електричних или магнетних поља са одговарајућим нуклеарним моментима. Све технике карактерише врло висока осетљивост, која их у комбинацији са изузетно малом количином потребних атома–проба сврстава у идеалне технике за испитивање структурних, статичких или динамичких особина кристала. Поред овога, могуће је испитивање присуства и утицаја атомских нечистоћа или комплекса нечистоћа, у атомској скали, на узорак.

---

<sup>14</sup> Да би се избегле додатне компликације, скраћена верзија назива ове методе у даљем тексту ће да буде акроним настао из енглеског назива – TDPAC.

Нуклеарна магнетна резонанција је нуклеарна спектроскопска техника која је главну примену нашла у анализи биолошких и биохемијских система. Међутим, захваљујући великом броју квадруполно активних језгара, приказаних на слици 4.1-1, употреба ове методе је омогућена и у анализи микроскопских карактеристика кристалних система (36, 37). Овим се, такође, формира нова аналитичка техника *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* (SSNMR), која се све више користи у физичкохемијским истраживањима.

Како је ова метода последњим деценијама постала изузетно актуелна, а самим тим и често обрађивана у литератури на основним студијама, није неопходно посебно је излагати у овој тези. Овоме у прилог иде и чињеница да су резултати ове тезе базирани искључиво на теоријским прорачунима, који су само допуњени резултатима експерименталних мерења. Све потребне информације везане за методу нуклеарне магнетне резонанција могу да се нађу у одговарајућој литератури (38-42).

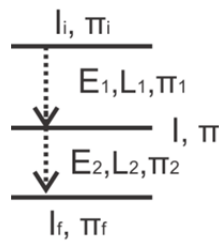
1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003						
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182																	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050																	13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.93200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80						
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29						
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96655	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)						
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110	111	112	113	114										
58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967										
90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03888	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)										

\*слика је преузета са веб-сајта: <http://www.ccce.divched.org/spring2012confchemp6>

Слика 4.1-1. Периодни систем са назначеним квадруполарним језгрима

## 4.2 Пертурбоване угаоне корелације гама зрачења – основни појмови

Метод пертурбованих угаоних корелација гама зрачења је оригинално установљен као идеалан метод за испитивање магнетних диполних и електричних квадруполних момената побуђених стања језгра. Оваква истраживања спадала су у домен нуклеарне физике, међутим, временом је установљено да је могуће и испитивање унутрашњих магнетних поља и градијената електричних поља, тако да је ова метода нашла место и у физици чврстог стања. Данас, прецизно одређивање електромагнетних поља око локалних радиоактивних атома у кристалима чини основу ове нуклеарне методе.



Слика 4.2-1 Шематски приказ каскаде гама зрачења

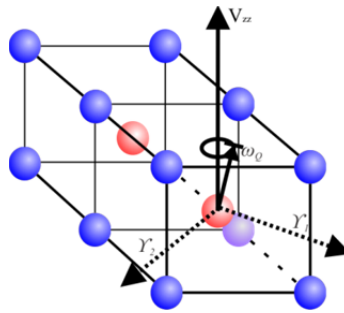
Основа TDPAC експеримента лежи у праћењу каскадног распада језгра из побуђеног стања у метастабилно, а затим у основно, као што је шематски приказано на слици 4.2-1. Када се приликом каскадног распада језгра детектују емитовани гама кванти њихова угаона корелација зависи од спина и парности посматраних стања између којих се врше прелазии. Нешто детаљније објашњење ове зависности је дато у прилогу Б ове тезе. У одређеним случајевима угаона корелација два емитована гама зрака може да буде пертурбована услед електричних и магнетних поља која интерагују са електричним и магнетним моментима испитиваног језгра. Та поља могу да буду спољашња примењена поља, али могу и да потичу од атомске, молекулске или кристалне структуре испитиваног система. Према томе, пертурбација угаоно корелисаних гама кваната зависи од физичкохемијског стања радиоактивног извора–пробе и директно даје информације о природи електричног, односно магнетног поља на месту

посматраног језгра, а самим тим и информације о атомској, молекулској или структури кристала.

#### 4.2.1 Класично и квантно тумачење угаоних корелација и основа експеримента

##### Класично тумачење угаоних корелација

Врло упрошћена, класична слика угаоних корелација гама кваната своди се на следеће. Када се језгро налази у спољашњем електричном или магнетном пољу, због спрезања одговарајућих момената језгра са пољем, нуклеарни спин почиње да прецесује око правца поља одговарајућом квадруполном прецесионом фреквенцијом  $\omega_Q$ , слика 4.2-2.



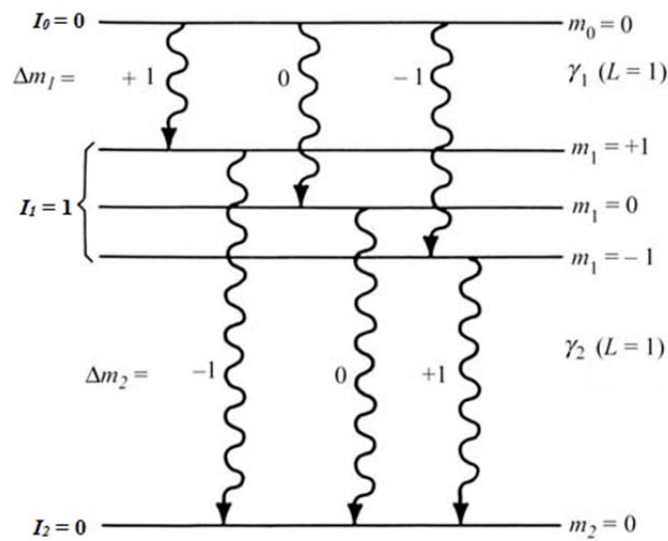
Слика 4.2-2. Прецесија нуклеарног спина око изабране осе поља и емисија два гама кванта

Просторна расподела гама зрака емитованих при преласку језгра из побуђеног стања у интермедијерно, па затим и основно стање, зависи од просторне уређености спинова посматраног језгра у узорку. Ако је језгро окружено спољашњим пољем, а налази се у интермедијерном стању, угаона расподела детектованих емитованих гама кваната из каскаде различита у односу на ону када спољашњег поља не би било. Јачина ове интеракције и дужина живота интермедијерног стања директно условљавају величину промене угаоне расподеле, тако да се мерењем промене угаоних корелација налази јачина хиперфине интеракције.

### Угаоне корелације гама зрачења као последица закона одржања угаоног момента

Према теорији угаоних корелација, свако квантно стање језгра физички је повезано са његовом оријентацијом у простору у односу на референтну осу. Из овога проистиче поменуто класично тумачење овог ефекта.

Са квантне тачке гледишта, постојање угаоних корелација представља директну последицу закона одржања угаоног момента. Како стања између којих се врши прелаз имају тачно дефинисани угаони момент и парност (на слици 4.2-1:  $I_i$ ,  $I_f$  и  $I$ , односно  $\pi_i$ ,  $\pi_f$  и  $\pi$ ), а познато је да мора да важи закон одржања угаоног момента и парности, емитовани квант мора да има мултиполност ( $L_\gamma$ ) и парност ( $\pi_\gamma$ ) одређене угаоним моментима и парношћу почетног и крајњег нуклеарног стања.



Слика 4.2-3. Прелаз језгра из крајњег у почетно стање преко интермедијерног

Једноставно објашење овог ефекта, без математичке подршке, које проистиче из поменутог принципа квантне механике је дато на примеру илустрованом на слици 4.2-3. Када се језгро–проба у узорку налази на атомској позицији на којој је окружено електромагнетним пољем, карактеристичним за дату кристалну симетрију и електронску расподелу, ремети се расподела наелектрисања у језгру и долази до цепања интермедијерног стања према

пројекцијама угаоног момента, у односу на изабрану осу. У зависности од времена живота у коме се побуђено језгро налази, при деексцитацији у интермедијерно, а затим и у основно стање емитоваће се електромагнетно зрачење. При преласку из нуклеарног стања дефинисаног угаоним моментом  $I_0$  језгро емитује гама квант  $\gamma_1$  и прелази у међустање са  $I_1=1$ . Ако се испитивано језгро налази у спољашњем пољу, а како је  $I_1=1$ , овај нуклеарни међуниво се цепа према својим пројекцијама ( $m_{I_1} = 0, \pm 1$ ).<sup>15</sup> Као што се види са слике, постоје три могућа прелаза у стање са спином  $I_2=0$ , при чему према правилу избора  $\Delta m \neq 0$  емитовани гама квант мора да има мултиполност  $L=1$ . Овом једноставном анализом долази се до закључка да, с обзиром на то да је  $\Delta m = \pm 1$ , емитовано зрачење у примеру је магнетно диполно.

Просторна расподела емитованог гама зрачења зависи од просторне уређености спинова језгра и попуњености поднивоа међустања. Сходно томе, у основи сваког експеримента овог типа је да се постигне различита насељеност нуклеарних подстања међустања. Први прелаз са иницијалног на интермедијерно стање даје први гама квант који се узима као референтни, чиме се постиже већи број језгара у интермедијерном стању. Иницијално, побуђено квантно стање окарактерисано је сопственим временом полуживота  $\tau$ , које може да обухвата временски распон од  $10^{-15}$  s до неколико сати. Због спрезања спољашњег поља и момента језгра, од посебног интереса је дужина живота интермедијерног стања. Најчешће коришћена језгра, која се у пракси називају језгра–пробе, имају време полуживота интермедијерног стања реда величине  $10^{-9}$  s до  $10^{-6}$  s. Како је интермедијерно стање одређено овако кратким временом живота оно се убрзо распада, при чему се детектује прелаз у ново стање, новог спина и парности. Два детектована гама кванта тада морају да буду у међусобној угаоној корелацији. Функција ове угаоне корелације представља зависност емисије другог емитованог гама кванта под углом у односу на први емитовани квант. Вероватноћа емисије

<sup>15</sup> У зависности од тога да ли је примењено спољашње поље електрично или магнетно, цепање квантих нивоа језгра се одиграва или по апсолутној вредности пројекције  $|m_I|$ , или и за позитивне и негативне вредности.

другог гама зрака под одређеним углом у присуству поља се мења, а самим тим и функција угаоне корелације, која сада зависи од времена. У овој тези није дато извођење облика функције угаоне корелације, а сви детаљи везани за математику ове проблематике могу да се нађу у литератури (43). Концептуално најједноставнија техника праћења ове промене своди се на мерење угаоне расподеле зрачења у односу на примењено спољашње магнетно поље, где би се као референтна оса узела оса поља.

Како се зна да су два гама зрака потекла од истог језгра? Један од начина је да се посматра просторна, а други временска коинциденција. Просторна коинциденција се скоро никада не користи и зато неће да буде разматрана. Временска коинциденција захтева да се детектовани кванти региструју у врло кратком временском периоду, реда величине  $ns$  (ако је полувреме живота интермедијерног стања реда величине  $ns$ ). Отуда и назив, *временски разложене* пертурбоване угаоне корелације гама зрачења.

### 4.3 TDPAC апаратура и експеримент

Да би се уопште извео овај експеримент, узорак мора да садржи одговарајући радиоактивни атом–пробу у виду нечистоће или као саставни део, који се након озрачавања налази у побуђеном стању. Да би атом могао да послужи као проба мора да постоји опсервабилна  $\gamma$ – $\gamma$  каскада и довољно дуго време живота родитељског изотопа. Даље, мора да има интермедијерни нуклеарни ниво са одговарајућим временом живота, а за испитивање електричне квадруполне интеракције важно је да квадруполни момент интермедијерног стања језгра буде већи од 0.1 b. Најчешће коришћени извори су  $^{111}\text{In}$ ,  $^{181}\text{Hf}$  и  $^{100}\text{Pd}$ , који се радиоактивним распадом преводе у  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{181}\text{Ta}$  и  $^{100}\text{Rh}$ , респективно.

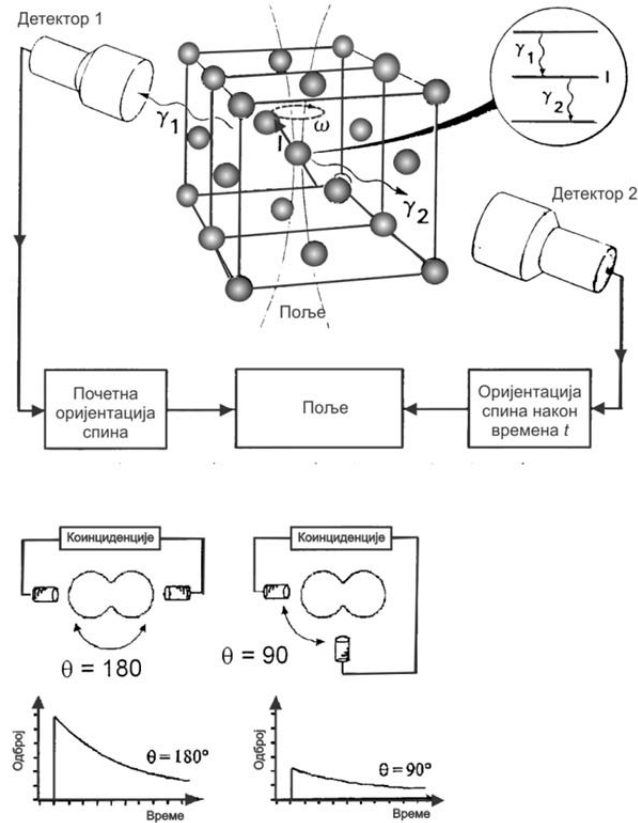
Основу припреме узорака чини активација радиоактивне пробе.<sup>16</sup> Ако испитивани узорак по природи не садржи одговарајући атом непоходно је допирање узорака директним имплантирањем или дифузијом радиоактивног

---

<sup>16</sup> Радиоактивни хафнијум се уводи у узорак топљењем у ултарвисоком вакуму, због високог афинитета хафнијума према кисеонику. У једињењима где је овај атом већ присутан, довољно је озрачавање узорка флуksom термалних неутрона.



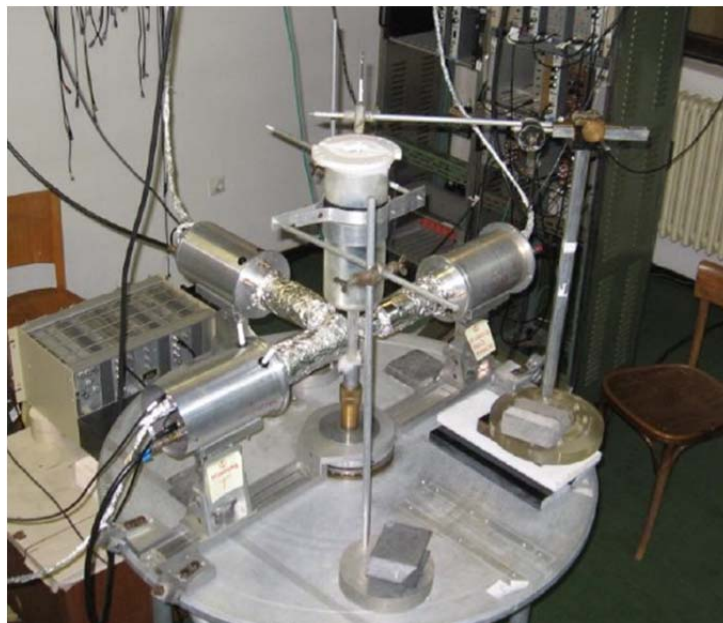
атома–пробе. Са друге стране, ако је жељени атом већ присутан довољно је озрачити узорак у реактору, односно извршити активацију.



Слика 4.3-1. Шематски приказ принципа мерења са два детектора (слика-горе); геометрија два детектора (слика-доле) са приказом могућих спектра

Основни принцип експеримента базираног на овој методи је детекција коинциденција у функцији од времена, за фиксиран угао између коришћених детектора. Помоћу детектора који су постављени под одређеним углом и повезани у коинцидентни систем, као на шематском приказу на слици 4.3-1, детектују се два гама зрака из каскаде распада језгра. Углови под којим су постављени детектори су  $90^{\circ}$  и  $180^{\circ}$ , а објашњење зашто су то најпогоднији углови може да се нађе у литератури (43). Регистровани зраци су коинцидентни ако се региструју у анализатору у веома кратком временском интервалу реда величине  $10^{-9}$  s, непосредно један иза другог. Први емитовани гама квант који се детектује дефинише преферентни правац оријентације језгра, а угаона расподела другог емитованог гама кванта у каскади говори о насељености одабраног поднивоа

међустања. Број регистрованих коинциденција у функцији од угла између детектора даје угаону зависност два гама кванта. Ако се угаона расподела не мења, насељеност поднивоа међустања током његовог живота остаје иста, а самим тим угаона корелација није пертурбована. У супротном, свака промена насељености поднивоа међустања доводи до пертурбације угаоних корелација.

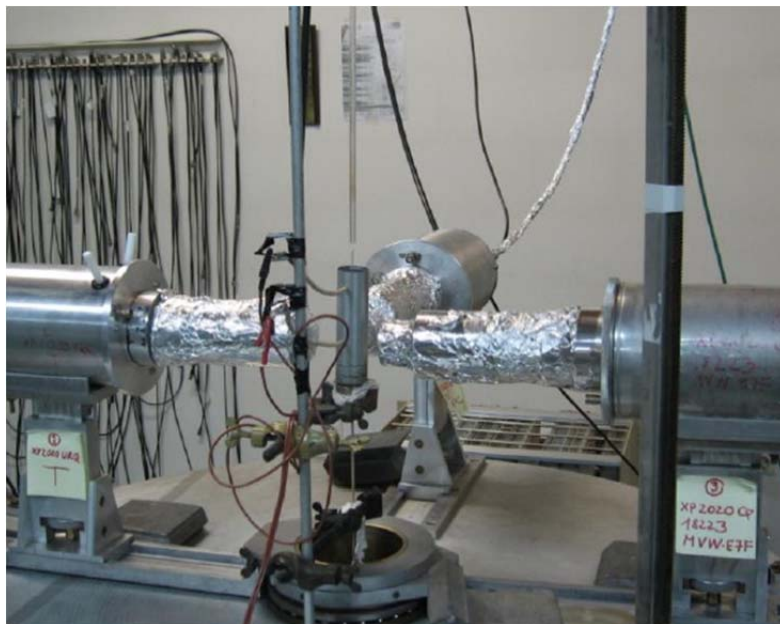


*Слика 4.3-2. PAC апаратура са узорком смештеним у Дјуаровом суду*

При извођењу експеримента, почетним условима мерења бира се нуклеарно интермедијарно квантно стање, једне каскаде гама зрака, тачно одређене пројекције спинског угаоног момента. Овим је осигурана појава угаоне корелације два гама зрака.

Радиоактивни атом–проба који се користи у поменуој методи се у кристалу налази у виду нечистоће, прецизније речено, у пракси је довољно да на 3 mg до 5 mg узорка постоји  $10^{-7}$  mg атома–пробе.

На сликама 4.3-2 и 4.3-3 приказана је TDPAC апаратура која постоји у Лабораторији за нуклеарну и плазма физику, Института за нуклеарне науке „Винча“.



*Слика 4.3-3. РАС апаратура са узорком смештеним у специјално конструисану  
нећ*

#### **4.3.1 Предности и недостаци РАС методе**

Квалитет резултата добијених овом методом, одређен је мерним могућностима коинцидентног система, тј. његовом временском и енергијском резолуцијом. Тачност у мерењу пертурбованих угаоних корелација је око 1%, а захваљујући брзом развоју електронике и вишдетекторских система постоји могућност повећања, посебно када су у питању краткоживећи радиоизотопи и слабе активности извора.

У односу на многе друге нуклеарне методе, велика предност ове експерименталне технике лежи у томе што се могу посматрати како динамичке тако и статичке особине система. Мерења су могућа на свим температурама, што омогућава директно праћење промене кристалографске структуре са температуром. Поред чврстих узорака мерења су могућа и на течним узорцима, а због селективности методе разматра се њена употреба у испитивању материјала нанодимензија и површина. Предност ове методе у проучавању чврстих структура над класичним дифрактографским методама лежи и у великој хемијској и изотопској селективности. За нуклеарне методе слободно се може рећи да су

најосетљивије аналитичке методе. Лимит за детекцију је изузетно висок,  $10^{15}$  проба/ $\text{cm}^3$  до  $10^{18}$  проба/ $\text{cm}^3$ , што омогућава испитивање великог броја узорака, са врло малом концентрацијом нечистоћа. Због овога нуклеарне методе дају врло прецизне, локалне информације.

Проблем TDPAC методе углавном се јавља при припреми узорака, односно при активацији радиоактивне пробе. Технике које се користе за допирање узорака, нуклеарна активација или имплантација, лако могу да изазову радијационо–индукована оштећења кристалне решетке. Зато се велика предност даје дифузионој техници допирања узорака, али ако то није могуће прибегава се санирању могућих насталих дефеката. Колико је узорак оштећен види се у ширини расподеле добијене мерене квадруполне фреквенције. Код аморфних узорака ширина расподеле фреквенције је изузетно велика, што често онемогућава њихово детаљно анализирање. Радијациона штета најчешће се уклања термалним третирањем узорка. Са друге стране, овај недостатак лако се преводи у предност ако је експеримент базиран на анализи могућих радијационих дефеката, њиховој интеракцији са преосталим кристалним несавршеностима, њиховом дифузионом механизму или понашању при одгревању.

Следећи проблем који се јавља при коришћењу нуклеарних техника је да се измерено хиперfino поље, које је локална величина, припише одговарајућем физичкохемијском окружењу пробе. Након имплантације, дифузије или озрачавања, радиоактивна проба може да се налази на било којој нееквивалентној позицији у кристалној решеци, односно може да супституише матични атом, али и да заузме неку од доступних интерстиција. Након радиоактивног распада ћерка–изотоп углавном остаје на истом месту, међутим, у зависности од енергије, могуће је пребацивање између две или више нееквивалентних позиција. У овом случају приписивање измерене вредности хиперфиних параметара одређеној кристалној позицији може да буде врло компликовано, или чак немогуће. Ипак, захваљујући изузетно брзом развоју компјутерских потенцијала у протекле две деценије, ова потешкоћа је скоро у потпуности уклоњена. Рачунање хиперфиних параметара на позицијама симулираних нечистоћа је постала често коришћена метода којом је омогућено утврђивање тачне и прецизне позиције нечистоће једноставним поређењем са измереним вредностима. Скоро без двоумљења, може да се

установи на којој позицији се налази проба, тачкаста група симетрије позиције, да ли је проба измештена из равнотежног положаја, односно за колико ангстрема, да ли је расподела електронског наелектрисања око испитиваног језгра сферно симетрична или у којој мери се јавља одступање сферне симетрије, затим постоји ли аксијална симетрија, итд. Захваљујући томе, ова изузетно компликована експериментална техника постаје све популарнија у последње време. Поред овога, омогућено је практично тестирање постојаћих *ab initio* електронских теорија због изузетне осетљивости хиперфиних поља на електронску структуру.

## 5. Основни услови неопходни за складиштење водоника

Многа метална и интерметална једињења потенцијално би могла да се користе за складиштење водоника.<sup>17 18</sup> Да би испитивани материјали могли да се разматрају као потенцијални материјали за складиштење, било у мобилним или у стационарним системима, али и за остале наведене примене, морају да задовољавају тачно одређене услове, неопходне за њихово несметано функционисање. Свака примена захтева одређене, својствене карактеристике, а основни захтеви које сваки материјал мора да задовољи су одговарајући термодинамички услови: операциона температура и водонични притисак.

### 5.1 Складиштени капацитет интерметалних и металних хидрида

Свака примена металних и интерметалних једињења са практичне тачке гледишта захтева специфичне карактеристике кинетике хидрогенизације/дехидрогенизације и животни циклус хидрида. Основна карактеристика којом је донекле одређена употребљивост хидрида, за већину примена, је складиштени капацитет, односно количина водоника која реверзибилно може да се складишти (44). Складиштени капацитет хидрида одређује се на основу платоа хистерезисне криве приказане на слици 5.1-1.<sup>19</sup>

Постоје две врсте складиштеног капацитета хидрида, од чега је само једна употребљива, јер има конкретну практичну примену. Прва врста је максимални

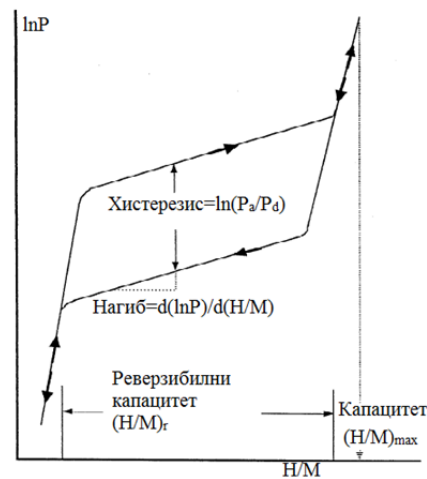
---

<sup>17</sup> Већина употребљивих металних хидрида служе као анодни материјали у комерцијалним никл–метал–хидридним (Ni–MH) пуњивим батеријама, које су у многим применама у потпуности замениле стандардне никл–кадмијум (NiCd) батерије. Ових дана на тржишту се налази велики број Ni–MH батерија, величине ћелије које варира од 30 mAh до 250 Ah.

<sup>18</sup> Интересантно би било уkratко поменути и друге електрохемијске, хемијске или индустријске примене металних и интерметалних хидрида. Поред транспорта и складиштења водоника, познатија индустријска примена је складиштење и трансформација топлоте у топлотним цевима. Између осталог, ови материјали се користе као детектори за ватру у авионима и другим летелицама, за сепарацију изотопа и прочишћавање материјала, компресију водоника, сепарацију водоника од деутеријума и производњу тешке воде за нуклеарне реакторе (112), а могу се користити за израду водоничних расхладних пумпи.

<sup>19</sup> Слика је преузета из књиге Г. Сандрок-а (91)

могући капацитет за складиштење  $((H/M)_{\max})$ , који је одређен највећим бројем атома водоника који могу да се складиште по металу. Ова вредност обично се достиже на врло високим притисцима и собној или нижој температури, тако да нема употребљив карактер, већ је само својствена карактеристика коришћеног материјала. Са друге стране, реверзибилни капацитет за складиштење  $(\Delta(H/M)_{\text{rev}})$  даје опсег дозвољених вредности притиска и температуре, тако да има практичну примену. Према томе, при одређивању капацитета неког материјала за складиштење водоника налази се распон употребљивих концентрација водоника, као на слици 5.1-1.



Слика 5.1-1. Шематски приказ притисак-састав хистерезисне изотермалне криве

Садржај водоника у металним и интерметалним хидридима може да се представи на више начина. Најкоришћенији је атомски однос водоника и метала  $(H/M)$ , којим је дат број атома водоника складиштених у односу на број атома метала, мада може да се наиђе и на број водоника по јединици формуле  $(H/FU)$ .<sup>20</sup> Ако је са  $A$  означен укупан број атома у хемијској формули интерметалика без водоника, однос ове две величине дат је следећом једноставном формулом:

$$\frac{H}{FU} = A \frac{H}{M} \quad [5.1.1]$$

<sup>20</sup> У величини  $H/FU$   $FU$  је енглески акроним за Formula Unit, односно јединицу формуле.

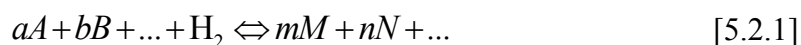
Још једна мера количине ускладиштеног водоника је његов масени удео (wt%). Ова величина је знатно практичнија од претходне две, јер представља масу водоника која је складиштена на дату масу хидрида. Ако је  $N_H$  број атома водоника у формули ( $H/FU$ ),  $\sum_i N_i W_i$  сума свих производа броја специфичних атома  $N_i$  и њихове атомске масе, а  $N_M$  број металних атома по јединици формуле, масени удео водоника у неком хидриду одређен је на следећи начин:

$$wt\%H = \frac{1.008N_H}{1.008N_H + \sum_i N_i W_i} \cdot 100 = \frac{1.008(H/M)}{1.008(H/M) + \frac{\left(\sum_i N_i W_i\right)}{N_M}} \cdot 100 \quad [5.1.2]$$

## 5.2 Термодинамика хидрирања: енталпија формирања хидрида добијена методом теорије функционала густине

Поред одговарајућег максималног и реверзибилног складиштеног капацитета, атомске или масене количине водоника који може да се складишти, формиран хидриди морају да буду довољно, али не и превише стабилни. Шта ово значи? Иако неки хидриди могу да имају велики капацитет за складиштење, дешава се да нису довољно стабилни или су сувише стабилни за практичну примену, па или неконтролисано отпуштају водоник, или га не отпуштају на оптималним температурама.

Реакција формирања металног или интерметалног хидрида одиграва се између чврстих метала, односно интерметалика и гасовитог молекула водоника:



У овој једначини  $A$ ,  $B$  и  $H_2$  представљају реактанте (R), док су  $M$  и  $N$  продукти (P) реакције. Да би реакција хидрирања била термодинамички изводљива овај процес мора да буде егзотерман, енталпија формирања, при константном притиску, мора да буде негативна. Знајући да је промена Гибсове слободне енергије  $\Delta G$  било које хемијске реакције одређена Гибс-Хелмхолцовом једначином:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [5.2.2]$$

где је  $T$  температура на којој се одиграва реакција,  $\Delta S$  промена ентропије, а  $\Delta H$  промена енталпије у једначини [5.2.1], види се да је једини променљив параметар



температура. Стога, јасно је да свака реакција може да буде термодинамички повољна ако се одиграва на довољно високој температури. Међутим, у многим системима температура мора да буде ограничена радним условима и не сме да превазилази одређене оперативне вредности. Пример тога су уређаји за складиштење водоника код којих су радне температуре ограничене у опсегу од 50 К до 150 К. Са друге стране, може да се деси да се, и поред одговарајућег притиска и температуре, реакција хидрирања не одиграва, јер присуство извесних енергијских баријера чини реакцију кинетички неповољном (44).

### 5.2.1 Прорачун енталпије формирања методом теорије функционала густине

У прорачунима базираним на теорији функционала густине стабилност хидрида, односно повољност реакције, углавном се процењује на основу промене енталпије. Због чега је енталпија формирања довољан праметар биће приказано у овом одељку.

Егзактно одређивање термодинамичке стабилности неке хемијске реакције се своди на израчунавање Гибсове слободне енергије сваког од учесника те реакције. Температурски зависна Гибсова слободна енергија сваког чврстог реактанта ( $G^*$ ) једнака је збиру укупне електронске енергије ( $U_0$ ) – величине добијене прорачунима – вибрационе енергије ( $U_{vib}$ ), ентропијског члана ( $TS_{vib}$ ), који може да се израчуна из фононских густина стања за одређени материјал и на крају запреминског члана ( $PV$ ):

$$G^* = U_0^* + U_{vib}(T) - TS_{vib}(T) + (PV)^* \quad [5.2.3]$$

Ако се молекул водоника посматра као идеалан двоатомски гас, његова слободна енергија ( $G_{H_2}$ ) је дата као следећи збир:

$$G_{H_2} = U_{0,H_2} + U_{trans+rot,H_2}(T) - U_{vib,H_2}(T) - TS_{H_2}(T) + (PV)_{H_2} \quad [5.2.4]$$

Први члан са десне стране је електронска енергија молекула водоника, док су остали чланови транслациони, ротациони<sup>21</sup> и вибрациони допринос укупној унутрашњој енергији. Како је молекул водоника третиран као идеалан гас зна се да је  $(PV)_{H_2} = RT$ . Вибрациона фреквенција водоника израчунава се у оквиру

---

<sup>21</sup>  $U_{trans+rot,H_2} = 5/2 RT$

хармонијске апроксимације, па тако добијена нулта енергија ( $E_{ZPE}$ , Zero Point Energy, ZPE) износи око  $26.1 \text{ kJmol}^{-1}$ . Ово је сасвим задовољавајуће, будући да је експериментално добијена вредност  $25 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Комбинујући изразе за слободну енергију метала и молекула водоника промена слободне енергије у реакцији хидрирања [5.2.1] је:

$$\Delta G(T) = G^* + G_{H_2} \quad [5.2.5]$$

Промена запремине, односно  $PV$  допринос који потиче од промене запремине чврстих система занемарљиво је мали у односу на промену запремине гасне фазе, тако да се последњи члан у једначини [5.2.3] занемарује. Следећа апроксимација која се уводи као последица теорије функционала густине је да је  $T = 0 \text{ K}$ . Тада се други, четври и пети члан у једначини [5.2.4] и трећи члан у једначини [5.2.3] губе. У изразу за промену Гибсове слободне енергије сада остаје укупна енергија која се лако рачуна методом теорије функционала густине, као и нулта вибрациона енергија. Како највећи допринос промени Гибсове слободне енергије даје унутрашња електронска енергија, а нулта вибрациона енергија је позитивна и за два реда величине мања, термодинамика хидрирања се апроксимира на следећи начин:

$$\Delta U_0 = \sum_P U_0 - \sum_R U_0 \quad [5.2.6]$$

У суштини, велика нулта енергија на коначним температурама је делимично до потпуно компензована транслационим, ротационим и  $PV$  доприносима, али то спада у домен експеримената и овде неће бити анализирано.

Како је запремински члан већ занемарен, енталпија формирања хидрида на апсолутној нули коначно је апроксимирана на следећи начин:

$$\Delta H \approx \sum_P E_{el} - \sum_R E_{el} \quad [5.2.7]$$

Иако сва наведена поједностављења делују сувише грубо, процена промене унутрашње електронске енергије, на основу које се добија енталпија формирања реакције хидрирања, сасвим је задовољавајућа за већину металних система, и то на собној температури. Поређење експериментално и теоријски добијених вредности енталпија формирања металних и интерметалних хидрида даје одлично поклапање, које, ипак, у случајевима лакших метала мора да се коригује увђењем нултих вибрационих енергија.

### 5.2.2 Оперативна температура и енталпија формирања за складиштење водоника

Оперативни опсег енталпија, неопходан за складиштење водоника, лако се одређује ако се зна да ентропија за већину једноставнијих чврстих метал–хидрид система износи приближно  $130 \text{ J/molK}$  (45).<sup>22</sup> Према томе, знајући да за практичну примену температура дехидрогенизације мора да буде у опсегу од  $50 \text{ K}$  до  $150 \text{ K}$  и узмајући опсег вредности ентропија од  $95 \text{ J/molK}$  до  $140 \text{ J/molK}$ , може да се израчуна „практична“ вредност енталпије хидрирања. На основу тога, за складиштење водоника, енталпија формирања хидрида  $\Delta H$  мора да упада у енергијски опсег од  $-10 \text{ kJ/molH}$  до  $-25 \text{ kJ/molH}$ . У супротном, ако би ова енергија била већа од  $\sim|30| \text{ kJ/mol}$ , температуре на којима се дешава отпуштање водоника биле би превисоке за практичну примену, док испод  $\sim|10| \text{ kJ/mol}$  материјал не би био лако реверзибилан (44).

## 5.3 Кинетика хидрирања

Поред одговарајуће термодинамике, за практичну употребу неопходно је да се посматра и кинетика хидрирања. Ако се пражњење хидрида не дешава довољно брзо, без обзира на остале задовољене услове, не може се рећи да материјал задовољава све услове. Кинетика хидрирања донекле може да се контролише величином честица или коришћењем одговарајућих катализатора. Како се ова дисертација не бави кинетиком хидрирања, већ само термодинамичким и електронским особинама, није неопходно да се залази у детаље везане за кинетику.

---

<sup>22</sup> Ова вредност може да варира у зависности од комплексности испитиваног хидрида, и обично је за једноставније материјале нешто мања.

## 6. Електронска структура, градијенти електричних поља и структурне карактеристике једињења $HfV_2$ и $ZrV_2$

### 6.1 Опште особине испитиваних једињења $HfV_2$ и $ZrV_2$

Интерметална једињења базирана на хафнијуму, цирконијуму и титанијуму често су испитивана осамдесетих и деведесетих година прошлог века, због високих температура топљења, изузетне чврстине и отпорности на оксидацију (46-52). Уз чињеницу да подносе врло високе притиске, комбинација ових карактеристика их сврстава у материјале који се користе у екстремним условима (51, 53-56). Након што је установљено да су на собној температури већина једињења Лавес фазе, које апсорбују велике количине водоника, интересовање за ове легуре додатно расте (53, 55, 57-64). Опште информације о овим једињењима могу се наћи у прилогу В ове тезе.

*Табела 6.1-1. Балк модуло, температура топљења, критична температура, кохезиона енергија и енталпија формирања испитиваних једињења*

Интерметална једињења	B (GPa)	$T_{melt}$ (K)	$T_c$ (K)	$E_c$ (eV/atom)	$\Delta H_{for}$ (kJ/mol)
$HfV_2$	82				
	171 <sup>(53)</sup>	1825 <sup>(53)</sup>	9 <sup>(47, 66)</sup>	5.69 <sup>(53)</sup>	-4.54 <sup>(53)</sup>
	104 <sup>(65)</sup>				-3 <sup>(67)</sup>
$ZrV_2$	133 (GGA) <sup>(68)</sup>	1300 <sup>(67)</sup>	8 <sup>(66)</sup>		-5 <sup>(67)</sup>
	164 (LDA) <sup>(68)</sup>				

Интерметална једињења  $HfV_2$  и  $ZrV_2$  су, због присуства хафнијума, у прошлости испитивана методом временски зависних пертурбованих угаоних корелација гама зрака, а због квадруполно активног ванадијума и методом нуклеарне магнетне резонанције (48, 49, 51, 69).

Поред изражене могућности да, као Лавес фазе, апсорбују велике количине водоника, испитивани материјали су познати и као нискотемпературски

суперпроводници са прелазном температуром од 8 К до 10 К и јаким критичним магнетним пољем од 23 Т. У табели 6.1-1 дате су неке од експериментално или теоријски добијених особина испитиваних једињења.

### 6.1.1 Просторне групе и температурске модификације испитиваних једињења

Табела 6.1-2. Температурске модификације испитиваних једињења

Просторна група	Редни број	T (К)	Атомске позиције	Тачкаста група симетрије	Прва нееквивалентна позиција
<b><math>HfV_2</math></b>					
<b>Imma</b>	74	$\leq 108^{(47)}$	Hf – 4e	mm2	0, 0.25, z**
			$V_1 - 4a$ (4b)*	2/m..	0, 0, 0 (0, 0, 0.5)
			$V_2 - 4d$	.2/m.	0.25, 0.25, 0.75
<b>I4<sub>1</sub>/amd</b>	141	108 – 118 <sup>(46)</sup>	Hf – 4b	$\bar{4}m2$	0, 0, 0.5
			$V - 8c$	.2/m.	0, 0.25, 0.125
<b>Fd<math>\bar{3}m</math></b>	227	$\geq 118^{(46)}$	Hf – 8a	$\bar{4}3m$ (T <sub>d</sub> )	0.125, 0.125, 0.125
			$V - 16d$	$\bar{3}m$ (D <sub>3m</sub> )	0.5, 0.5, 0.5
<b><math>ZrV_2</math></b>					
<b>Fd<math>\bar{3}m</math></b>	227	$\geq 100^{(66)}$	Zr – 8a	$\bar{4}3m$ (T <sub>d</sub> )	0.125, 0.125, 0.125
		(121) <sup>(46)</sup>	$V - 16d$	$\bar{3}m$ (D <sub>3m</sub> )	0.5, 0.5, 0.5

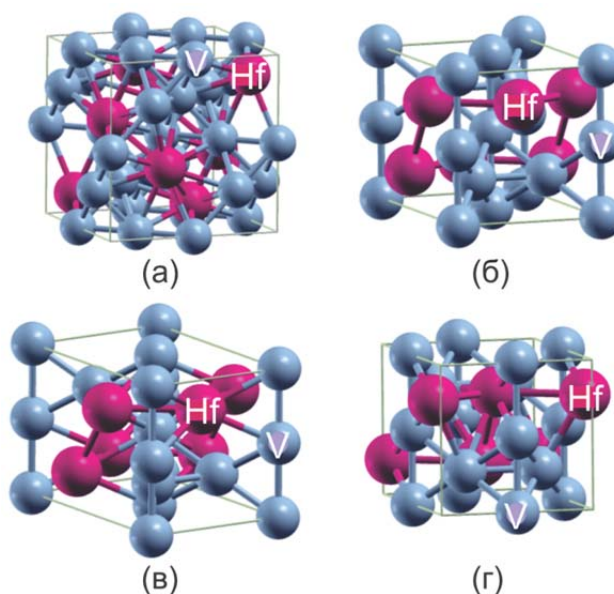
\* 4a и 4b су два различита експериментална податка пријављена у литератури за један исти атом ванадијума.

\*\* Вредност унутрашњег параметра z зависи од тога која је структура узета у обзир: z = 0.125 за Imma-B или 0.375 за Imma-A структуру.

У температурском опсегу од 118 К до 108 К стабилна је тетрагонална модификација, просторне групе I4<sub>1</sub>/amd (61, 70). Испод 108 К  $HfV_2$  има орторомбичну структуру, просторне групе Imma (61, 70, 71).

На собној температури  $ZrV_2$  је, такође, кубна C15 Лавес фаза. Експериментално је утврђено да испод собне температуре ова легура пролази кроз фазни прелаз, при чему постаје једињење ромбоедарске кристалне решетке. Међутим, тачна температура фазног прелаза и новонастала просторна група још увек нису дефинисане.

У табели 6.1-2 сумиране су просторне групе свих испитиваних једињења, њихове атомске позиције и температурски опсег у коме су ова једињења стабилна. У нискотемпературској модификацији која има  $Im\bar{m}a$  просторну групу, ванадијум заузима две нееквивалентне Викофове позиције, при чему је једна позиција  $4d$ , док за другу постоје два пријављена експериментална податка. Дифракцијом  $x$ -зрака утврђено је да се један нееквивалентан ванадијум налази на  $4a$  (70) атомској позицији, док је за исти атом неутронском дифракцијом установљена позиција  $4b$  (71). Ради једноставности, структуру са пријављеном  $4a$  позицијом назваћемо  $Im\bar{m}a$ -A, а са  $4b$  позицијом  $Im\bar{m}a$ -B.



Слика 6.1-1. Јединичне ћелије  $HfV_2$  добијене помоћу *XCrysDen* програма (72)

(a)  $Fd\bar{3}m$ ; (б)  $I4_1/amd$ ; (в)  $Im\bar{m}a$ -A (г)  $Im\bar{m}a$ -B

На слици 6.1-1 приказане су кристалне решетке три просторне групе  $HfV_2$ , односно сва четири испитивана једињења, кубно, тетрагонално и два орторомбична. У табелама 6.1-3 и 6.1-4 сумирани су експериментално и теоријски добијени параметри решетке нађени у литератури, као и параметри добијени из наших прорачуна.

У току оптимизације орторомбичних структура, минималне силе на хафнијуму су добијене када се овај атом налазио на  $4e$  позицији, са унутрашњим параметром  $z = 0.125$  за  $Im\bar{m}a$ -B, односно  $z = 0.375$  за  $Im\bar{m}a$ -A случај. У раду из

кога су преузете експерименталне позиције за  $Imma$ -В структуру (71), један од нееквивалентних ванадијума се налазио на  $4d$  Викофовеј позицији, означеној као (0.25 0.25 0.25). Међутим, ова комбинација позиција и ознака није добра; требало би да буде  $4c$  са (0.25 0.25 0.25) или  $4d$  са (0.25 0.25 0.75). Да би се установило која је комбинација добра испитана су оба случаја, а установљено је да физички могуће углове и растојања има  $4d$  позиција са параметрима (0.25 0.25 0.75).

Табела 6.1-3. Експериментално и теоријски добијени параметри решетке температурских модификација  $HfV_2$

Просторна група	Експериментални подаци			Претходни прорачуни	Садашњи прорачуни		
	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$a$ (Å)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
$Fd\bar{3}m$	7.38 <sup>(46, 73)</sup>	-	-	7.315 <sup>(70)</sup>	7.312	-	-
	7.398 <sup>(74)</sup>			7.318 <sup>(75)</sup>			
	7.41 <sup>(56)</sup>			7.474 <sup>(68)</sup>			
	7.398 <sup>(69)</sup>						
	7.354 <sup>(71)</sup>						
	7.375 <sup>(70)</sup>						
$I4_1/amd$	5.207	5.207	7.401 <sup>(70)</sup>	-	5.251	5.251	7.086
$Imma$ -А $V_1 - 4d$ $V_2 - 4a$	5.173	5.216	7.405 <sup>(61)</sup>	-	5.106	5.262	7.275
	5.173	5.221	7.432 <sup>(70)</sup>				
$Imma$ -В $V_1 - 4d$ $V_2 - 4b$	5.171	5.218	7.449 <sup>(71)</sup>	-	5.075	5.305	7.262

Табела 6.1-4. Експериментални и теоријски параметри решетке кубног једињења  $ZrV_2$

Просторна група	$a$ (Å)		
	Експериментални подаци	Претходни прорачуни	Садашњи прорачуни
$Fd\bar{3}m$	7.43 <sup>(73)</sup>	7.547 <sup>(75)</sup>	7.312
	7.44 <sup>(46, 56)</sup>		

### 6.1.2 Детаљи прорачуна

Сви прорачуни су рађени програмским пакетом Wien2k (13), базираном на теорији функционала густине (23), који користи метод линеаризованих проширених равних таласа. За постављање сваког прорачуна потребно је имати податке о структури једињења, тачније његову тачкасту групу симетрије, приближне параметре решетке, углове и оквирне атомске позиције. Ти подаци могу да се одреде експериментално, било којом методом за одређивање кристалне структуре, при чему њихова тачност не мора да буде апсолутна, јер се свака структура оптимизује пре коначног прорачуна. Оптимизација углавном подразумева да се енергија система минимализује, односно да се електронска густина више не мења када је достигнут претходно предвиђен конвергенциони услов.

Сваку структуру треба посебно тестирати и изабрати сет параметара који ће најлакше и најбрже да омогуће конвергенцију. Параметри који се обавезно тестирају и одређују су радијуси атомских сфера  $R_{mt}$ , број узетих базисних функција  $R_{mt}K_{max}$ , и број  $k$  тачака. Остале параметре, као што је енергија раздвајања валентних и језгарних стања  $E_{cut}$ , није неопходно посебно тестирати, јер се већ из атомског прорачуна види која је вредност оптимална и да ли су сва валентна стања у оквиру ње садржана.

У прорачунима основних структура једињења  $HfV_2$  и  $ZrV_2$ , као и у прорачунима где су симулиране нечистоће кадмијум и тантал, коришћени су следећи параметри. Радијуси непреклапајућих  $MT$  сфера, центрираних око атома, тестирани су за сваки атом понаособ, а за коначне вредности су узети 2.3 bohr за Hf и Ta, 2.2 bohr за Zr и Cd и 2.1 bohr за V.<sup>23</sup> За параметар који одређује број базисних функција,  $R_{mt}K_{max}$ , узета је вредност 8.5 за јединичне ћелије без нечистоћа и 7 за суперћелије са убаченим нечистоћама.

Изабрана енергија која раздваја валентна и језгарна стања је била  $-6.0 R_y$ ,<sup>24</sup> тако да су следећа стања појединих атома класификована као валентна: Hf (Ta)  $-5s^2, 5p^6, 4f^{14}, 5d^2$ <sup>(3)</sup> и  $6s^2$ , V  $-3s^2, 3p^6, 3d^3$  и  $4s^2$ , Zr  $-4s^2, 4p^6, 4d^2, 5s^2$  и на крају, Cd

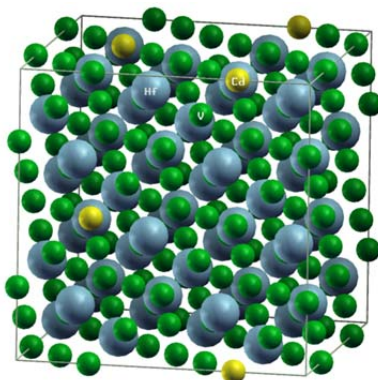
<sup>23</sup>  $R_{mt}$  (Hf, Ta) = 1.217 Å,  $R_{mt}$  (Zr, Cd) = 1.164 Å и  $R_{mt}$  (V) = 1.111 Å (1 bohr = 0.5291772 Å)

<sup>24</sup>  $E_{cut} = -81.6$  eV (1 Ry = 13.6057 eV)



–  $4p^6$ ,  $4d^{10}$ ,  $5s^2$ . Према овој енергијској подели, језгарна стања се третирају потпуно релативистички, док су валентна стања третирана у оквиру скаларне релативистичке апроксимације.

Ефекти корелације и измене електрона су третирани апроксимацијом генерализованог градијента, користећи РВЕ шему (76).



Слика 6.1-2.  $2 \times 2 \times 2$  суперћелија  $HfV_2$  са убаченим једним атомом  $Cd$

Да би се симулирала неправилност у кристалној решеци од елементарне јединичне ћелије конструише се суперћелија потребних димензија ( $2 \times 2 \times 2$  или  $3 \times 3 \times 3$ , па чак по потреби и  $4 \times 4 \times 4$ ). Заменом или брисањем неког атома симулира се нечистоћа или шупљина. Да би се на овај начин представило укидање симетрије дефектом, неопходан услов је да се убачени атоми налазе на довољно великом растојању, да не би осећали међусобно присуство.

У нашем случају, за симулацију допаната тантала или кадмијума у јединичним ћелијама  $HfV_2$  и  $ZrV_2$  конструисане су  $2 \times 2 \times 2$  суперћелије и по један атом хафнијума, цирконијума или ванадијума је замењен са одговарајућом нечистоћом, слика 6.1-2.

Интеграција у првој Брилуеновој зони је рађена тетраедарским методом. Број  $k$  тачака пажљиво је тестиран и углавном је зависио од тога да ли је у питању примитивна кристална решетка или суперћелија. У случају кубних, тетрагоналног и оба орторомбична једињења коришћена је мрежа од  $18 \times 18 \times 18$   $k$  тачака, док је за одговарајуће суперћелије коришћена мрежа од  $6 \times 6 \times 6$   $k$  тачака.

Постављен критеријум за конвергенцију је био такав да је разлика наелектрисања између две узастопне итерације била мања од  $10^{-5}$  е. Убацивање

нечистоћа у структуру условљавало је појаву великих сила које су деловале на суседне атоме, тако да је било неопходно да се структуре релаксирају док силе нису биле мање од  $1 \text{ mRy/bohr}$  по атому.<sup>25</sup>

Као што је већ напоменуто, свака кристална структура је оптимизирана тако да су добијене теоријске вредности параметара решетке и равнотежни положај свих атома. У Wien2k програму имплементиран је потпрограм који оптимизује запремину решетке мењајући њену вредност, али држећи однос параметара решетке константним. Такође, у случају различитих параметара  $a$ ,  $b$  и  $c$ , оптимизује се њихов однос ( $c/a$  или  $b/a$ ), тако да је сада константна укупна запремина. Цртањем зависности укупне енергије од различитих запремина или процената односа  $c/a$  или  $b/a$  добија се минимална, равнотежна енергија за дати систем, а фитовањем вредности на једначину стања добијају се теоријски, оптимизовани параметри решетке.

## 6.2 Испитивање градијената електричних поља у чистим једињењима $HfV_2$ и $ZrV_2$

### 6.2.1 Поређење резултата добијених теоријом функционала густине и нуклеарном магнетном резонанцијом

У табели 6.2-1 представљене су израчунате и измерене вредности главне компоненте градијента електричног поља ( $V_{zz}^{tot}$  и  $V_{zz}^{exp}$ ), као и израчунати параметри асиметрије за сва испитивана чиста једињења. Одговарајуће експерименталне вредности добијене су методом нуклеарне магнетне резонанције. Да би се квадруполна фреквенција  $\nu_Q$ , експериментално добијена величина, прерачунала у  $V_{zz}$  потребно је познавање вредности нуклеарних квадруполних момената за одговарајући атом; за ванадијум  $Q$  износи  $0.05 \text{ b}$ .<sup>26</sup> Како се експерименталне вредности у радовима обично представљају без знака, да би се једноставније поредиле са нашим израчунатим вредностима, у табели је наглашено да су све експерименталне вредности апсолутне.

<sup>25</sup>  $10^{-5} \text{ e} = 1.602 \cdot 10^{-24} \text{ C}$  ( $1 \text{ e} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )

<sup>26</sup>  $0.05 \text{ b} = 0.05 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$  ( $1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$ )

Поред највеће компоненте укупног градијента поља,  $V_{zz}^{tot}$ , у табели су дате и вредности које потичу од валентног доприноса,  $V_{zz}^{val}$ . Поређењем ових величина види се да је градијент електричног поља одређен несиметричном расподелом електронског наелектрисања унутар  $MT$  сфере. Према томе, допринос решетке,  $V_{zz}^{lat}$ , за све атоме је довољно мали и у потпуности може да се занемари.

**Табела 6.2-1** Теоријске и експерименталне вредности градијента електричног поља и теоријске вредности параметра асиметрије

Просторна група	Атом	Теоријске вредности					NMR ( $^{51}V$ )
		$V_{zz}^{tot}$	$V_{zz}^{val}$	$V_{yy}^{val}$	$V_{xx}^{val}$	$\eta$	$ V_{zz}^{exp} $
		$(10^{21}V/m^2)$					$(10^{21}V/m^2)$
<b><math>HfV_2</math></b>							
<b><math>Fd\bar{3}m</math></b>	Hf	0	0	0	0	-	-
	V	0.42	0.31	-0.15	-0.15	0	0.22 (300 K) <sup>(47)</sup> 0.55 (298 K) <sup>(56)</sup> 0.98 (298 K) <sup>(77)</sup>
<b><math>I4_1/amd</math></b>	Hf	8.9	8.88	-4.44	-4.44	0	
	V	1.81	1.77	-1.03	-0.74	0.21	
<b><math>Imma-A</math></b>	Hf	-5.45	-5.84	3.59	1.85	0.32	
	V - 4a	-1.37	-1.29	1.18	0.11	0.88	
	V - 4d	-0.93	-0.95	0.48	0.47	0.07	
<b><math>Imma-B</math></b>	Hf	-7.66	-7.63	5.19	2.44	0.35	
	V - 4b	-1.91	-1.82	1.66	0.16	0.85	2.47 (77 K) <sup>(77)</sup>
	V - 4d	-1.33	-1.34	0.76	0.58	0.14	
<b><math>ZrV_2</math></b>							
<b><math>Fd\bar{3}m</math></b>	Zr	0	0	0	0	-	-
	V	-0.69	-0.82	0.41	0.41	0	0.21 (298 K) <sup>(78)</sup>

Све измерене вредности дате су упоредо са израчунавом вредношћу за ванадијум. Проблем се јавио са измереном вредношћу градијента поља за ванадијум на температури течног азота, јер у раду из кога је преузета ова вредност није експлицитно наведено на који се нееквивалентни ванадијум односи (77). Очито је да се израчунаве вредности добијене за два нееквивалентна ванадијума разликују, а како је по апсолутној вредности измерена вредност очигледно најближа ситуацији у којој је V постављен на  $4b$  позицију, у табели је ова вредност дата у линији са тим атомом ( $V - 4b$ ). У следећем поглављу, када буду дати резултати прорачуна са присутним нечистоћама, овакво тумачење ће да добије додатно оправдање.

У кубној модификацији оба испитана једињења, градијент електричног поља је присутан само на ванадијуму, што је сасвим разумљиво када се узме у обзир да је тачкаста група симетрије хафнијума, односно цирконијума, у кристалној решеци кубна ( $8a$ ). У осталим испитиваним структурама једињења  $HfV_2$  ниједан атом нема кубну тачкасту групу симетрије, због чега је градијент електричног поља на свим атомима различит од нуле.

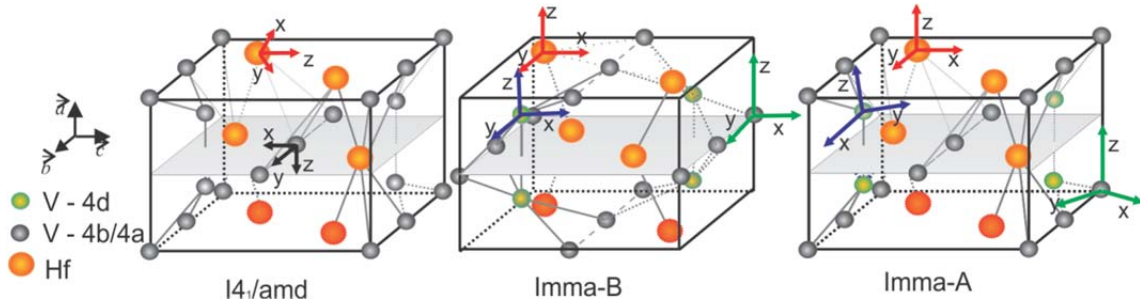
Одступање градијента електричног поља од аксијалне симетрије одређено је параметром асиметрије. Када  $\eta$  тежи нули, као у случају ванадијума на  $4d$  позицији у обе орторомбичне структуре, или када је једнако нули као у кубним структурама,  $V_{xx}$  и  $V_{yy}$  компоненте приближно су једнаке и може се рећи да је око овог језгра наелектрисање аксијално симетрично.

### **6.2.2 Пращи главних компонента градијента електричног поља**

Теоријским прорачунима је, поред нумеричких вредности, могуће добити и усмереност компонента градијента електричног поља. На слици 6.2-1 приказане су оријентације три главне компоненте ове величине, представљене у односу на локални координатни систем сваког атома. Векторима  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  означен је глобални координатни систем кристалне решетке.

Прорачун у Wien2k програму се поставља тако да се за сваки атом глобални координатни систем, одговарајућом локалном ротационом матрицом, ротира у локални, чиме је прорачун драстично убразан. Сходно томе, електронска

густина, а самим тим и градијент електричног поља рачунају се у локалном координатном систему сваког атома, с тим што је матрица градијента електричног поља представљена и у координатном систему главних оса израженом у односу на локални систем.



**Слика 6.2-1.** Правци главних компонента градијента електричног поља у тетрагоналној и обе орторомбичне структуре

Када се локални координатни систем неког атома поклапа са координатним системом главних оса, три главне компоненте градијента електричног поља имају исту нумеричку вредност у оба система. Ово се дешава када су вандијагонални чланови  $V_{22M}$ ,  $V_{21M}$  и  $V_{21}$  једнаки нули. У том случају највећа компонента се поклапа са  $z$  осом, односно  $c$  осом кристала.

Оваква ситуација је присутна на хафнијуму у тетрагоналној структури, јер како је  $V_{20} = 7.708$ , а при томе важи једначина [2.3.6], матрица градијента поља хафнијума у локалном координатном систему, и у систему главних оса има следећи облик:

$$EFG^{LKS} \equiv EFG^{PAS} : \begin{pmatrix} -4.45 & 0 & 0 \\ 0 & -4.45 & 0 \\ 0 & 0 & 8.9 \end{pmatrix} \quad [6.2.1]$$

Угао заклапања одређен је јединичном матрицом, тако да је  $V_{zz}$  компонента паралелна са  $c$  кристалном осом. Тачкаста група симетрије хафнијума у тетрагоналној структури је  $\bar{4}m2$ , а његова локална ротациона матрица има следећи облик:

$$\begin{array}{l} \text{локална} \\ \text{ротациона матрица} \end{array} (Hf)_{I4_1/amd}^{4m2} : \begin{pmatrix} 0.7071 & -0.7071 & 0 \\ 0.7071 & 0.7071 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [6.2.2]$$

Превођењем ротационе матрице у Ојлерове углове добија се правац и смер локалног координатног система у односу на глобални. Најчешће трансформације су замена две осе (нпр.  $x$  и  $z$ ), ротација оса за  $45^\circ$  или ротација  $z$  осе у  $(111)$  правцу (13). Поређењем локалне ротационе матрице и матрице градијента поља хафнијума види се да ће  $V_{zz}$  компонента да остане паралелна  $z$  оси локалног координатног система, која се, у овом случају, поклапа са  $c$  осом кристала.  $V_{xx}$  и  $V_{yy}$  компоненте ће, због непостојања вандијагоналних чланова, да буду паралелне са  $x$  и  $y$  осом, с тим што ће ове две осе да буду заротиране за  $45^\circ$  у односу на координатни систем кристала (видети слику 6.2-1).

У истој структури, локална ротациона матрица ванадијума мења распоред координата, док су углови остали непромењени:

$$\begin{array}{l} \text{локална} \\ \text{ротациона матрица} \end{array} (V)_{I4_1/amd}^{2/m} : \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad [6.2.3]$$

Са друге стране, овде се поред главног члана  $V_{20} = -0.944$ , јављају и вандијагонални елементи  $V_{22} = -1.244$ ,  $V_{22M} = -0.202$ , због чега матрица градијента електричног поља у локалном координатном систему има недијагоналне елементе. Да би се оваква матрица превела у координатни систем главних оса неопходно је дијагонализовати је:

$$\text{EFG}^{\text{LKS}} : \begin{pmatrix} -0.699 & -0.202 & 0 \\ -0.202 & 1.79 & 0 \\ 0 & 0 & -1.091 \end{pmatrix}$$

$$\Downarrow \quad [6.2.4]$$

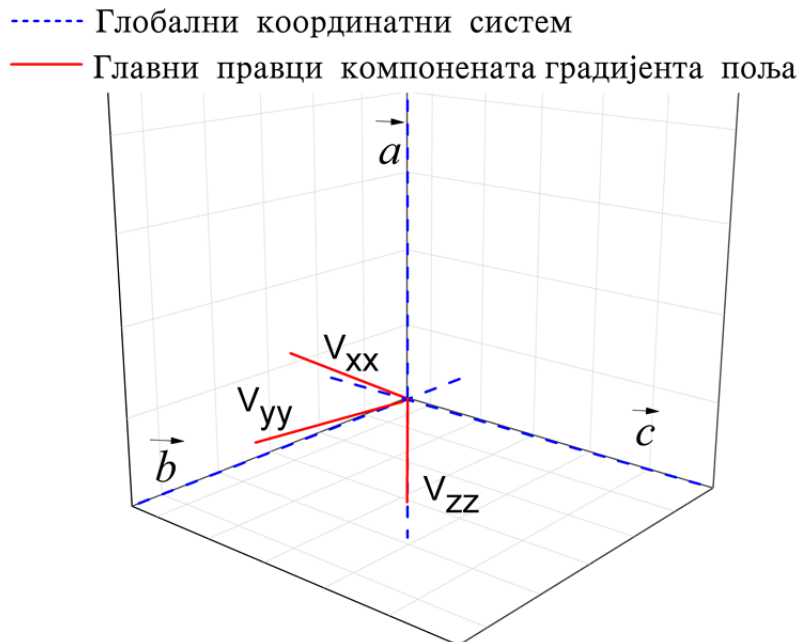
$$\text{EFG}^{\text{PAS}} : \begin{pmatrix} -0.716 & 0 & 0 \\ 0 & 1.806 & 0 \\ 0 & 0 & -1.091 \end{pmatrix}$$

Ротационом матрицом градијента електричног поља дефинисани су углови којим је одређена усмереност координатног система главних оса у односу на локални координатни систем:

$$\begin{array}{l} \text{ротациона матрица} \\ \text{градијента поља} \end{array} : \begin{pmatrix} 1 & -0.08 & 0 \\ 0.08 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [6.2.5]$$

Матрични чланови у једначини [6.2.5] одговарају врло малим вредностима углова, тако да се на слици 6.2-1 одступање  $V_{xx}$  и  $V_{yy}$  компонената не примећује. Због тога, на слици 6.2-2 представљена је ротација ове две компоненте, изражене у систему главних оса, у кристалној равни одређеној  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$  кристалним осама.

У орторомбичним структурама локална ротациона матрица хафнијума је јединична, тако да се глобални и локални координатни систем поклапају. Такође, у оба случаја присутне су само  $V_{20}$  и  $V_{22}$  компоненте, па се у локалном координатном систему и у систему главних оса поклапају. Све компоненте градијента електричног поља паралелне су са кристалним осама, и то тако да је  $V_{zz} \parallel a$ ,  $V_{yy} \parallel b$  и  $V_{xx} \parallel c$ .



Слика 6.2-2. Правци главних компонената градијента електричног поља ванадијума у тетрагоналној структури, дати у односу на глобални координатни систем кристала

На спорним позицијама ванадијума,  $4a$  и  $4b$ , највећа компонента поља паралелна је  $a$  оси кристала, док су друге две компоненте за неколико степени заротиране у односу на одговарајуће осе. У случају  $Imma$ -А структуре, угао ротације износи приближно  $15^\circ$  док у случају  $Imma$ -В структуре је нешто мањи и износи до  $10^\circ$ .

Што се тиче ванадијума на  $4d$  позицији, ситуација је нешто другачија него у случају претходног нееквивалентног атома. Компоненте градијента електричног поља које се поклапају са  $b$  осом нису исте. У  $Imma$ -А структури, компонента  $V_{xx}$ , односно у  $Imma$ -В структури, компонента  $V_{yy}$  се поклапа са поменутом осом. Преостале две компоненте се налазе у  $ac$  кристалној равни, с тим што су заротиране у односу на глобални координатни систем за приближно  $15^\circ$  у  $Imma$ -А, односно  $10^\circ$  у  $Imma$ -В структури.

### 6.2.3 Орбитални доприноси највећој компоненти градијента електричног поља

Укупан градијент поља може да се растави на валентни и интерстицијални допринос, при чему, валентни допринос, на начин представљен у теоријском делу ове тезе, може да се растави на орбиталне доприносе ( $V_{jj}^{ll}$ ). У табели 6.2-2 приказане су нумеричке вредности орбиталних доприноса највеће компоненте градијента електричног поља. Анализом  $p$  ( $V_{zz}^{pp}$ ) и  $d$  ( $V_{zz}^{dd}$ ) доприноса, али и остатка који потиче од комбинација  $sd$ ,  $ff$  и  $pf$  ( $V_{zz}^{val} - (V_{zz}^{pp} + V_{zz}^{dd})$ ) уочава се да највећи доприноси потичу управо од  $p$  и  $d$  електрона. Због тога ће у даљој анализи да буду изузети сви остали доприноси осим  $V_{zz}^{pp}$  и  $V_{zz}^{dd}$ . На слици 6.2-3 приказани су  $p$  и  $d$  орбитални доприноси валентном члану градијента електричног поља за  $HfV_2$ .

Физички смисао орбиталних доприноса лежи у величини одступања електронске расподеле, разложене по угаоним моментима, од сферне симетрије. Већа нумеричка вредност парцијалног  $V_{zz}^{ll}$  потиче од веће електронске асферичности. Орбитални доприноси валентном члану градијента електричног поља у испитиваним једињењима зависе од посматране кристалне структуре,



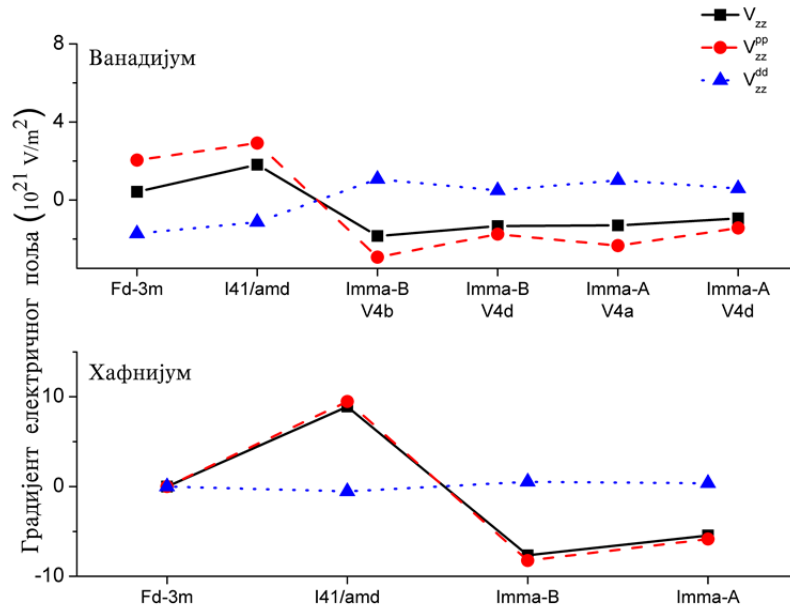
односно тачкасте групе симетрије кристала и посматраних атома. На хафнијуму је у свакој испитиваној структури  $V_{zz}^{dd}$  приближно једнако нули, тако да је  $V_{zz}^{val} \approx V_{zz}^{pp}$  (видети слику 6.2-3). Према томе, градијент електричног поља у потпуности је одређен  $p$  електронима, што указује на одступање  $p$  електронског облака хафнијума од сферне симетрије, у свакој температурској модификацији.

**Табела 6.2-2.** Валентни допринос највеће компоненте градијента електричног поља и одговарајући орбитални доприноси

Просторна група	Атом	$V_{zz}^{val}$	$V_{zz}^{pp}$	$V_{zz}^{dd}$	$V_{zz}^{val} - (V_{zz}^{pp} + V_{zz}^{dd})$
		$(10^{21} \text{ Vm}^{-2})$			
<b>HfV<sub>2</sub></b>					
<b>Fd<math>\bar{3}m</math></b>	Hf	0	0	0	0
	V	0.31	2.05	-1.72	0.02
<b>I4<sub>1</sub>/amd</b>	Hf	8.88	9.48	-0.53	0.07
	V	1.77	2.92	-1.13	-0.02
<b>Imma-A</b>	Hf	-5.84	-5.85	0.37	0.36
	V - 4a	-1.29	-2.34	1.02	-0.03
	V - 4d	-0.95	-1.43	0.59	-0.11
<b>Imma-B</b>	Hf	-7.63	-8.42	0.53	0.26
	V - 4b	-1.82	-2.93	1.07	0.04
	V - 4d	-1.34	-1.75	0.49	0.08
<b>ZrV<sub>2</sub></b>					
<b>Fd<math>\bar{3}m</math></b>	Zr	0	0	0	0
	V	-0.82	1.08	-1.89	-0.01

На ванадијуму се види зависност орбиталних доприноса од просторне групе посматране структуре. У кубном  $HfV_2$  једињењу, допринос  $p$  и  $d$  електрона скоро је подједнак, али како су нумеричке вредности супротног знака, укупна вредност  $V_{zz}^{val}$  тежи нули. Ситуација је идентична у случају другог испитиваног кубног једињења  $ZrV_2$ . У тетрагоналној и обе орторомбичне структуре такође је изражено одступање и  $p$  и  $d$  електронских облака од сферне симетрије. Међутим,

иако су нумеричке вредности супротног знака,  $V_{zz}^{pp}$  је у сваком случају за око 60% веће од  $V_{zz}^{dd}$ , због чега се  $V_{zz}^{val}$  ипак разликује од нуле. Знак  $V_{zz}^{val}$  је за све атоме и у свим структурама одређен знаком  $V_{zz}^{pp}$ .



Слика 6.2-3. Израчунати  $V_{zz}^{val}$ ,  $V_{zz}^{pp}$  и  $V_{zz}^{dd}$  за хафнијум и ванадијум у свим температурским модификацијама испитиваног једињења  $\text{HfV}_2$

#### 6.2.4 Анализа електронске структуре испитиваних једињења – густина електронских стања

Густина електронских стања и везивање атома у кубним једињењима  $\text{HfV}_2$  и  $\text{ZrV}_2$  анализирани су у неколико објављених радова (62, 75, 79-81). Колико је нама познато, слична анализа тетрагоналног и орторомбичног једињења  $\text{HfV}_2$  до сада није никада урађена.

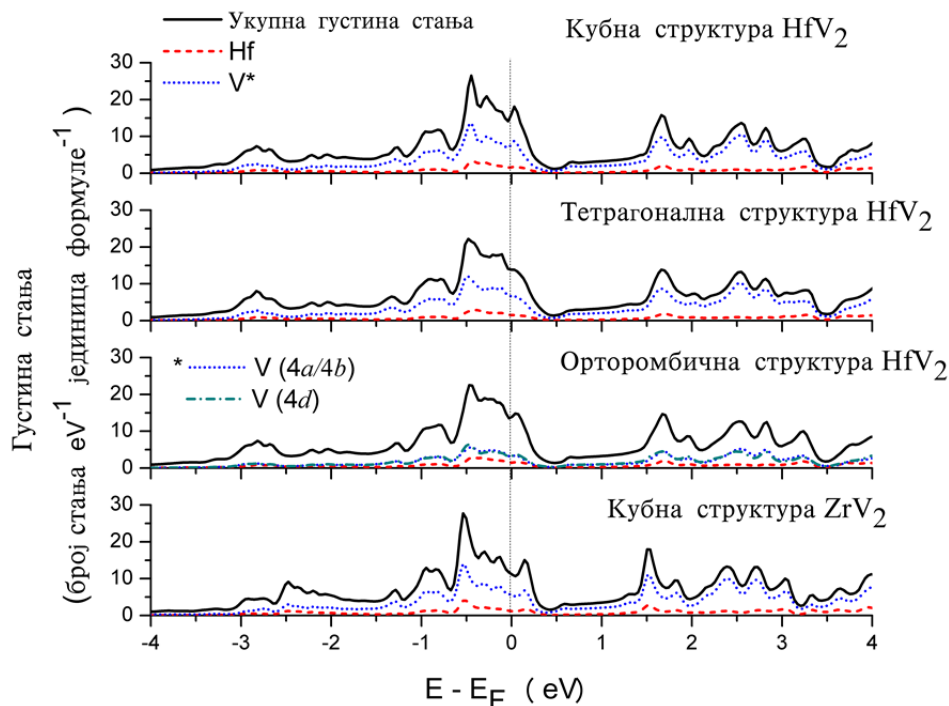
На слици 6.2-4 представљене су укупне густине електронских стања око Фермијевог нивоа, дате по јединици формуле за обе кубне, тетрагоналну и Imma-A орторомбичну структуру. Поред укупних густина, ради даље анализе, дате су и густине електронских стања разложене по атомима у кристалу. Како је густина

стања орторомбичних структура идентична, да би се избегла непотребна компликација, на слици је приказана само једна испитивана структура. Фермијев ниво у реалној ситуацији није једнак нули, али је због лакшег поређења различитих структура постављен на 0 eV и обележен испрекиданом линијом.

На први поглед уочава се да је облик расподеле стања релативно сличан у свим структурама, с тим што је сличност најизраженија у кубним једињењима. Ово донекле указује на зависност облика расподеле густине стања око Фермијевог нивоа од облика кристалне решетке. Када се обрати пажња на густине стања разложене по атому јасно се уочава да је облик расподеле око Фермијевог нивоа, у свакој испитиваној структури, одређен расподелом стања ванадијума, док хафнијумова стања више доприносе укупном интензитету.

У енергијском опсегу од  $-4$  eV до  $4$  eV, на слици 6.2-4, садржана су следећа валентна стања хафнијума:  $5d$ ,  $6s$  и  $6p$ ; цирконијума:  $4d$ ,  $5s$  и  $5p$  и на крају ванадијума:  $3d$ ,  $4s$  и  $4p$ . Нека од валентних стања испитиваних атома, као што су  $5s$  и  $5p$  стања хафнијума,  $4s$  и  $4p$  стања цирконијума и  $3s$  и  $3p$  стања ванадијума, леже ниско у енергијском спектру, између  $-25$  eV и  $-40$  eV и јако су локализована. Како се међусобно не преклапају и не учествују у формирању хемијске везе, њихово експлицитно приказивање није било неопходно.

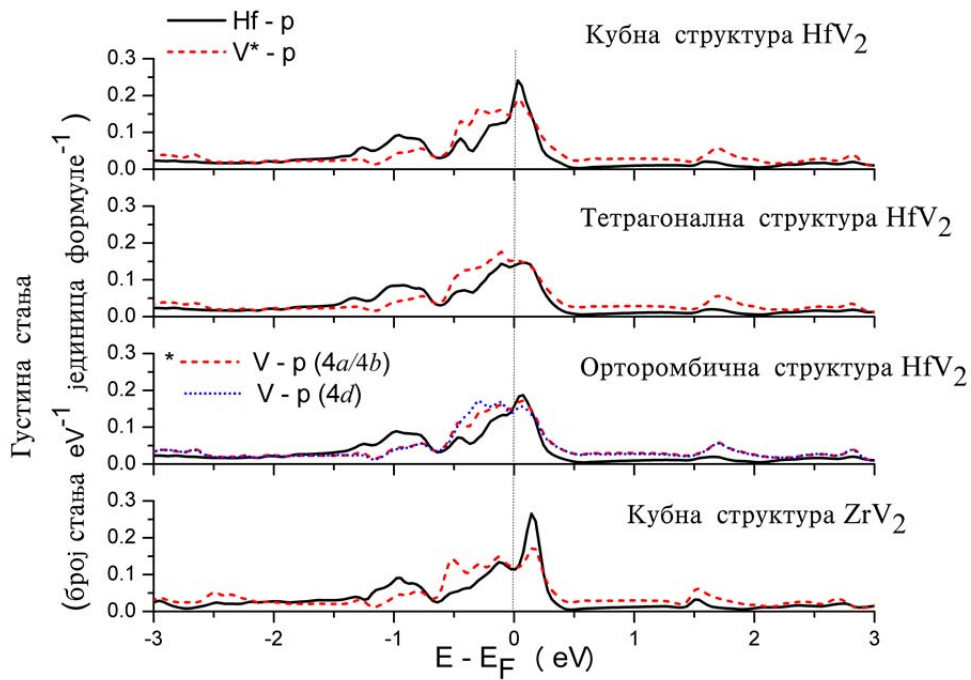
Да би се испитала поменута валентна стања, укупна електронска густина је разложена по  $p$  и  $d$  угаоним моментима и представљена на сликама 6.2-5 и 6.2-6. Узевши у обзир електронску конфигурацију свих атома испитиваних структура могло је да се претпостави да ће у енергијском опсегу око Фермијевог нивоа интензитет  $p$  стања да буде знатно мањи од интензитета  $d$  стања. Са приказаних слика 6.2-5 и 6.2-6 види се да је овај интензитет мањи приближно десет пута. Поређењем облика расподеле  $d$  електронских стања и укупне густине стања види се да је укупан облик расподеле код свих атома, а самим тим и кристала, дефинисан управо  $d$  стањима. Ово је разумљиво ако се зна да су око Фермијевог нивоа ова стања најинтензивнија, јер су у питању делимично попуњена  $3d$ ,  $4d$  и  $5d$  валентна стања ванадијума, цирконијума и хафнијума, респективно. Приказана  $p$  стања су валентна  $4p$ ,  $5p$  и  $6p$  стања ванадијума, цирконијума и хафнијума, која су у овим атомима непопуњена, када се налазе у одговарајућем атомском облику.



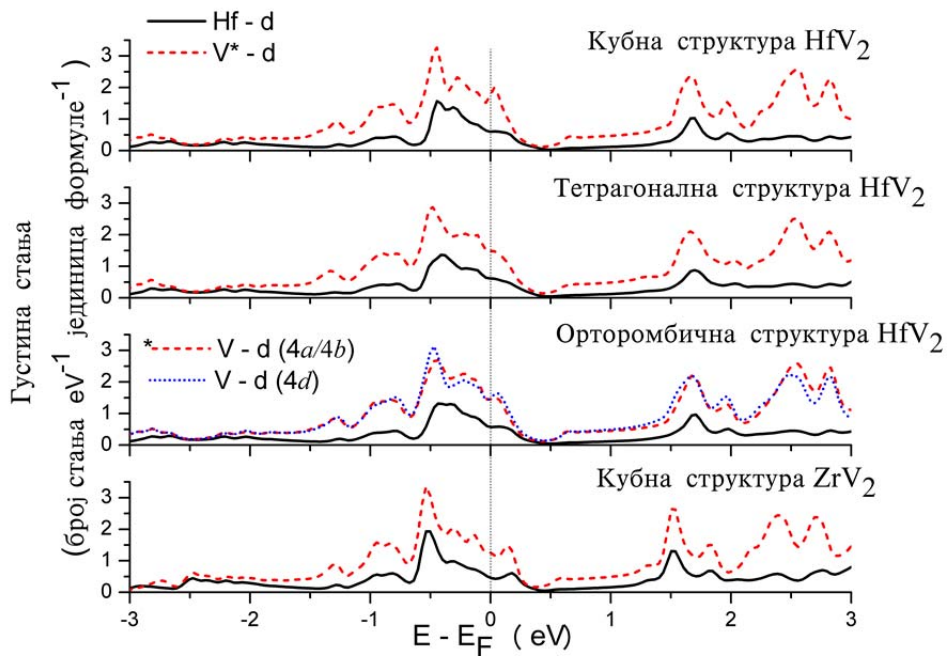
Слика 6.2-4. Укупна густина електронских стања и густина стања разложена по атомима испитиваних једињења

На основу приказаног изводи се закључак да се приликом формирања једињења ова стања попуњавају електронима и спуштају испод Фермијевог нивоа, због чега су и видљива на слици 6.2-5.

Поред облика и расподеле густине електронских стања у  $\text{HfV}_2$ , испитиван је и број стања на Фермијевом нивоу. У тетрагоналној структури постоји укупно 6.93 стања доступних по eV и јединици формуле, у  $\text{Imma-A}$  орторомбичној структури 6.96, а у  $\text{Imma-B}$  структури 6.56 стања по eV и јединици формуле. Све ове структуре имају мање доступних стања од кубног  $\text{HfV}_2$ , који има 7.97 стања по eV и јединици формуле, што може да указује на њихову нешто већу стабилност. Постављање једног нееквивалентног ванадијума на  $4b$  позицију у орторомбичном  $\text{HfV}_2$  смањује број доступних стања на Фермијевом нивоу, а самим тим формира нешто стабилнију орторомбичну структуру. Међутим, како су све ове вредности прилично сличне ову анализу и извучене закључке треба узети са великом резервом.



Слика 6.2-5. Густина електронских  $p$  стања разложена по атомима у кристалу



Слика 6.2-6. Густина електронских  $d$  стања разложена по атомима у кристалу

### 6.3 Градијенти електричних поља на танталу и кадмијуму у једињењима $HfV_2$ и $ZrV_2$

#### 6.3.1 Одређивање атомских позиција нечистоћа у кубном једињењу $HfV_2$

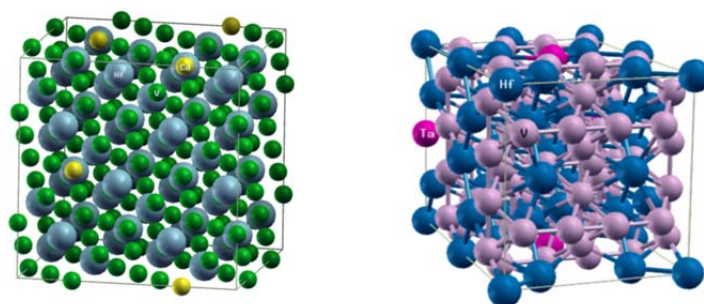
Осамдесетих и деведесетих година прошлог века физичкохемијске особине  $HfV_2$  једињења испитиване су, у широком температурском опсегу од 4 К до 300 К, методом пертурбованих угаоних корелација гама зрака (48, 49, 51, 69). Раније је наглашено да је, због специфичности ове експерименталне методе, избор употребљивих квадруполних језгара најчешће ограничен на изотопе  $^{181}\text{Hf}$  или  $^{111}\text{In}$ . Управо је ово био разлог тако честих експеримената са поменутиим материјалом, јер како је хафнијум већ саставни део испитиване структуре, у узорак није додатно имплантиран радиоактивни изотоп, већ је само активиран изотоп  $^{181}\text{Hf}$ . Са друге стране, индијум није саставни део овог материјала, па је допирање узорка изотопом  $^{111}\text{In}$  било неопходно. Након активације, узорци су одгревани да би се уклонила или умањила оштећења настала зрачењем. Радиоактивни допанати  $^{181}\text{Hf}$  или  $^{111}\text{In}$  заузимали су одређене атомске позиције у кристалној решеци, међутим, није било познато да ли супституишу неки од матичних атома или су заузели доступне интерстиције и шупљине. Након озрачавања узорка, изотопи  $^{181}\text{Hf}$  и  $^{111}\text{In}$  распали су се на  $^{181}\text{Ta}$  и  $^{111}\text{Cd}$ , респективно, при чему су се новонастала језгра налазила на позицијама родитеља–изотопа.

Да би се установиле атомске позиције допаната у кристалној решеци  $HfV_2$ , израчунати су градијенти електричних поља и параметри асиметрије на месту убачених атома, тантала и кадмијума. Теоријски добијене вредности упоређиване су са доступним експерименталним подацима, а узимајући у обзир осетљивост ових величина на било какве промене у електронској структури, могло је да се очекује да ће значајно да се промене када се један атом у решеци супституише другим.

У експериментима рађеним на собној температури, односно у случају кубног  $HfV_2$  једињења, добијена ситуација била је следећа. Узимајући у обзир природни распад  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ , већ у самом почетку могло је да се претпостави да ће тантал да се налази на кубној позицији хафнијума, а без обзира на то који је

атом ту постављен градијент електричног поља мора да износи нула. Израчуната вредност ове физичке величине и јесте била једнака нули, али експериментална вредност се мало разликовала. О овоме ће нешто касније да буде више речи.

Како су се допанти у кристалу налазили у границама нечистоћа, било је потребно симулирање такве решетке у којој убацивање поменутих атома неће да наруши постојаћу структуру. Допанти су морали да буду на довољно великом растојању да не осећају међусобно присуство. Ово је постигнуто конструисањем  $2 \times 2 \times 2$  суперћелије, на начин описан у одељку о детаљима прорачуна. Након формирања суперћелије, убациване су нечистоће и то тако да сваки допант замени по један матични атом (видети слику 6.3-1). На позицији сваке нечистоће израчунат је градијент електричног поља, ако је постојао, као и параметар асиметрије. Добијене вредности највеће компоненте укупног градијента електричног поља  $V_{zz}^{tot}$  и параметара асиметрије  $\eta$  у кубном једињењу  $HfV_2$ , на местима убачених проба тантала и кадмијума, представљене су у табели 6.3-1. Као и приликом представљања резултата добијених без убациваних нечистоћа, ознака за експерименталну вредност градијента поља дата је као апсолутна вредност  $(|V_{zz}^{exp}|)$ .



*Слика 6.3-1. Орторомбична и тетрагонална суперћелија  $HfV_2$  са убаченим нечистоћама танталом, односно кадмијумом*

Због знатно различитих металних радијуса тантала и ванадијума, није могло да се очекује да ће овај изотоп да супституише ванадијум, што је потврђено поређењем измерене и израчунате вредности градијента поља на овом атому. Укупна, највећа компонента градијента електричног поља израчуната на месту

тантала, на атомској позицији ванадијума, износила је  $-12.27 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$ , што је далеко веће од измерених  $0.8 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$ , односно  $0.6 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$ . Овај податак може да послужи као додатна потврда томе да се  $^{181}\text{Ta}$  изотоп налази на атомској позицији хафнијума.

Будући да је радиоактивни индијум имплантиран у узорак, могао је да се налази на било којој атомској позицији у кристалној решеци. Међутим, због приближне величине металног радијуса индијума, односно кадмијума, и ванадијума могло је да се претпостави да ће овај изотоп да преферира позицију ванадијума. Измерен градијент електричног поља на месту кадмијума износио је  $2.48 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$ , док је израчуната вредност била једнака  $-2.66 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$ . Поређењем ове две вредности, а притом имајући у виду да  $V_{zz}$  на атомској позицији хафнијума мора да буде једнак нули, без сумње може да се тврди да ће кадмијум да се налази на  $16b$  позицији ванадијума.

Параметри асиметрије добијени за све атоме су једнаки нули, што значи да је на сваком атому и даље присутна аксијална симетрија ( $V_{xx} = V_{yy}$ ), као и у случајевима без нечистоћа.

**Табела 6.3-1.** Израчунате и измерене вредности градијената поља и одговарајући параметри асиметрије на танталу и кадмијуму у кубном  $HfV_2$

Просторна група	Нечистоћа	Теоријске вредности		ТДРАС ( $^{111}\text{Cd}$ или $^{181}\text{Ta}$ )	
		$V_{zz}^{tot}$ ( $10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ )	$\eta$	$ V_{zz}^{exp} $ ( $10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ )	$\eta_{exp}$
<b>Fd<math>\bar{3}m</math></b>	Cd (V)	-2.66	0	2.48 (300 K) <sup>(82)</sup>	0 <sup>(82)</sup>
	Cd (Hf)	0	0	-	-
	Ta (V)	-12.27	0	-	-
	Ta (Hf)	0	0	0.80 (300 K) <sup>(51)</sup> 0.60 (298 K) <sup>(48)</sup>	0 <sup>(51)</sup>



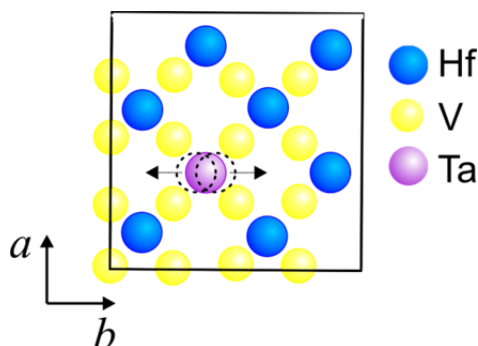
### 6.3.2 Ненулта вредност градијента електричног поља на танталу у кубној позицији хафнијума

У  $HfV_2$  једињењу, хафнијум се налази на кубној атомској позицији, тачкасте групе суметрије  $\bar{4}3m$ , због чега је градијент електричног поља на позицији овог атома једнак нули. Симулирањем обе нечистоће на месту хафнијума и прорачуном овог параметра, ситуација се није променила,  $V_{zz}^{tot}$  и даље остаје нула. Самим тим, закључује се да ће, невезано за другачију електронску конфигурацију допаната, тачкаста група симетрије остати непромењена. Са друге стране, при анализи експерименталних података добијених на позицији тантала (видети табелу 6.3-1), постаје очигледно да у пракси ово можда и није случај. Измерени градијент електричног поља, пријављен од стране две различите групе (48, 51), износио је  $0.6 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$  и  $0.8 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$ , што, с обзиром на претходно поменуто, није било очекивано. Аутори радова, у којима су ови подаци изнети, само су укратко напоменули да је могуће да је ненулта градијент последица тога да се тантал налази изван свог равнотежног положаја, у дисторзираној кристалној решеци.

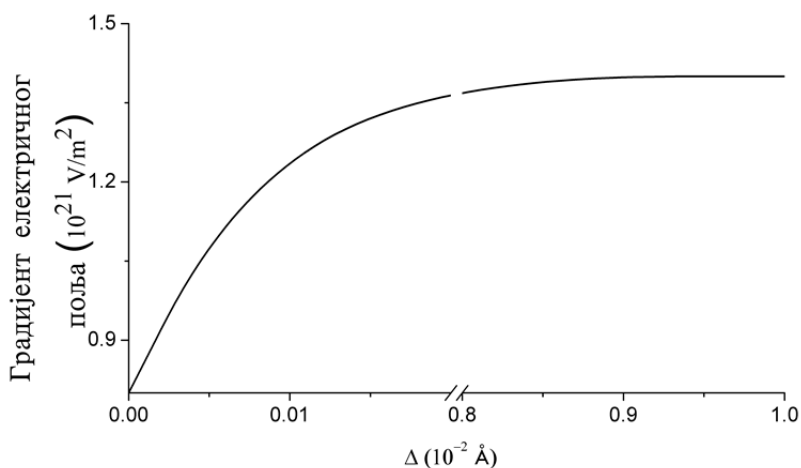
Да би проверили ову тврдњу дисторзија равнотежног положаја тантала ( $\Delta$ ) симулирана је померањем атома у различитим правцима, у односу на положај у коме су силе које су деловале на тантал биле једнаке нули. На слици 6.3-2 дат је упрошћен шематски приказ дислокације тантала у линији паралелној произвољно изабраној оси кристала, око његовог равнотежног положаја. Тантал је измештен из свог равнотежног положаја, који је узет за нулти, у више корака и праваца до растојања од  $10^{-2} \text{ \AA}$ . Померање тантала у различитим кристалним правцима за исте вредности помераја давало је исте вредности градијента електричног поља на том атому, тако да је било потпуно свеједно који правац је узет у обзир.

Од нултог положаја до  $10^{-4} \text{ \AA}$ , вредност градијента поља линеарно је расла, али у опсегу од  $10^{-4} \text{ \AA}$  до  $10^{-2} \text{ \AA}$  није превазилазила  $-1.4 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$  (видети слику 6.3-3). Сваки већи померај атома је изазивао измену тачкасте групе симетрије датог атома, промену распореда и структуре околних најближих суседа, делимичну или потпуну дисторзију кристалне решетке. На овај начин је утврђено

да је сасвим могуће да је у  $HfV_2$  тантал измештен из свог равнотежног положаја, за врло малу вредност, максимално до  $10^{-2}$  Å од нултог равнотежног положаја.



Слика 6.3-2. Дислокација тантала око равнотежног положаја у равни паралелној  $b$  оси кристала  $HfV_2$



Слика 6.3-3 Зависност градијента електричног поља од помераја тантала из нултог, равнотежног положаја

### 6.3.3 Атомска позиција нееквивалентног ванадијума у орторомбичном једињењу $HfV_2$

Када су представљани материјали који су испитивани за ову дисертацију, речено је да, испод собне температуре,  $HfV_2$  има два фазна прелаза. Један на температури од 118 К, када из кубне модификације прелази у тетрагоналну, а други из тетрагоналне у орторомбичну, на температури од 108 К. Све основне

карактеристике ове две модификације дате су у табелама 6.1-2 и 6.1-3. Напоменуто је да су за један исти атом ванадијума у орторомбичној модификацији овог једињења пријављене две различите Викофове позиције. Резултати дифракције  $x$ -зрака упућивали су на закључак да се један од два нееквивалентна ванадијума налази на  $4a$  Викофовој позицији, док је неутронском дифракцијом установљена  $4b$  позиција. Без икакве додатне анализе или провере добијених резултата првопоменута позиција је прихваћена као коначна.

Како су у току била испитивања везана за кубну модификацију овог једињења, постављени су прорачуни и за друге две фазе  $HfV_2$ . Прорачун са орторомбичном структуром извршен је два пута: једном са ванадијумом на позицији  $4a$ , а други пут на позицији  $4b$ . Поред прорачуна електронске структуре чистих једињења формиране су њихове  $2 \times 2 \times 2$  суперћелије, при чему је атом тантала супституишао један хафнијум. На овој атомској позицији израчунати су градијенти електричног поља и одговарајући параметри асиметрије, који су упоређени са постојаћим експерименталним подацима.  $HfV_2$  је испитиван методом пертурбованих угаоних корелација гама зрака не само на собној температури, већ и на температурама течнок хелијума и течнок азота (48, 51), тако да је поређење било могуће. Имајући у виду температурски опсег на коме су вршена мерења, могло је да се претпостави да ће резултати прорачуна нискотемпературске модификације да одговарају једној од понуђених просторних група. Резултати прорачуна, као и одговарајући експериментални подаци представљени су у табели 6.3-2.

Градијент електричног поља на месту тантала који супституише хафнијум измерен је на температурама од 4 К и 77 К, па може да се сматра да ови експериментални подаци могу да се односе само на орторомбичну модификацију. Међутим, да би се искључила високотемпературска, тетрагонална структура, израчунати су градијенти електричног поља на месту тантала и у овом случају. Добијена вредност износила је  $5.34 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ , а када се упореди са експерименталним податком ( $4.27 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ ) може да се одбаци претпоставка да измерена вредност одговара тетрагоналној структури.

Табела 6.3-2. Израчунате и измерене вредности градијента електричног поља на месту тантала у тетрагоналној и обе орторомбичне структуре

Просторна група	Теоријске вредности за Та на Hf		TDPAC ( $^{181}\text{Ta}$ )	
	$V_{zz}^{tot}$ ( $10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ )	$\eta$	$ V_{zz}^{exp} $ ( $10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ )	$\eta_{exp}$
<b>I4<sub>1</sub>/amd</b>	5.34	0		
<b>Imma-A</b>	2.85	0.28		
<b>Imma-B</b>	-4.61	0.51	4.27 (4.3 K) <sup>(51)</sup> 4.27 (77 K) <sup>(48)</sup>	0.58 <sup>(51)</sup>

Имајући у виду изузетну осетљивост параметра асиметрије, као додатна потврда дато је поређење експерименталне и теоријске вредности ове физичке величине. Измерена вредност  $\eta$  износила је 0.58, што без сумње указује на непостојање аксијалне симетрије на месту атома пробе у испитиваном једињењу. Како је на танталу који у тетрагоналној структури супституише хафнијум  $\eta$  једнако нула, јасно је да постоји аксијална симетрија и да експерименти сигурно нису рађени на овој структури.

Израчунате највеће компоненте укупног градијента електричног поља на танталу у Imma-A и Imma-B структурама знатно се разликују. Сходно томе, када се упореде вредности од  $2.85 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$  и  $-4.61 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ , а притом се зна колика је осетљивост ове величине на промене у електронској структури и распоред најближих суседа, јасно је да није свеједно која је атомска позиција узета као дефинитивна. Поређењем експерименталног и теоријских градијената електричног поља на месту тантала у две орторомбичне структуре, дилема око спорне позиције може да се реши. Одлично слагање измерених вредности и добијених у случају Imma-B структуре, неоспорно указује на то да се ванадијум дефинитивно налази на 4b атомској позицији. У прилог овом закључку иде и одлично слагање параметара асиметрије.

### 6.3.4 Орбитални доприноси највеће компоненте градијента електричног поља

У табели 6.3-3 представљен је валентни члан главне компоненте градијента електричног поља израчунатог за кадмијум који супституише ванадијум у кубном  $HfV_2$  и тантал који супституише хафнијум у преостале три структуре. Уз валентни члан представљени су израчунати одговарајући  $p$  и  $d$  орбитални доприноси.

Замена ванадијума само једним атомом кадмијума, у кубној структури, повећала је апсолутну вредност валентног градијента поља са  $0.31 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$  на  $-2.66 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$ , при чему се променио чак и знак. У преосталим модификацијама, замена хафнијума једним атомом тантала смањује његову апсолутну вредност са  $8.9 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$ ,  $-5.84 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$  и  $-7.63 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$  на  $5.37 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$ ,  $2.26 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$  и  $4.7 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$  у  $I4_1/amd$ ,  $Imma-A$  и  $Imma-B$  структурама, респективно.

Суперћелије су симулиране тако да је након допирања нечистоћом кристална структура остала иста, да се тачкаста група симетрије посматраног атома није променила, као ни његово најближе окружење. На основу тога, зна се да је главни узрок овим великим променама управо различита електронска конфигурација убачених атома.

У случају кубног једињења  $HfV_2$ , (видети одељак 6.2.3)  $p$  и  $d$  орбитални доприноси на ванадијуму су приближних вредности и супротног знака, што је условило да укупан валентни градијент поља буде близак нули. Када се ванадијум замени кадмијумом, чија је електронска конфигурација знатно другачија ( $Cd - 4d^{10} 5s^2$ ,  $V - 3d^3 4s^2$ ), ситуација са  $p$  и  $d$  орбиталним доприносима се такође драстично мења. Сада је  $V_{zz}^{pp}$  члан већи од  $V_{zz}^{dd}$  и, може се рећи, одређује нумеричку вредност валентног члана, а самим тим и укупну вредност градијента поља. Поред тога, знак  $V_{zz}^{pp}$  и  $V_{zz}^{dd}$  се мењају у односу на ситуацију без убаченог кадмијума, тако да је знак  $V_{zz}^{val}$  у оба случаја одређен знаком  $V_{zz}^{pp}$  величине.

Супституција хафнијума танталом у тетрагоналној структури, као и у претходном случају, значајно мења слику орбиталних доприноса, иако се ова два атома разликују за само један електрон у  $d$  орбитали. Валентни члан градијента поља је, на позицији чистог хафнијума, у потпуности одређен  $V_{zz}^{pp}$  доприносом, с

обзиром на то да  $V_{zz}^{dd}$  тежи нули. На истој позицији нечистоћа узрокује смањење  $V_{zz}^{pp}$  са  $9.48 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$  на  $-2.07 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$  и промену знака, док  $V_{zz}^{dd}$  такође мења знак, али притом расте са  $-0.53 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$  на  $7.65 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$ . Као последица  $V_{zz}^{val}$  је сада дефинисан разликом ове две величине и знаком  $V_{zz}^{dd}$  доприноса.

**Табела 6.3-3.** Израчунате главне компоненте градијента електричног поља,  $p$  и  $d$  доприноса до МТ сфере кадмијума, односно тантала на  $HfV_2$

Просторна група	Нечистоћа	Теоријске вредности		
		$V_{zz}^{val}$	$V_{zz}^{pp}$	$V_{zz}^{dd}$
		$(10^{21} \text{ Vm}^{-2})$		
<b>Fd<math>\bar{3}m</math></b>	Cd (V)	-2.77	-3.65	0.93
<b>I4<math>_1</math>/amd</b>	Ta (Hf)	5.37	-2.07	7.65
<b>Imma-A</b>		2.26	2.58	-0.29
<b>Imma-B</b>		-4.7	-5.73	1.01

Чисте орторомбичне структуре међусобно имају исти однос орбиталних доприноса  $V_{zz}^{dd}$  и  $V_{zz}^{pp}$  и у оба случаја  $V_{zz}^{dd} \rightarrow 0$ . Тантал на месту хафнијума углавном мења општу слику, тако што утиче на промену величине  $V_{zz}^{pp}$  доприноса у обе орторомбичне структуре, али и промену знака у Imma-A структури. Константно остаје то да је овај допринос и даље доминантан у оба случаја.

### 6.3.5 Градијенти електричних поља на допантима тантала и кадмијуму у кубном $ZrV_2$

У природним минералима цирконијума, хафнијум се увек налази у врло малим количинама и то најчешће као изотоп  $^{180}\text{Hf}$  (до 35% онечишћења). Због тога се једињења базирана на цирконијуму често испитују методом пертурбованих угаоних корелација гама зрака. Нажалост, колико је нама познато,  $ZrV_2$  до сада није испитиван овом експерименталном методом. Тако да, иако су прорачуни одрађени и постоје, наизглед, добри резултати, није могућа њихова провера поређењем са експериментима. Без обзира на то, овде су представљени

резултати наших прорачуна градијената електричних поља и параметара асиметрије на кадмијуму и танталу, када понаособ мењају сваки од матичних елемената, цирконијум или ванадијум.

**Табела 6.3-4.** Израчунати укупни и валентни градијенати електричног поља и одговарајући параметри асиметрије на танталу и кадмијуму у кубном  $ZrV_2$

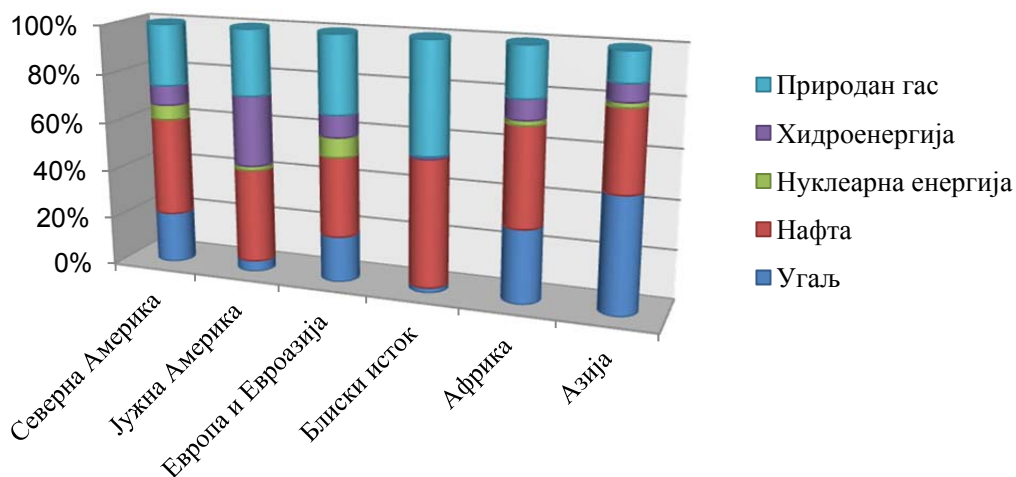
Просторна група	Нечистоћа	Теоријске вредности		
		$V_{zz}^{tot}$ ( $10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ )	$\eta$	$V_{zz}^{val}$ ( $10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ )
<b>Fd<math>\bar{3}m</math></b>	Cd (V)	-4.16	0	-4.24
	Cd (Zr)	0	0	0
	Ta (V)	-5.95	0	-5.94
	Ta (Zr)	0	0	0

У табели 6.3-4 представљене су израчунате вредности укупне и валентне  $V_{zz}$  компоненте градијента поља, као и одговарајући параметри асиметрије. Анализирањем добијених резултата и поређењем са резултатима добијеним на атомском позицијама без убачених нечистоћа, види се да се и овде дешавају драстичне промене када нека нечистоћа супституише ванадијум. Када се ванадијум замени кадмијумом, односно танталом,  $V_{zz}^{tot}$  са врло мале вредности од  $-0.69 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$  расте на  $-4.16 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$ , односно  $-5.95 \cdot 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$ , респективно. Требало да се нагласи да је, без обзира на убачене нечистоће, параметар асиметрије остао нула у свим случајевима, што указује на то да, као и у чистом једињењу, на ванадијуму, односно на посматраној атомској позицији увек постоји аксијална симетрија.

## 7. Хидриди интерметалног једињења $HfV_2$

### 7.1 Складиштење водоника у интерметалним једињењима

У последњих неколико деценија постало је јасно да извори енергије базирани на фосилном гориву, са еколошког становишта и на дужи временски период, представљају неприхватљиву опцију. Поред проблема, које узрокују у екосистему, извори фосилних горива су врло ограничени, а према томе и недовољни да задовоље потребе друштва у XXI веку.<sup>27</sup>



Слика 7.1-1. Процентуална потрошња различитих извора енергије у 2005 години

Последица овога је нагли пораст истраживања везаних за алтернативне изворе енергије. Већина истраживања примарно је усмерена ка налажењу обновљивих извора енергије, и то као алтернатива или допуна већ постојаћим, при чему се посебно води рачуна о томе да се избегну нежељени ефекти, који се јављају при употреби фосилних горива. На слици 7.1-1 приказано је процентуално коришћење

<sup>27</sup> Тренутна потрошња фосилних горива износи преко 28 билиона барела ( $\sim 3 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ ) годишње. На основу досадашњих потрошачких потреба, и преосталих залиха горива, тренутна ситуација може да потраје још око 40-ак година.



различитих извора енергије у свету за 2005 годину, где се види да још увек доминирају необновљиви и штетни извори енергије нафта, угаљ и гас (83). Новији подаци могу да се нађу на интернету, на сајту интернационалне агенције за енергију (84) у многим јавно доступним публикацијама (85).

У последњих неколико деценија могућност употребе водоника као носиоца горива се врло темељно испитује (44, 86-90), а главни разлози за употребу водоника су следећи:

1. процес конверзије енергије је потпуно чист и једини „отпадни“ продукт који се јавља је вода;
2. водоник може да се реверзибилно производи дисоцијацијом воде;
3. водоник има велику густину хемијске енергије по употребној маси ( $39 \text{ kWh kg}^{-1}$ ), што је приближно три пута више од густине хемијске енергије која се добија употребом фосилних горива.

Нажалост, поред ових повољних услова постоји ограничавајући фактор, како једноставно складиштити водоник да би био доступан за практичну примену.

### **7.1.1 Хидриди интерметалних једињења**

Временом је установљено да је капацитет за складиштење водоника у чврстим системима знатно већи од складиштења у гасу под притиском или у течностима (91). Самим тим, истраживања која се односе на целокупно разумевање процеса складиштења у чврстим системима, а посебно металима и интерметалицима, у последње две деценије постала су врло актуелна (88, 90, 92).

У односу на металне хидриде, интерметални хидриди имају већи опсег стабилности, тако да им се често даје предност у експерименталним и теоријским истраживањима. Прво интерметално једињење за које је установљено да реверзибилно апсорбује водоник је испитано још давне 1958. године, а у питању је  $ZrNi$  (93). Убрзо затим почела су да се врше испитивања других обећавајућих једињења (94), међутим, јављали су се ограничавајући фактори у виду неодговарајуће оперативне температуре или споре кинетике. Нешто касније нађени су хидриди чија је употреба била могућа, рецимо, на собној температури ( $TiFeH_2$  и  $LaNi_5H_6$ ) (95), али су постојали други практични проблеми.

За потребе складиштења интерметална једињења углавном се праве легирањем метала који лако гради стабилне хидриде, у формули типа  $AB_x$  је то елемент А, и елемента који не формира хидрид, односно В. До сада, испитивани интерметалици према својој стехиометрији могу да се поделе у групе излистане у табели 7.1-1, у којој су дати најпознатији представници поменутих група и њихови хидриди.

*Табела 7.1-1. Неки од често испитиваних интерметалних једињења (96) и њихови хидриди <sup>28</sup>*

Интерметална једињења	Најпознатији представници	Хидриди
$AB_5$	LaNi <sub>5</sub> , CaNi <sub>5</sub> , CeNi <sub>5</sub> , LaCo <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>
$AB_3$	CeNi <sub>3</sub> , YFe <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> H <sub>4</sub>
$AB_2$	ZrMn <sub>2</sub> , ZrV <sub>2</sub> , TiMn <sub>2</sub> , TiCr <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5.5</sub>
$AB$	ZrNi, TiFe, TiNi	TiFeH <sub>2</sub>
$A_2B$	Mg <sub>2</sub> Ni, Mg <sub>2</sub> Co, Ti <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>

Нажалост, различити интерметалици из ове табеле задовољавају различите услове потребне за практично складиштење водоника. На пример, хидриди интерметалика из  $AB_5$  групе задовољавају неопходне термодинамичке услове, односно, имају енталпију формирања чија вредност лежи у одговарајућим употребним оквирима. Кинетика сорпције је довољно брза и реверзибилна, и десорпција се одвија на собној температури и притиску од 2 bar. Са друге стране, оба атома су метали велике атомске масе, па чине изузетно тешко интерметално једињење, тако да је проценат апсорбованог водоника у једињењу хемијске формуле LaNi<sub>5</sub>H<sub>6.5</sub> око 1.5 wt%. Овај проценат сасвим је задовољавајући у случајевима када се овај материјал користи за електрохемијско складиштење

<sup>28</sup> Већина хемијских елемената формира хидриде, међутим, због неодговарајућег притиска и температуре потребне за десорпцију водоника нису сви хидриди погодни за практичну примену. Једини слободан хемијски елемент који апсорбује и десорбује водоник на умереним температурама и притисцима је ванадијум (VH<sub>2</sub>), међутим, складиштени капацитет ванадијума износи око 4 wt%, што је далеко од довољног за практично складиштење.

водоника у метал-хидридним електродама. Међутим, ако се испитују материјали за мобилне системе, као што су аутомобили који се напајају водоничном енергијом, 1.5 wt% је сувише мали проценат, а  $LaNi_5$  сувише тежак интерметалик за практичну примену (44).

Поред испитивања макроскопског аспекта формирања хидрида (структурних, термодинамичких или кинетичких фактора), разумевање електронске структуре потенцијалних материјала је подједнако битно. Испитивање промене електронске структуре након хидрогенизације може да доведе до разумевања самог процеса складиштења водоника, побољшања складиштених капацитета, реверзибилности апсорпционо–десорпционог циклуса, и реакционе кинетике. Оваква истраживања углавном су базирана на теоријским прорачунима и директној визуелизацији електронске структуре, тако да су многи потенцијални материјали испитивани са теоријског становишта, методом првих принципа (64, 97).

У већини радова, испитивањем енталпије формирања и/или кохезионе енергије насталих хидрида, углавном је одређивана вероватноћа њиховог формирања, као и њихова стабилност. Међутим, како су физичкохемијске особине материјала последица њихове електронске структуре, постоји и мањи број радова у којима су ове важне и физички мерљиве величине повезиване са електронском структуром, магнетним особинама, или начином везивања елемената са водоником (62, 64, 92, 98).

### **7.1.2 Хидриди Лавес фаза**

Лавес фазе формирају највећу групу, технолошки врло атрактивних, интерметалних једињења, која имају релативно велики капацитет за складиштење водоника ( $H/M \geq 1$ ) и повољну апсорпционо–десорпциону кинетику на собној температури и нормалном атмосферском притиску. Опште особине Лавес фаза и карактеристике кубне C15 Лавес фазе представљене су у прилогу В ове тезе.

Поред повољног капацитета,  $AB_2$  легуре подносе знатно више електрохемијских циклуса пуњења и пражњења него што је то случај са, на пример, комерцијализованим  $AB_5$  легурама (99, 100). Због ових особина Лавес фазе се већ дуже време испитују као потенцијални материјали за складиштење

водоника у мобилним системима, али и као електроде за Ni–Mn батерије (63, 101-104). У табели 7.1-2 приказане су неке од испитиваних Лавес фаза, C14 и C15 типа, као и њихов максимални капацитет за складиштење водоника.

*Табела 7.1-2. Капацитет за складиштење водоника у неким Лавес фазама*

Легура	Тип Лавес фазе	Максимални капацитет складиштења водоника (H/M) <sub>max</sub>
$\text{TiMn}_2$	C14	1.0 <sup>(44)</sup>
$\text{TiCr}_2$	C15	2.6 <sup>(44)</sup>
$\text{TiCr}_2$	C14	0.22 <sup>(91)</sup>
$\text{HfTi}_2$	C15	1.9 <sup>(105)</sup>
$\text{ZrV}_2$	C15	1.8 <sup>(44)</sup>
$\text{ZrCr}_2$	C15	1.6 <sup>(91)</sup>
$\text{CeNi}_2$	C15	0.5 <sup>(91)</sup>

Проблем хидрида многих Лавес фаза је њихова стабилност на собној температури и осетљивост на гасовите нечистоће. Због тога, ради добијања оптималних складиштених карактеристика често се испитују и вишекомпонентни системи типа  $\text{Zr}_{1-x}\text{T}_x(\text{Mn,Cr})_{2-y}\text{M}_y$ , где је  $\text{T} = \text{Ti, Y, Hf, Sc, Nb}$ , а  $\text{M} = \text{V, Mo, Fe, Co, Ni, Al, Si, Ge}$ .

## 7.2 Хидриди испитиваног једињења $\text{HfV}_2$

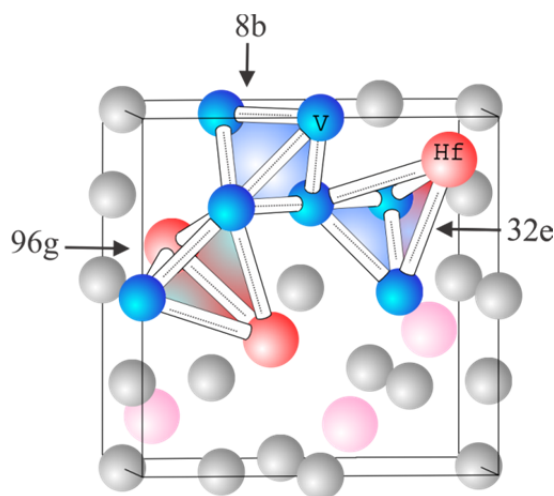
Већ је речено да је  $\text{HfV}_2$  на собној температури кубна C15 Лавес фаза, која формира стабилне, интерстицијалне хидриде. Чисто једињење, као и хидриди овог интерметалика испитивани су методама нуклеарне магнетне резонанције и временски зависних пертурбованих угаоних корелација гама зрачења (49, 51, 53, 56, 58, 61, 71), међутим, електронска структура и понашање водоника унутар јединичне ћелије овог једињења до сада нису испитивани са становишта првих принципа.

У овом делу докторске дисертације биће приказани резултати истраживања ефеката које улазак водоника у кристалну решетку има на јединичну ћелију,

електронску структуру кристала и градијенте електричних поља ванадијума, као и резултати испитивања стабилности насталих хидрида. Сврха овог истраживања је утврђивање најоптималније интерстицијалне позиције у кристалној решеци коју водоник може да заузме и због чега.

### 7.2.1 Кристална структура C15 хидрида

Хидрирањем  $HfV_2$  једињења формира се интерстицијални хидрид који задржава оригиналну C15 структуру, при чему хафнијум и ванадијум остају на истим, већ утврђеним, Викофовим позицијама. C15 Лавес фазе имају велики капацитет за складиштење водоника захваљујући томе што поседују три различите врсте интерстицијалних тетраедара,  $8b$ ,  $32e$  и  $96g$ , које водоник након хидрирања може да окупира. Јединична ћелија  $HfV_2$  Лавес фазе, са назначеним атомима хафнијума и ванадијума, као и поменутих интерстицијама приказана је на слици 7.2-1.



**Слика 7.2-1** Јединична ћелија C15 Лавес фазе са назначеним интерстицијалним позицијама (због прегледности неки атоми у кристалној решеци нису приказани)

Постоји укупно 17 интерстицијалних тетраедара по јединичној ћелији C15 Лавес фазе који се, према атомском окружењу, деле на следећи начин:

- $8b$  позиција – водоник је окружен са четири В атома (у случају  $HfV_2$  једињења, В атом је ванадијум). Постоји само једна  $b$  позиција по

јединичној ћелији ове Лавес фазе, а експериментално је утврђено да она скоро никада није окупирана водоником.

- 32e позиција – водоник је окружен са три В атома и једним А атомом. Максималан број водоника по јединичној ћелији је у овом случају четири, а у зависности од врсте А и В атома, али и од многих других фактора, све доступне позиције могу да буду окупирание.
- 96g позиција – водоник је окружен са два В и два А атома. Постоји укупно дванаест доступних g позиција по јединичној ћелији, које у пракси никада нису све окупирание. Разлог за ово је једноставан и лежи у Свитендиковом критеријуму, према коме, због електростатичког одбијања, два водника не могу да се налазе на међусобном растојању мањем од  $2.1 \text{ \AA}$  (106).

### ***Мобилност водоника и окупираност интерстицијалних позиција у C15 Лавес фазама***

У кристалној решеци кубне Лавес фазе атоми водоника могу да се крећу на два различита начина, дифузијом између интерстиција различите врсте (из e у g или обрнуто) или локалним осциловањем у оквиру интерстиција једне врсте (из e у e или g у g). У хидридима  $HfV_2$  једињења (или, на пример,  $ZrTi_2H_x$ ) експериментално је утврђено да је дифузија водоника, која је условљена енергијом активације за скок између позиција, одговорна за кретање атома кроз решетку (60). Поред енергије активације, дифузија водоника зависи од врсте атома који формирају матичну решетку, концентрације водоника и температуре.

Која ће интерстицијална позиција да буде окупирана углавном зависи од њене величине, а како је у већини кубних Лавес фаза g тетраедар највећи вероватноћа његовог попуњавања већа је од вероватноће попуњавања друга два тетраедра. Са друге стране, величина доступних интерстиција мења се у зависности од атома који формирају кристалну решетку, а самим тим, и параметара решетки. Као пример, могла би да се наведе кубна Лавес фаза  $HfTi_2H_4$  (или  $HfTi_2D_4$ ) код које је на ниским температурама – без појаве фазног прелаза – установљена максимална окупираност e позиција (107).

### 7.2.2 Детаљи прорачуна електронске структуре $HfV_2H_x$

Прорачуни су вршени помоћу програмског пакета Wien2k (12) и сви потребни параметри дефинисани су у претходним поглављима, тако да ће овде само да буду наведене вредности коришћене у прорачунима електронске структуре  $HfV_2$  хидрида.

Радијуси непреклапајућих  $MT$  сфера за хафнијум, ванадијум и водоник износили су 2.3 bohr, 1.9 bohr и 0.9 bohr, респективно.  $R_{mt}K_{max}$  параметар био је једнак 5, што је, због присуства водоника, знатно мање од вредности коришћене за чисте структуре. Енергија која раздваја валентна и језгарна стања, као и начин третирања ефеката корелације и измене електрона нису се мењали. Такође, језгарна стања су третирана потпуно релативистички, а валентна у оквиру скаларне релативистичке апроксимације. Број довољних  $k$  тачака у првој Брилуеновој зони зависио је од концентрације водоника и позиције која је окупирана, тако да је коришћено од 192 до 500  $k$  тачака. Критеријум за конвергенцију је био такав да је разлика наелектрисања између две узастопне итерације морала да буде мања од  $10^{-5}$  e.

Убацивање водоника у кристалну решетку доводило је до појаве великих сила, које су деловале на суседне атоме. Због тога, било је неопхоно да се структуре оптимизују и релаксирају док силе нису биле мање од 1 mRy/bohr.

## 7.3 Градијенти електричног поља у хидридима $HfV_2$ Лавес фазе

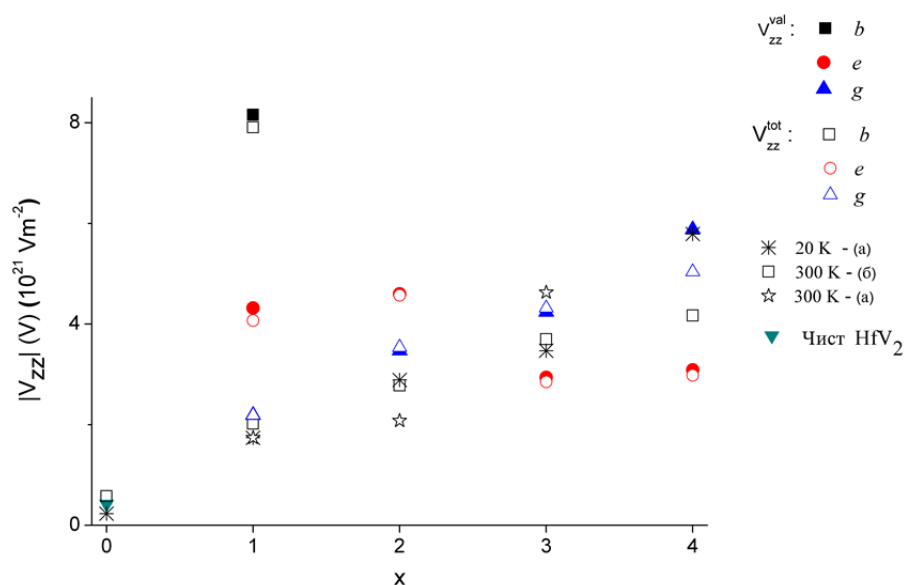
### 7.3.1 Испитивање окупираниости тетраедарских позиција у $HfV_2$

Да би се испитала потенцијална окупираниост  $g$ ,  $e$  и  $b$  тетраедара водоником, извршено је поређење измерених и израчунатих вредности градијента електричног поља на ванадијуму који окружује убачени водоник. Позиционирање водоника у кристалној решеци модификује електронску расподелу око његових најближих суседа, што може да доведе до појаве градијента електричног поља око тих језгара, или да промени већ постојаћи локални. Величина и знак градијента поља зависиће од атомске позиције коју водоник заузима и његове концентрације. На основу ове зависности може да се испитује коначан распоред водоникових

атома у јединичној ћелији, као и промена електронске расподеле након хидрогенизације.

Експерименталне вредности градијента електричног поља, добијене методом нуклеарне магнетне резонанције на изотопу  $^{51}V$ , пријављене су још осамдесетих година прошлог века (47, 56). У оба експеримента праћена је промена квадруполне фреквенције приликом хидрогенизације узорка. Да би израчунате вредности могле да се пореде са експерименталним, симулиране су ситуације у којима је у кристалну решетку, у једну од тетраедарских позиција, убачен, за почетак, један водоник. Прорачун је оптимизован и добијена је вредност градијента електричног поља и параметра асиметрије на ванадијуму који окружује водоник. Након тога, број попуњених  $e$  и  $g$  тетраедара је повећаван за по један и праћена је промена тражених величина.

На слици 7.3-1 представљене су апсолутне вредности највеће израчунате компоненте градијента електричног поља на ванадијуму, а ради поређења на истој слици су дате и измерене вредности, добијене на температури од 20 К (47) или 300 К (56). За разлику од експеримента, у прорачунима се лако добија и нумеричка вредност и знак градијента електричног поља, али због једноставнијег поређења, као у случају чистих и доприаних једињења, на слици је представљена њихова апсолутна вредност.



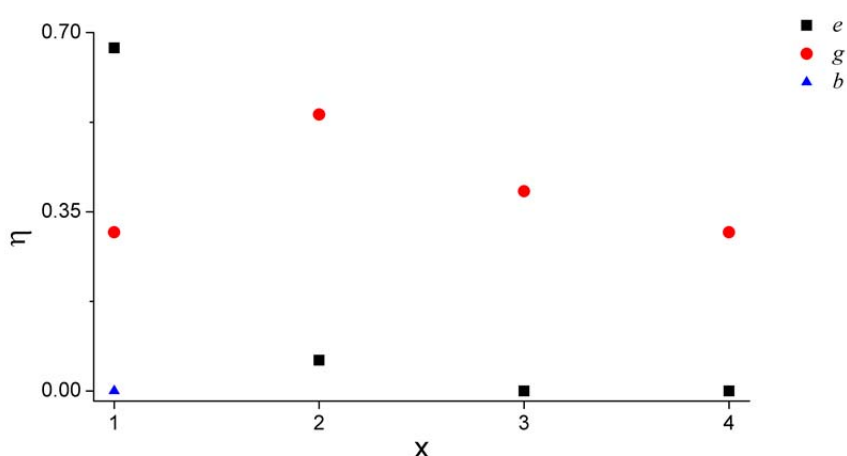
Слика 7.3-1. Измерене и израчунате апсолутне вредности параметара  $V_{zz}$  у  $b$ ,  $e$  и  $g$  интерстицијалним тетраедрима  $HfV_2H_x$ ; (a) (47); (б) (56)



Иако је у претходном поглављу на температурама испод 100 К за  $HfV_2$  пријављена орторомбична структура, приликом хидрирања овај фазни прелаз је избегнут, тако да је на температурама течног азота и хелијума присутна хидрирана кубна Лавес фаза. Ово је потврђено анализом  $^{51}V$ -NMR спектара, где је установљено да сваки ванадијум „осећа“ исти градијент електричног поља и има исти параметар асиметрије. Због овога, са сигурношћу може да се сматра да су на ниским температурама сви атоми ванадијума у узорку хемијски еквивалентни (што, као што је познато из првог дела ове дисертације, није случај са орторомбичном структуром) (47) и да у јединичној ћелији водоници заузимају правилну кристалографску структуру.

На слици 7.3-1 представљена је како укупна вредност градијента електричног поља, тако и његов валентни члан. Одмах може да се примети нумеричка приближност ових вредности, због чега је члан који потиче од доприноса решетке у даљој анализи потпуно занемарен. На овој слици, због већ поменутих разлога, није представљен знак укупног поља и одговарајућег валентног члана, међутим, треба да се напомене да је за сваку вредности, у оба случаја знак негативан.

Поред градијента електричног поља израчунати су и параметри асиметрије за све три испитиване позиције и све концентрације, а резултати су представљени на слици 7.3-1.



Слика 7.3-2. Израчунати параметри асиметрије у  $b$ ,  $e$  и  $g$  интерстицијалним тетраедрима  $HfV_2H_x$  Лавес фазе

Ради једноставнијег сналажења дата је табела са нумеричким вредностима, табела 7.3-1, у којој су поред главне компоненте представљене и израчунате вредности преостале две компоненте,  $V_{xx}^{val}$  и  $V_{yy}^{val}$ .

Резултати експеримената показују да са порастом броја водоника по јединици формуле  $|V_{zz}^{exp}|$  монотono расте. У концентрационом опсегу  $0 \leq x < 3$  овај раст је линеаран, док када је  $x = 3$  или 4,  $|V_{zz}^{exp}|$  вредност остаје, мање-више, непромењена (56). Наши прорачуни показују да када се водоник налази у  $g$  интерстицијалној позицији, у опсегу од нула до три водоника по јединици формуле,  $|V_{zz}|$  линеарно расте и одлично се слаже са експерименталним подацима. Ово наводи на закључак да је, у поменутом концентрационом опсегу, водоник без сумње позициониран у  $g$  интерстицији.

**Табела 7.3-1.** Експериментална и теоријска вредност највеће компоненте градијента електричног поља, преостале две компоненте и параметри асиметрије

$x$	Позиција	Теоријске вредности					NMR ( $^{51}\text{V}$ )
		$V_{zz}^{tot}$	$V_{zz}^{val}$	$V_{xx}^{val}$	$V_{yy}^{val}$	$\eta$	$ V_{zz}^{exp} $ ( $10^{21}\text{V/m}^2$ )
1	<i>b</i>	-7.91	-8.16	4.08	4.08	0	2.08 <sup>(56)</sup>
	<i>e</i>	-4.07	-4.32	0.64	3.68	0.67	
	<i>g</i>	-2.19	-2.19	0.75	1.44	0.31	
2	<i>e</i>	-4.57	-4.6	2.16	2.44	0.06	2.78 <sup>(56)</sup>
	<i>g</i>	-3.54	-3.47	0.68	2.79	0.54	
3	<i>e</i>	-2.85	-2.94	1.47	1.47	0	3.70 <sup>(56)</sup>
	<i>g</i>	-4.32	-4.24	1.29	2.95	0.39	
4	<i>e</i>	-2.98	-3.09	1.53	1.53	0	4.10 <sup>(56)</sup> 5.79 <sup>(47)</sup>
	<i>g</i>	-5.04	-5.88	2.03	3.55	0.31	

Како је већ напоменуто, анализом  $^{51}\text{V}$ -NMR спектра, добијених на температури од 20 К, утврђено је да је испитивано једињење и даље кубна Лавес фаза. Будући да су атоми водоника у јединичној ћелији правилно распоређени,

ауторе рада у коме су представљени ови експериментални резултати (47), оваква ситуација наводила је на закључак да водоник заузима четири доступне  $e$  позиције. Међутим, овај закључак је убрзо био одбачен, јер је утврђено да параметар асиметрије износи 0.13, што никако не би било могуће да су попуњени само ови тетраедри, с обзиром да због његове аксијалне симетрије параметар асиметрије мора да буде једнак нули. На основу овога, даље се претпоставља да је водоник или распоређен између  $e$  и  $g$  позиције или заузима само  $g$  тетраедар. Међутим, поређење са експерименталним подацима даје двосмислен одговор. Измерене вредности градијента поља добијене на температурама од 20 К и 300 К прилично се разилазе (видети слику 7.3-1), али  $|V_{zz}^{exp}|$  добијено на температури од 20 К показује одлично слагање са вредношћу израчунатом када су сва четири водоника смештена на неку од  $g$  позиција. На основу овога, може да се закључи да су на ниским температурама сва четири водоника вероватно окупирали само ову интерстицијалну позицију. Неслагање експерименталне вредности, добијене на собној температури, са израчунатим вредностима за  $e$  и  $g$  позицију, упућује на претпоставку да ће са порастом температуре преовлађавати термална дифузија, прерасподељујући водоник између  $e$  и  $g$  позиција. Ово није у потпуности оправдано, с обзиром да у таквој ситуацији ванадијуми у кристалној решеци не би требало да „осећају“ исти градијент поља.

Одступање измерених вредности градијента електричног поља од линеарности, за концентрације  $x \geq 3$ , уочено је и у случају  $\text{ZrV}_2\text{H}_x$  (78). Аутори рада тврде да се ово дешава због супротног знака који градијенти поља имају у  $e$  и  $g$  позицијама. Међутим, како су у прорачунима за изоструктурно и изоелектронско једињење  $\text{HfV}_2\text{H}_x$ , предзнаци градијента електричног поља у оба случаја исти, односно негативни, сасвим је разумљиво поставити питање да ли ситуација иста и у случају  $\text{Zr}$  интерметалног једињења, и да ли су аутори можда погрешили.

### **7.3.2 Орбитални доприноси највеће компоненте градијента електричног поља**

Због физичке природе градијента електричног поља, испитивање ове величине даје информације о анизотропији наелектрисања у молекулима или кристалима

(16-18).<sup>29</sup> Разлагањем валентног члана на његове парцијалне орбиталне доприносе добијају се информације о анизотропији густине електронских облака.

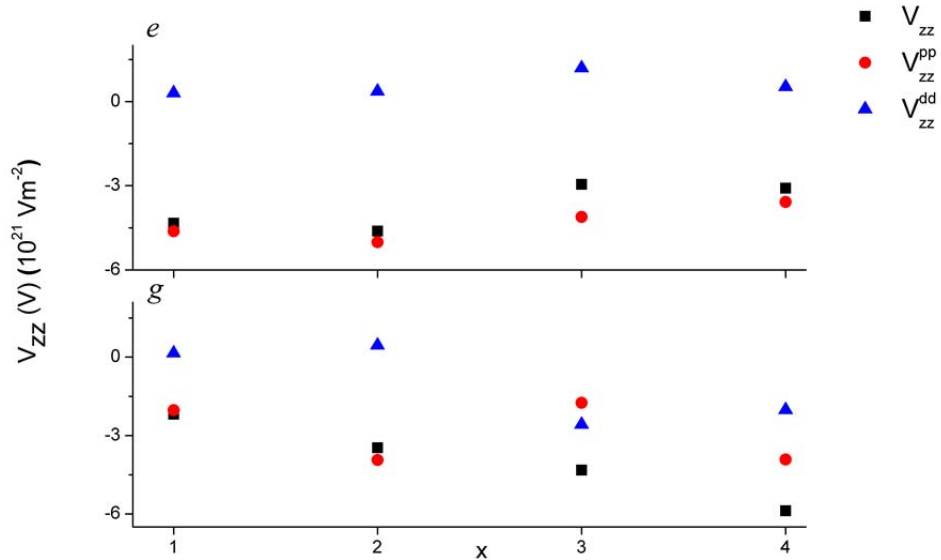
*Табела 7.3-2. Израчунати валентни члан највеће компоненте градијента електричног поља и одговарајући орбитални доприноси*

$x$	Позиција	Теоријске вредности			
		$V_{zz}^{val}$	$V_{zz}^{pp}$	$V_{zz}^{dd}$	$V_{zz}^{ostalo}$
( $10^{21}V/m^2$ )					
1	<i>b</i>	-8.17	-7.43	-0.69	0.05
	<i>e</i>	-4.23	-4.51	0.20	-0.08
	<i>g</i>	-2.19	-2.03	0.15	-0.31
2	<i>e</i>	-4.61	-5.01	0.36	-0.04
	<i>g</i>	-3.47	-3.96	0.45	-0.04
3	<i>e</i>	-2.95	-4.11	1.19	-0.03
	<i>g</i>	-4.32	-1.75	-2.58	0.01
4	<i>e</i>	-3.09	-3.58	0.52	-0.03
	<i>g</i>	-5.88	-3.92	-2.02	-0.06
12	<i>g</i>	-2.33	-0.69	-1.7	1.32

У табели 7.3-2 дате су израчунате вредности валентног члана највеће компоненте градијента електричног поља, одговарајући орбитални доприноси који потичу од анизотропије  $p$  ( $V_{zz}^{pp}$ ) и  $d$  ( $V_{zz}^{dd}$ ) електронских облака, као и доприноси који потичу од преосталих присутних наелектрисања ( $V_{zz}^{sd} + V_{zz}^{pf} + V_{zz}^{ff}$ ).

<sup>29</sup> Поређење  $p$  и  $d$  орбиталних доприноса великог броја интерметалних једињења довело је до закључка да главни утицај на нумеричку вредност и просторну расподелу градијента поља имају валентни  $p$  електрони (12), па чак и код прелазних метала са изразитом анизотропијом  $d$  електрона. Међутим, Дритлер и сарадници (18) се супротстављају овој, скоро опште прихваћеној, теорији наводећи на значај неокупираних, антивезивних  $d$  стања која уводе окружујући атоми. Шта је коначан закључак и да ли може да се уведе јединствена теорија, још увек није у потпуности разјашњено.

На слици 7.3-3 приказано је графичко поређење израчунатих вредности  $V_{zz}^{val}$ ,  $V_{zz}^{pp}$  и  $V_{zz}^{dd}$  на ванадијуму, за  $e$  и  $g$  позицију.



Слика 7.3-3. Израчунате вредности  $V_{zz}$ ,  $V_{zz}^{pp}$  и  $V_{zz}^{dd}$  на ванадијуму у  $\text{HfV}_2\text{H}_x$  са водоником у  $e$  и  $g$  позицији

Као у случају испитиваног једињења  $\text{HfV}_2$ , са и без допаната, независно од броја атома водоника и окупираних интерстиције, главне доприносе дају  $p$  и  $d$  наелектрисања, док је збир осталих доприноса занемарљиво мали и није представљан на слици. Занемарљив допринос  $V_{zz}^{sd}$ ,  $V_{zz}^{pf}$  и  $V_{zz}^{ff}$  компоненти је донекле разумљив ако се узме у обзир сферна симетричност електронске густине  $s$  типа и мале попуњености, или непостојања,  $f$  орбитала у већини прелазних метала – у овом случају ванадијума.

Одмах је уочљиво да је у  $e$  позицији  $V_{zz}^{dd}$  приближно нула за све концентрације водоника, што указује на то да је  $3d$  електронски облак око језгра ванадијума распрострањен скоро сферно–симетрично, тако да је  $V_{zz}^{val} \approx V_{zz}^{pp}$ . У случају  $g$  тетраедра ситуација је мешовита, за  $x = 1$  и  $2$ ,  $V_{zz}^{val} \approx V_{zz}^{pp}$ , док је за веће концентрације водоника  $|V_{zz}^{dd}|$  прилично веће од нуле и има значајан удео у одређивању укупне валентне вредности  $V_{zz}^{val}$ .

#### 7.4 Енталпија формирања хидрида: стабилност $HfV_2H_x$ и редослед попуњавања интерстицијалних тетраедара

У овом поглављу представљене су израчунате енталпије формирања испитиваних хидрида  $HfV_2H_x$  када је  $x=1,2,3$  и  $4$  и попуњена је једна од три доступне интерстиције.  $E(H_2)$ ,  $E(AB_y)$  и  $E(AB_yH_x)$  представљају израчунате укупне енергије  $H_2$ ,  $AB_y$  и  $AB_y$  са  $x$  атома водоника по јединици формуле, а енталпија формирања хидрида је израчуната на начин објашњен у одељку 5.2, коришћењем следеће формуле:

$$\Delta H = \frac{1}{x} [E(AB_yH_x) - E(AB_y)] - \frac{1}{2} E(H_2) \quad [7.4.1]$$

Постављањем водоника у једну од три испитиване интерстиције и рачунањем енталпије формирања тако симулираних хидрида добијају се информације о њиховој стабилности, док њихово међусобно поређење говори о томе који је хидрид најстабилнији. Поређењем израчунатих енталпија формирања, при чему се број убачених атома водоника у хидриду повећава за по један, добијају се информације о промени његове стабилности са променом броја атома водоника.

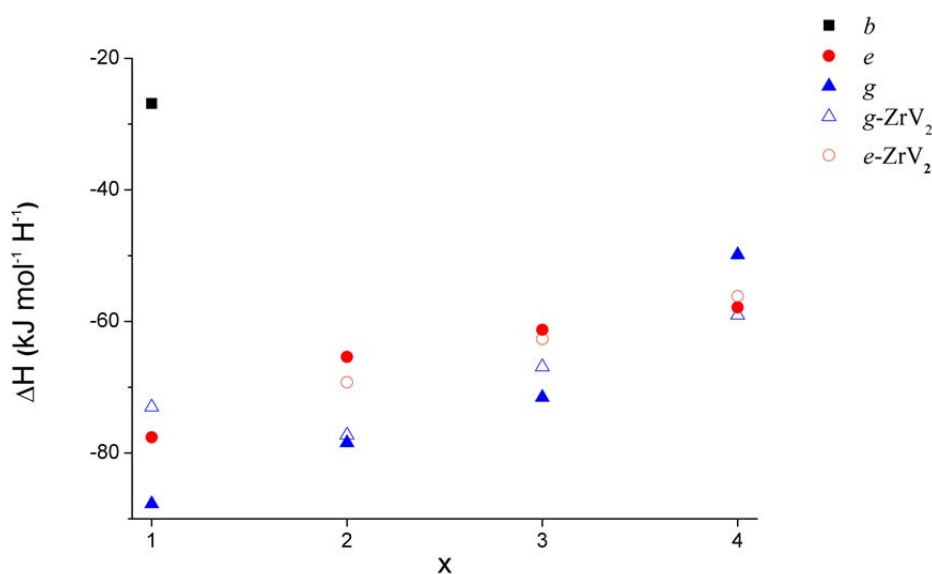
У поглављу 5 наведени су основни услови које потенцијални материјали за, мобилно или стационарно, складиштење водоника морају да задовољавају. Назначено је да различите примене материјала захтевају различите услове, због чега је испитивање апсолутних вредности израчунатих или измерених енталпија формирања само донекле оправдано и много више смисла има њихово међусобно поређење.

На слици 7.4-1 графички су приказане израчунате енталпије формирања испитиваних хидрида, када се број убачених атома водоника по јединици формуле мења од један до четири. Ради поређења, на слици су дате раније израчунате енталпије формирања хидрида  $ZrV_2H_x$ , када се водоник налази у  $g$  или  $e$  позицији (64).

Будући да, као и у осталим кубним Лавес фазама,  $b$  интерстиција има најмању апсолутну вредност енталпије, али и да максималано складишти један водоник по јединици формуле, није било потребно да се рачуна њена већа

окупираност. Према томе, у даљем тексту углавном ће бити разматране само  $g$  и  $e$  позиције.

Са слике се види да се најстабилнија структура добија када је један атом водоника убачен у  $g$  тетраедар, што наводи на закључак да ће при уласку у испитивану Лавес фазу водоник увек прво да заузме ову позицију. Овај закључак подржава резултате изведене у поглављу 7.3, а може се оправдати чињеницом да је највећи интерстицијални  $g$  тетраедар формиран од два хафнијума – атома који формира хидрид – и два ванадијума – атома који не формира хидрид (64).



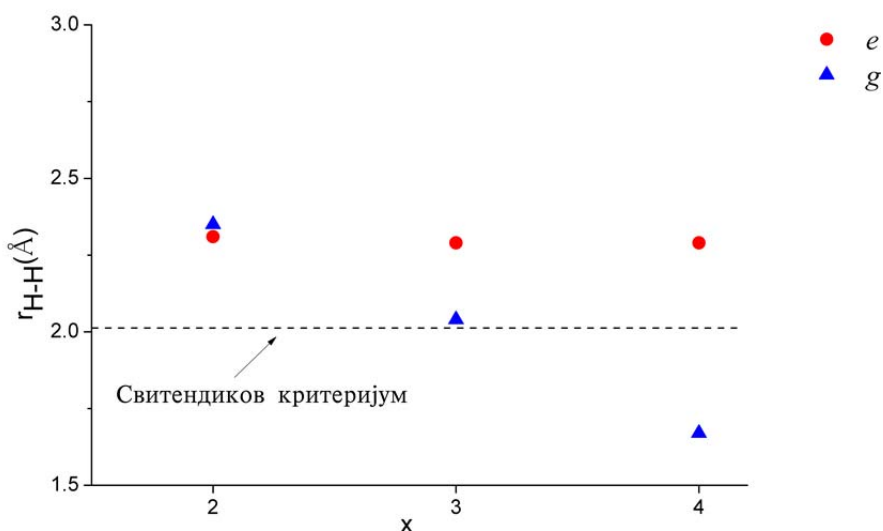
Слика 7.4-1. Израчунате енталпије формирања  $b$ ,  $e$  и  $g$  интерстицијалних хидрида  $HfV_2H_x$ , односно  $g$  и  $e$  хидрида  $ZrV_2H_x$  преузетих из литературе (64)

Општи тренд међу израчунатим енталпијама је такав да се са повећањем броја водоника по јединици формуле стабилност једињења смањује. Ово не треба погрешно схватити, јер ако се уочи да енталпија формирања има опсег вредности од око  $-90 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}^{-1}$  до  $-50 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}^{-1}$ , јасно је да је стабилност ових хидрида и даље изражена. Испитивање попуњавања интерстицијалних позиција на основу добијених енталпија даје нешто другачије закључке од изведених у претходном поглављу. У концентрационом опсегу  $1 \leq x \leq 3$  апсолутна вредност енталпије формирања је нижа када су водоници позиционирани у  $g$  уместо у  $e$  тетраедрима, међутим, у случају  $HfV_2H_4$  хидрида ситуација је обрнута. На основу тога,

закључује се да ће три водоникова атома пре да заузимају  $g$  тетраедар, док улазак четвртог атома ремети ову ситуацију и стабилнија структура се формира у случају попуњавања сва четири доступна  $e$  тетраедра.

У кубним Лавес фазама постоји укупно дванаест доступних  $g$  тетраедара, међутим, ако би сви били попуњени растојање између атома водоника било би мање од  $2 \text{ \AA}$ , што се коси са Свитендиковим критеријумом. Без обзира на то, да би проверили могућност попуњавања свих дванаест позиција постављен је одговарајући прорачун. Израчуната вредност енталпије формирања била је позитивна и износила је  $40.31 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}^{-1}$ , што јасно указује на то да је њихово симултано окупирање енергијски неповољно.

#### 7.4.1 Утицај растојања на број складиштенних атома водоника



Слика 7.4-2. Израчуната растојања између два водоника у  $e$  и  $g$  позицији Лавес фазе  $\text{HfV}_2\text{H}_x$

Теоријски је установљено да би Лавес фазе могле да складиште до шест водоника по јединици формуле, међутим, због њиховог међусобног електростатичког одбијања, ово није постигнуто експериментално. Највећа окупираност неке Лавес фазе уочена је у  $\text{ZrV}_2$  једињењу, где је смештено укупно 5.3 атома водоника по јединици формуле (108).



На слици 7.4-2 представљена су израчуната растојања између два атома водоника смештених у  $e$  или  $g$  позицији оптимизоване испитиване Лавес фазе. Приликом попуњавања  $e$  тетраедара растојања између два водоника се незнатно мењају, док попуњавањем  $g$  тетраедара линеарно опадају. Ово је у складу са израчунатим енталпијама формирања, посебно у случају  $HfV_2H_4$ , када је добијена стабилнија структура са свим попуњеним  $e$  тетраедрима.

### 7.5 Електронска структура хидрида $HfV_2H_x$ : испитивање густине електронских стања

Све израчунате енталпије формирања указују да је испитивана Лавес фаза сувише стабилна да би служила као материјал за складиштење водоника у мобилним системима. Међутим, легирање овог материјала неким прелазним металом могло би да промени електронску структуру у тој мери да се енталпија формирања довољно снизи, тако да овај материјал ипак може да се разматра за потребе складиштења. Због тога је, поред градијената електричног поља и енталпија формирања хидрида, испитивана и електронска структура овог једињења.

Густина електронских стања испитиваних једињења, разложена по атомима и угаоним моментима, приказана је на сликама 7.5-1 – 7.5-3. Као у случају чистих интерметалика Фермијев ниво је постављен на 0 eV и обележен црном линијом. На неким од графика убачен је исечак на коме су дате исте електронске зоне са смањеним интензитетом, да би се јасније видело њихово енергијско преклапање.

Хидрогенизација интерметалика значајно модификује њихову електронску структуру, посебно око Фермијевог нивоа. Улазак водоника углавном шири кристалну решетку, што за последицу има смањење ширине електронских зона интерметалика у графицима густине стања. У опсегу енергија од  $-10$  eV до  $-5$  eV, енергијским преклапањем стања водоника и прелазних метала формира се нова везивна електронска зона, која углавном има карактер  $d$  стања једног од метала. У зависности од тога који је прелазни метал у питању у формирању везе, у већој или мањој мери, могу да учествују и његова  $p$  и  $s$  стања. На сликама 7.5-1 – 7.5-3 уочава се да се око Фермијевог нивоа у највећем броју налазе  $5d$  стања хафнијума

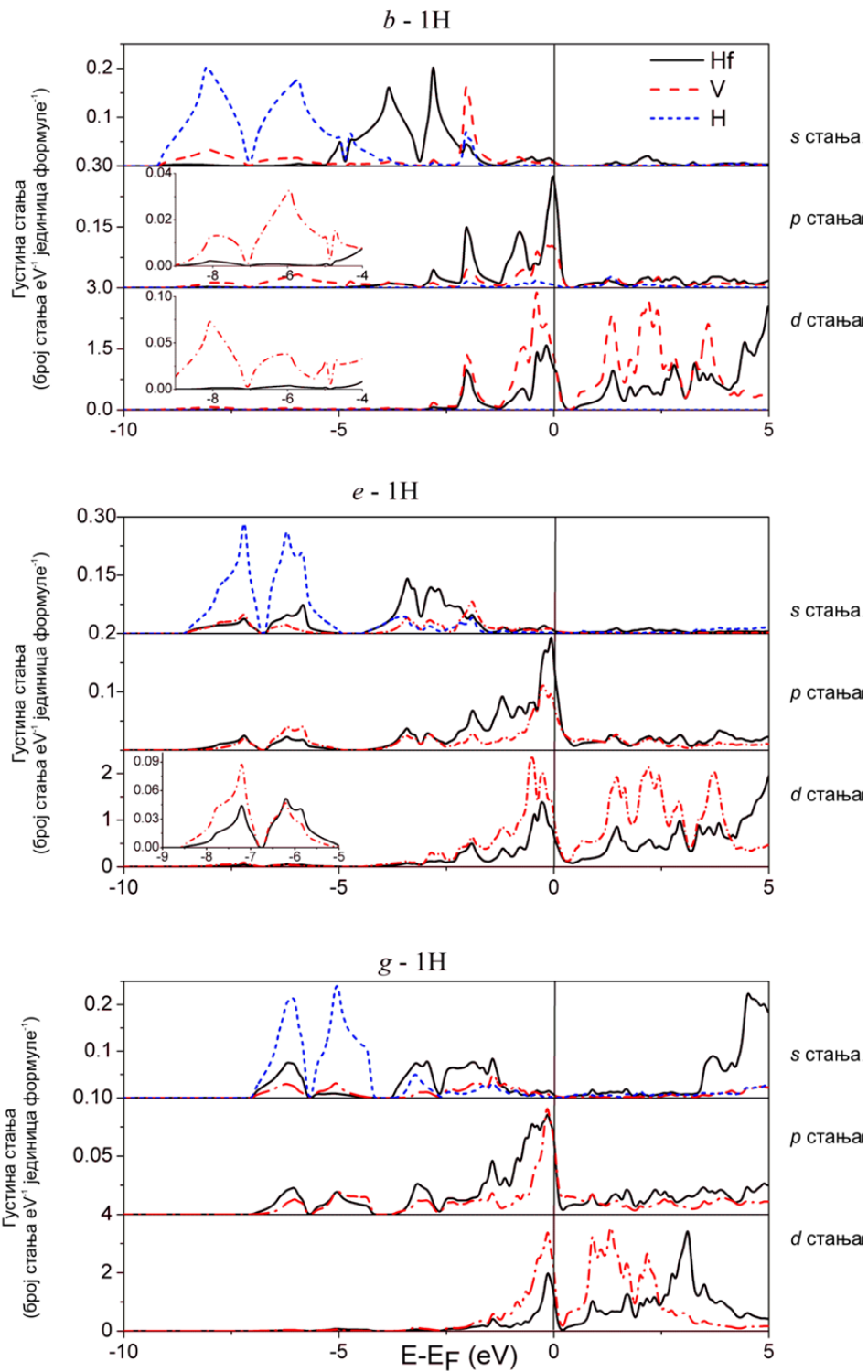
и  $3d$  ванадијума, а нешто испод, у знатно мањој мери, водоникова  $1s$  стања. Поред ових очекиваних електронских зона на графицима се види мали број  $p$  и  $s$  стања оба метала по јединици енергије и формуле. Узимајући у обзир да  $6s$  и  $4s$  стања хафнијума и ванадијума, респективно, леже енергијски високо у графицима стања, са сигурношћу може да се тврди да је поменута  $s$  зона настала њиховим преклапањем. Електронска  $p$  зона, која је најнижег интензитета, могла би да се формира делимичним попуњавањем празних  $6p$  и  $4p$  орбитала поменута два атома, чиме би била објашњена њихова појава у везивној области, испод Фермијевог нивоа.

У зависности од броја атома водоника смештених у различитим интерстицијалним позицијама овог интерметалика, расподела електронских зона по енергијама, као и њихова окупационост мења се код сва три атома.

$$x = 1$$

У случају  $\text{HfV}_2\text{H}_1$  хидрида, када се водоник налази у  $b$  тетраедру, у опсегу од  $-4.5$  eV до  $-9$  eV, види се енергијско преклапање  $s$  стања водоника и свих електронских стања ванадијума. Интересантно је да, у овом случају, не постоји никакво преклапање орбитала водоника и хафнијума (видети исечак на слици 7.5-1), јер су сва стања хафнијума померена изнад  $-4.5$  eV, ближе Фермијевом нивоу. Ово је донекле разумљиво ако се узме у обзир атомска конфигурација  $b$  интерстиције – овај тетраедар се састоји од четири атома ванадијума (видети слику 7.2-1). Самим тим, могла би да се очекује модификација искључиво ванадијумових стања, као и формирање хемијске везе између овог атома и водоника.

Када се водоник налази у  $e$ , односно  $g$  позицији, где се у најближем окружењу водоника налазе и ванадијум и хафнијум, присутно је енергијско преклапање стања свих атома. Такође, поређењем облика и расподеле  $s$  стања водоника у  $e$  и  $g$  позицији, види се да су локализованија у односу на  $b$  тетраедар, ближа Фермијевом нивоу и преклопљена са  $p$  и  $d$  стањима хафнијума и ванадијума.



Слика 7.5-1 Густина стања  $\text{HfV}_2\text{H}_1$  хидрида разложена по атомима и угаоним моментима, представљена за све три проучаване позиције

$x = 2, 3, 4$

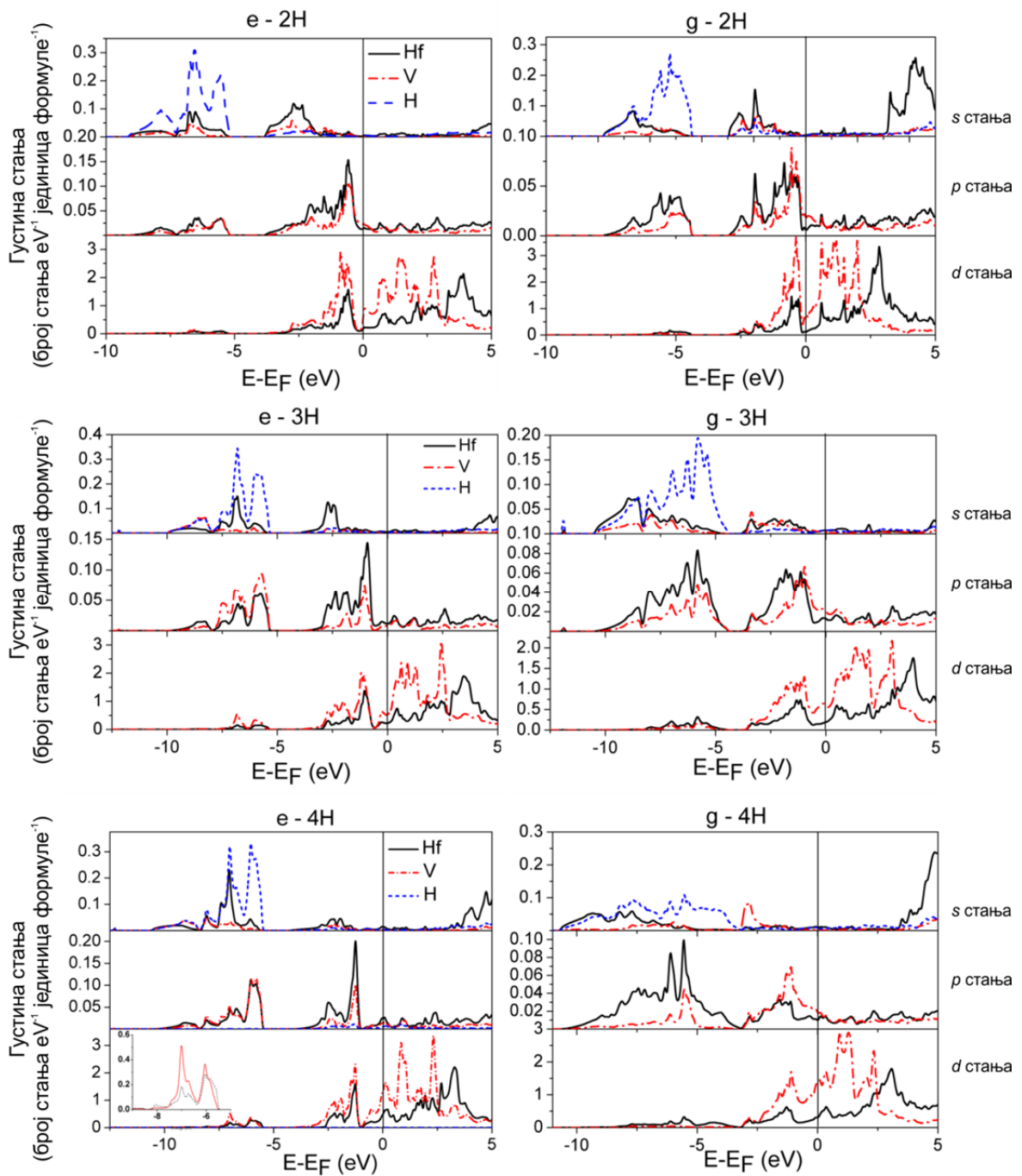
Повећавањем концентрације водоника у  $e$  позицији, број доступних  $s$  стања расте у опсегу од  $-5$  eV до  $-10$  eV, узрокујући ширење ове зоне. Поред тога, примећује се и пораст интензитета и ширење  $p$  и  $d$  зоне хафнијума и ванадијума, која сада знатно више учествује у формирању хемијске везе.

Повећање броја атома водоника у  $g$  интерстицији, модификује густину електронских стања у знатно већој мери него што је то случај са  $e$  тетредром. Мења се облик расподеле и густина испитиваних стања свих атома. У односу на  $e$  интерстицију електронске зоне се шире, смањује се густина по јединици енергије и померају ка ниско-енергијском делу графика густине стања, при чему је уочљиво приметно преклапање  $p$  и  $d$ <sup>30</sup> стања оба метала са  $s$  стањем водоника.

У хипотетичком случају, када је попуњено свих дванаест  $g$  тетраедара,  $s$  зона водоника се помера ка Фермијевом нивоу, и у тој мери шири да водоник формира континуалну  $s$  зону.

---

<sup>30</sup> На графицима густине стања датим на Слика 7.5-2 интензитет  $d$  стања није представљен у одговарајућој сразмери, тако да се не уочава никаква промена (за разлику од графика на Слика 7.5-3).



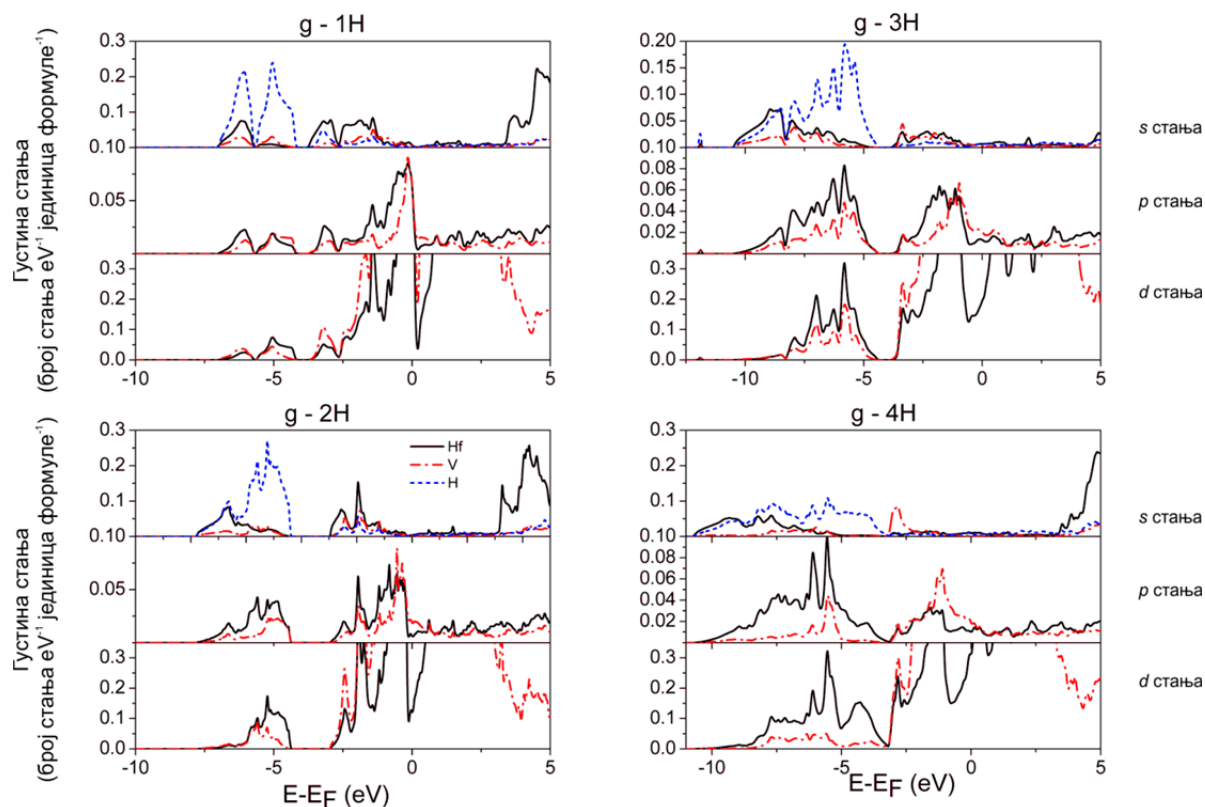
Слика 7.5-2. Густина стања разложена по атомима и угаоним моментима у  $HfV_2H_x$ ,  $x =$

2, 3, 4, представљена за е и g позицију

***g – интерстиција:  $x = 1 - 4$*** 

Када су анализирани орбитални доприноси валентном члану градијента електричног поља, закључено је да највећи допринос дају  $p$  и  $d$  електрони. Истакнута је разлика промене нумеричке вредности  $V_{zz}^{pp}$  и  $V_{zz}^{dd}$  са променом броја атома водоника у  $e$  и  $g$  позицијама. Посебно је била интересантна ситуација у  $g$  позицији, где  $V_{zz}^{dd}$  не показује континуалну промену, већ је за  $x = 1$  и  $2$  приближно једнак нули, а  $x = 3$  и  $4$  различит од нуле. Релативно слична дисконтинуалност се уочава на графицима густине електронских стања разложеним по угаоним моментима и приказаним у одговарајућем опсегу интензитета, као на слици 7.5-3. Сходно томе, могло би се, евентуално, рећи да је промена величине доприноса, уочена када је водоник у  $g$  позицији, последица промене електронске зонске структуре коју око Фермијевог нивоа уноси водоник.

Анализирањем графика на датој слици, у области енергија од  $-4$  eV до  $-10$  eV, примећује се зависност облика расподеле и интензитета стања електронске  $s$  зоне од броја водоника. Локализованост водоникових  $s$  стања, присутна када је попуњена једна  $g$  позиција, губи се убацивањем додатних атома и то тако да се попуњавањем четири  $g$  позиције формира скоро континуална зона врло ниског интензитета. Промену облика расподеле  $s$  зоне прати иста промена  $p$  и  $d$  зоне, али и већа попуњеност ових стања. Стога, могло би се рећи да је пораст анизотропије  $p$  и  $d$  електронских облака, а самим тим и пораст вредности одговарајућих орбиталних доприноса, последица ширења електронске зонске структуре.



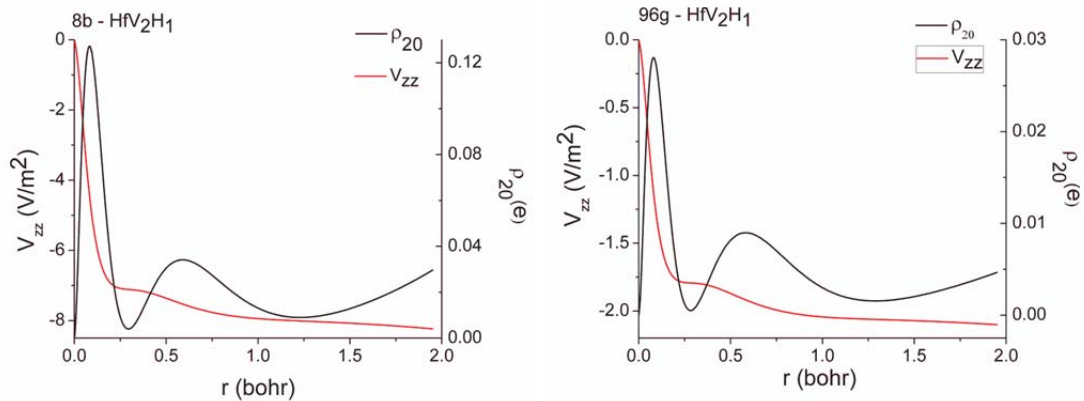
Слика 7.5-3. Густина електронских стања разложена по атомима и угаоним моментима на  $g$  позицији, када је  $x = 1 - 4$

## 7.6 Порекло градијента електричног поља и веза са расподелом електронске густине у хидридима $\text{HfV}_2$ Лавес фазе

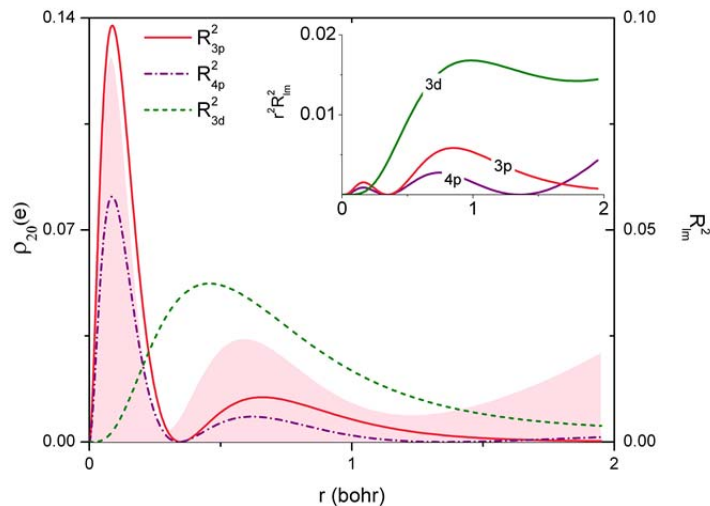
Будући да је градијент електричног поља изузетно осетљива физичка величина, врло мале осцилације у расподели густине наелектрисања могу да имају значајне последице на његову коначну, апсолутну вредност и знак.<sup>31</sup> Имајући у виду да је  $V_{20}^{val}$ , односно  $V_{zz}^{val}$ , представљен изразом [2.3.7], у коме фигурише коефицијент развоја електронске густине  $\rho_{LM}(r)$ , када је  $L = 2$  и  $M = 0$ , очигледно је да се испитивање порекла градијента електричног поља своди на испитивање облика зависности  $\rho_{20}$  од  $r$ . На слици 7.6-1 приказана је радијална расподела 20-коефицијента развоја укупне електронске густине и главне

<sup>31</sup> Електронска густина у интерстицијалној области представљена је у виду Фуријеовог реда, тако да је разлагање на атомске или угаоно пројектоване доприносе могуће само унутар  $MT$  сфере.

компоненте градијента електричног поља унутар  $MT$  сфере. Обе величине представљене су за хидрид  $\text{HfV}_2\text{H}_1$ , када се водоник налази у  $b$  или у  $g$  интерстицијалној позицији. Радијус  $MT$  сфере ванадијума износи 1.95 bohr, па је, сходно томе, радијална расподела представљена до те вредности.



**Слика 7.6-1.** Расподела 20 радијалне компоненте електронске густине и  $V_{zz}$  у оквиру  $MT$  сфере ванадијума у једињењу  $\text{HfV}_2\text{H}_1$ , са водоником на  $b$  и  $g$  позицији



**Слика 7.6-2.** Радијална расподела квадрата радијалне таласне функције ванадијума (представљена у односу на 20-коэффициент развоја електронске густине) за  $\text{HfV}_2\text{H}_1$  хидрид, када је водоник у  $b$  позицији; исечак: радијална дистрибуциона функција  $p$  и  $d$  стања ванадијума у истом једињењу

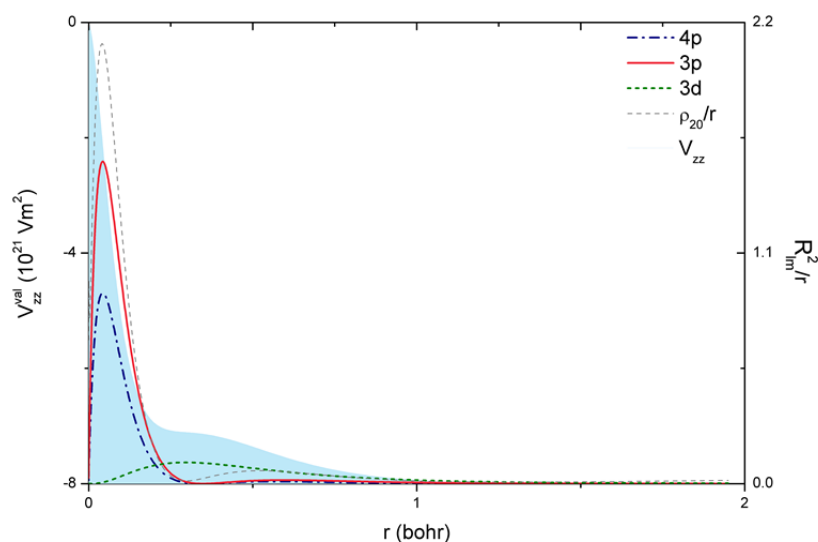


У оба случаја апсолутна вредност  $V_{zz}$  компоненте највише расте у непосредној близини језгра ( $r \leq 0.3 \text{ bohr}$ ) где електронска густина највише варира. Електронска густина осцилује и даље од  $0.3 \text{ bohr}$ , тако да  $|V_{zz}|$  наставља да расте, али знатно мањим интензитетом.

Да би се испитало која су електронска стања одговорна за осциловање електронске густине дуж радијалне мреже, а самим тим и појаву градијента електричног поља на ванадијуму, анализирана је радијална густина вероватноће разложена по одговарајућем орбитном квантном броју. На слици 7.6-2 представљен је квадрат радијалне таласне функције ванадијума у функцији од радијалне мреже, за  $l = 1$  и  $l = 2$ . Ова зависност представљена је за једињење  $\text{HfV}_2\text{H}_1$ , када се водоник налази у  $8b$  интерстицији. На истом графику дат је исечак на коме је представљена радијална дистрибуциона функција  $r^2 R_m^2$  за исте угаоне моменте. Види се да је варирање електронске густине, прецизније речено, њене 20-компоненте, у функцији од радијалне мреже условљено осциловањем  $R_m^2(r)$  за различите угаоне моменте. Као што је могло да се очекује, у непосредној близини језгра, односно  $R_0$  тачке, најинтензивније варира радијална функција  $3p$  и  $4p$  стања, док нешто даље од језгра преовладава осциловање радијалне таласне функције  $3d$  стања.

На основу овога, закључује се да при описивању градијента електричног поља атома у кристалу никако не сме да се изостави неко електронско стање, без обзира на то да ли је у питању валентна орбитала, која би према електронској конфигурацији слободног атома била празна (као  $4p$  орбитала ванадијума). Радијална дистрибуциона функција  $4p$  стања, дата на исечку слике 7.6-2, указује на то да ће електрони из ове орбитале највероватније да се нађу на растојању приближном или нешто већем од  $R_m$  вредности ванадијума. Ово значи да ће ово стање највероватније да буде описане равним таласима у интерстицијалном простору. Без обзира, градијент електричног поља је, очигледно, последица понашања и ових стања у непосредној близини језгра, што постаје још јасније ако се упореди зависност  $R_m^2/r$  и  $V_{zz}^{val}$  од  $r$ , приказана на слици 7.6-3.

У непосредној близини језгра, до  $\sim 0.2$  bohr,  $V_{zz}^{val}$  потиче од  $R_p^2/r$  односа, при чему, поред  $3p$  електрона не сме да се занемари присутна електронска густина у  $4p$  електронском стању. У опсегу од  $\sim 0.25$  bohr до  $\sim 1$  bohr  $R_d^2/r$  почиње да доминира, тако да облик расподеле  $V_{zz}^{val}$  даље прати облик расподеле  $R_{3d}^2/r$ . Као последица овога, управо следи вредност  $V_{zz}^{II}$  компоненти. Како је  $\rho_{20}(r)$ , величина потекла од  $p$  електрона, нумерички доминантна у односу на члан потекао од  $d$  електрона, јасно је да ће и одговарајуће парцијалне компоненте градијента електричног поља да прате овај тренд. Самим тим,  $V_{zz}^{pp}$  је једнако  $-7.63 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ , док је  $V_{zz}^{dd}$  једнако  $-0.63 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ .



**Слика 7.6-3.** Радијална расподела највеће компоненте градијента електричног поља, 20-компоненте електронске густине и  $4p$ ,  $3p$  и  $3d$  радијалних функција датих у односу на  $r$ .

Важност  $4p$  орбитала при описивању градијента електричног поља додатно се наглашава ако се представе резултати прорачуна ове физичке величине, добијени када је искључено  $3p$  стање. Како се ово постиже? Ако се у графицима густине електронских стања опсег посматраних енергија довољно развуче, могуће је да се види на којим енергијама се налазе сва испитивана валентна стања. У случају посматраних хидрида, било је потребно наћи где се налазе  $4p$  и  $3p$  електронска стања; пажљивом анализом установљено је да  $3p$  стање лежи врло

ниско у енергијском спектру и да је јасно раздвојено од  $4p$ , па и  $3d$ , стања. Ограничавањем енергијског опсега у прорачуну било је могуће исећи нисколежеће енергијске нивое и испитати утицај обухваћених стања на градијент електричног поља.

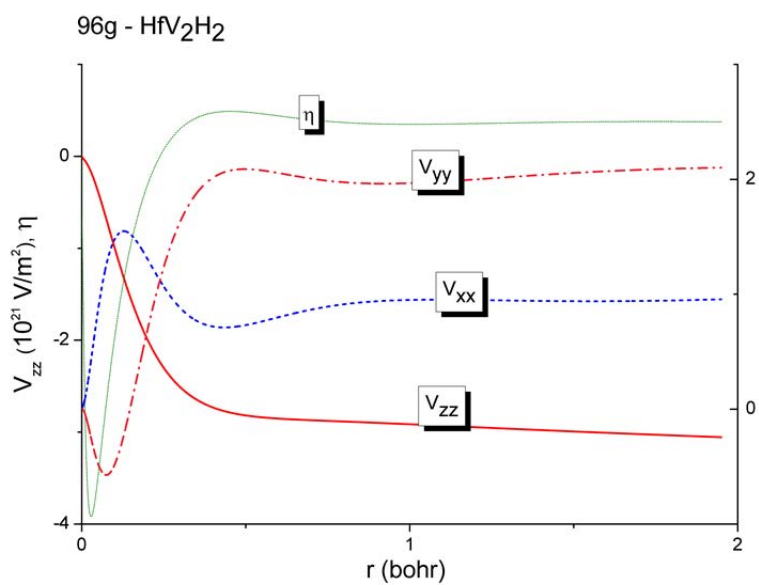
У табели 7.6-1 дати су резултати прорачуна градијента електричног поља добијених када су укључени сви испитивани валентни електрони, као и када су исечена нисколежећа  $3s$  и  $3p$  стања. Већ на први поглед постаје јасно да је искључивање нисколежећих стања директно утицало на израчунате вредности. Валентна вредност градијента електричног поља драстично се мења када се изузму  $3p$  стања, што указује на то да је  $V_{zz}^{pp}$  сума чланова који потичу од  $3p$  и  $4p$  стања. С обзиром на доминирајући утицај  $V_{zz}^{pp}$  орбиталне компоненте, и чињеницу да  $V_{zz}^{dd}$  може да потиче само од  $3d$  електрона, сасвим је разумљиво због чега  $V_{zz}^{dd}$  остаје скоро непромењено у оба прорачуна.

**Табела 7.6-1.** Валентне и орбиталне компоненте градијента електричног поља са  $3s$  и  $3p$  стањима укљученим и искљученим из прорачуна

Укључена електронска стања	Теоријске вредности			
	$V_{zz}^{val}$	$V_{zz}^{pp}$	$V_{zz}^{dd}$	$V_{zz}^{ostalo}$
	( $10^{21}\text{V/m}^2$ )			
<b>3s 3p 3d 4s 4p</b>	-8.17	-7.43	-0.69	0.05
<b>3d 4s 4p</b>	-15.43	-14.77	-0.67	0.01

На слици 7.6-4 представљена је радијална расподела све три компоненте градијента електричног поља, као и параметар асиметрије који из њих произилази, за хидрид  $\text{HfV}_2\text{H}_2$ , када водоник окупира  $g$  интерстицијалну позицију.

Као и главна компонента, преостале две компоненте градијента електричног поља највише расту у непосредној близини језгра, што директно условљава понашање параметра асиметрије. Од тачке  $R_0$  до, оквирно,  $0.3 \text{ bohr}$  параметар асиметрије брзо осцилује, док од  $0.3 \text{ bohr}$  па до  $R_m$  вредности углавном остаје константан и достиже пријављену вредност од 0.54.



Слика 7.6-4. Радијална расподела три главне компоненте градијента електричног поља на ванадијуму и одговарајућег параметра асиметрије ( $g$  позиција у  $\text{HfV}_2\text{H}_2$  једињењу)

## 8. Закључак

У овом раду представљени су резултати истраживања локалне структуре и електронских особина температурских модификација интерметалних једињења  $\text{HfV}_2$  и  $\text{ZrV}_2$ . Испитивана су чиста једињења, допирана нечистоћама танталом и кадмијумом, као и њихови интерстицијални хидриди, различитих концентрација водоника. Истраживања су рађена компјутерским прорачунима, базираним на теорији функционала густине, у програмском пакету Wien2k. Како су испитивани материјали интерметалне легуре, за описивање кристалних система коришћен је метод линеаризованих проширених равних таласа са комплетним потенцијалом, имплементиран у поменутом софтверу.

Основна идеја овог истраживања била је да се покаже како се локална структура интерметалних једињења мења у зависности од присутних нечистоћа и различите концентрације водоника. Будући да градијент електричног поља директно зависи од локалне структурне симетрије и расподеле наелектрисања око испитиваног језгра, праћена је промена ове физичке величине приликом имплементације допаната тантала, кадмијума и водоника. Захваљујући већ постојаћим експерименталним подацима везаним за градијенте електричних поља једињења  $\text{HfV}_2$ , добијеним методом временски зависних пертурбованих угаоних корелација гама зрака и нуклеарне магнетне резонанције, потврђена је тачност резултата прорачуна. Поређење израчунатих и измерених вредности допринело је утврђивању физичких и хемијских карактеристика испитиваних система, које се односе на структурну релаксацију атома, или њихову дисторзију у кристалној решеци, затим супституисане атоме или попуњене интерстицијалне атомске позиције. Промена електронске структуре анализирана је и кроз густину електронских стања, чиме је испитиван начин везивања појединих атома у кристалним решеткама.

Резултати прорачуна градијената електричних поља и параметара асиметрије на нечистоћама танталу и кадмијуму у једињењу  $\text{HfV}_2$  упоређивани су са резултатима мерења временски зависних пертурбованих угаоних корелација гама зрака, чиме је утврђено коју позицију ове нечистоће заузимају у кристалној структури испитиваних материјала. Установљено је да ће у интерметалном

једињењу  $\text{HfV}_2$  тантал да се налази на атомској позицији хафнијума, док ће кадмијум увек да супституише ванадијум. Овим истраживањима показано је да се неочекивано одступање градијента електричног поља од нулте вредности, када у кубној структури тантал супституише хафнијум, јавља зато што је ова нечистоћа измештена из свог равнотежног положаја. Максималан померај тантала од нултог положаја може да износи од  $10^{-4}$  Å до  $10^{-2}$  Å.

На основу добијених резултата утврђене су просторна група и атомске позиције хафнијума и ванадијума у нискотемпературској модификацији  $\text{HfV}_2$ , које су раније биле спорне услед постојања противречних резултата у литератури. Одлично слагање измерених и израчунатих вредности градијента електричног поља и параметра асиметрије добијено је када се један од два нееквивалентна ванадијума у орторомбичној кристалној решеци  $\text{HfV}_2$  налазио на  $4b$  Викофовой позицији. Уз овај резултат, али и изражено разилажење међу вредностима добијеним када је ванадијум окупирао  $4a$  позицију, коначно је установљено да је нискотемпературска просторна група овог једињења  $\text{Imma}$ , а да су атомске позиције хафнијума и два ванадијума  $4e$  (0, 0.25, 0.125),  $4d$  (0.25, 0.25, 0.75) и  $4b$  (0, 0, 0.5), респективно.

Како експериментална мерења на интерметалном једињењу  $\text{ZrV}_2$  још увек не постоје, непосредна провера добијених вредности градијената електричних поља није била могућа. Међутим, имајући у виду да су  $\text{ZrV}_2$  и  $\text{HfV}_2$  изоелектронски материјали, може да се претпостави да би имплементација допаната тантала или кадмијума имала исти ефекат на електронску структуру и кристалну решетку. Претпоставка да би тантал супституисао цирконијум, а кадмијум, опет, ванадијум има сасвим разумну основу.

Резултати другог дела ове докторске дисертације односили су се на испитивање промене локалне структуре и градијента електричног поља на позицији ванадијума у кубној (C15) Лавес фази  $\text{HfV}_2$ . Промена у електронској структури индукована је убацивањем атома водоника на три различите интерстицијалне позиције у кристалној решеци. Како је из претходних истраживања установљено да у C15 Лавес фазама водоник заузима  $8b$ ,  $32e$  или  $96g$  интерстицијалну позицију, симулиране су све три ситуације, при чему је број атома водоника по јединици формуле растао од један до четири.

Сврха овог дела истраживања била је да се установи коју интерстицијалну позицију водоник најлакше заузима и који би могао да буде максималан број ових атома по јединици формуле. Испитивање промене градијената поља на ванадијуму, окруженом убаченим водоницима, довело је до закључка да ће водоник најпре да заузме 96g интерстицијалну позицију. Поређењем израчунатих вредности и измерених на различитим температурама (од 4 К до 300 К), примећује се да би пораст температуре могао да поремети овакву ситуацију и да ће водоници, највероватније, да буду распоређени између 96g и 32e интерстицијалне позиције.

Да би проверили закључке изведене на основу прорачуна градијената електричних поља израчунате су енталпије формирања сваког интерстицијалног хидрида. На овај начин испитана је њихова стабилност. Међусобним поређењем добијених енталпија формирања потврђено је да би један до три водоника сигурно заузели 96g тетраедре, с обзиром да су у овом случају њихове апсолутне вредности биле ниже. Међутим, у случају HfV<sub>2</sub>H<sub>4</sub> хидрида дошло се до нешто другачијег закључка. Нижа апсолутна вредност енталпије формирања добијена је када су сва четири водоника заузимала 32e интерстицијалне позиције. Овакво понашање је, ипак можда, могло да се очекује, јер је у HfV<sub>2</sub>H<sub>4</sub> хидриду растојање између два водоника у 96g тетраедрима било мање од 2.1 Å.

Поред окупираности интерстицијалних позиција, анализирана је промена густине електронских стања HfV<sub>2</sub> једињења, када се водоник налазио у различитим тетраедрима. Утврђено је порекло градијента електричног поља, као и његова веза са расподелом електронске густине у испитиваним хидридима. Анализом радијалних таласних функција објашњено је због чега је у случају интерстицијалног једињења HfV<sub>2</sub> доминантан утицај *p* електронског облака, али и зашто при испитивању градијента електричног поља не смеју да се занемаре, наизглед, непопуњене електронске орбитале.

## Референце

1. D. Bryce, E. Bultz, D. Aebi, *Journal of american chemical society* 130 (2008) 9282
2. M. Hansen, G. Madsen, H. Jakobsen, J. Skibsted, *Journal of physical chemistry B* 110 (2006) 5975
3. C. Widdifield, D. Bryce, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 7120
4. A. Falepin, S. Cottenier, C. Comrie, A. Vantomme, *Physical Review B* 74 (2006) 1841
5. D. Mao, E. Walter, H. Krakauer, Z. Wu, *Physical Review B* 76 (2007) 4105
6. R. Alonso, L. Errico, E. Peltzer y Blanca, A. Lopez-Garcia, A. Svane, N. Christensen, *Physical Review B* 78 (2008) 165206
7. J. Cuny, S. Messaoudi, V. Alonzo, E. Furet, J. Halet, E. Fur, S. Ashbrook, C. Pickard, R. Gautier, L. Polles, *Journal of Computational Chemistry* 29 (2008) 2279
8. S. Decoster, S. Cottenier, U. Wahl, J. G. Correia, A. Vantomme, *Physical Review B* 81 (2010) 5204
9. J. Belošević-Čavor, V. Koteski, B. Cekić, A. Umićević, *Computational Materials Science* 41 (2007) 164
10. J. Belošević-Čavor, V. Koteski, B. Cekić, A. Umićević, *Computational Materials Science* 43 (2008) 867
11. J. Belošević-Čavor, V. Koteski, J. Radaković, B. Cekić, *Physical Review B* 79 (2009) 172407
12. P. Blaha, K. Schwarz, P.H. Dederichs, *Physical Review B* 38 (1988) 9368
13. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k User's Guide*, Vienna Universtiy of Technology, Viena, Austria (2012)
14. R. Harris, E. Becker, *Journal of Magnetic Resonance* 156 (2002) 323
15. P. Pyykko, *Molecular Physics* 106 (2008) 1965
16. N. Bloembergen, T. J. Rowland, *Acta Metallurgica* 1 (1953) 731
17. T. J. Rowland, *Physical Review B* 119 (1960) 900
18. B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller, P. H. Dederichs, *Physical Review B* 42 (1990) 9336
19. P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig, *Physical Review Letters* 54 (1985) 1192



20. K. Koch, *Crystal structure, electron density and chemical bonding in inorganic compounds studied by the electric field gradient*, Dissertation, Fakultat Mathematik und Naturwissenschaften, Dresden, Dautchland (2009)
21. K. Koch, S. Cottenier. *In brief: the EFG and how it is obtained in LAPW. Analysis of an Electric-Field Gradient (EFG): the EFG-switch in LAPW* (August, 2011)
22. R. Coehoorn, K. H. J. Buschow, M. W. Dirken, R. C. Thiel, *Physical Review B* 42 (1990) 424645
23. W. Kohn, P. Hohenberg, *Physical Review* 136B (1964) 864
24. W. Kohn, K. Sham, *Physical Review* 140A (1965) 1133
25. K. Schwarz, P. Blaha, G. Madsen, *Computer Physics Communications* 147 (2002) 71
26. S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, Leuven, Belgium (2002)
27. J. Belošević-Čavor, *Elektronska struktura, hiperfine interakcije i magnetizam jedinjenja u faznom sistemu Hf-Fe*, Fizički fakultet, Beograd, Srbija (2005)
28. W. Koch, M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany (2001)
29. W. Kohn, *Review of modern physics* 71 (1999) 1253
30. D. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24 (1928) 89
31. J. C. Slater, *Physical Review* 51 (1937) 846
32. O. K. Andersen, *Physical Review B* 12 (1975) 3060
33. D. Singh, *Physical Review B* 43 (1991) 6388
34. E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Communications* 114 (2000) 15
35. D. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*, Second edition, Springer, New York, USA (2006)
36. F. Taulelle, *Solid State Sciences* 6 (2004) 1053
37. D. Mohr, A. S. de Camargo, J. F. Schneider, T. B. Queiroz, H. Eckert, E. R. Botero, D. Garcia, J. A. Eiras, *Solid State Sciences* 10 (2008) 1401
38. H. Saito, I. Ando, A. Naito, *Solid state NMR Spectroscopy for Biopolimers: Principles and Application*, Springer, Dordrecht, Netherlands (2006)

39. Günther, H. *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, Second edition, Wiley, Chichester, England (1995)
40. M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin. *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2004)
41. L. A. Terrazos, H. M. Petrilli, M. Marszalek, H. Saitovitch, P. R. J. Silva, P. Blaha, K. Schwarz, *Solid State Communication* 121 (2002) 525
42. A. Antić-Jovanović, *Atomska spektroskopija - spektrohemijski aspekt*, Fakultet za fizičku хемију, Beograd, Srbija (2006)
43. A. Umićević, *Istraživanje strukture i hiperfinskih interakcija u Hf-Ni legurama*, Fizički fakultet, Beograd, Srbija (2009)
44. L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature*, 414 (2001) 353
45. S. Alapati, J. Johnson, D. Sholl, *Journal of physical chemistry B* 110 (2006) 8769
46. A. C. Lawson, *Physical Review B* 17 (1978) 1136
47. D. T. Ding, J. I. de Lange, T. O. Klaassen N. J. Poulis, *Solid State Communications* 42 (1982) 137
48. H. C. Jain, M. A. A. Saad, *Physics Letters A* 96 (1983) 419
49. R. Heidinger, P. Peretto, S. Choulet, *Solid State Communications* 47 (1983) 283
50. B. Cekić, S. Koićki, M. Manasijević, B. Prelesnik, *Hyperfine Interactions* 39 (1988) 303
51. R. Heidinger, H. Appel, G. Then, W. G. Theis, *Physica Status Solidi A* 121 (1990) 445
52. S. Koićki, M. Manasijević, A. Koićki, B. Cekić, *Hyperfine Interactions* 8 (1980) 71
53. A. Ormeci, F. Chu, J. M. Wills, T. E. Mitchell, R. C. Albers, D. J. Thoma, S. P. Chen, *Physical Review B* 54 (1996) 12753
54. Y. Kishimoto, T. Ohno, T. Hihara, K. Sumiyama, K. Suzuki, *Physical Review B* 64 (2001) 024509
55. W. Y. Kim, D. E. Luzzi, D. P. Pope, *Intermetallics* 11 (2003) 257
56. W. Däumer, H. R. Khan, K. Lüders, *Physical Review B* 38 (1988) 4427
57. C. Zhang, Z. Zhang, S. Wang, H. Li, J. Dong, N. Xing, Y. Guo, W. Li, *Journal of Alloys and Compounds* 53 (2008) 448
58. Z. Charifi, A. H. Reshak, H. Baaziz, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009) 0255021

59. J. Westlen, D. A. Wallenius, *Annals of Nuclear Energy* 35 (2008) 60
60. A. Skripov, J. Combet, H. Grimm, R. Hempelmann, V. Kozhanov, *Journal of Physics Condensed Matter* 12 (2000) 3313
61. F. R. Drymiotis, J. C. Lashley, T. Kimura, G. Lawes, J. L. Smith, D. J. Thoma, R. A. Fisher, N. E. Phillips, Y. Mudryk, V. K. Pecharsky, X. Moya, A. Planes, *Physical Review B* 72 (2005) 024543
62. Fu, S. Hong and C. L., *Physical Review B* 66 (2002) 094109
63. K. Young, M. Young, T. Ouchi, B. Reichman, M.A. Fetcenko, *Journal of Power Sources* 215 (2012) 27
64. R. Huang, Y. M. Wang, J. Y. Wang, Y. C. Zhou, *Acta Materialia* 52 (2004) 3499
65. J. F. Martin, F. Muller, O. Kubaschewski, *Transactions of the Faraday Society* 66 (1970) 1065
66. O. Michalowicz, M. Gupta, N. Michel, *Journal of Alloys and Compounds* 330-332, (2002) 328
67. C. Servant, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 26 (2005) 39
68. F. Chu, M. Sob, R. Sigel, T. E. Mitchell, D. P. Pope S. P. Chen, *Philosophical Magazine B* 70 (1994) 881
69. H. C. Jain, M. A. A. Saad, S. Malik, *Hyperfine Interactions* 11 (1981) 177
70. Y. Zhao, F. Chu, R. B. von Dreele, Q. Zhu, *Acta Crystallographica B* 56 (2000) 601
71. M. J. Parsons, P. J. Brown, J. Crangle, K. U. Neumann, B. Ouladdiaf, T. J. Smith, N. K. Zayer, K. R. A Ziebeck, *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (1998) 8523
72. A. Kokalj, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 17 (1999) 176
73. V. M. Pan, I. E. Bulakh, A. L. Kasatkin, A. D. Shevchenko, *Journal of the Less Common Metals* 62 (1978) 157
74. S. Dressler, J. W. Taylor, B. Ouladdiaf, K. U. Neumann, K. R. A. Ziebeck, *Solid State Communications* 113 (2000) 649
75. Z. Charifi, A. H. Reshak, H. Baaziz, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009) 0255021
76. J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 77 (1996) 3865
77. H. Saji, T. Yamadaya, *Physics Letters A* 39 (1972) 359
78. M. Peretz, J. Barak, D. Zamir, *Physical Review B* 23 (1981) 1031

79. C. W. Zhang, *Physica B* 403 (2008) 2088
80. M. Huang, H. J. F. Jansen, A. J. Freeman, *Physical Review B* 37 (1988) 3489
81. B. M. Klein, W. E. Pickett, D. A. Papaconstantopoulos, L. L. Boyer, *Physical Review B* 27 (1983) 6721
82. M. Forker, W. Herz, D. Simon, S. C. Bedi, *Physical Review B* 51 (1995) 15994
83. www.withouthotair.com D. MacKay, *Sustainable Energy – without the hot air* (2009)
84. <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/kwes.pdf>,  
<http://www.iea.org/>, <http://www.iea.org/>, International Energy Agency
85. <http://www.iea.org/publications/freepublications/#d.en.11747>, International Energy Agency: List of free publications
86. S. V. Alapati, J. K. Johnson, D. S. Sholl, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 1438
87. L. Schlapbach, *Hydrogen in intermetallic compounds I*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg PA, Germany (1988)
88. S. Matar, *Progress in Solid State Chemistry* 38 (2010) 1
89. B. A. Talagañis, M. R. Esquivel, G. Meyer, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2062
90. W. P. Kalisvaart, C. T. Harrower, J. Haagsma, B. Zahiri, E. J. Lubber, C. Ophus, E. Poirier, H. Fritzsche, D. Mitlin, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2062
91. G. Sandrock, *State-of-the-art review of hydrogen storage in reversible metal hydrides for military fuel cell applications*, SunaTech Inc., Ringwood, USA (1997)
92. J. Zhang, Y. N. Huang, C. Mao, P. Peng, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 14477
93. G. Libowitz, H. Hayes, T. Gibb, *The Journal of Physical Chemistry* 62 (1958) 76
94. J. Reilly, R. Wiswall, *Inorganic Chemistry* 7 (1968) 2254
95. J. Reilly, R. Wiswall, *Inorganic Chemistry* 13 (1974) 218
96. A. Zuttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Wiley-VCH Verlag and Co, Weinheim, Germany (2007)
97. S. B. Gesari, M. E. Pronsato, A. Visintin, A. Juan, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 16832

98. A. Izanlou, M.K. Aydinol, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 1681
99. D. M. Kim, S. M. Lee J. H. Jung, K. J. Jang, J. Y, Lee, Journal of Electrochemical Society 145 (1998) 93
100. S. R. Kim, J. Y. Lee, Journal of Alloys and Compounds 185 (1992) L1
101. M. Kandavel, V. V. Bhat, A. Rougier, L. Aymard, G.-A. Nazri, J.-M. Tarascon, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 3754
102. X. Liu, K. Asano, N. Terashita, E. Akiba, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 1472
103. J. Ahmad, H. Maekawa, H. Takamura, I. Oikawa, M. Ando, K. Takahashi, Journal of Alloys and Compounds 540 (2012) 222
104. X. W. Yang, T. B. Zhang, R. Hu, J. S. Li, X. Y. Xue, H. Z. Fu, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 11981
105. V. Kozhanov, A. Skripov, E. Romanov, Journal of Alloys and Compounds 269 (1998) 141
106. A. C. Switendick, Solid State Communications 8 (1970) 1463
107. P. Fischer, Journal of Alloys and Compounds 282 (1999) 184
108. R. C. Young, S. R. Ovshinsky, B. Huang, B S. Chao Y. Li, Materials Research Society Symposium Proceedings 575 (1999) 187
109. J. Suhonen, *From Nucleons to Nucleus; Concepts of Microscopic Nuclear Theory*. Springer, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany (2007)
110. B. Martin, *Nuclear and Particle Physics – An introduction*, John Wiley & Sons, Ltd, London, England (2006)
111. A. deShalit, H. Feshbach. *Theoretical Nuclear Physics Voll: Nuclear Structure*, John Wiley & Sons, INC, England (1974)
112. M. V. C. Sastri, *Metal hydrides: fundamentals and applications*, Narosa Publishing House, New Delhi, India (1998)

## Прилог А

### Реални сферни хармоници

У једначини [2.1.5] поглавља 2.1,  $Y_{lm}(\hat{r})$  представљају реалне сферне хармонике, чије се вредности добијају заменом угаоних момената  $l$  и  $m$ . У следећим једначинама дати су изрази за реалне сферне хармонике када угаони момент  $l$  узима вредности од нула до два:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad [\text{A.1}]$$

$$\begin{aligned} Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot z \\ Y_{1,-1} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot y \\ Y_{1,1} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot x \end{aligned} \quad [\text{A.2}]$$

$$\begin{aligned} Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \sin^2 \theta \right) = \frac{1}{r^2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{1}{2} (3z^2 - r^2) \\ Y_{2,1} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cos \theta \sin \theta \cos \varphi = \frac{1}{r^2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cdot xz \\ Y_{2,2} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \theta \left( \cos^2 \varphi - \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{r^2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{2} (x^2 - y^2) \\ Y_{2,-1} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi = \frac{1}{r^2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cdot yz \\ Y_{2,-2} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi = \frac{1}{r^2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cdot xy \end{aligned} \quad [\text{A.3}]$$

Писањем сферних хармоника у облику у коме су представљени до сада –  $Y_{lm}(\hat{r})$  –  $\hat{r}$  означава сферне координате, посматране у односу на изабрану  $z$  осу:  $\hat{r} \equiv (\theta, \varphi)$ .

Ознаком  $G_{Ll'l'}^{Mmm'}$  представљени су реални Гаунтови коефицијенти, односно интеграл производа три сферна хармоника, одређених угаоним моментима  $L(M)$ ,  $l(m)$  и  $l'(m')$ :

$$\begin{aligned}
 Y(L, l, l', M, m, m') &= \int Y_{LM}(r) Y_{lm}(r) Y_{l'm'}(r) dr \\
 &= \sqrt{\frac{(2L+1)(2l+1)(2l'+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} L & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & l & l' \\ -M & m & m' \end{pmatrix} \quad [\text{A.4}]
 \end{aligned}$$

Гранични услови за дозвољене вредности ова три угаона момената одређени су следећим изборним правилима:

$$\begin{pmatrix} L & l & l' \\ -M & m & m' \end{pmatrix} \neq 0 \Rightarrow \begin{cases} |l-l'| \leq L \leq l+l' \\ M = m+m' \end{cases} \quad [\text{A.5}]$$

## Прилог Б

### *Мултиполност и природа емитованог зрачења*

При преласку језгра између два нуклеарна квантна стања емитује се зрачење чија је природа одређена спином и парношћу тих квантних стања. Тако да је поред спина изузетно важна карактеристика елементарних честица и парност квантног стања у коме се налазе. Овде је дат једноставан приступ овој величини, а детаљно теоријско објашњење може да се нађе у литератури (109-111). Парност квантног стања језгра се једноставно објашњава теоријом модела љуске. Најједноставније речено, парност стања језгра је одређена производом парности стања индивидуалних нуклеона.

Када се језгро побуди из једног квантног стања спина  $I_i$  и парности  $\pi_i$  у стање спина и парности  $I_f, \pi_f$  враћа се у основно стање емитујући  $\gamma$  – зрачење енергије  $h\nu$ . Електромагнетно зрачење  $h\nu$  се карактерише мултиполом  $L$ , односно угаоним моментом  $\hbar L$  и парношћу. Вредност мултипола одређује карактер зрачења тако да када је  $L = 1$  зрачење је диполно, а ако је  $L = 2$  тада је квадруполно, итд. Нису све вредности  $L$  дозвољене, већ се подвргавају следећем изборном правилу:

$$|I_f - I_i| \leq L \leq |I_f + I_i| \quad [\text{B.1}]$$

Да ли ће зрачење да буде електрично или магнетно одређено је изборним правилом за промену парности при прелазу:

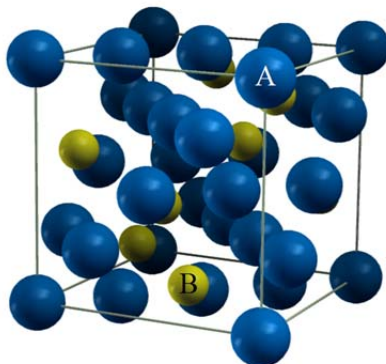
$$\begin{aligned} \Delta\pi = (-1)^L &\Rightarrow \text{Електрично зрачење} \\ \Delta\pi = (-1)^{L-1} &\Rightarrow \text{Магнетно зрачење} \end{aligned} \quad [\text{B.2}]$$

Емитовано зрачење је магнетно диполно односно електрично квадруполно за мултиполе до  $L = 2$ . У реалним условима се очекује да емитовано зрачење можда има и мешани карактер тако да се уводи фактор који представља однос амплитуда ове две врсте мултипола.



## Прилог В

### Лавес фазе – опште информације



Слика В.1 C15 Лавес фаза

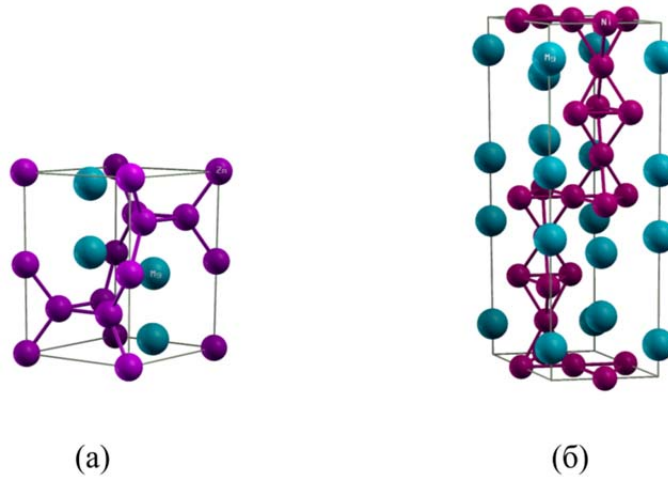
Лавес фазе формирају посебну групу густо пакованих интерметалних једињења. Ова врста легура се јавља када је однос радијуса саставних атома приближан  $r_A/r_B \approx 1.225$ , када настају једињења опште формуле  $AB_2$ . Елемент А је обично електропозитивни алкални метал, прелазни метал из 4. групе периодног система или ретка земља, док В елемент најчешће припада прелазним металима из серије 4. периоде или племенитим гасовима.

Лавес фазе кристалишу у три различита структурна типа, изоморфна са  $MgCu_2$ , познате као кубне C15 структуре,  $MgZn_2$ , односно хексагоналне C14 структуре и бихексагоналне  $MgNi_2$ , C36 структуре. На сликама В.1 и В.2 представљене су кристалне решетке кубне C15, односно хексагоналних C14 и C36 структура.

Кубне C15 Лавес фазе имају просторну групу  $Fd\bar{3}m (O_h^7)$  са осам јединица формуле по јединичној ћелији. Структурни параметри ове врсте једињења су представљени у табели В.1.

. У зависности од избора координатног почетка, у кристалографским табелама обично могу да се нађу две различите групе података за атомске координате (x,y,z). У овој табели су представљени и једни и други, при чему су

подаци у заградама везани за такозвани други избор координатог почетка (origin choice 2).



Слика В.2 (а) C14 и (б) C36 Лавес фазе

Табела В.1 Кристалографски параметри кубне C15 Лавес фазе

Атом	Викофова позиција	Тачкаста група симетрије	х, у, z координате
А (Mg)	8a	$\bar{4}3m$ ( $T_d$ )	0, 0, 0 (0.125, 0.125, 0.125)
			0.75, 0.25, 0.75 (0.875, 0.375, 0.375)
В (Cu)	16d	$\bar{3}m$ ( $D_{3m}$ )	0.625, 0.625, 0.625 (0.5, 0.5, 0.5)
			0.375, 0.875, 0.125 (0.25, 0.75, 0)
			0.875, 0.125, 0.375 (0.75, 0, 0.25)
			0.125, 0.375, 0.875 (0, 0.25, 0.75)

## Биографија аутора

Јана Радаковић је рођена 23.06.1982. године у Београду, где је завршила основну школу а затим и Десету Београдску гимназију. Након тога, уписала је основне студије на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду. Дипломирала је маја 2008. године са просечном оценом 8,63, на теми „Резонантна спектроскопија самоорганизујућих квантних тачака II и VI групе периодног система: Побуђена стања и купловање ексцитона са лонгитудиналним оптичким фононима“ и стекла звање дипломираног физикохемичара. Од јуна 2008. године ради као волонтер на Институту за нуклеарне науке „Винча“ у Београду, у Лабораторији за нуклеарну и плазма физику. Исте године, након завршетка основних студија, уписала је мастер студије, које је успешно завршила одбранивши тему под називом „*Ab initio* теоријски прорачуни структуре и енергије основног стања интерметалног једињења  $\text{Hf}_2\text{Ni}$ “. Октобра 2008. године уписала је докторске студије, такође, на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду. Од новембра 2008. године Јана Радаковић је запослена у Институту за нуклеарне науке „Винча“ у Београду, у Лабораторији за нуклеарну и плазма физику, где је стекла звање истраживач сарадник. У текућем периоду ангажована је на пројекту „*Истраживање интерметалика и полупроводника и могућа примена у обновљивим изворима енергије*“, бр. 171001, као и на пројекту интегралних интердисциплинарних истраживања „*Наноструктурни и мултифункционални материјали и нанокомпозити*“, бр. III45018, под руководством др Божидара Цекића.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Јана Радаковић

број индекса 318/08

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Електронска структура и градијенти електричних поља интерметалних једињења

HfV<sub>2</sub> и ZrV<sub>2</sub> – чистих, допираних танталом и кадмијумом и њихових хидрида

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 19.07.2013.

Јана Радаковић Јана

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јана Радаковић

Број индекса 318/08

Студијски програм докторске студије Факултета за физичку хемију

Наслов рада Електронска структура и градијенти електричних поља интерметалних једињења  $\text{HfV}_2$  и  $\text{ZrV}_2$  – чистих, допираних танталом и кадмијумом и њихових хидрида

Ментор Проф др. Миљенко Перић

Потписани/а Јана Радаковић

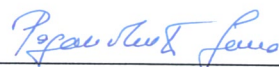
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, 19.07.2013.



### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Електронска структура и градијенти електричних поља интерметалних једињења

HfV<sub>2</sub> и ZrV<sub>2</sub> – чистих, допираних танталом и кадмијумом и њихових хидрида

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 19.07.2013.

Петар Милошевић

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.