

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФИЗИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Валентин Н. Ивановски

**ИСТРАЖИВАЊЕ СТРУКТУРЕ И
ХИПЕРФИНИХ ИНТЕРАКЦИЈА У
ИНТЕРМЕТАЛНОЈ γ' -Ni₃Al ФАЗИ СА
ПРИМЕСАМА ХАФНИЈУМА И ГВОЖЂА**

докторска дисертација

Београд, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICS

Valentin N. Ivanovski

**INVESTIGATION OF THE STRUCTURE
AND HYPERFINE INTERACTIONS IN
THE INTERMETALLIC γ' -Ni₃Al PHASE
DOPED WITH HAFNIUM AND IRON**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Научноистраживачки рад приказан у докторској дисертацији урађен је у оквиру пројеката: ОИ141022: „Структурне, динамичке и спектроскопске карактеристике интерметалика и полупроводника”, за период 2006–2010; и ОИ171001: „Истраживање интерметалика и полупроводника и могућа примена у обновљивим изворима енергије“, за период 2011–2015; руководилац пројеката: др Божидар Цекић. Докторска дисертација је урађена у Лабораторији за нуклеарну и плазма физику Института за нуклеарне науке „Винча” Универзитета у Београду.

Подаци о ментору:

Име и презиме: др Ана Б. Умићевић

Звање: научни сарадник

Институција: Институт за нуклеарне науке „Винча”, Универзитет у Београду

Научна област: Физика

Ужа научна област: Физика језгара

Комисија за преглед и оцену докторске дисертације:

1. др Ана Умићевић, научни сарадник, Институт за нуклеарне науке „Винча”, Универзитет у Београду
2. др Јован Пузовић, ванредни професор, Физички факултет, Универзитет у Београду
3. др Ђорђе Спасојевић, ванредни професор, Физички факултет, Универзитет у Београду
4. др Јелена Белошевић–Чавор, научни саветник, Институт за нуклеарне науке „Винча”, Универзитет у Београду

Представљаће ми велику част и задовољство што ће се Комисији за одбрану докторске дисертације у својству почасног члана придружити:

5. др Иван Аничин, редовни професор у пензији, Физички факултет, Универзитет у Београду

Датум одбране:

Неизмерну захвалност дугујем свом ментору, др Ани Умићевић, на професионалном и личном залагању, разумевању, стрпљењу и пруженој помоћи током истраживачког рада и изради докторске дисертације.

Сигуран сам да ће велику радост и задовољство поводом објављивања тезе поделити са мном, руководилац пројекта др Божидар Цекић, коме сам неизмерно захвалан на стручном оспособљавању за истраживачки рад и исказаној бризи током свих ових година.

Веома сам захвалан колегама из ИНН „Винча”, др Василиу Котеском и др Јелени Белошевић–Чавор, као и колеги и свом великом пријатељу, др Чедомиру Петровићу из Брукхејвенске националне лабораторије, САД, који су ми помогли саветима у трагању за научном истином у истраживаним проблемима.

Захвалан сам на стручним саветима и лекторској рецензији др Драгици Стојић, научном саветнику ИНН „Винча” у пензији. Сећању се њене пожртвованости и смерности током налажења стручних израза и фраза коришћених у дисертацији у намери да језик што више заштитимо од туђица.

Захвалан сам др Јани Радаковић, др Катарини Баталовић и Тањи Баруџији, сардницама ИНН „Винча”, на корисним саветима, сугестијама и вођеним дискусијама током писања тезе. Такође сам захвалан директору Лабораторије за нуклеарну и плазма физику ИНН „Винча”, др Зорану Милошевићу, на исказаној подршци.

И не би било краја, да нема сећања на почетак. Стога, не могу да заборавим проф. др Ивана Аничина, професора код кога сам положио први испит и урадио дипломски рад, који је препознао моју жељу за истраживачким радом препоручивши ме Групи за хиперфине интеракције, изврсног професора чијих се речи и предавања често сећам и цитирам.

Захвалан сам својим родитељима, Николи и Виолетки, на стрпљењу и љубави. Пета сила, далеко јача од јаке, држала је Сергеја, Калину, Јелену и мене на окупу, током година агоније и екстазе. Хвала Вам на трпљењу!

*Мојој Јелени, Сергеју и Калини,
У Славу Бога, о Васкрсу, 2015
Валентин Н. Ивановски*

Истраживање структуре и хиперфиних интеракција у интерметалној γ' -Ni₃Al фази са примесама хафнијума и гвожђа

Резиме

У овом раду истраживана су поликристална интерметална једињења γ' -Ni₃Al са примесама атома хафнијума и γ' -Ni₃Al са примесама атома гвожђа. Испитивања локалне структуре, магнетних и електричних особина γ' -Ni₃Al једињења допираних атомима Hf или атомима Fe извршена су методама дифракције X-зрачења, мерењима магнетизације, као и применом временски разложених пертурбованих угаоних корелација и спектроскопије Mössbauer-овог ефекта, које су омогућиле истраживања хиперфиних интеракција на језгрима примеса Hf и на језгрима примеса Fe. Ова експериментална истраживања испитиваних система су употпуњена прорачунима енергије дефеката, као и параметара структуре и хиперфиних интеракција на основу првих принципа.

Главни циљ експерименталних истраживања и теоријских прорачуна интерметалне γ' -Ni₃Al фазе са примесама атома хафнијума, односно гвожђа био је да се одреди преферентно позиционирање атома Hf, односно атома Fe у γ' -Ni₃Al решетки, као и њихов утицај на кристалну решетку у коју се уграђују.

Анализом дифракције X-зрака испитиваних Hf допираних Ni₃Al узорака утврђено је присуство кубне γ' фазе (ознака L1₂) у испитиваним Hf-Ni₃Al легурама, као и њене две тетрагоналне трансформације L6₀ и D0₂₂. Анализа је показала да је кубна L1₂ фаза доминантна у односу на тетрагоналне фазе испитиваних Hf-Ni₃Al узорака. Мерења хиперфиних интеракција на проби ¹⁸¹Ta, језгру-потомку ¹⁸¹Hf, у легурама 0.2, 0.5 и 5 at.% Hf – Ni₃Al извршена су у температурском опсегу од 78 K до 1230 K. Измерене вредности хиперфиних параметара приписане су одређеним позицијама атома Hf у присутним Ni₃Al фазама: L1₂, D0₂₂ и L6₀. Присуство ¹⁸¹Ta-сигнала који је константан у времену кореспондира атомима Hf на позицији Al атома у доминантној L1₂ фази. За све три испитиване легуре, измерена нижа вредност спин независне електричне

квадруполне фреквенције додељена је електричној квадруполној интеракцији која дејствује на атоме Hf који су заменили атоме Al у тетрагоналној DO_{22} фази. Измерена виша вредност фреквенције кореспондира атомима Hf на позицијама атома Al у тетрагоналној Lb_0 фази.

Резултати прорачуна параметара хиперфиних интеракција, електронских и структурних особина Hf–Ni₃Al легура из првих принципа изведених методом проширених равних таласа са локалним орбиталама коришћењем WIEN2k (“An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program”) кода коректно репродукују вредности добијене у експерименталним мерењима. Прорачуни енергије дефеката базирани на теорији функционала густине изведени су VASP (“the Vienna ab-initio simulation package”) кодом. Прорачунате електронске структуре проба у разматрању са тачкастим групама симетрије њихових позиција помогли су у идентификовању порекла хиперфиних интеракција и утврдили да је преферентна позиција хафнијума на позицији коју заузимају атоми Al у Ni₃Al.

Карактеризација узорака γ' -Ni₃Al допираних гвожђем извршена је дифракцијом X-зрачења и мерењима магнетизације. Локална електронска и магнетна структура, хиперфине интеракције пробе ⁵⁷Fe, као и фазни састав легура Ni_{2.82}Fe_{0.18}Al и Ni_{2.64}Fe_{0.36}Al истражени су спектроскопијом Mössbauer-овог ефекта. Резултати прорачуна електронских особина Fe–Ni₃Al легура из првих принципа методом пројектора проширених таласа као и резултати прорачуна енергије дефеката објашњавају електронску структуру, хиперфине интеракције и преферентну позицију атома Fe у легури γ' -Ni₃Al са мањком никла. Вредност израчунате највеће компоненте тензора градијента електричног поља, $V_{zz} = 1.6 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ на основу вредности параметара добијених из Mössbauer-ових спектра, указује да у обе испитиване легуре атоми гвожђа замењују атоме никла у γ' -Ni₃Al.

Кључне речи: Ni₃Al; хиперфине интеракције; Mössbauer-ова спектроскопија; РАС спектроскопија; преферентне позиције атома

Научна област: физика

Ужа научна област: физика језгра

УДК број: 539.122.143(043.3)

Investigation of the structure and hyperfine interactions in the intermetallic γ' -Ni₃Al phase doped with hafnium and iron

Abstract

The dissertation addresses the local crystal structure and hyperfine interactions of hafnium or iron doped polycrystalline intermetallic γ' -Ni₃Al alloys.

The local structure, magnetic and electrical properties of γ' -Ni₃Al compounds doped with Hf atoms or Fe atoms were investigated by the X ray diffraction, magnetization, time differential perturbed angular correlation spectroscopy and Mössbauer-effect spectroscopy. The last two experimental methods provided insight into hyperfine interactions of Hf- and Fe-nucleus. This was complemented by the calculations of the energy of the defects, as well as with *ab initio* calculations of structural and hyperfine interactions parameters.

The main goal of the experimental and theoretical investigations of the intermetallic γ' -Ni₃Al phase doped with Hf or Fe atoms was to determine the site preference of dopant atoms in the γ' -Ni₃Al matrix, as well as their influence on the host lattice.

The X-ray diffraction measurements of the Hf doped Ni₃Al samples revealed the presence of the cubic γ' phase (usually denoted by L1₂) and its two tetragonal distortions: D0₂₂ and L6₀. The refinement of XRD data showed the dominant presence of the cubic L1₂ phase in the Hf-Ni₃Al samples, with the minority presence of the two tetragonal phases. The measurements of the hyperfine interactions of the ¹⁸¹Ta-probe in the 0.2, 0.5 and 5 at.% Hf – Ni₃Al alloys (¹⁸¹Ta-nucleus is the daughter-nucleus of the ¹⁸¹Hf-parent nucleus) were done in the temperature range 78 K to 1230 K. The measured hyperfine parameters values were assigned to the various Hf atom sites in the different crystal structures (cubic and tetragonal) present in the Ni₃Al alloys. The presence of ¹⁸¹Ta-signal constant in time is ascribed to Hf atoms at the Al sites in dominant L1₂ phase. For all investigated alloys, the lower value of the spin independent electric quadrupole frequency was ascribed to the electric quadrupole interaction of the Hf nuclei substituting on the Al sites in the tetragonal D0₂₂ phase in the Hf-Ni₃Al

alloys. The higher value of the spin independent electric quadrupole frequency corresponded to the electric quadrupole interactions of the Hf nuclei substituting on the Al sites in the tetragonal L6₀ phase in the Hf–Ni₃Al alloys.

The *ab initio* calculations of electronic and structural properties and hyperfine parameters of the ¹⁸¹Ta ion probe in the Hf–Ni₃Al alloys, performed using the full potential augmented plane wave plus local–orbital method as implemented in the WIEN2k code, correctly reproduce the experimental results. The DFT (density functional theory) calculations of point defect energies were done by using the Vienna *ab initio* simulation package VASP. The *ab initio* calculations enable discussion on the structural and electronic properties of the Ni₃Al polycrystalline alloys.

The joint experimental and theoretical investigations enabled us to identify the observed hyperfine interactions and showed that hafnium additions prefer aluminum sites in Ni₃Al.

The structural and magnetic characterizations of the Fe doped γ' –Ni₃Al samples were done by the X–ray diffraction and magnetization measurements. The local electronic and magnetic structure, the hyperfine interactions of the ⁵⁷Fe–probes, as well as the phase composition of the Ni_{2.82}Fe_{0.18}Al and Ni_{2.64}Fe_{0.36}Al alloys were investigated by means of the Mössbauer–effect spectroscopy. The *ab initio* calculations performed with the projector augmented wave method and the calculations of the energies of iron point defects were done to elucidate the electronic structure, the hyperfine interactions and site preference of Fe doped Ni–deficit γ' –Ni₃Al. The value of calculated electric field gradient tensor $V_{zz} = 1.6 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ matches well with the results of Mössbauer spectroscopy and indicates weak preference of iron dopant atoms for Ni sites.

Keywords: Ni₃Al, hyperfine interactions, Mössbauer spectroscopy, PAC spectroscopy, site preference

Scientific field: physics

Field of scientific specialization: physics of nuclei

UDC number: 539.122.143(043.3)

Садржај

1.	Увод	1
2.	Интерметална γ'-Ni₃Al фаза: преглед литературе	5
2.1.	Кристалографске структуре Ni ₃ Al	6
2.2.	Фазни дијаграм	9
2.3.	Легирање Ni ₃ Al	11
3.	Теорија хиперфиних интеракција и њихова мерења	18
3.1.	Хиперфине интеракције	18
3.1.1.	Електромагнетни мултиполни моменти језгра	19
3.1.1.1.	Нуклеарни магнетни диполни момент	20
3.1.1.2.	Нуклеарни електрични квадруполни момент	20
3.1.2.	Магнетна хиперфина интеракција	25
3.1.3.	Електрична хиперфина интеракција	27
3.1.4.	Цепање нуклеарних нивоа у чврстим телима	32
3.1.5.	Градијент електричног поља	37
3.2.	Општа теорија угаоних корелација γ -зрачења	40
3.2.1.	Непертурбоване γ - γ угаоне корелације	43
3.2.2.	Пертурбоване γ - γ угаоних корелација	44
3.2.3.	Статичке интеракције	46
3.2.3.1.	Пертурбациони коефицијент за статичку магнетну диполну интеракцију	48
3.2.3.2.	Пертурбациони коефицијент за статичку електричну квадруполну интеракцију	49
3.3.	Принципи спектроскопије Mössbauer-овог ефекта	52
3.3.1.	Нуклеарна резонантна апсорпција γ -зрака	52
3.3.2.	Mössbauer-ов ефекат	55
3.3.3.	Mössbauer-ов безумачни фактор f	56
3.3.4.	Интезитет и ширина Mössbauer-ове линије	57
3.3.5.	Поља на месту језгра ⁵⁷ Fe у узорку	61
3.3.5.1.	Изомерни помак	61

3.3.5.2.	Квадруполно цепање	64
3.3.5.3.	Zeeman–ово цепање	65
3.3.5.4.	Комбинована електрична квадруполна и магнетна диполна интеракција	68
4.	Експерименталне методе	70
4.1.	Експериментални метод временски разложених пертурбованих угаоних корелација (TDPAC)	70
4.1.1.	Принцип мерења TDPAC техником	71
4.1.2.	PAC пробе	72
4.1.3.	Коинцидентни сцинтилациони спектрометар са три BaF ₂ детектора	73
4.1.4.	Програми за прикупљање података и обраду резултата мерења	78
4.2.	Mössbauer–ов спектрометар	81
4.2.1.	Mössbauer–ов спектрометар са константном брзином	81
4.2.2.	Mössbauer–ови извори	87
4.2.3.	Програми за прикупљање података и обраду резултата мерења	92
5.	Ni₃Al са примесама хафнијума: резултати мерења, прорачуни и дискусија	97
5.1.	Добијање узорака Ni ₃ Al допираних Hf атомима	97
5.2.	Карактеризација узорака Ni ₃ Al допираних Hf атомима дифракцијом X–зрака	97
5.3.	Прорачуни	103
5.3.1.	Прорачуни параметара хиперфиних интеракција	103
5.3.2.	Прорачуни енергије дефеката	106
5.3.3.	Густина електронских стања	108
5.4.	Резултати мерења методом TDPAC	111
5.5.	Дискусија	118
6.	Ni₃Al са примесама гвожђа: резултати мерења, прорачуни и дискусија	128
6.1.	Добијање узорака Ni ₃ Al допираних Fe атомима	128
6.2.	Карактеризација узорака Ni ₃ Al допираних Fe атомима дифракцијом X–зрака	128

6.3.	Карактеризација узорака Ni_3Al допираних Fe атомима магнетним мерењима	130
6.4.	Прорачуни	132
6.4.1.	Прорачуни параметара хиперфиних интеракција	132
6.4.2.	Прорачуни енергије дефеката	133
6.4.3.	Густина електронских стања	135
6.5.	Резултати мерења Mössbauer–овог ефекта	137
6.6.	Дискусија	139
7.	Закључак	146
	Литература	153
	Прилози	175
	Прилог 1: Дијаграм истезања	175
	Прилог 2: Допринос тензору градијента електричног поља од p и d орбитала	176
	Прилог 3: Дирекциона дистрибуција зрачења	177
	Прилог 4: Извођење непертурбоване угаоне корелационе функције за γ – γ каскаду	179
	Прилог 5: Извођење пертурбоване угаоне корелационе функције за γ – γ каскаду	187
	Прилог 6: Извођење математичког израза за безумачни фактор	192
	Биографија аутора	195

1. Увод

Почевши од гвозденог доба па до савременог доба човечанство је у непрестаном трагању за новим материјалима. Функционални материјали су насушна потреба данашње цивилизације, која је диктирана потребама цивилне и војне индустрије и развојем науке. Средином прошлог века почиње интересовање и убрзано научно истраживање класе материјала који се називају интерметална једињења. Везивање елемената у овим једињењима је јаче него што је њихово везивање у елементарним кристалним структурама, што интерметалне структуре чини структурама велике тврдоће, високе тачке топљења и добре отпорности на корозију. Интерметалици су имали и данас имају широку примену: облагање бронзаних оруђа (Cu_3As , стари Египат, 2500 г. п.н.е.), новац старог Рима (CuZn), огледало у старој Кини ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$), стоматолошка амалгамска пломба (Cu_4Hg_3), штампа (SbSn), перманентни магнет (Co_5Sm), суперпроводник (Nb_3Sn), легуре које памте облик (NiTi) и друге примене [1].

Никл алуминиди су класа интерметалних једињења која се намеће као структурни материјал за примену на високим температурама, јер показује изузетну чврстину и стабилност. Никл алуминид Ni_3Al (γ' -фаза, Cu_3Au ($L1_2$) структура) користи се као ојачавајућа диспергована фаза у кубној Ni -матрици (γ фаза), чинећи суперлегуру на бази никла која се одликује изузетном чврстином, како на собној тако и на високим температурама. Управо ове особине суперсмеша на бази никла и легура базираних на Ni_3Al чине их структурним материјалима за израду турборотора, клипова и вентила у дизел моторима, делова високотемпературских пећи, хидротурбина, алата за сечење, лопатица турбина млазних мотора и друго [2,3]. Међутим, као и код већине интерметалика, њихова примена као структурних материјала онемогућена је израженом кртошћу. Од 1979 године, када су Aoki и Izumi пронашли да се додавањем мале количине бора у једињење γ' - Ni_3Al повећава његова пластичност, Ni-Al материјали привлаче велику пажњу истраживача [4]. Количина од 0.1 wt.% В микролегирањем додате поликристалном $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ једињењу, ефикасно спречава интергрануларна ломљења

и у ваздуху повећава његову растегљивост, односно једињење се релативно издужује при механичкој деформацији истезања за 50% [5].

Током '80-тих и '90-тих година прошлог века рађена су обимна истраживања механичких и физичких особина γ' -Ni₃Al једињења легираним са В, С, Si, Ge, Ga, Sb, прелазним металима IV, V и VI периоде и другим елементима периодног система елемената [6–40]. Хафнијум инкорпориран у γ' -Ni₃Al изазвао је велику пажњу металурга због тога што значајно повећава јачину на високим температурама и побољшава отпорност на корозију Ni₃Al легуре [17,41]. Закључци експеримената о позицији коју Hf атом заузима у кристалној решетки γ' -Ni₃Al нису били међусобно сагласни [42,43]. За разлику од питања позиционирања других атома примеса у решетки γ' -Ni₃Al, питање о позицији Hf остало је отворено научно питање физичке металургије. Одговор на ово питање омогућиће и одређивање позиције Hf атома у γ/γ' суперсмеси на бази никла. За суперсмеше на бази никла установљено је да непоклапање решетки γ и γ' фаза игра важну улогу у контролисању особина суперсмеша [44–47]. Додавање термоотпорних елемената је један од начина промене параметра непоклапања решетки, јер се они уграђују или у γ или у γ' фазу, или у обе фазе, чиме доприносе глобалној контракцији или експанзији одговарајуће решетке [44].

Са друге стране, атоми Fe додати у γ' -Ni₃Al такође побољшавају пластичност и ојачавају настале легуре. Предности легирањем γ' -Ni₃Al са гвожђем над другим адитивним елементима је у нижој цени крајњег производа. Инкорпорирани у стехиометријски γ' -Ni₃Al атоми Fe поседују особину позиционирања на обе кристалографске позиције γ' -Ni₃Al замењујући и Ni и Al атоме. Постоје многа истраживања о инкорпорираном гвожђу у Ni-обогатеном γ' -Ni₃Al која су међусобно сагласна. Истраживање легуре Fe-Ni₃Al у којима је никл мање заступљен од уобичајене стехиометрије, оскудно су заступљена у светској научној литератури.

Нуклеарне методе временски разложених пертурбованих угаоних корелација и спектроскопије Mössbauer-овог ефекта су високо аналитичке методе која омогућавају одређивање локалних, структурних и микродинамичких карактеристика испитиваног узорка на месту језгра јона пробе ¹⁸¹Ta, односно ⁵⁷Fe. Прорачуни из првих принципа који се базирају на теорији функционала густине

дају врло прецизно параметре интеракција које потичу од локалног окружења испитиване пробе. Компарације резултата експерименталних мерења са резултатима теоријских прорачуна помажу у тумачењу резултата. У нашим претходним истраживањима бавили смо се локалним, структурним и микродинамичким утицајима атома хафнијума у матрици никла [48–50].

Предмет докторске дисертације су испитивања структурних прелаза, локалне структуре, промене хиперфиних интеракција које прате промене кристалне решетке на местима језгара посматраних јона проба $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$ и ^{57}Fe у легурама: 0.2 at.% Hf – Ni₃Al, 0.5 at.% Hf – Ni₃Al, 5 at.% Hf – Ni₃Al, Ni_{2.82}Fe_{0.18}Al и Ni_{2.64}Fe_{0.36}Al. Истраживачки интерес је усмерен ка добијању и тумачењу оригиналних експерименталних резултата и поређење са одговарајућим теоријским прорачунима са циљем одређивања позиција уграђених нечистоћа и њиховог утицаја на кристалну решетку. Ова истраживања легура Ni₃Al са примесама атома Hf или Fe из класе никл алуминида заслужују пажњу како са фундаменталне тачке гледишта тако и због њихове примене у модерним технологијама. Познавање локалног окружења атома Hf или Fe у γ' -Ni₃Al легурама, као и утицај посматраних атома на електронско окружење у датим легурама омогућиће уочавање корелација структурних и микродинамичких карактеристика на атомској скали са циљем моделовања даљих праваца дизајнирања суперсмеша на бази никла.

У другом поглављу дисертације дат је преглед истраживања која су публикована у литератури о физичкој металургији γ' -Ni₃Al и његових легура.

У трећем поглављу дисертације приказана је теорија хиперфиних интеракција и теорија угаоних корелација, као и принцип мерења хиперфиних интеракција методом спектроскопије Mössbauer–овог ефекта.

У четвртном поглављу дисертације описане су примењене експерименталне методе заједно са експерименталним уређајима,ⁱ сцинтилациони коинцидентни спектрометар са три ВаF₂ детектора и Mössbauer–ов спектрометар.

Приказ добијања, карактеризације узорака и резултата мерења хиперфиних интеракција у легурама: 0.2 at.% Hf – Ni₃Al, 0.5 at.% Hf – Ni₃Al, 5 at.% Hf – Ni₃Al,

ⁱ Групе за Хиперфине интеракције, Лабораторије за нуклеарну и плазма физику, Института за Нуклеарне Науке “Винча”, Универзитета у Београду

$\text{Ni}_{2.82}\text{Fe}_{0.18}\text{Al}$ и $\text{Ni}_{2.64}\text{Fe}_{0.36}\text{Al}$, заједно са припадајућим прорачунима и дискусијама дати су у поглављима 5 и 6.

2. Интерметална γ' -Ni₃Al фаза: преглед литературе

Једињење Ni₃Al спада у веома проучаване и свакако у интерметалике о којима се много зна. Научну јавности из области физичке и механичке металургије већ неколико деценија Ni₃Al привлачи због његовог коришћења као ојачавајуће фазе у суперсмешама. Као уређени интерметалик Ni₃Al може да се користи попут материјала за моделовање или као потенцијална структурна легураⁱⁱ [51]. Међутим, као и већина интерметалика, Ni₃Al се не одликује добром пластичношћу на нижим температурама и високотемпературском отпорношћу на деформације.ⁱⁱⁱ Највећи недостатак употребној вредности овог интерметалног једињења је лоша растељивост, што је превазиђено микролегирањем бором [4]. За разлику од монокристалног Ni₃Al, поликристал је изузетно крт на собној и на повишеним температурама [52]. Монокристал Ni₃Al на собној температури може да се 100% издужи, за разлику од поликристала чије је издужење око 15% [53]. Крупни комади већине уређених интерметалика су крти услед кристалних структура нижих симетрија које поседују ограничени број клизних система [52]. Нижа симетрија кристалних структура није једини узрок појаве кртости код уређених интерметалика. Код многих интерметалика, попут Ni₃Al, кртост се јавља као последица слабљења интеракција на границама кристалног зрна [54]. Додирна површина кристалних зрна или два подручја исте фазе али различите оријентације кристала назива се граница кристалног зрна [55]. Она је подручје дисконтинуитета, односно неуређености и као таква представља дводимензионе или површинске грешке решетке.

ⁱⁱ структурни материјали користе се као нови технолошки материјали у изградњи грађевина савременог дизајна (попут нових зграда на Потсдамерском тргу у Берлину).

ⁱⁱⁱ тзв. (енг.) “creep” деформације што представља тенденцију чврстих материјала да се тренутно деформишу или изврше споро унутрашње кретање услед механичког деловања које не може да изазове пластичну деформацију.

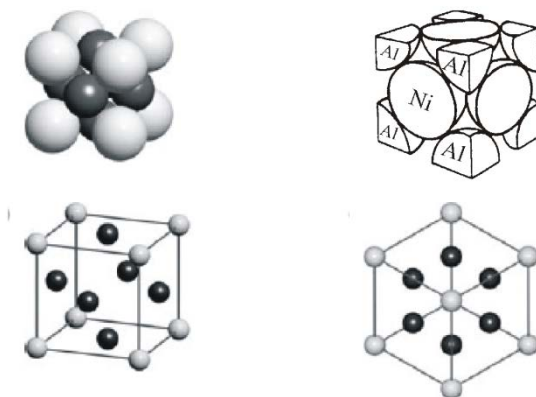
2.1. Кристалографске структуре Ni₃Al

Никл алуминид Ni₃Al, (γ' -фаза), кристалише у L1₂^{iv} структуру, која је типа cP4^v-Cu₃Au структуре [1b]. То је примитивни, кубни систем са просторном групом симетрије Fm-3m (група бр. 221) [56,57]. Јединична ћелија се састоји од 4 атома на следећим Wyckoff-овим позицијама:

1 Al на (a) 0, 0, 0

3 Ni на (c) 0, 1/2, 1/2 1/2, 0, 1/2 1/2, 1/2, 0

cP4-Cu₃Au структура може да се опише као дериват cF4-Cu, површински центриране кубне структуре (пцк)^{vi} са просторном групом симетрије Fm-3m (група бр. 225) где су сва 4 атома бабра на еквивалентности (a). Приликом преласка са Cu на Cu₃Au структуру четворострука еквивалентна позиција се разбија на два



Слика 2.1. Различити прикази γ' -Ni₃Al са структуром типа cP4-Cu₃Au. Al атоми се налазе у теменима коцке, док су Ni атоми позиционирани на центрима страна коцке. Преузето из референце [56].

сета (1+3) еквивалентних позиција. Неколико једињења поред Ni₃Al кристалише у овој структури: In₃La, La₃In, Mn₃Pt, Zn₃Ti, Al₃Y и друга. Најмања удаљеност међу атомима у овој структури је између Al(0, 0, 0) и Ni(0, 1/2, 1/2) и иста је као удаљеност између Ni(0, 1/2, 1/2) и Ni(1/2, 0, 1/2). Та удаљеност износи $d_{\min} = a\sqrt{2}/2$,

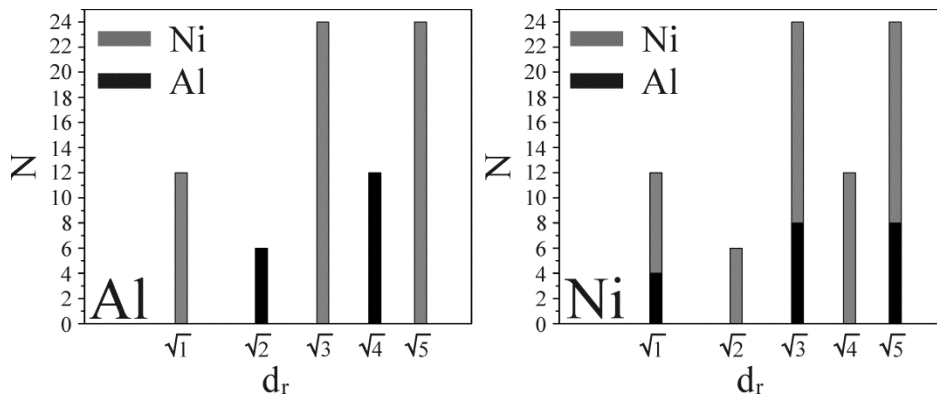
^{iv} Strukturbericht designation

^v Pearson-ов символ

^{vi} Акроним: пцк; енг. fcc

где је константа решетке $a = 3.561 \text{ \AA}$. ⁽¹¹⁾ Редукована међуатомска раздаљина дефинише се као $d_r = d/d_{\min}$.

Координациона сфера представља скуп атома суседа на истом растојању око изабраног атома решетке. Прва координациона сфера (I–КС) око атома Al у $L1_2$ структуре сачињена је од 12 атома Ni на $d_r = 1$. Друга координациона сфера (II–КС) око атома Al сачињена је од 6 атома Al на $d_r = \sqrt{2}$. Трећа координациона сфера (III–КС) око атома Al сачињена је од 24 атома Ni на $d_r = \sqrt{3}$. Прва координациона сфера око атома Ni у $L1_2$ структуре се састоји од 8 атома Ni и 4 атома Al, на $d_r = 1$. II–КС око атома Ni сачињена је од 6 атома Ni на $d_r = \sqrt{2}$. III–КС око атома Ni сачињена је од 16 атома Ni и 8 атома Al на $d_r = \sqrt{3}$, итд.



Слика 2.2. Хистограм суседа приказује састав и редуковану удаљеност координационих сфера од атома Al (лево) и атома Ni (десно) у γ' -Ni₃Al. Одговарајући координациони полиедар како за овај прототип, тако и за све познате прототипове, дали су Daams и сарадници [58].

Фазе чије су стехиометрије 1:3 као и њихове изведене структуре припадају бинарним и тернарним интерметалним легурама. Јављају се фамилије интерметалних структура. Тернаре легуре типа Al–X–Y (за X = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo; Y = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) за различите стехиометрије могу се поделити на три главне групе структура: геометријски густо паковане структуре, запремински центриране кубне структуре и њихови продукти и у трећи скуп спадају тополошки густо паковане структуре које теже да буду крте. Од значаја за

нас су структуре које могу настати трансформацијом из $cP4-Cu_3Au$ структуре, а то су тетрагоналне структуре: $tP4-Ti_3Cu$, $tI8-Al_3Ti$ и $tI16-Al_3Zr$ [56b].

Структура $tP4-Ti_3Cu$ је тетрагонална ($L6_0$), са просторном групом симетрије $P4/mmm$ (група бр. 123). Атоми једињења Ni_3Al у овој структури су на позицијама:

1 Al (a)	0, 0, 0			
1 Ni (c)	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$			
2 Ni (e)	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$		

Ова структура може да се посматра као тетрагонална дисторзија структуре $L1_2$, а за случај Cu_3Au однос $c/a = 0.864$.

Структура $tI8-Al_3Ti$ је запремински центрирана тетрагонална структура ($D0_{22}$), са просторном групом симетрије $I4/mmm$ (група бр. 139). Атоми, конституенти Ni_3Al , у овој структури су на позицијама:

2 Al (a)	0, 0, 0	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
2 Ni (b)	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$		
4 Ni (d)	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$

Ова структура је суперструктура $L1_2$ и може да се опише као две дисторзиране структуре типа $cP4-Cu_3Au$ наслагане једна изнад друге. Код Cu_3Au однос $c/a = 2.236$.

Структура $tI8-Al_3Zr$ је запремински центрирана тетрагонална структура ($D0_{23}$), са просторном групом симетрије $I4/mmm$ (група бр. 139). Атоми Ni_3Al у овој структури били би на позицијама:

4 Ni (c)	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
4 Ni (d)	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$
4 Ni (e)	$0, 0, z$	$0, 0, -z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$
4 Al (e)	$0, 0, z$	$0, 0, -z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$

Треба водити рачуна да постоје $z_{Ni(e)}$ и $z_{Al(e)}$. Ова структура може такође да се посматра попут још комплексније суперструктуре $L1_2$, базиране на густом паковању. Висина суперструктурне ћелије у правцу c -осе одговара висини четири псеудо-кубне ћелије. За случај Cu_3Au однос $c/a = 4.316$.

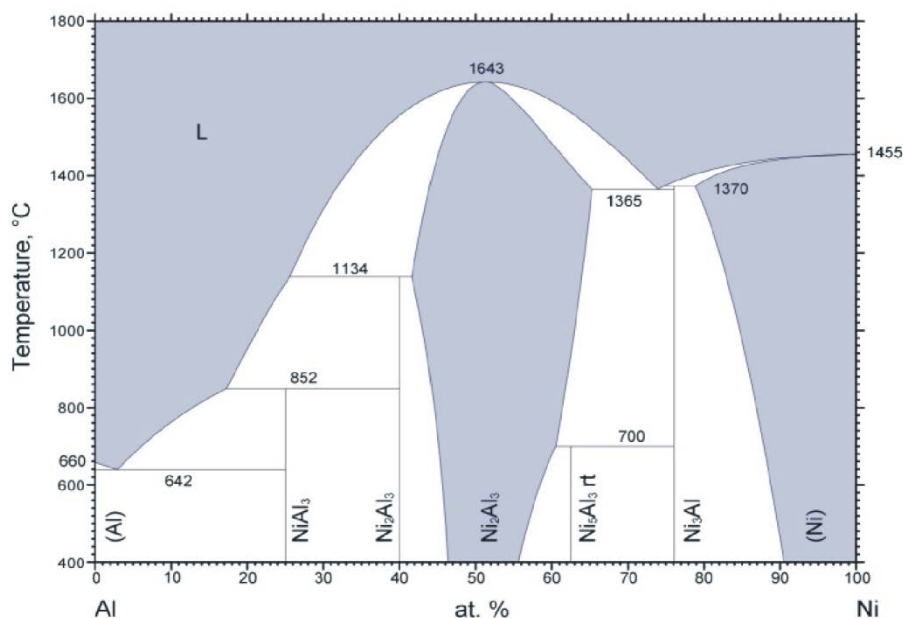
Постоји опште уверење да је $L1_2$ структура стабилна све до тачке топљења [59]. Међутим, под одређеним условима примећено је да легуре Ni_3Al са или без

допираних елемената могу да промене структуру преласком из кубне $L1_2$ у неку некубну уређену или кубну слабо уређену структуру [16,17,60]. Увођење атома нечистоће у кристал праћено је напрезањем које може да снизи симетрију, односно може да се догоди фазна трансформација. По редукционој шеми за центросиметричне просторне групе изазване постојањем хомогеног напрезања унутар кристала, просторна група $Pm-3m$ редукује се на просторну групу $P4/mmm$ [61]. Ni_3Al са $L6_0$ структуром истражили су Ainitdinov и сарадници [62]. Mishima и сарадници утврдили су да допанти у $L1_2$ структури индукују структурне и електронске промене и на тај начин нарушавају фазну стабилност. Ако је допант прелазни елемент, између свих геометријски густо пакованих фаза, $L1_2$ структура претендује да се трансформише у $D0_{22}$ структуру [17]. Дифракцијом X-зрака и у истраживањима изведеним трансмисионим електронским микроскопом^{vii} уочено је да током загревања $L1_2-Ni_3Al$ на око 1000 K почиње, а на око 1400 K завршава се прелазак у $D0_{22}-Ni_3Al$. У овом температурском интервалу коегзистирају обе фазе [63]. Познато је да неку уређену легуру можемо да преведемо у неуређену, ако извршимо брзо хлађење са температура које су изнад критичне температуре уређења [52]. У неким процесима руковања са Ni_3Al , попут третирања у планетарном млину, може да се снизи степен уређености структуре или изазове фазна трансформација из $\gamma'-Ni_3Al$ у чврсти раствор са пцк-структуром [64].

2.2. Фазни дијаграм

Бинарни $Ni-Al$ фазни дијаграм детаљно је проучаван у интервалу 70 – 97 at.% концентрације никла мерењима у температурском интервалу 1409 – 1730 K, од стране Hilpert-a и сарадника [65]. Познавање никлом богатијег дела фазног дијаграма првенствено је од интереса због суперлегура на бази никла. Ni_3Al се неконгруентно топи (прелаз у две фазе при чему се догађају и промене у саставу) на 1656 K, формирајући течну $Ni-Al$ и чврсту неуређену пцк $Ni-Al$ фазу. Такође, на 1653 K постоји еутектичка равнотежа $B2-NiAl$ и течне $Ni-Al$ фазе [65]. Новија испитивања $Ni-Al$ фазног дијаграма приказана су на слици 2.3 [66].

^{vii} TEM



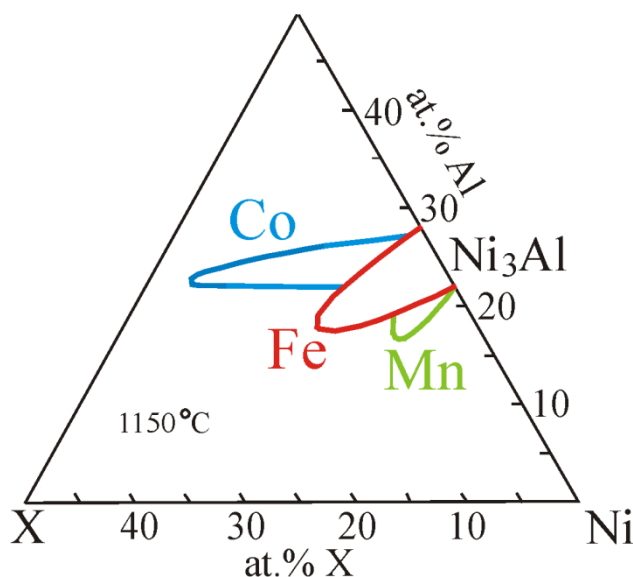
Слика 2.3. Бинарни Ni–Al фазни дијаграм. Преузето из референце [66].

Сматра се да је Ni₃Al стабилно једињење, односно да остаје уређено све до тачке топљења [67]. То је свакако тачно за стехиометријски Ni₃Al и у случају када су незнатна одступања од стехиометрије. У случају када Ni₃Al знатно одступа од стехиометрије ка Ni–богатој страни фазног дијаграма, критична температура је нешто нижа од температуре топљења [68]. Стехиометријски Ni₃Al је једињење без значајног присуства конституционалних тачкастих дефеката. Знатно одступање од стехиометрије је услов за појаву конституционалних шупљина у Ni₃Al [51,69,70]. Релативна концентрација шупљина на температури топљења износи $6 \cdot 10^{-4}$. Енталпија њиховог формирања износи 1.60 eV што одговара вредности за γ -Ni, односно појава ове врста дефеката код интерметалног једињења Ni₃Al је слична као и код чистих метала [71]. Друга врста тачкастих дефеката, измена регуларних кристалографских положаја (различитих или истих Wyckoff–ових ознака) између два разнородна атома,^{viii} код Ni₃Al настаје услед механичког третмана попут мљења узорка у планетарном млину [64,72,73].

Легура Ni₃Al може да раствори многе хемијске елементе, а посебно прелазне метале ⁽¹⁾. Тернарни дијаграми Ni–Al–X система (слика 2.4) проучавани

^{viii} енг. anti-site defect

су од стране многих истраживача [6,59,74–77]. Тернарни Ni–Al–Hf систем садржи бар десет тернарних фаза [78].



Слика 2.4. Тернарни фазни дијаграм Ni–Al–X (приказана само γ' фаза). $L1_2(\text{Ni}_3\text{Al})$ –области растворљивости у случају $X = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$. Преузето из референце [6].

У многим A_3B интерметалицима антифазни домени^{ix} су подједнаке величине [51]. У случају брзог гашења^x Ni_3Al могу да се створе аномалне микроструктуре. Мешавина финих и грубих домена виђена је у брзо угашеном узорку који је садржао бор [79]. Легуре које се температурски третирају брзим гашењем углавном су у неуређеном стању [52]. Тернарне легуре Ni_3Al које садрже Pd, Ag и друге растворене елементе пре имају fine него грубе домене [24].

2.3. Легирање Ni_3Al

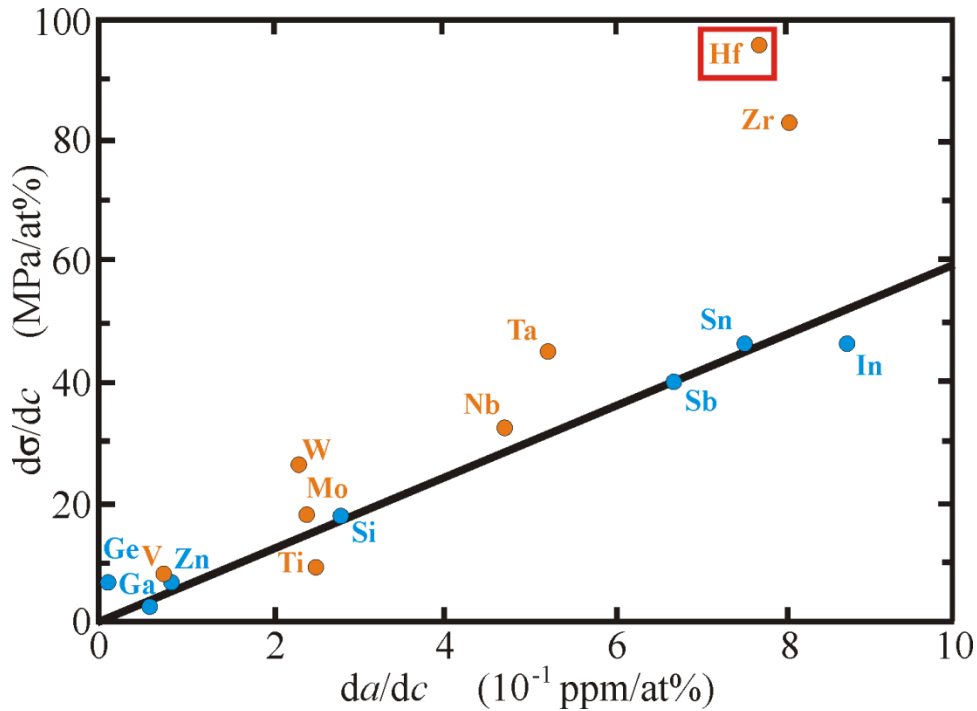
Микролегирање γ' - Ni_3Al како са прелазним металима тако и са другим хемијским елементима, првенствено бором, знатно побољшавају механичке особине ове легуре, пре свих растељивост. Теорија о кристалографској позицији

^{ix} Поједини делови решетке имају идеални распоред атома – домени, суседни делови могу бити у антифази и представља кристални дефект [55].

^x енг. quench

трећег, додатог елемента у интерметалном γ' -Ni₃Al једињењу започета је радом Guard-а и Westbrook-а 1959. године [6]. Аутори су сугерисали да карактер замене неким елементом није контролисан величином атома који замењује, већ његовом електронском структуром. Студија Rawlings-а и Staton-Bevan-ове тврдила је да се у случају што већег непоклапања димензија атома Ni или Al са димензијама атома примесе, добија ојачање легуре на високим температурама, нарочито ако се атоми примесе сместе на позицијама атома Al у γ' -Ni₃Al [8]. Ochiai и сарадници предлажу да постоји индикација о позицији примесе на основу правца L1₂-области растворљивости одговарајућег тернарног фазног дијаграма [42]. Уколико се L1₂(Ni₃Al)-област растворљивости тернарног елемента X шири од Ni₃Al ка X₃Al, атоми примесе X преферентно замењују атоме Ni (слика 2.4, X = Co). У случају ширења области растворљивости елемента X од Ni₃Al ка Ni₃X, атоми примесе X преферентно замењују атоме Al у Ni₃Al (слика 2.4, X = Mn; исто је предложено и за X = Hf [75]). У случају неког правца између ова два главна правца, атоми примесе X могу да замењују и Ni и Al атоме (слика 2.4, X = Fe). Wu и сарадници извели су статистичке термодинамичке прорачуне и закључили су да је дистрибуција примесе које могу да замене оба елемента у L1₂ структури по кристалографским позицијама у функцији од концентрације примесе, температуре и стехиометрије једињења [43].

Постоје два начина како да се превазиђе проблем кртости Ni₃Al. Први је додавањем бора. Легирање Ni₃Al малим количинама бора или угљеника путем стварања чврстог раствора води у једнофазне системе са интерстицијалним положајем додатих елемената. Граница растворљивости бора у γ' -Ni₃Al износи 0.3 wt.% [5]. Атоми бора се строго издвајају на границама зрна где побољшавају кохезију између зрна [5,80]. Сегрегација није униформна, тако да се на неким границама јављају фазе богате бором [81]. Легирање са бором значајно утиче на смањење кртости Ni₃Al индуковане влагом. Бор и водоник имају тежњу да заузму исте положаје у γ' -Ni₃Al, тако да строгом сегрегацијом на границама зрна бор блокира дифузију водоника дуж граница зрна [82,83].



Слика 2.5. Зависност ојачања Ni_3Al растварањем трећег елемента по јединици процента атомске концентрације раствореног елемента од промене параметара решетке по јединици процента атомске концентрације раствореног елемента. У случају линеарне зависности (Si, Sb, Sn,...) „ефекат величине атома” има главну улогу у процесу очвршћавања (16). Одступање од линеарности које показују прелазни метали V периоде, $Mo \rightarrow Nb \rightarrow Zr$, слично је као и за прелазне елементе VI периоде, $W \rightarrow Ta \rightarrow Hf$. Ова корелација повезује ојачање Ni_3Al легура са „ефектом валенце”. Подаци су добијени мерењима на 77 K. Репродуковано на основу графика из референце [84].

Други начин како Ni_3Al учинити пластичнијим је избор стехиометрије. Када је састав Ni_3Al такав да има више атома никла него атома алуминијума, такво једињење је пластичније, него у случају другачијег одступања од стехиометрије. Како је поликристални Ni_3Al крт, за разлику од монокристала, као кључ могућег решења намећу се Al–Al везе којих у монокристалу нема (које су виших енергија него Ni–Ni или Ni–Al везе), а у поликристалу су заступљене услед насумичних граница зрна. Чинећи стехиометрију једињења таквом да јој недостаје алуминијума, математички смањујемо број могућих Al–Al веза [85].

Међу значајнијим механичким особинама Ni_3Al је повећање вредности границе развлачења^{xi} са повећањем температуре (први је открио Flinn, P.A., 1960.г.) [86]. То га чини интерметалним једињењем чија је јачина контролисана дислокационим трансформацијама. У овом материјалу очекује се да антифазна везивна енергија^{xii} [111] равни буде мања него на [010] равни. Тада се на повишеним температурама за хеликоидне дислокације^{xiii} очекује да унакрсно склизну од [111] равни где су покретљиве у [010] равни где су непокретне [86–89]. На температурама вишим од оних на којима је максимум напона развлачења, непокретне дислокације се термално активирају и постају покретне, што води омекшавању материјала у целости. Очигледно је да је аномално понашање напона развлачења Ni_3Al са температуром последица везивних сила између атома [1b]. Осим чврстине код Ni_3Al на високим температурама одржава се и Young–ов модул. Вредност Young–овог модула на амбијенталној температури блиска је вредност модула за $\gamma\text{-Ni}$ [17,18,89]. Једињење $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ има низак коефицијент самодифузије, чак неколико редова величина мањи него код неуређених легура (попут $\text{B}_2\text{-NiAl}$, које имају тенденцију прелаза из уређене у неуређену фазу). Ниска вредност коефицијента самодифузије очувава микроструктурну стабилност и “сгеер” јачину $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ [86].

Додавање рефракторних елемената попут хафнијума значајно ојачава како $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$, тако и суперсмешу $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al} + \gamma\text{-Ni}$ на високим температурама и повећава њихову оксидациону отпорност [19,25,41,90]. Експерименти са каналисањем јона у испитиваним легурама или Rutherford–ове спектроскопије откривају да нечистоће са много већим атомским радијусем него што је алуминијумов, што је случај атома хафнијума, преферентно заузимају позицију атома Al у Ni_3Al [15,91]. Истраживање које су урадили Vohn и сарадници^{xiv} на узорку $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{23}\text{Hf}_1 + 0.2 \text{ at.}\%$ В методом временски разложених пертурбованих угаоних корелација дала је за резултат да атоми Hf у већини замењују атоме Ni [19]. Допринос хафнијума очвршћавању Hf– Ni_3Al легуре може да се види из криве зависности 0.2% напона развлачења од температуре [17]. Код легуре 2 at.% Hf – Ni_3Al максимални напон

^{xi} енг. yield stress (yield strength); погледати прилог 1.

^{xii} енг. Antiphase Boundary (APB) energy; високоенергетска грешка која резултира од нежељених суседа у равни клизања.

^{xiii} енг. screw dislocation; за објашњење појма погледати референцу [193b].

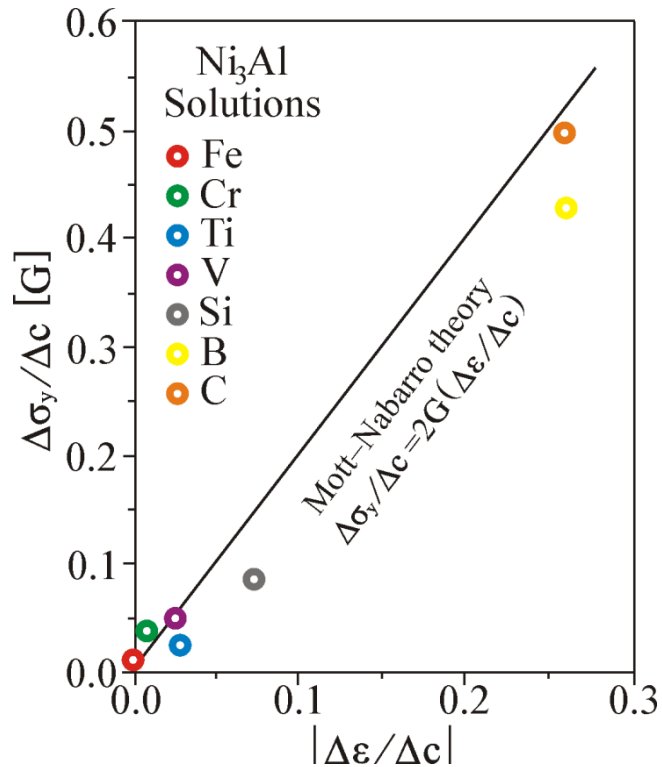
^{xiv} Поређење са овим експерименталним резултатом приказано је у поглављу 5.5.

деформација које може да трпи узорак, а да при томе не почне пластично да се деформише је око 160% већи него код γ' -Ni₃Al. Граница напона развлачења код легуре 4 at.% Hf – Ni₃Al повећана је чак око 2.2 пута у односу на границу пластичности за γ' -Ni₃Al. Са порастом атомске концентрације хафнијума температура максималног напона развлачења помера се ка нижим вредностима, од око 900 K код бинарног Ni₃Al до око 700 K за 4 at.% Hf – Ni₃Al легуру. Такође и на ниским температурама хафнијум као примеса у γ' -Ni₃Al даје у очвршћавању ове легуре далеко боље резултате од других прелазних елемената, слика 2.5. Тако, промена напона развлачења по јединици процента атомске концентрације хафнијума износи 140 МПа/at.%, док је код следеће „добре” примесе Та, та промена 68 МПа/at.% [17].

Извесна количина хафнијума додата у Ni₃Al ефективно побољшава отпорност на цикличну оксидацију (формирање и разграђивање, односно спалација, љуски^{xv}) тако што појачава пријањање љуски за супстрат [41]. Љуске имају двослојну структуру, спољашњи слој је NiO, док је унутрашњи Al₂O₃ који служи као баријера за даље продирање кисеоника у супстрат. Након дужег времена на вишим температурама услед интеракције ова два слоја ствара се спинел NiAl₂O₄ [92]. Водена пара може да изазове прављење празнина између заштитних оксидних љуски и супстрата. Овакве празнине могу да убрзају спалацију заштитних слојева. Хафнијум успешно спречава ширење самих празнина [93]. Уколико је количина хафнијума већа од оптималне количине, могу да се формирају HfO₂ пеге између заштитних оксидних љуски и супстрата. HfO₂ може да брзо транспортује кисеоник што може довести до увећања заштитне оксидне љуске [94].

Граница растворљивости гвожђа у Ni₃Al мања је од 15 at.% [20,31]. За веће концентрације гвожђа, у зависности од стехиометрије растварача део уређене поликристалне структуре γ' -Ni₃Al може да се трансформише у B2-NiAl или у неуређену пцк-Ni₃Al фазу [20]. Управо формирање ове уређене B2-NiAl побољшава пластичност легуре на високим температурама [20]. Значајно побољшање пластичности Ni₃Al добија се када атоми примесе строго заузимају

^{xv} енг. scale



Слика 2.6. Ојачање легуре Ni_3Al у функцији релативног истезања решетке по јединици концентрације нечистоће, приказано је за неколико елемената инкорпорираних у Ni_3Al . Преузето из референце [95].

позиције атома Ni у Ni_3Al [25], али се не постиже значајно ојачање Ni_3Al легуре [8]. Према правцу ширења $L1_2(Ni_3Al)$ –област растворљивости елемента Fe (слика 2.4) у тернарном дијаграму Ni–Al–Fe, атоми Fe могу да замене и атоме Ni и атоме Al у Ni_3Al . Према теоријском раду Ruban–а и Skriver–а који је сагласан са радом Wu и сарадника, од температуре и композиције једњења зависи на којој ће позицији тернарни елеменат заменити атоме у Ni_3Al [32,43]. Са слике 2.6 види се да атоми Fe додати у γ' – Ni_3Al не обезбеђују значајно ојачање Fe– Ni_3Al легуре. Разлог томе је што атоми Fe не замењују у потпуности атоме Al и ефекат величине атома није изражен. D'Santhoshini и Kaul тврде да је термална историја легуре један од одлучујућих фактора за преферентну позицију гвожђа у Ni_3Al [36]. Методом дифракције X–зрачења утврђују да код легура као што су не одгреване легуре или брзо угашене легуре Fe– Ni_3Al уколико јој недостаје никла, атоми Fe строго заузимају позиције Ni атома. У супротном код Fe– Ni_3Al легуре са недостатком алуминијума, атоми гвожђа строго заузимају позиције Al атома у

Ni₃Al. У случају одгреваних легура, са редукцијом неуређења структуре, проценат атома Fe који замењују дефицитарне атоме у Ni₃Al опада са порастом количине Fe атома [36]. Експеримент побољшане микроанализе каналисаних електрона потврдила је да атоми Fe заузимају обе кристалографске позиције у γ' -Ni₃Al, а да квантитативна расподела по позицијама зависи од стехиометрије узорка [22]. Примењујући технику атомских проба на Fe-Ni₃Al узорцима са хипо- или хиперстехиометријском композицијом, Almazouzi и сарадници предлажу да у случају ниске (високе) концентрације Fe атома, постоји њихова изражена (умерена) преферентност за заузимање позиција Al атома у γ' -Ni₃Al [34]. Две деценије раније, слични резултати су добијени применом спектроскопије Mössbauer-овог ефекта на Fe-Ni₃Al узорцима подједнако дефицитарне стехиометрије [9]. Експеримент са каналисањем јона у Ni_{72.8}Al_{20.9} + 0.24 at.% В + 6 at.% Fe произнео је закључак да атоми Fe имају умерену преферентност ка позицијама Al атома у γ' -Ni₃Al [15]. Проширена фино структурна спектроскопија апсорпције X-зрака^{xvi} на узорцима Fe-Ni₃Al са мањком алуминијума, према добијеним координационим бројем за гвожђе намеће закључак да атоми Fe строго замењују атоме Al у γ' -Ni₃Al [28,33].

Интерметално Ni₃Al једињење је слаб итинерант феромагнет [96,97]. Curie-јева температура, T_C , стехиометријског Ni₃Al је 41.5 К и магнетизације 0.23 $\eta_B/f.u.$ (односно 0.075 η_B/Ni) [7]. Одступање од уређене структуре Ni₃Al повећава редукцију: густине стања на Fermi-јевом нивоу, спонтане магнетизације ($M_0(0K,0T)$), коефицијента крутости спинских таласа (D_0) на 0 К и Curie-јеве температуре (T_C) [37,98,99]. Критична стехиометрија при којој феромагнетно уређење дугог домета нестаје износи Ni_{74.5}Al_{25.5} [7,23,99,100]. Квадрат термалне демагнетизације Ni₃Al у близини али још увек испод T_C пропорционалан је $T^{4/3}$, према самоусаглашеној ренормализационој теорији флуктуације спинова [101]. Супрутно, Stoner-Woharhlf-ов модел предвиђа $M^2 \sim T^2$ и једино је задовољен за интермедијарни интервал температура. Изнад T_C , магнетна сусцептибилност Ni₃Al има форму Curie-Weiss-овог парамагнета [102].

^{xvi} енг. Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS)

3. Теорија хиперфиних интеракција и њихова мерења

3.1. Хиперфине интеракције

Хиперфиним интеракцијама називамо интеракције одговарајућих момената језгра са спољашњим магнетним пољем и градијентом спољашњег електричног поља. Њихова главна одлика је да у поређењу по јачини спадају у јако слабе интеракције. Код слободног атома у гасу познато је L–S спрезање, односно интеракција орбиталног момента електронског омотача (\vec{L}) са спинским моментом електронског омотача (\vec{S}) што даје фину структуру састављену од $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ мултиплета. Хиперфина структура настаје спрезањем укупног електронског угаоног момента (\vec{J}) и нуклеарног спина (\vec{I}) тако да се дегенерисана стања описују тоталним угаоним моментом $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$. Цепане код хиперфиних структура је мање него цепање финих структура за фактор количника нуклеарног магнетона (μ_N) и Bohr–овог магнетона (μ_B), $\mu_N/\mu_B = m_e/m_p$, што је око 2000 пута мање. Услед тога, хиперфина цепања спектралних линија атомских спектра атома у гасу су екстремно мала и по први пут су била уочена 1924. године [103]. У тим раним годинама проучавања хиперфиних интеракција могли су се једино применом оптичке спектроскопије слободних атома добити подаци о нуклеарним спиновима основних стања као и о нуклеарним магнетним диполним моментима и нуклеарним квадруполним моментима.

Проучавање хиперфиних интеракција у кондензованом стању материје почело је са открићем методе нуклеарне магнетне резонанције (NMR) 1946. године [104,105]. У деценијама које су следиле, откриле су се и развиле друге методе нуклеарне спектроскопије за проучавање хиперфиних интеракција у чврстом стању: нуклеарна квадруполна резонанција (NQR), оријентација нуклеарних спинова (NO), пертурбоване угаоне корелације (PAC), пертурбоване угаоне дистрибуције (PAD), мионска спинска резонанција (μ SR) и Mössbauer–ова спектроскопија (MS) [106]. Хиперфине интеракције које се мере у експериментима употребом наведених метода су мера дејства магнетних поља и

градијената електричних поља, која у највећој мери потичу од електронских омотача језгара јона пробе, на електромагнетне моменте језгара јона проба. Изменске и суперизменске интеракције наелектрисања око језгара јона проба употпуњују интеракциону слику. Динамичке промене у физичким системима које се одигравају у временским интервалима од пикосекунде и дуже, а могу настати и као последица промене спољашњих параметара као што су температура, притисак, магнетна и радиофреквентна поља и друго, додатно усложњавају постојећу интеракциону слику [107]. Хиперфина интеракција се описује Хамилтонијаном:

$$\hat{H} = \hat{\vec{A}}\hat{\vec{J}} - g\mu_N\hat{\vec{B}}_{ext} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=0,2,3\dots}^{k_{max}} \hat{Q}^{(k)} \cdot \hat{F}^{(k)} \quad 3.1$$

први члан ($k = 1$) у развоју је M_1 – магнетна диполна интеракција, односно члан хиперфиног купловања електронског и нуклеарног спина параметризованог тензором хиперфиног спаривања $\vec{\bar{A}}$, док је \vec{B}_{ext} примењено лабораторијско поље. За разлику од магнетног диполног момента не постоји експериментални доказ постојања сталног електричног диполног момента језгра. Очекивана вредност оператора електричног диполног момента језгра је нула, јер су стационарна нуклеарна својствена стања одређене парности [108]. Оператори $\hat{F}^{(k)}$ одговарају пољу реда k које генеришу електрони, док су $\hat{Q}^{(k)}$ мултиполни моменти реда k односно представљају расподелу наелектрисања у језгру. Од интереса су монополни члан ($k = 0$), E_0 – Кулонова интеракција и квадруполни члан ($k = 2$), E_2 – електрична квадруполна интеракција. Магнетни октуполни момент и мултиполи вишег реда ($k \geq 3$) се занемарују, јер се њихови доприноси не могу експериментално детектовати [109,110].

3.1.1. Електромагнетни мултиполни моменти језгра

Језгра пробе у чврстом стању материје, на којима меримо хиперфине интеракције путем детекције емитованих или апсорбованих γ -зрака из тих језгара, интерагују електромагнетном интеракцијом са околином. Како би те интеракције биле мерљиве, односно пробе корисне за експериментално мерење, потребно је да

нуклеарна стања проба имају релативно велике нуклеарне магнетне диполне моменте $\vec{\mu}$ и нуклеарне квадруполне моменте Q [111].

3.1.1.1. Нуклеарни магнетни диполни момент

У класичној механици за наелектрисано тело са угаоним моментом (\vec{I}) дефинишемо магнетни момент $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$, где је (γ) жироманетни однос [111b]. У квантној механици магнетни момент се дефинише као очекивана вредност z -компоненте оператора ($\hat{\mu}_z$) у стању $|I, m\rangle$ са $m = I$:

$$\mu = \langle I, m = I | \hat{\mu}_z | I, m = I \rangle \quad 3.2$$

што даје вредност $\mu = \gamma \hbar I$. Жироманетни однос γ дефинише се преко бездимензионог g -фактора:

$$\gamma = g \mu_N / \hbar \quad \mu_N = e \hbar / 2 m_p = 5.05 \times 10^{-27} \text{ Am}^2 \quad 3.3$$

са вредностима за слободне нуклеоне: $g_L(p) = 1$; $g_L(n) = 0$; $g_S(p) = 5.59$ и $g_S(n) = -3.83$ (L -угаони момент и S -спински момент). За један нуклеон који је изван затворене љуске оператор нуклеарног магнетног диполног момента добија се као:

$$\hat{\mu} = g_L \hat{L} + g_S \hat{S} \quad 3.4$$

са $\hat{I} = \hat{L} + \hat{S}$ и $S = 1/2$.

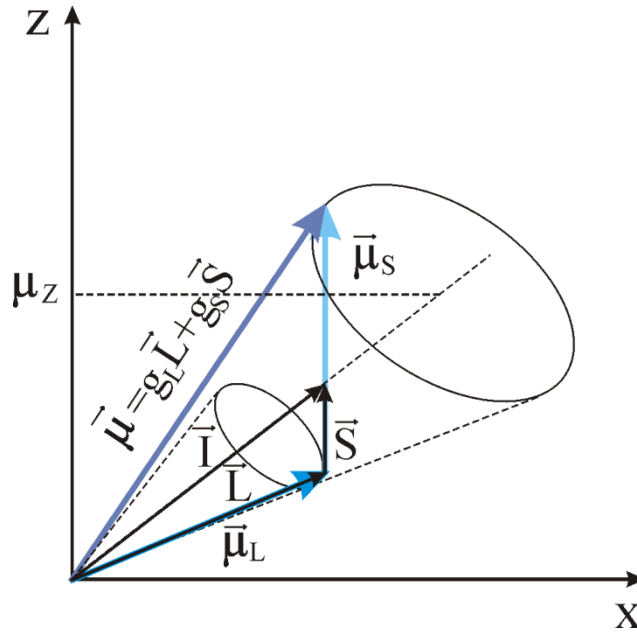
Шема спрезања два угаона момента биће $\hat{I}_1 + \hat{I}_2 = \hat{I}$ са $\hat{\mu}_1 + \hat{\mu}_2 = \hat{\mu}$, и важи Landé-ова формула за g -фактор:

$$2I(I+1)g(I) = (I(I+1) + I_1(I_1+1) - I_2(I_2+1))g(I_1) + (I(I+1) + I_2(I_2+1) - I_1(I_1+1))g(I_2) \quad 3.5$$

3.1.1.2. Нуклеарни електрични квадруполни момент

Електростатичка потенцијална енергија језгра кога карактерише расподела позитивног наелектрисуња $\rho_N(r_N)$ у пољу створеном од система електрона којег карактерише $\rho_e(r_e)$ је [108]:

$$\epsilon_{el} = \iint \frac{\rho_e(\vec{r}_e)\rho_N(\vec{r}_N)d\vec{r}_e d\vec{r}_N}{|\vec{r}_N - \vec{r}_e|} \quad 3.6$$



Слика 3.1. Шема купловања угаоних момената и магнетних момената. Компонента $\hat{\mu}$ паралелна са \hat{I} је опсервабла, док је средња вредност нормалних компоненти нула. Преузето из [111b].

и може да се примени класични развој (када електрон није у језгру):

$$\frac{1}{|\vec{r}_N - \vec{r}_e|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{1}{2l+1} \frac{r_N^l}{r_e^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_N, \phi_N) Y_l^m(\theta_e, \phi_e) \quad 3.7$$

па електростатичка потенцијална енергија може да се напише:

$$\begin{aligned} \epsilon_{el} &= \sum_{l,m} Q_l^m F_l^{m*} \\ Q_l^m &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int \rho_N(r_N) r_N^l Y_l^m(\theta_N, \phi_N) dr_N \\ F_l^m &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int \rho_e(r_e) r_e^{-(l+1)} Y_l^m(\theta_e, \phi_e) dr_e \end{aligned} \quad 3.8$$

Ако је језгро од A нуклеона у стању описаном таласном ф-јом $\psi_N(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_A)$, онда густина нуклеарног наелектрисања може да се напише као очекивана вредност:

$$\rho_N(r_N) = \left\langle \psi_N \left| \sum_{i=1}^A e_i \delta(r_N - R_i) \right| \psi_N \right\rangle \quad e_i = +e \text{ за } \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \text{ и } e_i = 0 \text{ за } \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad 3.9$$

Исто тако се приказује и густина електрона у стању $\psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z)$. Величине дефинисне једначином 3.8 могу се представити као очекиване вредности нуклеарног оператора \hat{Q}_l^m у стању ψ_N , $Q_l^m = \langle \psi_N | \hat{Q}_l^m | \psi_N \rangle$ и очекивана вредност електронског оператора \hat{F}_l^m у стању ψ_e , $F_l^m = \langle \psi_e | \hat{F}_l^m | \psi_e \rangle$ дефинисаних на следећи начин:

$$\begin{aligned} \hat{Q}_l^m &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_i e_i R_i^l Y_l^m(\Theta_i, \Phi_i) \\ \hat{F}_l^m &= -e \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_i r_i^{-(l+1)} Y_l^m(\theta_i, \phi_i) \end{aligned} \quad 3.10$$

где су (R_i, Θ_i, Φ_i) координате нуклеона, и (r_i, θ_i, ϕ_i) координате електрона. Односно, енергија електростатичке интеракције између електрона и језгра је онда очекивана вредност одговарајућег Хамилтонијана $\hat{H}_{el} = \sum_{l,m} \hat{Q}_l^m \hat{F}_l^{m*}$.

Дати оператори се под ротацијом координатних оса трансформишу исто као и сферни хармоници реда l [112,113], што је по дефиницији тензор реда l . Тензорски оператор \hat{Q}_l са $2l+1$ компонентама \hat{Q}_l^m назива се мултиполним моментом језгра реда l [108]. Дијагонални матрични елементи Q_l^m за непарна l су ишчезавајући, да се не би мењала парност стационарних нуклеарних стања, док недијагонални елементи између нуклеарних стања различите парности могу да постоје. Вредност електричног нуклеарног монополног момента је $Q_0^0 = Ze$, што значи да је језгро представљено као тачкасто наелектрисање, односно нема никакве просторне расподеле наелектрисања. У базису својствених вектора оператора угловног момента, на пример нуклеарног спина $\{|I, m_l\rangle\}$ важи Wigner–Eckart–ова теорема, да у таквом базису матрични елементи сферног тензора могу да се изразе као производ Clebsch–Gordan–ових коефицијената и редукованог матричног елемента који је независан од оријентације угловног момента:

$$\langle I', m_r | \hat{Q}_l^m | I, m_l \rangle = (II'm_r / III'm_r) \langle I' || \hat{Q}_l || I \rangle \quad 3.11$$

Clebsch–Gordan–ови коефицијенти ће бити различити од нуле за $|I - I'| \leq l \leq I + I'$ односно очекивана вредност $A_l^m \neq 0$ за $l \leq 2I$. Због тога само језгра која су у

стању са нуклеарним спином $I \geq 1$ имају квадруполни момент, а она са $I \geq 2$ моменте четвртог реда, 2^4 -ополни момент [114].

Компоненте оператора нуклеарног квадруполног момента су [108]:

$$\begin{aligned}\hat{Q}_2^{\pm 2} &= \frac{\sqrt{6}}{4} \sum_i e_i (\hat{x}_i \pm i\hat{y}_i)^2 \\ \hat{Q}_2^{\pm 1} &= \frac{\sqrt{6}}{2} \sum_i e_i \hat{z}_i (\hat{x}_i \pm i\hat{y}_i) \\ \hat{Q}_2^0 &= \frac{1}{2} \sum_i e_i (3\hat{z}_i^2 - \hat{r}_i^2)\end{aligned}\tag{3.12}$$

Захваљујући тензорском карактеру оператора нуклеарног квадруполног момента у нуклеарном стању са спином I , и коришћењем Clebsch–Gordon–ових коефицијената и Wigner–Eckart–ове теореме^{xvii} [115,116], могуће је оператор нуклеарног квадруполног момента изразити уместо преко оператора просторних координата (што представља проблем више тела), преко оператора угловних момената укупног спина (што је колективни феномен):

$$\begin{aligned}\hat{Q}_2^{\pm 2} &= c \frac{\sqrt{6}}{4} (\hat{I}_{\pm})^2 \\ \hat{Q}_2^{\pm 1} &= c \frac{\sqrt{6}}{2} (\hat{I}_z \hat{I}_{\pm} + \hat{I}_{\pm} \hat{I}_z) \\ \hat{Q}_2^0 &= c \frac{1}{2} (3\hat{I}_z^2 - I(I+1))\end{aligned}\tag{3.13}$$

Константа c одређује се из услова да је очекивана вредност $\langle I, m_I = I | \hat{Q}_2^0 | I \rangle = eQ$,

па је $c = \frac{eQ}{I(2I-1)}$.

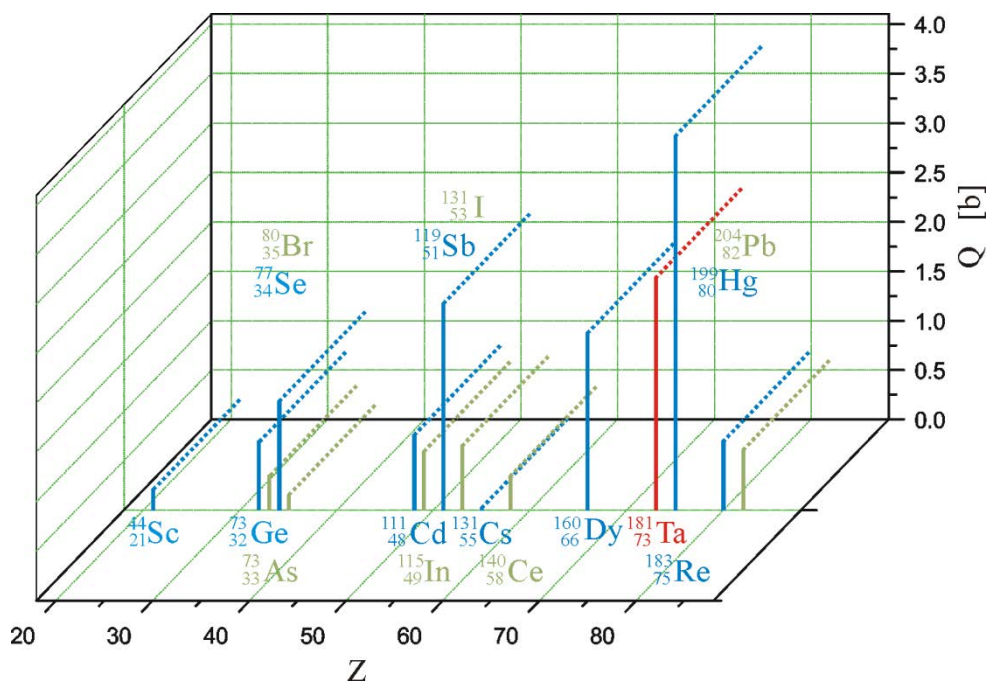
Код сферносиметричне расподеле наелектрисања квадруполни момент је нула. Јединица мере за нуклеарни квадруполни моменат назива се барн и износи $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$.

^{xvii} Wigner-Eckart-ов теорем (изражен преко 3j-симбола):

$$\langle I, m | \hat{Q}_2^0 | I, m \rangle = (-)^{I-m} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \langle I || \hat{Q}_2 || I \rangle$$

Како важе изборна правила $|2-I| \leq I \leq 2+I$ и $m = 0+m$, за $I < 1$, вектори \vec{I} и $\vec{2}$ не могу ни у једном збиру да дају вектор дужине I , стога су 3j-симболи једнаки нули, те је и $Q = 0$.

За један нуклеон изван попуњене љуске, израчунате вредности за нуклеарни квадруполни моменат су негативне. Слика 3.2 показује измерене апсолутне вредности, али у експериментима могу да се измере и позитивне и негативне



Слика 3.2. Апсолутне вредности измерених нуклеарних квадруполних момената методом временски разложених пертурбованих угаоних корелација. Приказане вредности су по подацима из референце [117].

вредности за Q . Како би описали допринос од више нуклеона вредности Q , језгро описујемо као хомогено наелектрисани елипсоид са осама a и b и укупним наелектрисањем Ze [111c]:

$$Q = \frac{2}{5} Z(b^2 - a^2) \quad 3.14$$

за $a < b \Rightarrow Q > 0$, па таква језгра називамо цигароидна, односно издужена^{xviii}, док ако је $a > b \Rightarrow Q < 0$, и језгра у таквом стању називамо дискоидна, односно спљоштена^{xix}. Величина Q представља меру одступања расподеле наелектрисања у језгру од сферне симетрије.

^{xviii} енг. "prolate"

^{xix} енг. "oblate"

3.1.2. Магнетна хиперфина интеракција

Интеракција магнетног диполног момента језгра са ефективним магнетним пољем на месту језгра је доминантна магнетна хиперфина интеракција с обзиром да су магнетни мултиполи вишег реда најчешће занемарљиво мали и још увек релативно неистражени [118]. Енергија интеракције између језгра у стању са спином \vec{I} чији је магнетни диполни момент дефинисан једначином 3.2 и поља \vec{B}_{eff} на месту језгра пробе дефинише се на следећи начин:

$$\epsilon_{\text{mag}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{\text{eff}} = -g \mu_N \vec{I} \cdot \vec{B}_{\text{eff}} = -g \mu_N m_I B_{\text{eff}} \quad 3.15$$

где је $m_I = I, I-1, \dots, -I$ магнетни квантни број који је својствена вредност z -компоненте спина I_z . Магнетно поље цепа нуклеарно стање спина (I) на $(2I+1)$ еквидистантна недегенерисана подстања. Разлика енергија два суседна подстања је исувише мала, реда 10^{-7} eV, и те енергије је било прецизно разлучити све до појаве Мөссбауер-ове спектроскопије [119]. У физици је овај ефекат познат као нуклеарни Zeeman-ов ефекат.

Ефективно магнетно поље на месту јона пробе у кристалу састоји се од:

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_{\text{loc}} + \vec{B}_{\text{hf}} \quad 3.16$$

\vec{B}_{loc} је локално магнетно поље које потиче од решетке, односно од магнетног уређења узорка, и од спољашњег поља:

$$\vec{B}_{\text{loc}} = \vec{B}_{\text{ext}} - D\vec{M} + \vec{B}_{\text{Lorentz}} \quad 3.17$$

\vec{B}_{ext} је спољашње (лабораторијско) поље, $-D\vec{M}$ је поље демагнетизације (\vec{M} је сатурациона магнетизација), док је Lorentz-ово поље $(4\pi/3)\vec{M}$, вредност коефицијента у загради је искључиво за кубну симетрију. Упоредивши их по јачини, локално поље је много слабије од \vec{B}_{hf} хиперфиног поља које потиче првенствено од сопственог електронског омотача пробе:

$$\vec{B}_{\text{hf}} = \vec{B}_S + \vec{B}_L + \vec{B}_D \quad 3.18$$

Fermi–јев контактни члан \vec{B}_s у нерелативистичкој апроксимацији описује поље настало од спинске густине s–електрона у самом језгру:

$$B_s = -\frac{2\mu_0}{3}\mu_B \sum_n [|\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2] \quad 3.19$$

Разлика у спинској густини, s–електрона са квантним бројем $m_s = +1/2$ (\uparrow) чија је густина у језгру дата са $|\psi_{ns\uparrow}(0)|^2$ и s–електрона са квантним бројем $m_s = -1/2$ (\downarrow) са густином у језгру $|\psi_{ns\downarrow}(0)|^2$, последица је постојања неспарених електрона из непопуњених d и f љуски. Између електрона у омотачу делује изменска интеракција која благо редукује одбојну силу код електрона са истим квантним бројем m_s . На пример, сви неспарени d–електрони имају исти спин (\uparrow), и као такви имају тенденцију да више одбијају s–електроне са спином (\downarrow), него електроне са спином (\uparrow) што ће проузроковати спинску поларизацију у s–љускама [106b]. Дата спинска поларизација s–љуски одразиће се и на густине s–електрона у језгру, односно оствариће се нето електронска спинска густина у језгру, која интерагује са самим језгром. Фермијев контактни члан даје и највећи допринос хиперфином пољу.

\vec{B}_L је орбитално поље или поље на месту језгра атома пробе које је настало од орбиталног кретања неспарених електрона око језгра:

$$B_L = -\frac{\mu_0}{2\pi}\mu_B \langle r^{-3} \rangle (g-2) \langle S_z \rangle \quad 3.20$$

Овај члан долази до изражаја код атома ретких земаља са отвореним f–љускама. \vec{B}_D је диполно поље у језгру које потиче од укупног спинског момента валентних електрона [106b]:

$$B_D = \frac{\mu_0}{8\pi}\mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \langle S_z \rangle \quad 3.21$$

Магнетни моменти или g–фактори стања језгара (јед. 3.3), која се користе као пробе у нуклеарним спектроскопијама чврстог стања, прецизно су измерени и представљени у таблицама нуклеарних података. Како је $\vec{\mu} \sim \vec{I}$, а \vec{B}_{hf} има правац \vec{J} , онда је $\epsilon_{\text{mag}} = A\vec{I} \cdot \vec{J}$ погоднији израз за магнетну енергију, како је и дато у првом сабирку једначине 3.1.

3.1.3. Електрична хиперфина интеракција

Нелектрисање унутар запремине језгра описује се дистрибуцијом наелектрисања $\rho(\vec{r})$, а свако језгро у стању са спином $I > 1/2$ поседује електрични нуклеарни квадруполни момент Q . Осим приступа проблему формирањем оператора наелектрисања изван језгра, други приступ је преко потенцијала од изван нуклеарног наелектрисања на месту језгра. Тако, у спољашњем статичком електричном пољу, окарактерисаним потенцијалом $\Phi(\vec{r})$, језгро има електростатичку енергију [111d]:

$$E_{\text{el}} = \int \rho(\vec{r})\Phi(\vec{r})d^3\vec{r} \quad 3.22$$

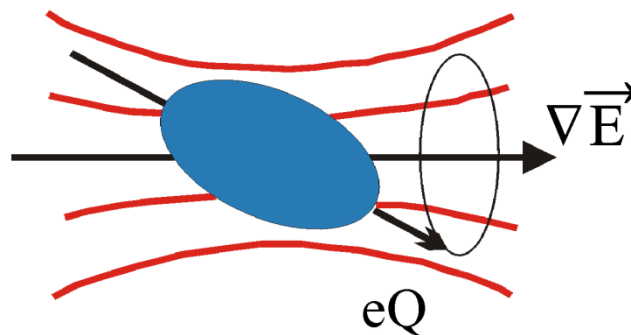
где је $\int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} = Ze$ укупно наелектрисање језгра. Електрични потенцијал може да се развије у Taylor–ов ред око $\vec{r} = 0$:

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi_0 + \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x_{\alpha}} \right)_0 x_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x_{\alpha}\partial x_{\beta}} \right)_0 \partial x_{\alpha}\partial x_{\beta} + \dots \quad 3.23$$

Први члан у једначини 3.22 даје Coulomb–ову енергију језгра, када је језгро представљено као тачкасто наелектрисање Ze у спољашњем потенцијалу, где је Φ_0 вредност потенцијала у $r = 0$:

$$E_{\text{el}}^{(0)} = \Phi_0 \int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} = \Phi_0 Ze \quad 3.24$$

Овај члан доприноси потенцијалној енергији читавог кристала.



Слика 3.3. Несферично језгро у нехомогеном електричном пољу.

Други члан у једначини 3.22 представља енергију интеракције електричног диполног момента нуклеарне расподеле наелектрисања и јачине спољашњег електричног поља, $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi|_0$

$$E_{\text{el}}^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_{\alpha}} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_{\alpha} d^3\vec{r} \quad 3.25$$

Како је очекивана вредност нуклеарног електричног диполног момента нула, јер је подинтергрална функција оператор који је непаран на операцију промене парности ($\vec{r} \rightarrow -\vec{r}; x_{\alpha} \rightarrow -x_{\alpha}$), други члан нема доприноса укупној електростатичкој енергији.

У трећем члану развоја једначине 3.23, израз $\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right) = \Phi_{\alpha\beta}$ представља 3×3 симетричну матрицу која може да се дијагонализује одређеним трансформацијама координата [120]. Након дијагонализације, матрица $\Phi_{\alpha\alpha}$ има три ненулта елемента на главној дијагонали, па се за трећи члан (јед. 3.22) добија:

$$\begin{aligned} E_{\text{el}}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \Phi_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) x_{\alpha}^2 d^3\vec{r} \\ &= \frac{1}{6} \sum_{\alpha=1}^3 \Phi_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) r^2 d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \Phi_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) \left(x_{\alpha}^2 - \frac{r^2}{3} \right) d^3\vec{r} \end{aligned} \quad 3.26$$

где је $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = r^2$. За електростатички потенцијал на месту језгра мора да важи Poisson–ова једначина $\Delta\Phi|_0 = -\rho_e(0)/\epsilon_0$, која написана преко израза за густину вероватноће s–електрона у језгру има облик:

$$\sum_{\alpha=1}^3 \Phi_{\alpha\alpha} = \frac{e}{\epsilon_0} |\psi_s(0)|^2 \quad 3.27$$

Израз за поправку електростатичке енергије другог реда (јед. 3.26) састоји се од два члана, монополног и квадруполног: $E_{\text{el}}^{(2)} = E_C + E_Q$.

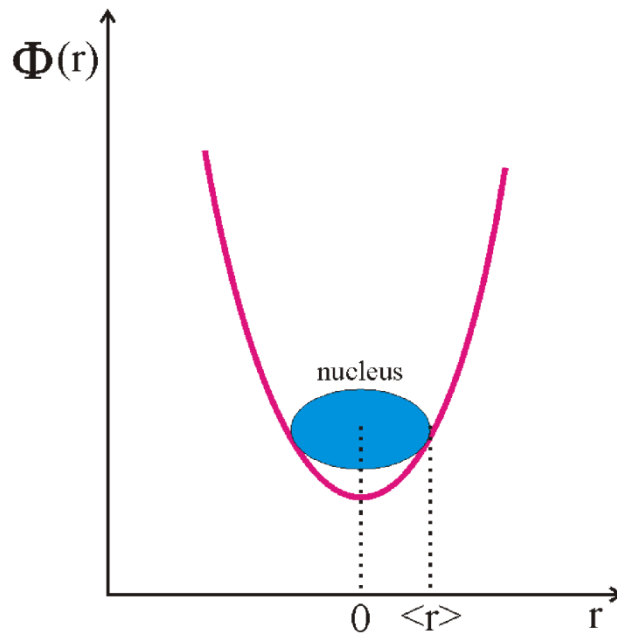
Средњи квадратни полупречник дистрибуције наелектрисања језгра је дат изразом:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int r^2 \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}}{\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}} = \frac{\int r^2 \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}}{Ze} \quad 3.28$$

Из једначина 3.27 и 3.28, добија се коначни израз за монополни члан:

$$\epsilon_c = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi_s(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad 3.29$$

Монополни члан описује интеракцију језгра са електронима док бораве у језгру и доприноси само померању, али не и цепању енергијских нивоа. Енергија ове интеракције је мерљива у оптичкој спектроскопији кроз ефекат изотопског помака, где се две линије од два изотопа истог елемента са различитим



Слика 3.4. Графичко објашњење монополног и квадруполног члана. Монополни члан: Језгро се налази у потенцијалном минимуму. Спољни део језгра је на нешто већем потенцијалу него централни део, тј. потенцијалу које би осетило језгро представљено као тачкасто наелектрисање. Енергија расте са порастом просторне ширине дистрибуције наелектрисања. Квадруполни члан: Уколико закривљеност потенцијала у правцу просторних оса није иста, енергија интеракције зависиће од оријентације деформисаног језгра. Најмања енергија се добија када је правац најдуже деформитета језгра паралелан са правцем најслабије закривљености потенцијала. Преузето из: Schatz, G. and Weidinger, A. (1996) *Nuclear condensed matter physics—Nuclear methods and applications*, J. Wiley and Sons Ltd, West Sussex, England.

полупречницима врло мало разликују. У нуклеарној спектроскопији Mössbauer-овог ефекта монополни члан има допринос централном помаку кроз хемијски изомерни помак.

У другом сабирку једначине 3.26 јавља се интеграл $\int \rho(\vec{r})(x_\alpha^2 - r^2/3) d^3 \vec{r}$ који за $x_\alpha = z$ према једначини 3.12, а у складу са класичном дефиницијом квадруполног момента, износи $eQ/3$. На основу тога може да се напише:

$$\epsilon_Q = \frac{e}{6} \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} \quad 3.30$$

где је $Q_{\alpha\alpha} = \int \rho(\vec{r})(3x_\alpha^2 - r^2) d^3 \vec{r}$, са особиним да је $\sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha} = 0$.

Даље се уводи величина:

$$\Phi_{\alpha\alpha} = V_{\alpha\alpha} + \frac{1}{3} \Delta\Phi \quad 3.31$$

са особиним да је траг матрице $V_{\alpha\alpha}$ нула. Члан $1/3 \Delta\Phi$ [121] не доприноси ϵ_Q , јер је $\sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha} = 0$. Коначно, за квадруполни члан добија се:

$$\epsilon_Q = \frac{e}{6} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} \quad 3.32$$

Матрица $V_{\alpha\alpha}$ назива се градијент електричног поља, или како се чешће обележава у литератури акронимом EFG^{xx} . EFG је тензорска величина. Код сферно симетричне дистрибуције наелектрисања, какву на пример чине s-електрони, све три компоненте су исте, односно $V_{xx}=V_{yy}=V_{zz}$. Како је траг $\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0$, произилази

да су главне компоненте тензора нула, те не постоји укупни допринос s-електрона вредности ϵ_Q . Ако компоненте $V_{\alpha\alpha}$ постоје, оне могу потицати од оних електрона из омотача чији је момент импулса $l > 0$.

Математичка последица тога што је траг матрице $V_{\alpha\alpha}$ нула је да се EFG може у потпуности описати са два независна параметра. У погодном изабраном систему главних оса [120], уз означавање $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, EFG описује се са V_{zz} и параметром асиметрије η који се дефинише са:

^{xx} Electric Field Gradient

$$\eta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right|, \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad 3.33$$

Квадруполни члан је мера квадруполне интеракције EFG на месту језгра и нуклеарног електричног квадруполног момента датог стања језгра. За рачунање ϵ_Q згодно је да се нуклеарни квадруполни момент и EFG представе помоћу сферних тензора:

$$Q_2^m = Zr^2 Y_2^m \quad 3.34$$

$$\begin{aligned} V_2^0 &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{zz} \\ V_2^{\pm 1} &= \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{xz} \pm iV_{yz}) \\ V_2^{\pm 2} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}) \end{aligned} \quad 3.35$$

У тензорској репрезентацији ϵ_Q има коначну форму [122]:

$$\epsilon_Q = \frac{4\pi}{5} \sum_m (-1)^m e Q_2^m V_2^{-m} \quad 3.36$$

За осно симетрично поље, $V_{xx} = V_{yy}$ добија се:

$$\epsilon_Q = \sqrt{\frac{\pi}{5}} e Q_2^0 V_{zz} \quad 3.37$$

Q_2^0 је оператор који делује на таласне функције језгра, па је очекивана вредност Хамилтонијана:

$$\langle \hat{H}_Q \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{5}} V_{zz} e \langle I, m | \hat{Q}_2^0 | I, m \rangle \quad 3.38$$

Користећи квантно–механичку дефиницију оператора \hat{Q} и Wigner–Eckart–ове теореме (јед. 3.11) добија се:

$$\langle \hat{H}_Q \rangle = \frac{1}{4} e Q V_{zz} (-)^{I-m} \frac{\begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & 0 & m \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix}} \quad 3.39$$

Хамилтонијан електричне квадруполне интеракције за осно симетрично поље има својствено решење:

$$C_Q = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} \quad 3.40$$

У општем случају, за произвољни избор координатног система, Хамилтонијан електричне квадруполне интеракције има форму [108]:

$$\hat{H}_Q = \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_{r=0} \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left(\frac{3}{2} (\hat{I}_j \hat{I}_k + \hat{I}_k \hat{I}_j) - \delta_{jk} \hat{I}^2 \right) \quad 3.41$$

Када је избор координатног система такав да се поклапа са главним осами тензора градијента електричног поља, Хамилтонијан електричне квадруполне интеракције је дат са [123]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_Q &= \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)) \\ &= \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left(3m_l^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right) \end{aligned} \quad \text{xxi} \quad 3.42$$

Величина нуклеарног електричног квадруполног момента је реда barn–а, а величина EFQ –а на месту језгра јона пробе $V_{zz} \sim 10^{-21} \text{ Vm}^{-2}$ [124]. Разлика између два поднивоа енергије, размакнута овом интеракцијом је реда 10^{-26} J , односно 10^{-7} eV .

3.1.4. Цепанье нуклеарних нивоа у чврстим телима

У кондензованом стању материје, услед симетрије кристалне решетке и хемијских веза, хиперфине интеракције код јона се разликују од случаја када су јони или атоми слободни. У хемијским везама спинови валентних електрона су спарени, тако да им је укупно стање нула и не доприносе вредности диполног поља \vec{B}_D у језгру (јед. 3.21). Доприноси \vec{B}_L орбиталном пољу потичу од 3d и 4f прелазних елемената са делимично попуњеним љускама. Да би 3d прелазни елементи допринели орбиталном члану магнетног хиперфиног поља, симетрија на месту јона треба да је нижег реда, како би таласна функција електрона што више одступала од сферне симетрије. Јони 3d прелазних елемената смештени на позицији где је тачкаста група симетрије кубна, теоријски не дају допринос

xxi $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$

орбиталном пољу. Међутим, 4f љуске су смештене дубље унутар јона, па тако заштићене, трпе мањи утицај кристалног поља. Због тога 4f прелазни елементи имају значајан допринос и орбиталном и спинском члану хиперфиног поља.

Неспарени електрони прелазних елемената, поред орбиталног и спинског доприноса хиперфином пољу, како је већ речено свој највећи допринос магнитуди хиперфиног поља дају кроз Fermi–јев контактни члан \vec{B}_s (јед. 3.19) путем спинске поларизације s–љуски. У кристалима где постоји магнетно уређење дугог домета: феромагнетно, антиферомагнетно или феримагнетно, савим је сигурно да ће постојати и хиперфино поље на језгрима градивних елемената датих кристала.

У Хамилтонијану хиперфине интеракције (јед. 3.1) први члан је магнетна диполна интеракција $A\vec{I}\vec{J}$, са енергијом $E_{\text{mag}}(m_I)$ (јед. 3.15) која зависи од дозвољених пројекција \vec{I} на \vec{J} . У чврстом стању, услед процеса релаксације и губитка сферне симетрије кристалним пољем, укупни електронски орбитални момент J није више добар квантни број. Како је $\vec{I}\vec{J}$ спрега нарушена, узимамо да је \vec{I} смештено у електромагнетно поље симетрије наметнуте устројством кристалне решетке, те су релевантни бројеви I и m_I .

У општем случају ради погодности, када је поље дуж z–осе, Хамилтонијан магнетне диполне интеракције може да се представи изразом:

$$\hat{H}_{\text{mag}} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B} = -\hat{\mu}_z B_z \quad 3.43$$

Матрични елементи \hat{H}_{mag} у $|m\rangle$ –репрезентацији су $\langle I, m | \hat{H}_{\text{mag}} | I, m \rangle$ што даје $-B_z \langle I, m | \hat{\mu}_z | I, m \rangle$ [113b]. Матрични елементи су дијагонални пошто је $\hat{\mu}_z = \gamma \hbar \hat{I}_z$.

. Користећи се Wigner–Eckart–овом теоремом у рачунању својствене вредности Хамилтонијана магнетне диполне интеракције, добија се:

$$E_{\text{mag}} = \langle I, m | \hat{H}_{\text{mag}} | I, m \rangle = -B_z (-1)^{I-m} \begin{pmatrix} I & 1 & I \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \langle I || \hat{\mu} || I \rangle \quad 3.44$$

$$E_{\text{mag}} = -B_z \frac{1}{\sqrt{(2I+1)(I+1)I}} \langle I || \hat{\mu} || I \rangle$$

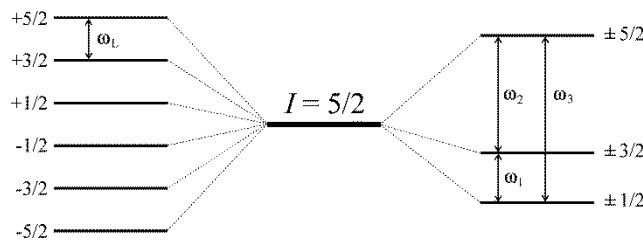
На основу дефиниције магнетног диполног момента (јед. 3.2) и примене Wigner–Eckart–овог теорема за исту, добија се $E_{\text{mag}} = -g \mu_N m_I B$.

Како је $\epsilon_{\text{mag}}(m_I)$ директно пропорционална квантном броју пројекције спина I , хиперfino поље изазива дегенерацију на m_I поднивоа (слика 3.5) међусобно подједнако удаљених за разлику енергије:

$$\Delta\epsilon_{\text{mag}} = g_I \mu_N B = \hbar \omega_L \quad 3.45$$

где је ω_L Larmor–ова фреквенција.

Ансамбл језгара који се карактерише кубном симетријом не подлеже нуклеарној електричној квадруполној интеракцији, због тога што су све три компоненте тензора градијента електричног поља израженог у систему главних оса једнаке нули, $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$.



Слика 3.5. Нуклеарно Зеетман–ово цепање стања са спином $I = 5/2$ на подједнако удаљена подстања са разликом енергије два суседна подстања која одређује Larmor–ову угаону фреквенцију (на слици лево). Укидање дегенерације услед електричне квадруполне интеракције. Приказане су угаоне фреквенције интеракционог триплета као мера разлике енергије подстања. Разлика енергије за било која два суседна подстања није иста (десни део слике). Адаптирано на основу референце [125].

Хамилтонијан електричне квадруполне интеракције код осно симетричног поља је дат једначином 3.40 из које се види да је $\epsilon_Q = f(m_I^2)$, онда разлика између два суседна поднивоа m и m' више није еквиливантна:

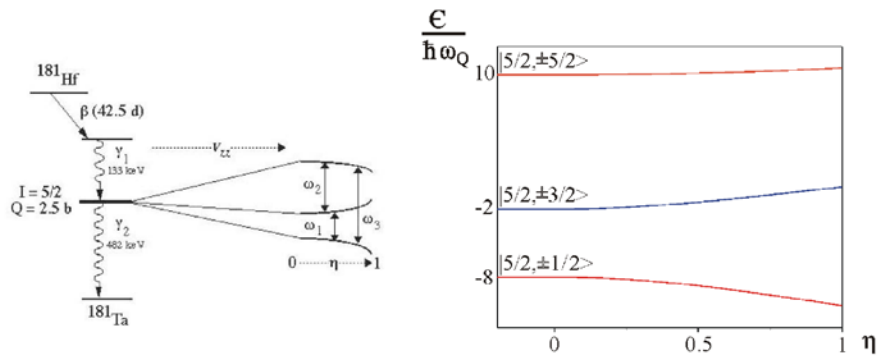
$$\Delta\epsilon_Q = 3 \left| m^2 - m'^2 \right| \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} = 3 \left| m^2 - m'^2 \right| \hbar \omega_Q \quad 3.46$$

где је ω_Q хиперфина квадруполна угаона фреквенција. Како је $|m^2 - m'^2| \in \mathbb{N}$, фреквенције прелаза могу се изразити као целобројни умножци најниже фреквенције прелаза. Када је I целобројно узима се да је $3\omega_Q = \omega_Q^0$, а када је I

полуцео број онда је $6\omega_Q = \omega_Q^0$, где је ω_Q^0 подесна угаона фреквенција у мерењу пертурбоване угаоне корелације (поглавље 4.2).

Како енергија квадруполне интеракције зависи од m^2 , то значи да су стања окарактерисана са $+m$ и $-m$ дегенерисана. Електрично квадруполно цепање стања са $I = 5/2$ према једначини 3.40 даће следеће својствене енергије:

$$E_Q(5/2, \pm 1/2) = -eQV_{zz}/5, \quad E_Q(5/2, \pm 3/2) = -eQV_{zz}/20 \quad \text{и}$$

$$E_Q(5/2, \pm 5/2) = +eQV_{zz}/4.$$


Слика 3.6. Шема каскаде γ -зрака са интермедијарним нивоом спина $I=5/2$. Постојање EFG уводи дегенерацију датог међунивоа на поднивое. Приказана је зависност енергије подстања од параметра асиметрије η . Три фреквенције ω_1 , ω_2 и ω_3 карактеришу прелазе између m -стања. Леви део слике преузет из: Matthew P. Rambo, "Study of $ZrSiO_4$ Phase Transition Using Perturbed Angular Correlation Spectroscopy", Thesis for the degree of Master of Science, Miami University, Oxford, Ohio, 2005

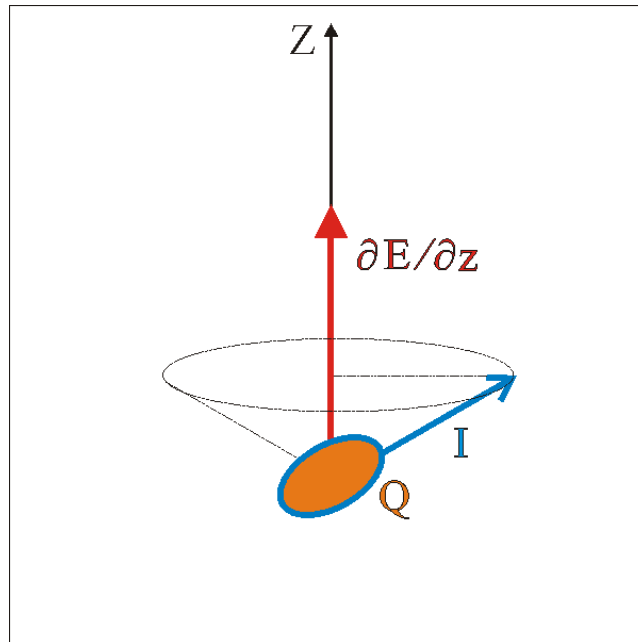
Фреквенције прелаза када је $\eta = 0$ (оносиметрични EFG) добијају се из следећих релација:

$$\omega_1 = \omega_Q^0 = \frac{1}{\hbar} (E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2)) = \frac{3eQV_{zz}}{20\hbar} = 6\omega_Q$$

$$\omega_2 = \frac{1}{\hbar} (E_Q(\pm 5/2) - E_Q(\pm 3/2)) = \frac{6eQV_{zz}}{20\hbar} = 12\omega_Q \quad 3.47$$

$$\omega_3 = \frac{1}{\hbar} (E_Q(\pm 5/2) - E_Q(\pm 1/2)) = \omega_1 + \omega_2 = 18\omega_Q$$

Тако су у случају осне симетрије EFG -а, фреквенције у односу $\omega_1:\omega_2:\omega_3=1:2:3$. Фреквенција нуклеарне електричне квадруполне интеракције ω_Q дата једначином 3.46 за $Q > 0$ и $V_{zz} = -\partial E/\partial z > 0$ је позитивна, односно одговара позитивној прецесији спина I око z -осе, слика 3.7. Величина eQV_{zz}/\hbar је спин независна електрична квадруполна фреквенција (константа купловања електричне квадруполне интеракције, други назив у литератури) [1076].



Слика 3.7. Прецесионо кретање спинског угаоног момента језгра I и електричног квадруполног момента језгра Q око осе симетрије електростатичког градијента V_{zz} . Преузето из: Божидар Цекић, „Истраживање структуре и електричне квадруполне интеракције у интерметалном једињењу Hf_2Fe ”, Докторска дисертација, Универзитет у Београду, 1988 година.

Када је у ансамблу испитиваних језгара осна симетрија нарушена, односно када се изгуби степен симетрије EFG -а дуж z -осе ($\eta \neq 0$), Хамилтонијан интеракције је дат једначином 3.42. Тада се у матрици Хамилтонијана квадруполне интеракције осим дијагоналних појављају и недијагонални елементи због оператора дизања и спуштања [126]:

$$\begin{aligned}
\langle I, m | \hat{H}(Q, \eta) | I, m \rangle &= \hbar \omega_Q (3m^2 - I(I+1)) \\
\langle I, m \pm 2 | \hat{H}(Q, \eta) | I, m \rangle &= \\
\frac{1}{2} \hbar \omega_Q \eta \sqrt{((I-1 \mp m)(I \mp m)(I+1 \pm m)(I+2 \pm m))} &
\end{aligned} \tag{3.48}$$

Једино за $I = 3/2$ секуларна једначина у првој апроксимацији има тачно решење:

$$E_Q(3/2, m_I) = \frac{4m_I^2 - 5}{16} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3} eQV_z} \tag{3.49}$$

Из израза се види да η може да промени енергију за око 15% [115b]. За вредности спина $I \neq 3/2$ матрица не може да се дијагонализује аналитички, већ се приступа нумеричким методама. Стања са целобројном вредношћу нуклеарног спина у присуству *EFG* које није осно симетрично цепају се у подстања окарактерисана тзв. бројем “ m_I ”, јер својствена стања Хамилтонијана такве интеракције су мешавине стања $|I, m_I\rangle$. У случају осно симетричног *EFG* нуклеарна стања цепају се у двоструко дегенерисана подстања $\pm m_I$.

Нуклеарна стања са полуцелобројним спином у присуству чисте електричне квадруполне интеракције не раздвајају се у потпуности за било коју вредност асиметричног параметра. Подстања $|\pm m_I\rangle$ остају двоструко дегенерисана, тзв. Кramers–ови дублети. За вредност спина међустања $I=5/2$, слика 3.6, дати Хамилтонијан има својствене вредности:

$$\begin{aligned}
E_{\pm 5/2} &= E_0 + 2\alpha \hbar \omega_Q \cos\left(\frac{1}{3} \arccos \beta\right) \\
E_{\pm 3/2} &= E_0 - 2\alpha \hbar \omega_Q \cos\left(\frac{1}{3} (\pi + \arccos \beta)\right) \\
E_{\pm 1/2} &= E_0 - 2\alpha \hbar \omega_Q \cos\left(\frac{1}{3} (\pi - \arccos \beta)\right) \\
\alpha &= \sqrt{\frac{28}{3} (3 + \eta^2)} \quad \beta = \frac{80}{\alpha^3} (1 - \eta^2)
\end{aligned} \tag{3.50}$$

3.1.5. Градијент електричног поља

Ради потпуног разумевања *EFG*–а на месту језгра локалне пробе потребно је сагледати укупан допринос електричном потенцијалу од свих наелектрисања у

кристалној решетки. Допринос потенцијалу, према квази–независном моделу, је подељен по пореклу, од јона и од електрона [106с]:

$$V_{zz} = (1 - \gamma_{\infty})V_{zz}^{\text{lat}} + (1 - R)V_{zz}^{\text{val}} \quad 3.51$$

Први члан потиче од јона или лиганда који окружују посматрану пробу. Један носиметрични EFG може да се израчуна из доприноса околних јона:

$$V_{zz}^{\text{lat}} = \sum_i q_i \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5} = \sum_i q_i \frac{3\cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} \quad 3.52$$

$$\eta^{\text{lat}} = \frac{3}{V_{zz}^{\text{lat}}} \sum_i q_i \frac{\sin^2 \theta_i \cos 2\varphi_i}{r_i^3}$$

Међутим, ово није EFG који осећа језгро пробе. Путем Coulomb–овог поља, позитивно наелектрисање јона суседа, утиче на расподелу негативног наелектрисања у унутрашњем затвореном електронском омотачу пробе и значајно мења тензор EFG -а. Овај утицај се описује Sternheimer–овим фактором антиекранирања γ_{∞} чије су вредности између -9 и -105 (за $^{141}\text{Pr}^{3+}$) [106с].

Доприноси EFG -у од валентних електрона пробе дати су изразима:

$$V_{zz}^{\text{val}} = -e \sum_i \langle l_i, m_i | 3\cos^2 \theta - 1 | l_i, m_i \rangle \langle r_i^{-3} \rangle$$

$$V_{yy}^{\text{val}} = -e \sum_i \langle l_i, m_i | 3\sin^2 \theta \sin^2 \varphi - 1 | l_i, m_i \rangle \langle r_i^{-3} \rangle \quad 3.53$$

$$V_{xx}^{\text{val}} = -e \sum_i \langle l_i, m_i | 3\sin^2 \theta \cos^2 \varphi - 1 | l_i, m_i \rangle \langle r_i^{-3} \rangle$$

Очекивана вредност од r^{-3} рачуна се уз помоћ радијалних функција одговарајућих орбитала. Неке нумеричке вредности могу се добити из експеримената [127]. За d–орбитале гвожђа $\langle r^{-3} \rangle \approx 5a_0^{-3}$ сматра се добром проценом. Електрони затворених љуски^{xxii} екранирају ефекат валентних електрона и на тај начин чине прорачунати $EFG(V_{zz}^{\text{val}})$ на језгру пробе мањим, што се описује Sternheimer–овим фактором екранирања R . Овај фактор узима вредности мање од 1.

Из једначина 3.51 и 3.52 види се да оба EFG зависе од растојања пропорционално са r^{-3} , па како су валентни електрони ближи језгру пробе од околних јона решетке V_{zz}^{val} је далеко веће него V_{zz}^{lat} . Проучавајући V_{zz}^{val} углавном се разматрају p и d–електрони, док f–електрони ретко учествују у хемијским везама. V_{zz}^{val} могуће је даље поделити на $V_{zz}^{\text{val-cf}}$ и на $V_{zz}^{\text{val-mo}}$. Први члан, $V_{zz}^{\text{val-cf}}$,

^{xxii} “core” електрони

описује несферично попуњавање валентних d -орбитала проузроковано кристалним пољем и доминира када је преклапање орбитала мало, док други члан, $V_{zz}^{\text{val-mo}}$, описује анизотропне молекуларне везе и доминира када јони имају основно електронско стање симетрично. У металима, допринос од проводних електрона се не урачунава, јер се узима да су равномерно распоређени у унутрашњости кристалне решетке. Такође, вредности EFG -а се могу кориговати и утицајем атомских дипола и квадрупола који су индуковани дејством кристалног поља [128,129]. За што тачније вредности EFG -а потребно је прецизно одређивање електронских таласних функција, као и њихових корекција у односу на присутне нечистоће и одговарајући степен локалне симетрије [1076].

Услед кристалног поља долази до цепања орбитала које се попуњавају по Boltzmann-овој дистрибуцији. Због тога $V_{zz}^{\text{val-cf}}$ јако зависи од температуре T :

$$V_{zz}^{\text{cf}} = \frac{\sum_i V_{zz,i}^{\text{cf}} \exp(-\Delta_i / k_B T)}{\sum_i \exp(-\Delta_i / k_B T)} \quad 3.54$$

Уз претпоставку да је $V_{zz,i}^{\text{cf}}$ допринос EFG од електрона из i -орбитале, тако да је укупни EFG усредњен по температури допринос свих орбитала [106d]. Δ_i је енергија i -орбитале у односу на најнижу енергију, односно основно стање. Са друге стране $V_{zz}^{\text{val-mo}}$ и V_{zz}^{lat} једва да се мењају са променом температуре. Kaufmann и Vianden су показали да се зависност EFG од температуре не може објаснити променом константи решетке са температуром [130]. Експериментално проучавање зависности EFG -а на месту јона пробе од температуре у металним системима различитим нуклеарним методама, показало је да код већине система важи:

$$V_{zz}(T) = V_{zz}(0)(1 - \beta T^\alpha) \quad 3.55$$

$V_{zz}(0)$ је нормализациони фактор, а α је у већини случајева око $3/2$ за металне системе, како за чисте метале тако и за металне матрице са примесама. Овај закон је познат као $T^{3/2}$ зависност. Параметар β се знатно разликује како за различите металне системе тако и за различите примесе у истој металној матрици. Као што је већ наглашено постоје системи у којима дата функционална зависност не важи [130,131].

Понашање *EFG*-а са температуром је слично зависности Debye–Waller–ових фактора од температуре. Битну улогу у разумевању функције *EFG*-а од температуре има вибрационо кретање решетке и то кроз три ефеката: хармонијски, нехармонијски и неизотропни [132,133]. Хармонијски ефекти су пропорционални квадрату одступања јона од равнотежног положаја $\langle u^2 \rangle$. Нехармонијски ефекти су пропорционални трећем степену одступања, као и потенцијама вишег реда. Неизотропни ефекти су зависност амплитуде осциловања од правца у кристалу. Хармонијски ефекат не доприноси V_{zz}^{lat} . Код кубних система не би требало да се јављају неизотропни ефекти, док код металних система са хексагоналном структуром доприноси V_{zz}^{lat} од анхармонијских и анизотропних ефеката су значајани [134,135]. Како је допринос V_{zz}^{val} доминантан у свеукупном *EFG*-у, битно је познавати како ова три ефекта утичу на њега. Анизотропни ефекат нема утицаја, док хармонијски и анхармонијски утичу путем Debye–Waller–ових фактора.

3.2. Општа теорија угаоних корелација γ -зрачења

Метода пертурбованих угаоних корелација је метода нуклеарне спектроскопије која је јако осетљива на уређења кратког домета ока језгра пробе у кристалу и данас се најчешће користи за добијање информација о локалним електричним и/или магнетним пољима на различитим кристалографским позицијама у решетки испитиваног материјала. Мерене величине су у суштини усредњене вредности по свим еквивалентним кристалографским позицијама на којима су смештени јони пробе, и при томе се такође има и увид у меру растурања резултата око те средње вредности. Почетак развоја методе је 1940. година на основу теоријског рада Hamilton–а о дирекционим корелацијама γ - γ каскаде [136], да би пар година касније Brady и Deutsch успешно извели први експеримент мерећи дирекционе корелације Geiger–овим бројачем [137]. Дирекционим корелацијама мерени су спин и парност нуклеарних стања све до 1953. године када су Abragam и Round дали теоријско објашњење пертурбованих угаоних корелација [138]. Управо су пертурбације стања омогућиле како мерење хиперфиних интеракција, тако и одређивање величина попут нуклеарног

квадруполног момента и нуклеарних g -фактора. Данас је РАС спектроскопија високо аналитична техника која се користи за карактеризацију и проучавање локалне структуре метала, интерметалика, легура, магнетних материјала, полупроводника, керамика и танких слојева. Такође, ова метода даје информације и о тачкастим дефектима, дифузионим процесима и фазним прелазима, јер је изводљива у широком температурском опсегу.

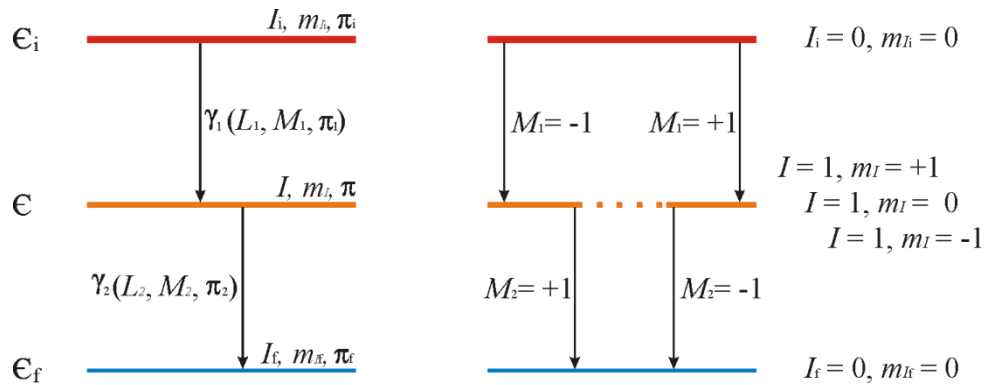
Основу пертурбованох угаоних корелација чини емисија два γ - γ узастопна зрака које потичу из распада језгра пробе. Приликом прелаза језгра са побуђеног стања више енергије на побуђено стање ниже енергије или на основно стање, најчешће се емитује γ -зрак и при томе морају да важе закони конзервације: енергије $E_i = E_f + \hbar\omega$, угаоног момента $I_i = I_f + L$ и парности $\pi_i = \pi_f \cdot \pi$. Услед закона конзервације угаоног момента I , постоји угаона корелација између праваца простирања узастопно емитованих γ -зрака из језгра, \vec{k}_1 и \vec{k}_2 . Како је уобичајено за ансамбл радиоактивних језгара чији су нуклеарни спинови произвољно распоређени у простору, емитовани зраци су изотропни. У суштини то значи да када би у том простору постојало незнатно магнетно поље, којим смо дефинисали z -осу у том простору, у читавој групи језгара, број језгара са магнетним бројем m_I био би исти као и број језгара окарактерисаних са неким другим магнетним квантним бројем m'_I , таквих да су $m_I, m'_I \in \{I, (I-1), \dots, -(I-1), -I\}$. Гледано за појединачно језгро, вероватноћа $P(m_I)$ да ће језгро имати одређену вредност пројекције угаоног момента не зависи од m_I , односно за читав скуп језгара кажемо да је ансамбл неоријентисан. Да би се добила анизотропна дистрибуција зрака, дегенерисана подстања окарактерисана магнетним квантним бројем m_I морају бити неједнако насељена, односно потребно је да радимо са оријентисаним ансамблом где је $P(m_I) = f(m_I)$. За систем језгара кажемо да је поларизован^{xxiii} ако је већи број пројекција спинова језгара управљен у једном смеру (на пример у смеру $+z$ -осе) него у супротном смеру ($-z$ -осе). Тада је густина стања поднивоа функција од m_I таква да важи $\rho(m_I) \neq \rho(-m_I)$. Када важи $\rho(m_I) = \rho(-m_I) \neq \rho(m'_I) \forall m_I \neq m'_I$ за ансамбл кажемо да је усмерен^{xxiv} [1146].

^{xxiii} енг. polarized

^{xxiv} енг. aligned

Нека постоји ансамбл слободних радиоактивних језгара са иницијалним стањем $|I_i, m_i, \pi_i\rangle$ и нека се распадају кроз каскаду γ - γ зрака, слика 3.8. Претпостављмо да су им нуклеарни спинови произвољно распоређени у простору, односно да су различита m_i подстања подједнако насељена. Опсервацијом γ_1 -зрака у изабраном правцу $\vec{k}_1/|\vec{k}_1|$, који је и одабран за z-осу, изабрали смо један подансамбл језгара у интермедијарном стању чији поднивои нису више једнако насељени. То је последица закона очувања угаоног момента и угаоне дистрибуције електромагнетног зрачења у односу на угаони моменат зрака L .⁽¹³⁹⁾ Угаона корелација између два фотона описује се угаоном корелационом функцијом $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ и представља вероватноћу да ће γ_1 -зрак бити детектован у правцу \vec{k}_1 , а γ_2 -зрак детектован у правцу \vec{k}_2 .

У присуству спољашњих електричних и/или магнетних поља, услед њихове интеракције са електромагнетним моментима језгра угаона корелација ће бити пертурбована и постаће временски зависна. Та поља могу да буду како спољашња примењена поља, тако и поља која потичу од атомске, молекулске или кристалне структуре. Одатле, преко радиоактивних извора пробе добијамо

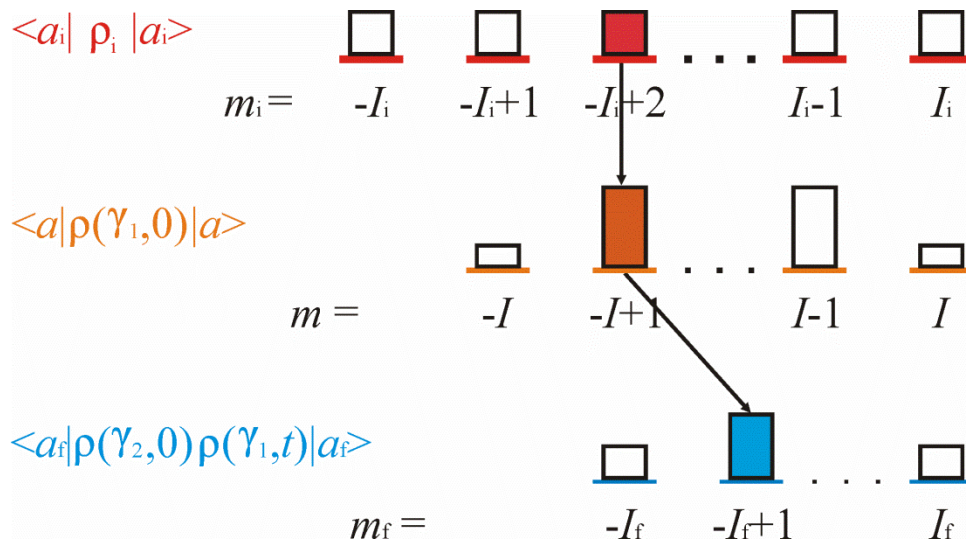


Слика 3.8. Радиоактивни распад кроз емисију два γ -зрака у каскади између нуклеарних стања $E_i \rightarrow E \rightarrow E_f$. Стања су окарактерисана енергијом E , угаоним моментом (спином) I и парношћу π . Пример усмерења интермедијарног стања (десни део) приказан је кроз распад $I_i = 0 \rightarrow I = 1 \rightarrow I_f = 0$. Подниво $|I=1, m_i=0\rangle$ није популисан. Слика је креирана према [139].

информацију о тим структурама. За време протекло између емитовања γ_1 и γ_2 зрака t , језгро је подвргнуто хиперфиним интеракцијама што ће произвести промену насељености интермедијарног стања, односно довести до различите насељености различитих магнетних подстања. Као последица тога емисија γ_2 -зрака у одређеном правцу биће временски зависна, што се описује временски зависном пертурбованом угаоном корелационом функцијом $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$.

3.2.1. Непертурбоване γ - γ угаоне корелације

Од интереса је да знамо како изгледа дистрибуција праваца γ -зрака неког ансамбла језгара емитованих у одређеном нуклеарном прелазу. Решење се базира на решавању Махвелл-ових једначина за електромагнетна поља магнетних и електричних мултипола реда (l, m) . У квантној слици, γ -квант који одговара мултиполној радијацији реда l , има угаони момент $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ са z -компонентом $m\hbar$. Формула за дирекциону дистрибуцију γ -зрачења дата је у прилогу 3.



Слика 3.9. Шема приказа два γ -кванта настала из каскаде на којој се мери непертурбована угаона корелација. Ступци изнад магнетних подстања приказују насељеност подстања, које након емисије првог γ -зрака нису више међусобно једнаке услед селекционих правила за вишеполно зрачење. Слика је урађена на основу референце [140].

Извођење дирекционе корелационе функције дато је у прилогу 4. Са нормализованим A_{kk} коефицијентима дирекциона корелациона функција између γ_1 и γ_2 има форму:

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos\theta) + \dots + A_{k_{\max}k_{\max}}P_{k_{\max}}(\cos\theta) \quad 3.56$$

са селекционим правилом датим у једначини П4. 19 или у једначини П4. 20.

До данас у експериментима γ - γ угаоне корелације, најчешће се за $A_{k_{\max}k_{\max}}$ користи се A_{44} . Прелази са $L > 2$ имају време полуживота дуже од 10^{-6} s, па је експериментално тешко, скоро немогуће да се мере угаоне корелације са интермедијарним стањем каскаде које тако дуго живи.

3.2.2. Пертурбоване γ - γ угаоних корелација

Пертурбована угаона корелациона функција $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$ представља вероватноћу да ће γ_1 -зрак каскаде бити детектован у правцу \vec{k}_1 , а γ_2 -зрак каскаде у правцу \vec{k}_2 након времена t од емисије γ_1 -зрак (слика 3.10). Извођење пертурбоване угаоне корелационе функције и пертурбационог фактора, који садржи све информације о спољашњим утицајима на посматрано језгро, дато је у прилогу 5.

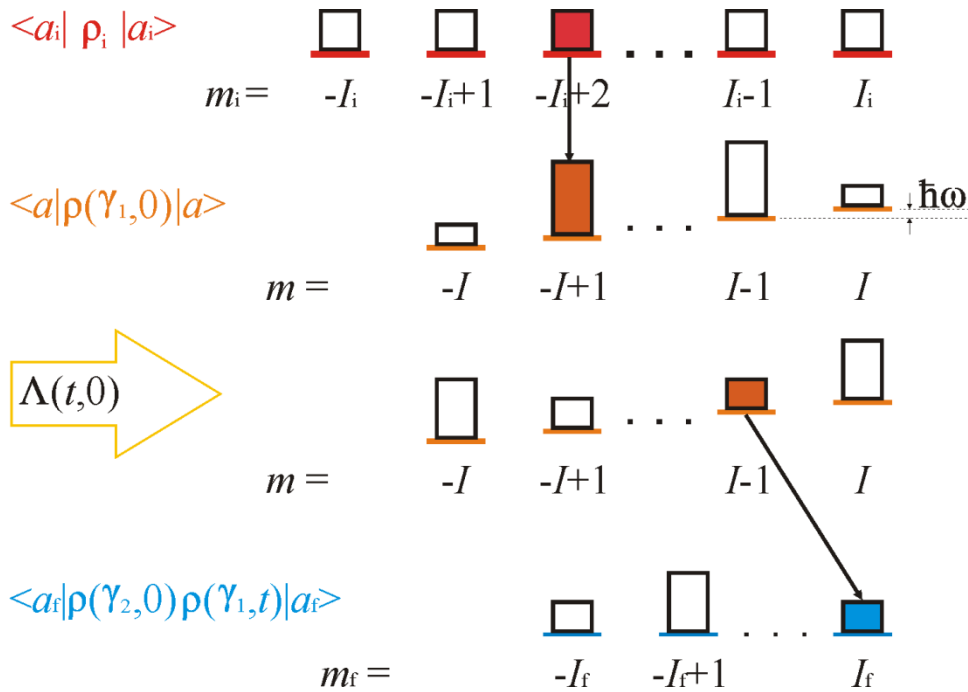
У теорији, временски разложена пертурбована угаона корелација се односи на мерење угаоне корелације другог емитованог γ -зрака у односу на први γ -зрак из γ - γ каскаде у времену, односно детекцију другог γ -зрака у временском интервалу $(t, t + dt)$ након емисије првог γ -зрака. У стварном експерименту други γ -зрак се региструје у тренутку t после емисије првог γ -зрака са вероватноћом $f(t - T)$, где је T време кашњења (односно у експерименту T је време регистравања поменутог догађаја у вишеканалном анализатору). Ова функција временског одговора система (функција временске резолуције система) је повезана са експериментално измереном тренутном кривом^{xxv}, $F(T)$. Тренутна крива се односи на γ - γ каскада из језгра са веома кратким временом живота међустања (^{60}Co). За функцију временске резолуције онда важи $f(T) \sim F(-T)$, што ће бити показано једначином 3.59.

^{xxv} prompt-ном кривом

Стварни број догађаја у функцији од времена задовољава закон радиоактивног распада [141]:

$$N(t) = N(0)e^{-t/\tau}, \quad t \geq 0$$

$$N(t) = 0, \quad t < 0$$
3.57



Слика 3.10. Шема приказа два γ -кванта настала из каскаде на којој се мери пертурбована угаона корелација. Летвице изнад магнетних подсања приказују популације подстања, које након емисије првог γ -зрака нису више међусобно једнаке услед селекционих правила за вишеполно зрачење. У времену t , пре емисије другог γ -зрака, популације се мењају услед пертурбације. Слика је креирана на основу референце [140].

Функција временске резолуције $f(t - T)$ представља вероватноћу да ће неки догађај који се догодио у t бити регистрован у времену T . Измерена крива $N(T)$ онда има облик:

$$N(T) = \int_{-\infty}^{\infty} N(t) f(t-T) dt = N(0) \int_0^{\infty} e^{-t/\tau} f(t-T) dt$$
3.58

Коинциденције које се тренутно дешавају ($t = 0$) имају одброј $N(t) = N(0)\delta(t)$. Зато крива која описује тренутне догађаје има облик:

$$F(T) = \int_{-\infty}^{\infty} N(t)f(t-T)dt = N(0) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t)f(t-T)dt = N(0)f(-T) \quad 3.59$$

Облик криве тренутних догађаја пропорционална је криви временске резолуције након рефлексије временске скале.

Мерена угаона корелациона функција се отежињено усредњава:

$$\overline{W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, T)} = \frac{\int_0^{\infty} f(t-T)e^{-\frac{t}{\tau}W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)}dt}{\int_0^{\infty} f(t-T)e^{-\frac{t}{\tau}}dt} \quad 3.60$$

У већем броју случајева временска функција одговора система може да се апроксимира Heaviside-овом степ функцијом и то $f(t - T) = 1$, када је $T - \tau_0 \leq t \leq T + \tau_0$, док је $f(t - T) = 0$, за све друге вредности t . Временска резолуција мерног коинцидентног система је τ_0 , и добија се тако што се узима да је $2\tau_0 \approx fwhm$ експериментално мерене криве тренутних догађаја $F(T)$, те је опажена угаона корелација:

$$\overline{W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, T, \tau_0)} = \frac{\int_{T-\tau_0}^{T+\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau}W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)}dt}{\int_{T-\tau_0}^{T+\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau}}dt} \quad 3.61$$

У случају да је $\tau_0 \gg \tau$ (τ време живота интермедијарног нуклеарног стања) угаоне корелације су временски интегралене:

$$\overline{W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \infty)} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau}W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)}dt \quad 3.62$$

3.2.3. Статичке интеракције

Сада је циљ да добијемо аналитичка решења пертурбационог фактора за неке уобичајене интеракције. Ради максималног упрошћења тражимо изразе за статичка, осно симетрична поља у односу на осу z .

У случају статичке интеракције, пертурбациони Хамилтонијан не зависи од времена, те пертурбациони еволуциони оператор према једначини П5. 13 има решење [113с]:

$$\hat{\Lambda}(t,0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \quad 3.63$$

Матрични елементи пертурбационог оператора еволуције врло лако и једноставно се добијају у m -репрезентацији:

$$\langle m_b | \hat{\Lambda}(t,0) | m_a \rangle = \langle m_b | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} | m_a \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_{m_a}t} \delta_{m,m_a} \delta_{m,m_b} \quad 3.64$$

где је $m = m_a = m_b$. Исто важи и за $\langle m'_b | \hat{\Lambda}(t,0) | m'_a \rangle$. Пертурбациони фактор за статичку осносиметричну интеракцију добија се заменом једначине 3.64 у једначину П5. 26:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_m \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_m - \epsilon_{m'})t\right) \quad 3.65$$

Пертурбациони фактор зависи од разлике енергије подстања и мерење овог фактора омогућава нам да одредимо разлику енергија подстања, односно хиперфину интеракцију.

Код поликристалних узорака, који представљају ансамбл случајно оријентисаних монокристала, пертурбација угаоне корелације настала је услед постојања кристалног поља чији је правац дат у односу на осу симетрије монокристала. Због тога угаону корелацију морамо да усредњимо по насумичним правцима осе симетрије монокристала:

$$G_{kk}(t) = \overline{G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2 \phi, \theta, \gamma}} = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k G_{kk}^{NN}(t) \quad 3.66$$

За поликристале дирекциона корелациона функција задржава форму, а пертурбациони фактори имају улогу атенуације Legendre-ових полинома, па се често називају и факторима слабљења:

$$W_{poly}(\theta, t) = \sum_k A_k(1) A_k(2) G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \quad 3.67$$

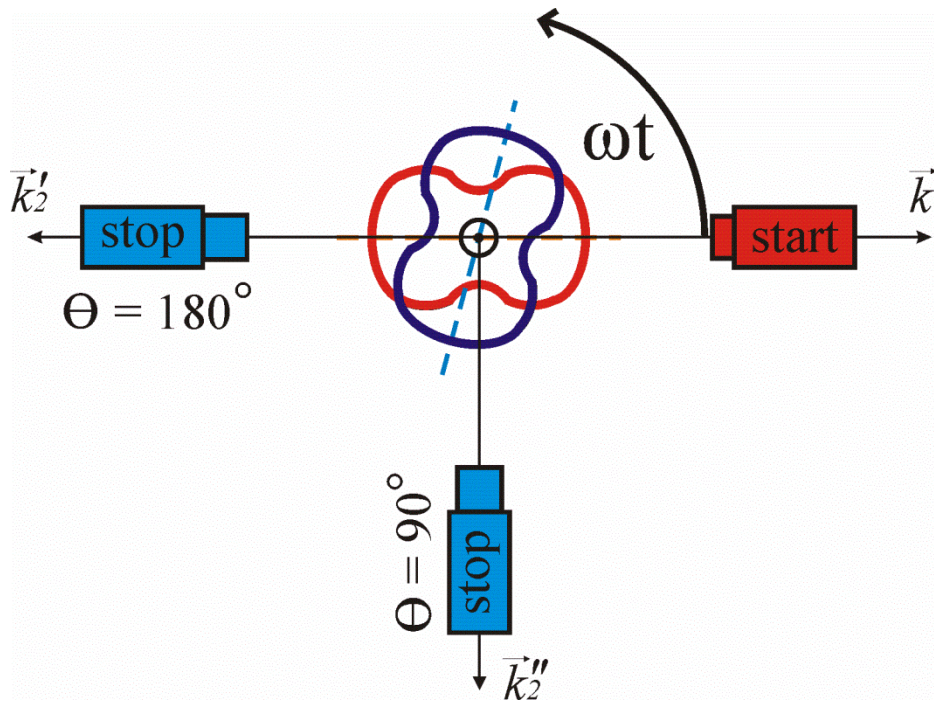
3.2.3.1. Пертурбациони коефицијент за статичку магнетну диполну интеракцију

Енергија интеракције језгра са магнетним диполом дата је једначином 3.15. Разлика енергија два суседна магнетна поднивоа раздвојена у нуклеарном Zeeman-овом цепању дата је једначином 3.45. Разлику енергија било која два магнетна поднивоа чије је раздвајање изазвано присуством магнетног поља у језгру, пишемо [113b]:

$$\Delta\epsilon_{mm'} = -(m - m') g_I \mu_N B_{hf} = N \hbar \omega_L \quad 3.68$$

Заменом једначине 3.68 у једначину 3.65, добија се:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_m \sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \cdot \exp(-iN\omega_L t) \quad 3.69$$



Слика 3.11. Ефекат пертурбације спољашњим пољем може да се прикаже ротацијом угаоне корелације дефинисане пертурбационим фактором. Угаоне фреквенције ротације носе информацију о ротацији, па је циљ експеримента да их детектују. Слика је урађена на основу референце [139b].

Сабирајући по m и користећи релацију ортогоналности за $3j$ -симболе, атенуациони фактор добија једноставну форму:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \exp(-iN\omega_L t) \quad 3.70$$

За случај поликристалног узорка фактор слабљења има облик:

$$G_k(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k \cos(N\omega_L t) \quad 3.71$$

Према селекционом правилу за k (јед. П4. 19) треба да је задовољено $|M| \leq 2I$, где је I спин интермедијарног стања.

У семикласичној слици имамо представу да за време t након емисије првог γ -зрака спин интермедијарног стања прецесира око правца вектора магнетног поља за угао $\omega_L t$, тако да се ова ротација рефлектује на ротацију шеме угаоне дистрибуције другог γ -зрака, слика 3.11. Према једначини 3.70 угаона корелација прецесира фундаменталном угаоном фреквенцијом ω_L како и вишим хармоницима (умножцима) закључно са $2I\omega_L$.

3.2.3.2. Пертурбациони коефицијент за статичку електричну квадруполну интеракцију

Ради једноставности, пертурбациони коефицијент биће изведен за носиметрични градијент електричног поља. Разлика енергија два поднивоа m и m' и дефиниција хиперфине квадруполне угаоне фреквенције ω_Q , дате су једначинама 3.46. Заменом једначине 3.46 у једначину 3.65 добија се [113d]:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_{m, m'} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \cdot \exp(-3i|m'^2 - m^2|\omega_Q t) \quad 3.72$$

За разлику од пертурбационог коефицијента за магнетну диполну интеракцију који је добио једноставнији израз због ортогоналности $3j$ -симбола, односно ишчезавања интерференционих чланова са $k_1 \neq k_2$. У случају пертурбационог коефицијента за електричну квадруполну интеракцију због сумирања по m' интерференциони чланови постоје. Због тога не постоји једноставна релација између угаоних корелационих фактора пертурбоване корелације $A_{kk} = A_k(1)A_k(2)$ и угаоних корелационих фактора за пертурбовану

угаону корелацију $A_{k_1}(1)A_{k_2}(2)G_{k_1k_2}^{NN}(t)$. Тзв. интерференциони члан $A_{k_1}(1)A_{k_2}(2)$ када је $k_1 \neq k_2$ морају да се рачунају из $A_{k_1}(1)$ и $A_{k_2}(2)$ и који морају да буду познати понаособ, а не кроз њихов дијагонални производ A_{kk} који се пак добија у мерењу непертурбоване угаоне корелације. Уколико је k_1 или k_2 нула пертурбациони фактор нестаје. Интерференциони чланови јављају се уколико је $k_{\max} \geq 4$.

Користећи за анализу подесну угаону фреквенцију ω_Q^0 пертурбациони фактор има јаснији израз:

$$G_{k_1k_2}^{NN}(t) = \sum_n S_{nN}^{k_1k_2} \cos(n\omega_Q^0 t) \quad 3.73$$

где n узима вредност, укључујући и нулу, $|m'^2 - m^2|$ за целобројну вредност спина и $2|m'^2 - m^2|$ за полуцелобројну вредност спина I . Фигурира косинусни члан као реални део Euler–овог записа експоненцијалног члана, јер је за разлику од имагинарног дела, експериментално мерљив. Коefицијент $S_{nN}^{k_1k_2}$ износи:

$$S_{nN}^{k_1k_2} = \sum_{m,m'}^{(r)} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \quad 3.74$$

уз ограничење (r) да се сабира само по оним m и m' које задовољавају услов за n .

За случај поликристалног узорка фактор слабљења има облик:

$$G_k(t) = \sum_n^{n_{\max}} S_{kn} \cos(n\omega_Q^0 t) \quad 3.75$$

са параметрима S_{kn} :

$$S_{kn} = \sum_{m,m'}^{(r)} \left(\begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & -m'+m \end{pmatrix} \right)^2 \quad 3.76$$

где важи исто ограничење (r) за m и m' као у једначини 3.74. Физички смисао једначина 3.73 и 3.75 је да угаона корелација ротира са угаоним фреквенцијама $\omega_Q^0, 2\omega_Q^0, \dots, n_{\max}\omega_Q^0$, где свакој угаоној фреквенцији одговара амплитуда $S_{nN}^{k_1k_2}$, односно S_{kn} .

Након усредњавања интеракције по свим правцима градијента електричног поља, временски зависна прецесија угаоних корелација је и даље уочљива [142]. Могуће је раздвојити прецесију око дате оријентације градијента у две компоненте. Једна је паралелна оси симетрије дирекционе дистрибуције, где је угаона расподела стационарна. Друга компонента је нормална на осу симетрије дирекционе дистрибуције и доводи до временске зависности угаоних корелација.

Величина вредности угаоних фреквенција зависи од величине, а не од правца градијента електричног поља.

Неидеалност решетке произвешће пригушење РАС сигнала. Овај ефекат се у фреквентном домену пертурбационе функције уочава као расподела фреквенција интеракције. Постојање било које врсте дефеката у непосредној околина проба учиниће расподелу фреквенција асиметричном [140]. Универзални израз за облик расподеле када су дефекти насумично распоређени у кристалној решетки још увек није пронађен. Најчешће коришћене апроксимације су Lorentz–ова или Гауβ–ова расподела угаоних фреквенција. У случају проба са спином интермедијарног стања каскаде 5/2 у поликристалном узорку, пертурбациони фактор има облик:

$$G_k(t) = S_{k0} + \sum_n^{n_{\max}} S_{kn} \cos(n\omega_Q^0 t) \exp\left(-\frac{1}{p}(\delta n\omega_Q^0 t)^p\right) \quad 3.77$$

Параметар p одређује врсту дистрибуције, за $p = 1$ (Lorentz–ова) и за $p = 2$ је Гауβ–ова расподела. Код Lorentz–ове расподеле вредност $fwhm = 2\delta$, док је за Гауβ–ову расподелу $fwhm = 2\delta\sqrt{2\ln 2}$.

Снимљени коинцидентни одброј у функцији времена протеклог између емисија γ_1 и γ_2 за изабрани угао између детектора (самим тим и добијени РАС спектар) је под утицајем коначне временске резолуције коинцидентног спектрометра. Гаусова форма, $F(T)$, је најподеснији облик за описивање функције временске резолуције са стандардном девијацијом $1/\tau_0$. Уколико су интеракционе угаоне фреквенције реда $1/\tau_0$ или веће, након усредњавања пертурбационог фактора по времену τ_0 ће дати умањење амплитуде осциловања, те фактор пригушења има коначну форму:

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 S_{2n} \exp\left(-\frac{1}{2}\omega_n^2 \tau_0^2\right) \exp\left(-\frac{1}{p}(\omega_n \delta t)^p\right) \cos(\omega_n t) \quad 3.78$$

Код мерења временски разложених пертурбованих угаоних корелација потребно је да време резолуције коинцидентног система буде много мање него време живота интермедијарног стања мерене каскаде γ – γ зрака.

3.3. Принципи спектроскопије Mössbauer–овог ефекта

Почетком XX века експериментом је утврђена резонантна апсорпција фотона видљиве светлости. Експеримент је био изведен са натријумовим атомима код којих је деексцитација електрона са стања 2P у основно стање 2S праћена емисијом светлости жуте боје. Иста светлост је апсорбована од стране натријумових атома који из основног стања 2S прелазе у побуђено 2P стање. Од 1929. године покушавало се са експериментима за резонантну апсорпцију γ -зрака али је дати феномен једва био уочљив [143,144]. Тек је 1957/58, рекло би се сасвим случајно, резонантну апсорпцију γ -зрака експериментално је снимио и објаснио Rudolph Ludwig Mössbauer [145,146].

3.3.1. Нуклеарна резонантна апсорпција γ -зрака

Објашњење феномена резонантне апсорпције γ -зрака мора да је у складу са законима конзервације. Нека постоји језгро масе m које се креће брзином V_x у правцу x -осе и емитујући γ -зрак у правцу x -осе прелази из побуђеног стања E_e у основно стање E_g . Да би важио закон одржања импулса дато језгро мора да оствари узмак са енергијом $(1/2m)V_R^2$. Дакле, према ЗОИ^{xxvi} и ЗОЕ^{xxvii} је:

$$mV_x = \frac{E_\gamma}{c} + m(V_x - V_R) \tag{3.79}$$
$$E_e + \frac{1}{2}mV_x^2 = E_g + E_\gamma + \frac{1}{2}m(V_x - V_R)^2$$

Компилацијом једначина ЗОИ и ЗОЕ добија се једначина:

$$E_\gamma = E_e - E_g - E_R + E_D \tag{3.80}$$

E_R је енергија узмака, и њена вредност је $1/2mV_R^2$, док је E_D енергија Doppler–овог помака величине mV_xV_R . Изражено преко енергије γ -зрака, добијају се следеће вредности:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad \text{и} \quad E_D = \frac{V_x}{c} E_\gamma \tag{3.81}$$

^{xxvi} закон одржања импулса

^{xxvii} закон одржања енергије

Ако се атом емитер налази у стању мировања, $V_x = 0$, онда нема ни енергије Doppler–овог помака, $\epsilon_D = 0$. У том случају, емитовани γ –зрак према једначини 3.80 носиће енергију једнаку енергији нуклеарног прелаза умањену за енергију узмака датог језгра, $\epsilon_\gamma = \epsilon_0 - \epsilon_R$. Спектар таквих зрака био би узан пик са пуном ширином на половини висине^{xxviii} Γ , једнак природној ширини, Γ_n , ексцитованог нуклеарног стања. Да би се остварила резонантна нуклеарна апсорпција, језгро апсорбер би од γ –зрака требало да прими енергију транзиције како би из основног стања прешло у одређено побуђено стање. Како ће део енергије добијеног од γ –зрака језгро да троши на узмак, да би се остварио прелаз енергија апсорбованог γ –зрака мора да буде $\epsilon_\gamma = \epsilon_0 + \epsilon_R$. Стога је разлика у емитованој и апсорбованој енергији једнака $2\epsilon_R$. Фундаментални услов да би се десила нуклеарна резонантна апсорпција γ –зрака за језгра у миру је:

$$\Gamma_n > 2\epsilon_R \quad 3.82$$

Вероватноћа за резонантну апсорпцију пропорционална је уделу преклапања пикова апсорпције и емисије [106e]. Најпознатија Mössbauer–ова проба данас је изотоп ^{57}Fe са γ –зраком, насталим у прелазу са првог побуђеног у основно стање, енергије $\epsilon_\gamma = 14.413 \text{ keV}$, и природне ширине $\Gamma_n = 4.67 \times 10^{-9} \text{ eV}$. Енергија узмака при овом прелазу је $\epsilon_R = 1.92 \times 10^{-3} \text{ eV}$, те услов за нуклеарну резонантну апсорпцију γ –зрака дат једначином 3.82 никако не може бити успуњен. Стога се и ова апсорпција не може експериментално измерити.

Слободни атоми свакако не мирују, већ услед термалног кретања имају Maxwell–ову расподелу брзина V_x :

$$p(V_x)dV_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T} V_x^2\right) dV_x \quad 3.83$$

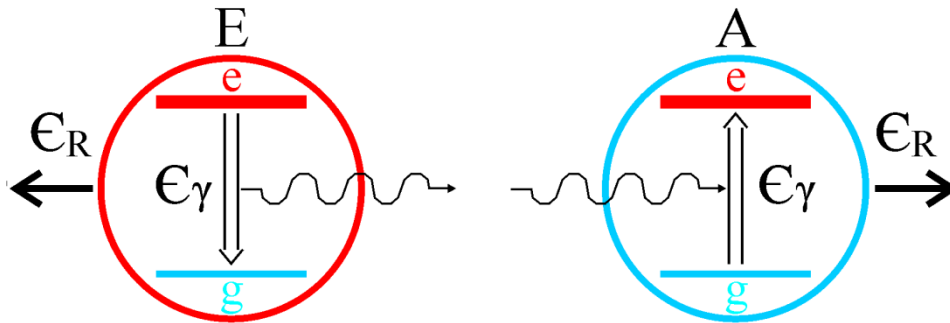
Doppler–овим ефектом, због термалне расподеле брзина, настаће увећање вредности Γ апсорпционог и емисионог пика. Њихова природна ширина изгубиће се у Doppler–овој ширини датом изразом:

$$\Delta\epsilon_D = 4\sqrt{\epsilon_R k_B T \ln 2} \quad 3.84$$

Код изотопа ^{57}Fe на собној температури $\Delta\epsilon_D \approx 2.4 \times 10^{-2} \text{ eV}$ што је свакако веће од $2\epsilon_R$, те се емисиона и апсорпциона крива делимично преклапају, што даје

^{xxviii} енг. акроним fwhm

могућност да нуклеарна резонантна апсорпција γ -зрака буде експериментално уочена.



Слика 3.12. Нуклеарна резонантна апсорпција γ -зрака. У случају слободних језгара емитера и апсорбера неминовна је појава узмака језгра.

Пионирски експерименти у овој области заснивали су се на превазилажењу узмака језгра. Експерименти се деле на оне изведене γ -зрацима чији је извор исти тип језгра и на оне изведене закочним зрачењем^{xxix}, односно одабиром одређеног γ -зрака из спектра закочног зрачења. Код експеримената изведеним са емитерима који су изотопи исте врсте као и апсорбери, прва идеја је била да се Doppler-овим ефектом надомести енергија узмака тако што се извор монтирао на врло брзе роторе [144,147]. Добијање језгара емитера великих брзина у побуђеном стању био је остварен и путем нуклеарних реакција [148]. Један од начина за добијање емитера у кретању је и из γ -каскада у којима је енергија првог зрака већа од енергије другог, резонантног, зрака. У овим експериментима се енергија узмака од првог γ_1 -зрака користи за превазилажење узмака као услова за резонантну апсорпцију другог γ_2 -зрака [149]. Друга идеја се базирала на томе да се повећањем температуре повећа и Doppler-ово проширење, односно да се повећа зона преклапања пикова [150]. Интерес за извођење експеримената са нуклеарном резонантном апсорпцијом и резонантним расејањем током шесте деценије двадесетог века био је ради сазнавања тоталних пресека помоћу којих се рачунају ширине и времена живота побуђених стања, поготово оних стања чије је време

^{xxix} bremsstrahlung

живота $\tau < 10^{-10}$ s [151]. Међутим, сви ови експерименти као и експерименти са заочним зрачењем одликовали су се ниским одбројем, који се није значајно разликовао од шума, и јако лошом енергијском резолуцијом. Mössbauer је открићем безумачне нуклеарне резонантне апсорпције γ -зрака практично решио проблем компензације енергије узмака.

3.3.2. Mössbauer–ов ефекат

Енергија јона уграђеног у кристалну структуру је реда 1 до 10 eV. Уколико се емитер налази у кристалној решетки и емитује без узмака, феномен се може упрошћено објаснити као да јон нема своју масу, већ масу читавог кристала, кога у најмањем чине 10^{15} јона. У таквом случају су и ϵ_R и $\bar{\epsilon}_D$ занемарљиви, под условом да вредност ϵ_γ није висока, односно да ϵ_R није веће од енергија везе. У суштини, језгро није круто везано у кристалној решетки, већ слободно врши вибрације. Како је средњи померај вибрирајућег језгра усредњен за време живота побуђеног стања једнак нули, импулс узмака језгра се преноси на читав кристал. Свакако и енергија узмака језгра ће бити пренета на читав кристал где може да се потроши на занемарљиву translацију читавог кристала или ако услови задовољавају на вибрациону енергију кристала. Вибрациона енергија кристала је квантована, што значи да кристал може да прими само одређене енергије. У случају да енергија узмака није захтеваног реда величине да побуди виша вибрациона стања, преноси се на читав кристал који врши занемарљив узмак [152]. Према простом Einstein–овом моделу, вибрационе енергије кристала се могу мењати за дискретне вредности $0, \pm\hbar\omega, \pm 2\hbar\omega$, итд. Уколико је $\epsilon_R < \hbar\omega$, на вибрациона стања кристала може да се пренесе или 0 или $\hbar\omega$, али не и вредност између. Нека је f фракција γ -фотона који су емитовани/апсорбовани без трансфера енергије узмака, тзв. $0-0$ фононски прелаз, онда ће $(1-f)$ фотона пренети $\hbar\omega$, један фонон (у првој апроксимацији занемарујемо умношке вишег реда). Код колективних емисионих процеса, средња пренета енергија по догађају има тачну вредност енергије узмака слободног атома [153]. Стога је $\epsilon_R = (1-f)\hbar\omega$, односно $f = 1 - \epsilon_R / \hbar\omega$. За типичну решетку, енергије ϵ_R и $\hbar\omega$ су у интервалу од 10^{-3} до 10^{-1} eV. Фактор безумачне апсорпције f_A или емисије f_E је и најважнији параметар

Mössbauer–ове спектроскопије, која омогућава мерења високе енергијске резолуције, реда $10^{-10} - 10^{-14}$.

3.3.3. Mössbauer–ов безузмачни фактор f

Безузмачни фактор представља фракцију нуклеарних прелаза који су се догодили без узмака. У самом развоју теоријског објашњења ефекта, тај фактор звао се Debye–Waller–ов фактор, e^{-2M} , по сличном фактору који је био познат из еластичног расејања X–зрака и спорих неутрона у кристалу [154]. Да би објаснио резултате свог експеримента, Mössbauer је проширио Lamb–ову теорију [155] емисије γ –зрака из резонантног захвата спорих неутрона у кристалу на резонантну апсорпцију γ –зрака у кристалу. У теоријској дискусији ширине експерименталних линија и њихових интензитета користио се Debye–Waller–овим фактором.

Третирајући хармонијске вибрације језгра методом кохерентних квантномеханичких стања добија се израз за безузмачни фактор, $f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle)$. Детаљи извођења дати су у прилогу 6.

Када је језгро везано у кристалној структури, у зависности од термалног кретања, l –то језгро имаће померај $\vec{u}(l)$ у односу на свој равнотежни положај \vec{l} , са тренутном позицијом $\vec{R}_l = \vec{l} + \vec{u}(l)$. Након емисије γ –зрака језгро прелази из почетног стања $|i\rangle$ у коначно стање $|f\rangle$, док решетка може да има одговарајући фононски прелаз из стања $|n_i\rangle$ у стање $|n_f\rangle$. Ова два прелаза су по својој физичкој природи независна један од другог, те им матрице прелаза нису спрегнуте, $\langle n_f | \exp(-i\vec{k}\vec{R}_l) | n_i \rangle \langle f | a(\vec{k}) | i \rangle$. Вероватноћа фононског прелаза насталог тако што се после емисије γ –зрака моменат $\hbar\vec{k}$ пренео са језгра на решетку, је:

$$p(n_f, n_i) = \left| \langle n_f | \exp(-i\vec{k}\vec{R}_l) | n_i \rangle \right|^2 \quad 3.85$$

Као што је већ речено, релативна вероватноћа за γ –емисију без узмака је фактор безузмачне емисије:

$$f = \sum_i \sum_f p_{n_i}(T) \left| \langle n_f | \exp(-i\vec{k}\vec{u}(l)) | n_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \quad 3.86$$

поједностављено је узимајући емитера у центру, тј. $\vec{R}_l = \vec{u}(l)$. Почетно фононско стање на температури T има дистрибуцију $p_n(T)$. Пројекција помераја $\vec{u}(l)$ на правац \vec{k} може да се развије преко нормалних координата, док свака нормална координата може да се представи преко оператора анихилације и креације. Фононска стања се могу развити у кохерентном базису, што олакшава рачун у овом простору. На крају компликованог рачуна [106f], са суме по нормалним модама може да се пређе на интеграл по фреквенцијама са густином стања $g(\omega)$. Узимајући Дебеуе–ев модел чврстог тела као далеко реалистичнији него Einstein–ов модел, са густином стања:

$$g(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} \quad (\omega < \omega_D) \quad 3.87$$

добива се формула за фактор безумачне емисије/апсорпције са којом се често калкулише у пракси:

$$f = \exp \left\{ -\frac{3C_R}{2k_B\theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{(e^x - 1)} \right] \right\} \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad 3.88$$

Дебеуе–ва температура је дефинисана са $\hbar\omega_D = k_B\theta_D$ и представља меру чврстине везе. Највиша позната Дебеуе–ва температура је за дијамант и износи $\theta_D = 2230$ К. За ^{57}Fe убаченог као нечистоћа у дијамант, на собној температури $f = 0.94$.

3.3.4. Интезитет и ширина Mössbauer–ове линије

Да би настала линија у Mössbauer–овом спектру, потребно је да се у безумачном процесу емитује линија ширине Γ_e чија се енергија модулира Доплер–овим ефектом, $C_\gamma(1 \pm v/c)$, и која ће у безумачном процесу апсорпције бити апсорбована са ширином Γ_a . Регистрована линија имаће ширину не мању од $\Gamma = \Gamma_e + \Gamma_a$ [106g]. Да би изразили ширину регистроване линије у јединицама брзине, користимо се следећом конверзијом за ^{57}Fe : $c(\Gamma/C_\gamma) = 0.194273 \text{ mms}^{-1}$. Стварна ширина измерене линије је услед конволуције инструменталне ширине нешто већа.

Свако ексцитовано стање емитоваће линију природне ширине Γ_e , повезане према релацији неодређености са временом живота стања, $\Gamma_e \tau \sim \hbar$. Емитована линија није монохроматска, већ има Lorentz–ову дистрибуцију ширине:

$$L(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{\Gamma_e}{2\pi} \frac{1}{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_\gamma)^2 + \Gamma_e^2/4} d\mathcal{E} \quad 3.89$$

Пресек за апсорпцију γ –зрака дат је Breit–Wigner–овом формулом:

$$\sigma_a(\mathcal{E}) = \frac{\Gamma_a^2/4}{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_\gamma)^2 + \Gamma_a^2/4} \sigma_0 \quad 3.90$$

са максималним пресеком за резонанцу:

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{1 + 2I_e}{1 + 2I_g} \frac{1}{1 + \alpha} \quad 3.91$$

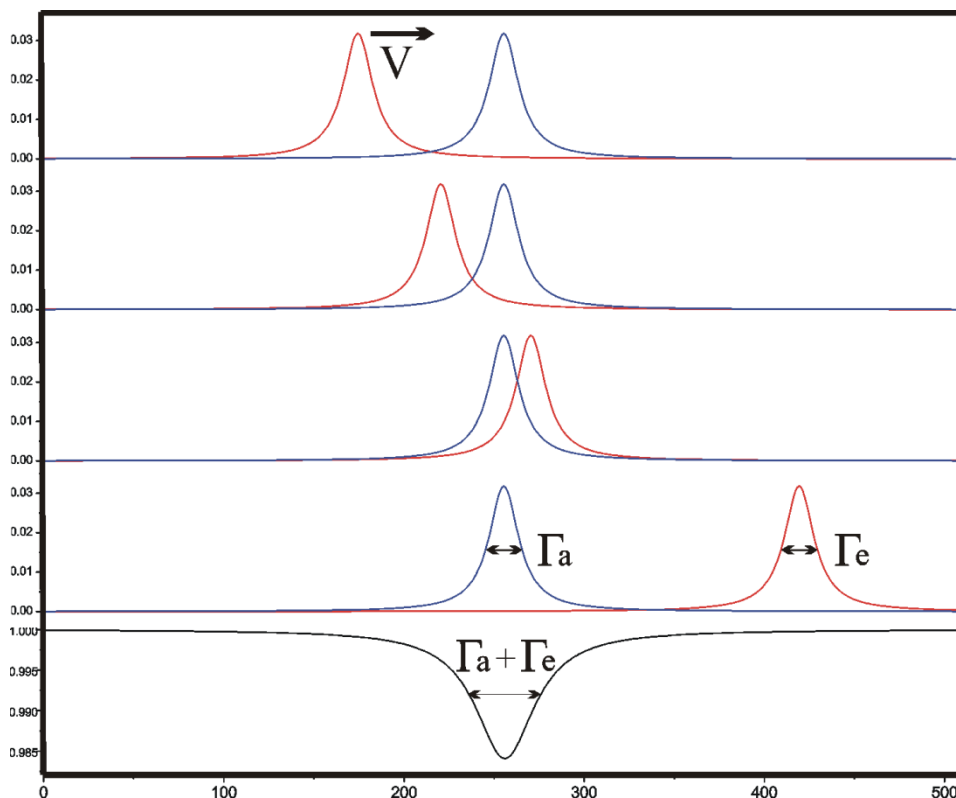
где су: \mathcal{E}_γ и λ , енергија и таласна дужина γ –зрака, I_e и I_g су вредности спина побуђеног и основног нуклеарног стања, и α коефицијенат интерне конверзије. У случају где су оба, емитер и апсорбер занемарљиве дебљине спектрална линија се описује следећом конволуцијом:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} L(\mathcal{E} - x)\sigma(x)dx = \frac{\Gamma_a}{\Gamma_a + \Gamma_e} \frac{\left(\frac{\Gamma_a + \Gamma_e}{2}\right)^2}{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_\gamma)^2 + \left(\frac{\Gamma_a + \Gamma_e}{2}\right)^2} \sigma_0 \quad 3.92$$

По облику, добијена линија је Lorentz–овог типа са ширином линије која је не мања од збира емисионе и апсорбоване линије, $\Gamma_e + \Gamma_a$. Интезитет емитоване линије пропорционалан је вероватноћи за транзицију одређене мултиполарности из нуклеарног стања $|I_1, m_1\rangle$ у стање $|I_2, m_2\rangle$:

$$P = \left| \langle I_1 m_1, L m | I_2 m_2 \rangle \right|^2 F_{Lm}^{Lm'}(\theta, \varphi) \langle I_1 || L || I_2 \rangle^2 \quad 3.93$$

где су $\langle I_1 m_1, L m | I_2 m_2 \rangle$ Clebsch–Gordan–ови коефицијенти, $F_{Lm}^{Lm'}(\theta, \varphi)$ је угаона дистрибуција праваца (дефинисана у прилогу 2), а $\langle I_1 || L || I_2 \rangle$ је редуковани матрични елемент који не зависи од магнетног квантног броја. Код ^{57}Fe Mössbauer–ова транзиција је магнетна диполана, М1 ($L = 1$), са малом примесом електричног квадруполног прелаза, Е2 ($L = 2$). У случају прашкастих поликристалних узорака, услед насумичне оријентације треба интегралити по свим сферним поларним (θ, φ) угловима.



Слика 3.13. Mössbauer–ов трансмисиони експеримент. Преклапањем апсорционе и емисионе линије чија је енергија модификована Doppler–овом брзином, настаће линија 2Γ вредности. Слика направљена по узору на референцу [115с].

Уколико апсорбер није танак настаће извесне промене у интензитету и облику спектралних линија. Нека је I_0 укупни интензитет свих емитованих линија, од којих је фракција I_r емитованих без узмака са следећом Lorentz–овом дистрибуцијом:

$$I_r = f_e I_0 L\left(\epsilon - \frac{v}{c} \epsilon_\gamma\right) \quad 3.94$$

где је f_e безумачни фактор емитера, а (v) Doppler–ова брзина извора. Пропагирајући кроз апсорбер γ –зраци могу да нестану тако што су захваћени или нерезонантном апсорпцијом, претежно фотоелектричним ефектом, чији је масени атенуациони коефицијент μ_a , или резонантним захватом са апсорпционим коефицијентом резонанце μ_r :

$$\mu_r(\epsilon) = n_a f_a \sigma_a(\epsilon) \quad 3.95$$

n_a – је број Mössbauer–ових језгара по јединици масе апсорбера, а f_a је безумачни фактор апсорбера. Узимајући оба процеса приликом проласка кроз апсорбер дебљине d (mg cm^{-2}), интензитет линије опада по експоненцијалном закону:

$$I_r(\mathcal{E}, v, d) = f_e I_0 L\left(\mathcal{E} - \frac{v}{c} \mathcal{E}_\gamma\right) e^{-(\mu_a + \mu_r)d} \quad 3.96$$

За неку вредност брзине извора v интензитет детектованих безумачних γ –зрака је интеграл по енергији:

$$I_r(v, d) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_r(\mathcal{E}, v, d) d\mathcal{E} = f_e I_0 e^{-\mu_a d} T(v) \quad 3.97$$

где је $T(v)$ трансмисиони интеграл:

$$T(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} L\left(\mathcal{E} - \frac{v}{c} \mathcal{E}_\gamma\right) e^{-\mu_r(\mathcal{E})d} d\mathcal{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} L\left(\mathcal{E} - \frac{v}{c} \mathcal{E}_\gamma\right) e^{-\sigma(\mathcal{E})t_a} d\mathcal{E} \quad 3.98$$

са параметрима $t_a = n_a f_a \sigma_0 d$ (ефективном дебљином) и $\sigma(\mathcal{E}) = \sigma_a(\mathcal{E})/\sigma_0$ (нормирани пресек за апсорпцију).

Остатак γ –зрака, који је емитован од стране језгра које при емитовању имају узмак, чине ширу дистрибуцију по енергији. Овакви зраци могу бити апсорбовани у узорку само у нерезонантним процесима, што њихов интензитет након проласка кроз узорак чини независним од брзине извора v :

$$I_n(d) = I_0 (1 - f_e) e^{-\mu_a d} \quad 3.99$$

Под условом да је ефикасност бројача у датом енергијском опсегу 100%, регистровани интензитет од стране детектора ће бити:

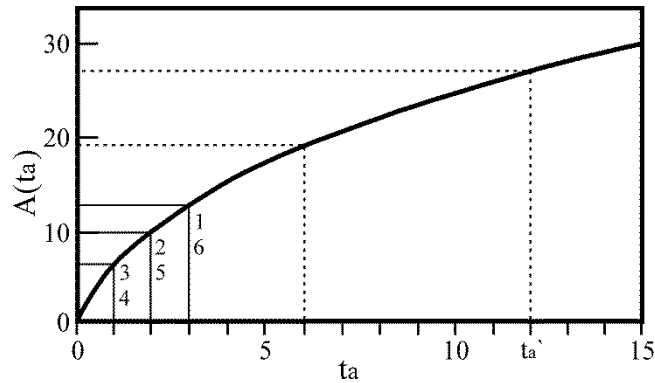
$$I(v, d) = I_r(v, d) + I_n(d) = I_0 (1 - f_e + f_e T(v)) e^{-\mu_a d} \quad 3.100$$

при чему је $I(\infty, d) = \exp(-\mu_a d)$ основна линија спектра, односно фон^{xxx}. Када је $t_a < 1$, радимо у апроксимацији танког апсорбера. Тако настале линије имају облик Лоренцијана. Површина линије се рачуна по обрасцу:

$$A(t_a) = f_e \Gamma_a \pi \frac{t_a}{2} \exp\left(-\frac{t_a}{2}\right) \left(J_0\left(i\frac{t_a}{2}\right) + J_1\left(i\frac{t_a}{2}\right)\right) \quad 3.101$$

где су J_0 и J_1 Bessel–ове функције нултог и првог реда. Са порастом ефективне дебљине узорка површина линије расте али тако да значјно одступа од линеарне зависности која је карактеристична за област танког апсорбера (слика 3.14). Линија задржава Lorentz–ов облик све док је ефективна дебљина узорка $t_a < 10$.

^{xxx} енг. spectral baseline



Слика 3.14. Површина Mössbauer–ове линије $A(t_a)$ у функцији од ефективне дебљине узорка t_a . График представља функцију из једначине 3.101 у којој је вредност за $f_e \Gamma_a \pi$ једнака 1. Преузето из: Yang, Yi–Long Chen and De–Ping (2007) *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics*. Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.

3.3.5. Поља на месту језгра ^{57}Fe у узорку

Као што је већ речено у трећем поглављу, интеракција између електромагнетног поља које потиче од електрона и јона око језгра пробе и електромагнетних момената језгра пробе изазваће веома мале пертурбације нуклеарних енергијских нивоа у поређењу са енергијама нуклеарних прелаза. Електрична монополна (E_0), магнетна диполна (M_1) и електрична квадруполна (E_2) су доминантне хиперфине интеракције и оне померају и/или раздвајају нуклеарне енергијске нивое. ^{57}Fe – Mössbauer–ова спектроскопија је веома осетљива на дате пертурбације и веома је корисна за њихово праћење код језгра ^{57}Fe [123b].

3.3.5.1. Изомерни помак

Електрична монополна интеракција је описана једначином 3.29. Ради поједностављења, нека се језгро апроксимира униформно наелектрисаном сфером радијуса R_N . Члан $\langle r^2 \rangle$ може да се апроксимира са $3/5 R_N^2$ [115d]. Најчешћа ознака која се користи за хемијски изомерни помак је δ зато што асоцира на врло мале

промене у енергији које су реда 10^{-8} eV. Електрична монополна интеракција између језгра и његове околине је производ дистрибуције нуклеарног наелектрисања и густине електронског наелектрисања у језгру. Запремина језгра и средњи квадрат радијуса зависе од стања језгра, па у општем случају је $R_g^2 \neq R_e^2$. Енергија γ -зрака емитованог из језгра извора у побуђеном стању дата је енергијом прелаза:

$$\epsilon_s = \epsilon_0 + \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 |\psi(0)|_s^2 (R_e^2 - R_g^2) \quad 3.102$$

Сличан израз је за језгро апсорбера:

$$\epsilon_A = \epsilon_0 + \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 |\psi(0)|_A^2 (R_e^2 - R_g^2) \quad 3.103$$

У оба израза је ϵ_0 енергија прелаза слободног оголелог језгра. Различити хемијски састави у којима су језгра емитера и апсорбера довешће до различитих електронских густина у самом језгру емитера и апсорбера, односно $\epsilon_s \neq \epsilon_A$. Због тога, резонантна Мөссбауер-ова линија у спектру неће бити на нултој Доплер-овој брзини, већ је померена за $\delta_{ch} = \epsilon_A - \epsilon_s$. Користећи се следећом конвенцијом: $R_e - R_g = \Delta R$ и $R_e + R_g \approx 2R$, добија се коначни израз за хемијски изомерни помак:

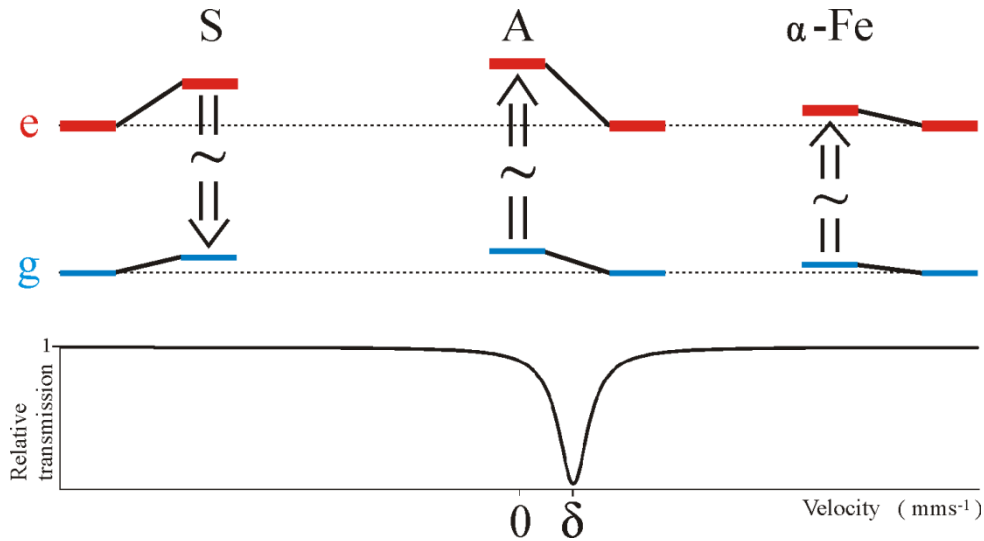
$$\delta_{ch} = \frac{1}{5\epsilon_0} Ze^2 ((\psi(0))_A^2 - (\psi(0))_s^2) R^2 \left(\frac{\Delta R}{R}\right) \quad 3.104$$

Како би се избегао утицај извора, јер различите лабораторије могу да користе различите матрице у које су уграђена радиоактивна језгра, корисно је резултате приказати у односу на референтни узорак, тачније α -Fe. Примењујући једначину 3.104 за δ_A и $\delta_{\alpha-Fe}$ у изразу $\delta_{ch} = \delta_A - \delta_{\alpha-Fe}$ долази до потирања чланова који потичу од електронске густине у језгру извора.

Приликом извођења израза за хемијски изомерни помак није урачуната корекција за релативистичко кретање електрона. Како осим s-електрона и релативистички p-електрони имају извесну вероватноћу да проведу неко време у језгру, потребно је извести релативистичку корекцију за хемијски изомерни помак у одговарајућем члану релације:

$$-e|\psi(r)|^2 = -e|\psi(0)|^2 \left(1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2} \left(\frac{r}{R}\right)^2 + \frac{\alpha^2 Z^2}{10} \left(1 + \frac{9\alpha^2 Z^2}{8}\right) \left(\frac{r}{R}\right)^4 + \dots\right) \quad 3.105$$

Уствари, енергија која одговара хемијском изомерном помаку коригује се чиниоцем $S(Z)$, који се назива Shirley–јев корекциони члан [156]. За ^{57}Fe ова корекција износи 1.29. Doppler–ов помак другог реда^{xxxi}, δ_{SOD} , је померање пика по



Слика 3.15. Електрична монополна интеракција између наелектрисања језгра и електронске густине у самом језгру и одговарајући Mössbauer–ов спектар. дата интеракција произвешће померање по енергијској скали нуклеарних стања. Мерене вредности изомерног помака најчешће се реферишу у односу на вредност измерену на $\alpha\text{-Fe}$ на собној температури. Слика направљена по узору на референцу [115e].

оси брзине, односно енергије и има порекло у термалним осцилацијама језгра на температури T [123c]. γ –зрак којег је емитовао атом који се креће брзином u под углом α у односу на правц γ –зрака имаће фреквенцију:

$$v = v_0 \frac{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}}{1 - \frac{u}{c} \cos \alpha} \quad 3.106$$

где је v_0 фреквенција γ –зрака коју би имао за атом у миру. Како атом у решетки који има фреквенцију осциловања 10^{13} Hz, за време живота побуђеног стања ^{57}Fe

^{xxxi} the second order Doppler shift

(реда $\tau \approx 10^{-7}$ s) направи око милион циклуса, тако да се у експерименту може детектовати само временски усредњен ефекат. У нерелативистичком лимесу ($u \ll c$), добија се формула:

$$v \approx v_0 \left(1 - \frac{\langle u^2 \rangle}{2c^2}\right) \Rightarrow \Delta E_{\text{SOD}} = -\frac{\langle u^2 \rangle}{2c^2} E_\gamma \quad 3.107$$

или изражено у јединицама брзине добија се израз за помак другог реда:

$$\delta_{\text{SOD}} = -\frac{\langle u^2 \rangle}{2c} \quad 3.108$$

Због негативног предзнака, са порастом температуре δ_{SOD} опада. Параметар који добијамо у Mössbauer–овом експерименту је збир хемијског изомерног помака и Doppler–овог помака другог реда и најчешће се назива изомерни помак (*IS*) или централни помак (*CS*). Ова енергија се у Mössbauer–овој спектроскопији мери Doppler–овом брзином у [mms^{-1}] [123d]:

$$\delta = \frac{\delta_{\text{ch}} + \Delta E_{\text{SOD}}}{E_\gamma} c \quad 3.109$$

узевши да је (c) брзина светлости у вакууму.

3.3.5.2. Квадруполно цепање

Вредност спина побуђеног нуклеарног стања Mössbauer–ове пробе ^{57}Fe је $3/2$, док је спин основног нуклеарног стања $1/2$. Хамилтонијан чисте електричне квадруполне интеракције (јед. 3.42) за стање спина $3/2$ има у првој апроксимацији егзактно решење (јед. 3.49) [106h]. Овај квартет стања се под дејством електричне квадруполне интеракције цепа на два двоструко дегенерисана подстања: $|3/2, \pm m_{3/2}\rangle$ и $|3/2, \pm m_{1/2}\rangle$, због m_l^2 члана у изразу за својствену енергију. У основном стању је $Q = 0$, па оно остаје непоцепано.

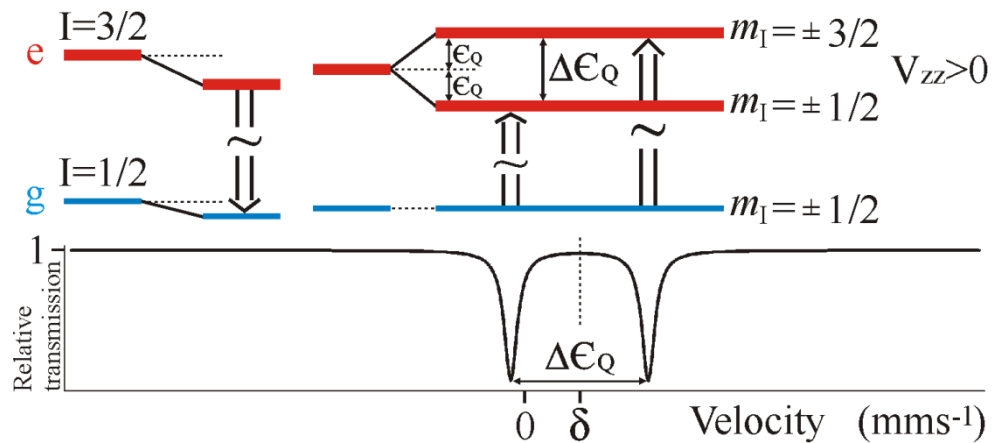
Разлика у енергијама побуђених поднивоа је:

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = \frac{1}{2} eQV_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad 3.110$$

У експерименту Mössbauer–овог ефекта дата разлика у енергијама може се мерити као размак између две резонантне линије које чине геометријску фигуру названу квадруполни дублет. Дати размак назива се квадруполно цепање ΔE_Q и у Mössbauer–овом експерименту види се у [mms^{-1}] [123e]:

$$\Delta_Q = \frac{\Delta\epsilon_Q}{\epsilon_\gamma} c$$

3.111



Слика 3.16. Квадруполно цепање побуђеног стања ($I=3/2$) код ^{57}Fe и одговарајући Mössbauer-ов спектар. Слика направљена по узору на референцу [115f].

Међусобни интезитет линија дублета зависиће од мереног узорка. Асиметричне линије јављају се код монокристала и спрашених узорака са текстуром. Такође, ефекат Goldanskii–Karyagin, тј. појава анизотропног безумачног фактора f , услед различитих амплитуда осциловања атома у кристалу у различитим правцима, може довести до линија различитог интезитета.

3.3.5.3. Zeeman-ово цепање

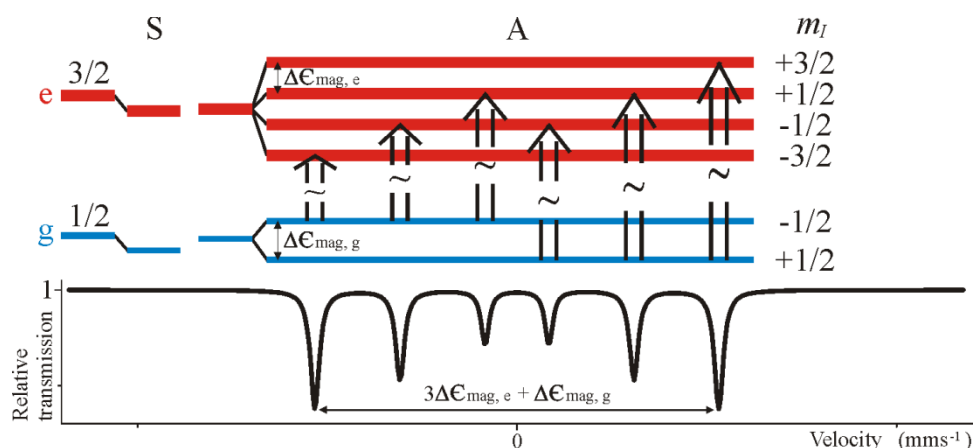
Потребан услов за магнетну диполну интеракцију нуклеуса са неким магнетним пољем индукције \vec{B}_{eff} је да је језгро у стању са спином $I > 0$. Хамилтонијан ове интеракције има својствене вредности дефинисане једначином 3.15. Енергија зависи од спинског магнетног квантног боја m_I тако да ће енергијска стања у овом нуклеарном Zeeman-овом цепању бити размакнута за:

$$\Delta\epsilon_{\text{mag}} = -g\mu_N B_{\text{eff}} \quad 3.112$$

што је мерљиво у Mössbauer–овом експерименту [123f] у [mms⁻¹]:

$$\Delta_{\text{mag}} = \frac{\Delta\epsilon_{\text{mag}}}{\epsilon_{\gamma}} c \quad 3.113$$

Побуђено стање ⁵⁷Fe са спином 3/2 у магнетном пољу поделиће се у четири магнетна подстања. Како магнетни диполни момент овог стања има негативну вредност, стање највише енергије је |3/2, 3/2>. Основно стање у магнетном пољу дели се у два подстања, јер има спин 1/2. Стање ниже енергије је |1/2, 1/2> због позитивне вредности магнетног момента овог стања. Дозвољени прелази између побуђеног подстања и основног стања су регулисани селекционим правилом за магнетне диполне прелазе, $\Delta I = 1$, $\Delta m_I = 0, \pm 1$. Могуће је видети шест прелаза односно шест линија Mössbauer–овим експериментом, па се настали спектар назива секстет. Магнетно цепање побуђеног стања може да се одреди из међусобне раздаљине центроида линија 1 и 2 или линија 2 и 3 или пак између центроида линија 4 и 5 или 5 и 6, идући од негативних ка позитивним вредностима брзина [123f]. Магнетно цепање основног стања мери се из разлике позиције линија 2 и 4 или линија 3 и 5. Уобичајено је да се вредност јачине магнетне индукције одређује из вредности удаљења спољашњих пикова секстета.



Слика 3.17. Магнетно диполно цепање (нуклеарни Zeeman–ов ефекат) основног ($I=1/2$) и побуђеног ($I=3/2$) код ⁵⁷Fe и одговарајући Mössbauer–ов спектар. Слика направљена по узору на референцу [115g].

Интезитети линија у секстету према једначини 3.93 ће бити пропорционални квадратима релевантних Clebsch–Gordan–ових коефицијената. Ови коефицијенти могу да се изразе преко Wigner–ових 3j симбола:

$$\langle 3/2 \ m_{3/2}, 1 \ m \ / 1/2 \ m_{1/2} \rangle = (-1)^{-3/2+1-m_{1/2}} \sqrt{2} \begin{pmatrix} 3/2 & 1 & 1/2 \\ m_{3/2} & m & -m_{1/2} \end{pmatrix} \quad 3.114$$

који имају особину инваријантности приликом извршења парне пермутације колона. У случају поликристалног узорка, услед изотропне

Табела 3.1. Вредности квадрата 3j симбола и угаоне дистрибуције γ -зрака које одређују релативни интезитет линија код ^{57}Fe –Mössbauer–овог секстета. Преузето из референце [123g].

$m_{3/2}$	$m_{1/2}$	Δm	$\begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 3/2 \\ -m_{1/2} & m & m_{3/2} \end{pmatrix}^2$	$F_{1=1}^m(\theta)$
3/2	1/2	-1	3/12	3/8(1+cos ² θ)
1/2	1/2	0	2/12	3/4sin ² θ
-1/2	1/2	1	1/12	3/8(1+cos ² θ)
-3/2	1/2	2	није дозвољен	
3/2	-1/2	-2	није дозвољен	
1/2	-1/2	-1	1/12	3/8(1+cos ² θ)
-1/2	-1/2	0	2/12	3/4sin ² θ
-3/2	-1/2	1	3/12	3/8(1+cos ² θ)

дистрибуције правца магнетног хиперфиног поља у односу на правац простирања γ -зрака однос површина линија секстета је 3:2:1:1:2:3. Релативни интезитети линија 2 и 4, односно оних насталих у прелазима са $\Delta m = 0$ указују на постојање преференцијалног правца хиперфиног поља. Када је правац поља нормалан на правац простирања γ -зрака однос интезитета је 3:4:1:1:4:3, док у случају да је паралелно 3:0:1:1:0:3 [115h].

3.3.5.4. Комбинована електрична квадруполна и магнетна диполна интеракција

Уколико се Mössbauer–ова проба нађе у области магнетног уређења дугог домета (феромагнетни, антиферомагнетни или феримагнетни) потребан услов да њено нуклеарно стање буде пертурбовано само магнетном интеракцијом је да се налази на кристалографској позицији окарактерисаној са једном од пет тачкастих група симетрије: 23 (T), 43m (T_d), m3 (T_h), 432 (O) и m3m (O_h) [157]. У супротном, осим магнетне диполне интеракције јавиће се и истовремена електрична квадруполна интеракција које ће довести до цепања нуклеарних стања којима одговарају сложенији Mössbauer–ови спектри. Када је узорак монокристал или има одређену текстуру, изглед спектра зависиће од упадног правца γ -зрака. У најједноставнијем случају се поклапају главна оса тензора градијента електричног поља представљеног у систему главних оса и правац хиперфиног магнетног поља, а m_I добар квантни број [158].

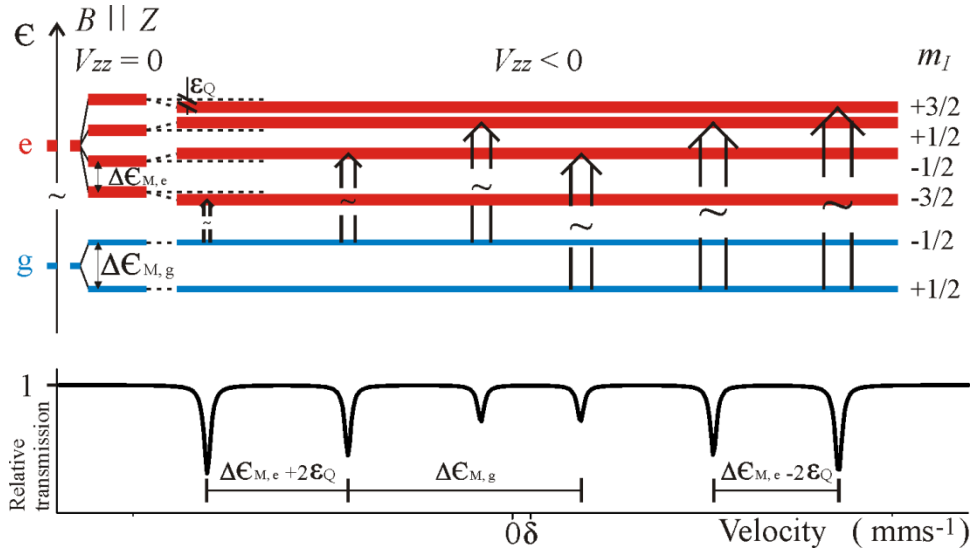
Нека је правац магнетног поља у систему главних оса тензора градијента електричног поља дефинисан (θ, φ) , а правац упадних γ -зрака одређен са (α, β) . Хамилтонијан комбиноване интеракције у таквом систему је дефинисан са:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{comb}} = \hat{H}_Q + \hat{H}_{\text{mag}} = & \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)) \\ & - g\mu_N B \left(\frac{1}{2}(\hat{I}_+ + \hat{I}_-) \cos \varphi + \frac{1}{2}(\hat{I}_+ - \hat{I}_-) \sin \varphi \right) \sin \theta + \hat{I}_z \end{aligned} \quad 3.115$$

Овај Хамилтонијан је лако решив за $I = 1/2$, док се својствене вредности за $I > 1/2$ добијају нумеричким методама. Аналитичко решење је могуће добити када је електрична квадруполна интеракција далеко слабија од магнетне диполне, $0.5eQV_{zz} \ll g\mu_N B$ [106i]. Под овом претпоставком квадруполну интеракцију сматрамо пертурбацијом првог реда магнетне диполне интеракције. Енергија пертурбације је $E_Q(\pm m_I) \equiv \varepsilon$. За ту енергију се побуђени поднивои код ^{57}Fe $m_I = +3/2$ и $m_I = -3/2$ повећавају, а $m_I = +1/2$ и $m_I = -1/2$ смањују уколико је $V_{zz} > 0$ и супротно ако је $V_{zz} < 0$. На овај начин је омогућено утврђивање знака V_{zz} на основу мерења Mössbauer–овом спектроскопијом [158b]. У случају осно симетричног тензора градијента електричног поља и магнетног поља чији је правац оријентисан у систему главних оса тензора да са z -осом гради угао θ , теорија пертурбације првог реда даје аналитичко решење за својствену енергију:

$$\epsilon_{\text{comb}} = -g\mu_N m_I B + (-1)^{|m_I|+1/2} (eQV_{zz}/8)(3\cos^2\theta - 1) \quad 3.116$$

Како би проценили колико је јака квадруполна интеракција, односно приказали је у еквиваленту са магнетном интеракцијом ради упоредбе, користан је податак да ће јачина магнетне индукције од 1 Т изазвати раздвајање поднивоа побуђеног стања ^{57}Fe за $\Delta\epsilon_{\text{mag}} = 0.0676 \text{ mms}^{-1}$ [115i].



Слика 3.18. Комбинована хиперфина интеракција у случају јаког магнетног поља. У левом делу слике приказана су цепања нуклеарних стања у случају чисте магнетне интеракције. У већем, десном делу приказана је ϵ_Q , енергија пертурбације првог реда магнетне диполне интеракције, тзв. квадруполни померај. Приказано је за случај када је главна компонента осно симетричног тензора градијента електричног поља негативна и паралелна са правцем магнетног хиперфиног поља. За пример комбиноване хиперфине интеракције приказан је Mössbauer-ов спектар хематита са добро познатим хиперфиним вредностима: $\delta = 0.365 \text{ mms}^{-1}$; $2\epsilon_Q = -0.197 \text{ mms}^{-1}$; $B_{\text{hf}} = 51.75 \text{ T}$. Слика направљена по узору на референцу [115j].

4. Експерименталне методе

4.1. Експериментални метод временски разложених пертурбованих угаоних корелација (TDPAC)

Експериментални метод временски разложених пертурбованих угаоних корелација^{xxxii} одликује се високом временском резолуцијом.^{xxxiii} TDPAC метода је дала велики подстрек развоју нуклеарне физике и значајне експерименталне резултате, а и данас се доста напора улаже у тражењу хардверских и софтверских решења која би још више побољшала временску резолуцију методе.



Слика 4.1. Детекторски део коинцидентног спектрометра.

Велику примену нуклеарна метода TDPAC нашла је у физици кондензованог стања материје, јер се употребом додатне опреме која не ремети рад читаве инструментације за коинцидентна мерења попут: криостата, пећи (слика 4.1), вакуумских комора, комора за високе притиске и лабораторијских магнета, могу пратити статичке и динамичке особине система.

^{xxxii} TDPAC енг. акроним од “Time Differential Perturbed Angular Correlation”

^{xxxiii} Већ више од педесет година у Институту за нуклеарне науке „Винча” изводе се експерименти методом пертурбованих угаоних корелација. Родоначелник ове области у Србији, односно ондашњој СФРЈ, био је академик др Стеван Коички. Великим ентузијазмом примену методе је наставио др Божидар Цекић са сарадницима у Лабораторији за нуклеарну и плазма физику, ИНН „Винча”.

4.1.1. Принцип мерења TDPAC техником

Вероватноћа да се γ -зрак емитује у односу на неки правац у простору, зависи од угла који тај правац затвара са правцем средње вредности угаоног момента система. Ако на неки начин таквом систему побуђених језгара уредимо спинове, дистрибуција емитованог зрачења зависиће од спина језгара, насељености поднивоа и мултиполности зрачења. Угаоне корелације γ -зрака омогућене су изотропношћу \mathbb{R}^3 простора [159]. Детекција угаоне корелације γ -зрака у времену даје нам информације о језгру или о средини у којој је језгро и за чије време се не догађа деструкција мерених објеката. Бројачи коинцидентног система који се налазе у хоризонталној равни и образују захтевани угао θ , региструју два γ -зрака тачно из одређене каскаде настале распадом једног језгра. Први детектовани γ -квант својим правцем дефинише преферентни правац оријентације језгара, док нам расподела по азимуту другог γ -кванта носи информацију о насељености интермедијарног нивоа. Број регистрованих коинциденција у функцији од θ даје угаону корелацију између γ -зрачења [1426]:

$$N(\theta) = C_0 e^{-\frac{t}{\tau}} W(\theta) \quad 4.1$$

где је дирекциона корелација, $W(\theta)$, дефинисана једначином 3.56, док је параметар C_0 објашњен у поглављу 4.1.3.

Пертурбација језгра као последица постојања у односу на језгро спољашњих електромагнетних поља са којима језгро интерагује својим електричним и магнетним моментима изазваће промену насељености интермедијарних подстања са временом, што ће изазвати и промену угаоне корелације са временом. Због тога се читава метода назива временски разложене пертурбоване угаоне корелације. У TDPAC мерењима угао између детектора θ_0 остаје непромењен у току мерења и посматра се γ - γ коинцидентни одброј у времену. Зраци γ_1 и γ_2 окидају „старт” и „стоп” коинцидентног кола, а регистровани временски интервал се складишти у одређеном временском каналу. Одброји по каналима описују се следећом функцијом:

$$N(\theta_0, t) = C_0 e^{-\frac{t}{\tau}} W(\theta_0, \omega_1, \omega_2, \dots, t) \quad 4.2$$

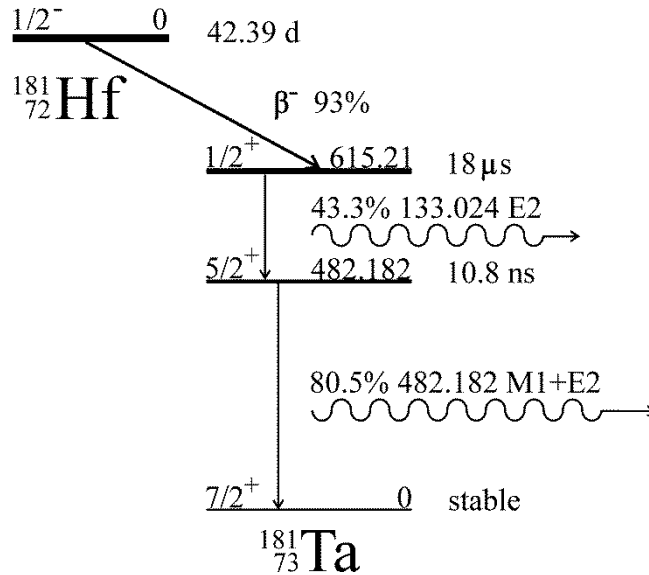
У једначини 4.2, присутне су модулације са угаоним фреквенцијама ω_i које су у класичној слици повезане са прецесијом нуклеарног спина (слика 3.11), док су у општем случају поликристалног узорка дефинисане једначином 3.67.

4.1.2. РАС пробе

Радиоактивна језгра од којих очекујемо одговор из материјалне средине у којој се налазе називамо пробама. У испитиваном материјалу, пробе се могу добити након процеса озрачавања, додати током процеса синтезе узорака, процесом дифузије или путем имплантације. Пробе могу бити конституент или нечистоћа у узорку или додати изотоп^{xxxiv}. Избор пробе за испитивање материјалне средине од интереса често није руковођен нуклеарним особинама пробе, већ и њеном хемијском природом [160]. Неопходни услови да би неки радиоактивни изотоп користио као РАС проба су: велики принос у популисању и депопулисању интермедијарног нивоа γ - γ каскаде, велика анизотропија каскаде, енергије γ -зрака реда 100 keV које су ради ефикасне детекције добро енергијски раздвојене, поседовање довољно великог магнетног момента ($\mu \geq \mu_N$) и електричног квадруполног момента (≥ 0.1 b) интермедијарног нивоа, време живота интермедијарног стања између 10 и 1000 ns. Време полураспада језгара родитеља је такође значајни фактор у избору пробе. Према том временском интервалу РАС експерименте можемо да поделимо у зависности времена полураспада родитеља на: периоди полураспада родитеља реда 10 дана ($T_{1/2}({}^{181}\text{Hf}/{}^{181}\text{Ta}) = 42.39$ d; $T_{1/2}({}^{111}\text{In}/{}^{111}\text{Cd}) = 2.81$ d) који омогућавају систематичне студије узорака изведене у лабораторијама, периоди полураспада родитеља реда неколико сати ($T_{1/2}({}^{111\text{m}}\text{Cd}) = 49$ min) где се ради једно мерење по узорку које се изводи на реакторском или акцелераторском каналу, периоди полураспада родитеља мањи од 10 min за тзв. “on-line” мерења на акцелераторском каналу где се пробе непрестано имплантирају у проучавани узорак.

Ради проучавања локалних структура и хиперфиних интеракција у широком температурском опсегу, ${}^{181}\text{Hf}$ се намеће као добра проба. Добија се захватом термалних неутрона од ${}^{180}\text{Hf}$ чији је пресек за захват $\sigma = 13.04(7)$ b [161].

^{xxxiv} dopant



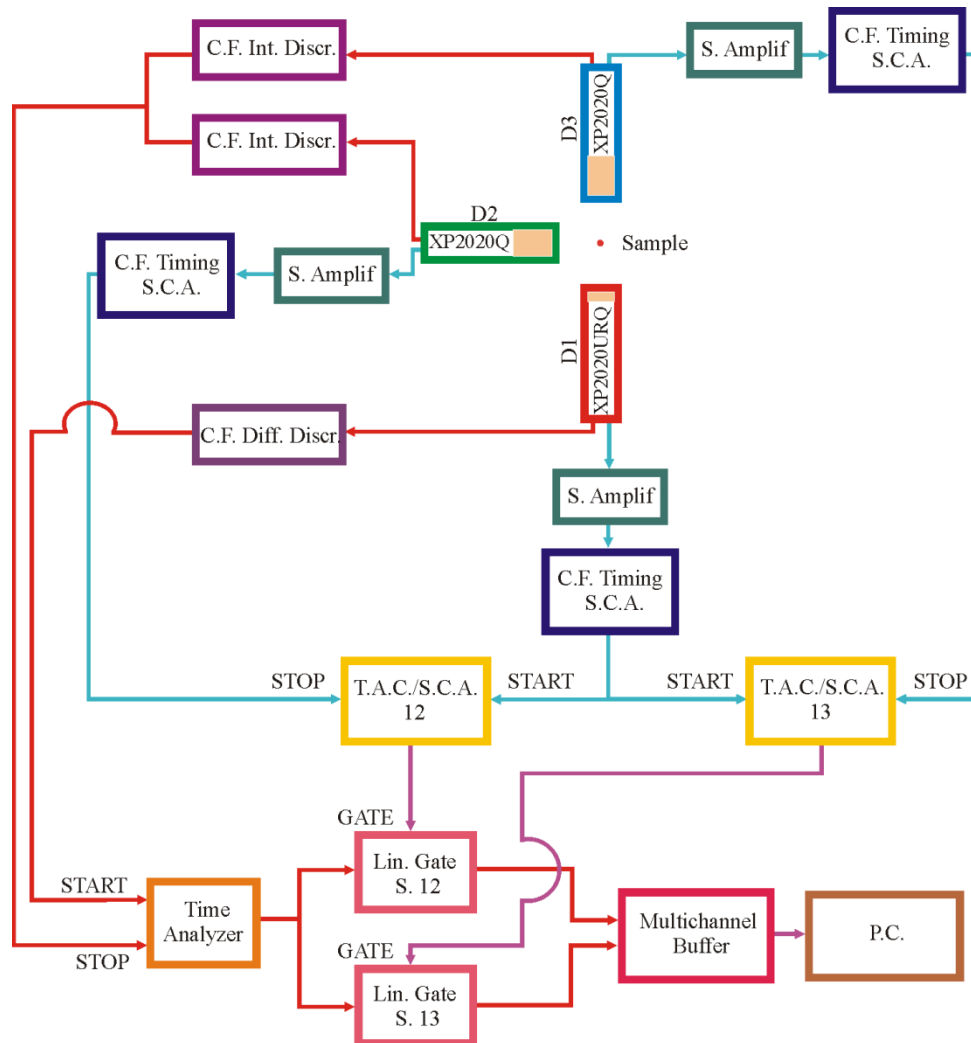
Слика 4.2. Шема распада ^{181}Hf , према подацима из референце [161].

Због овако великог пресека могуће је озрачавањем малих концентрација Hf добити велику активност узорка. Каскада од интереса за експеримент (слика 4.2) одвија се нуклеарним прелазом са стања спина $I = +1/2$ на интермедијарно стање са спином $I = +5/2$, при томе емитујући γ -зрак енергије 133.024 keV чисте мултиполности E2. Време полуживота интермедијарног стања износи $T_{1/2} = 10.8(1)$ ns. Величина квадруполног момента интермедијарног стања је $Q = +2.35(6)$ b, док магнетни момент интермедијарног стања износи $\mu = +3.29(3) \mu_N$. Новим распадом језгро прелази у основно стање чији је спин $I = +7/2$ уз емисију γ -зрака енергије 482.182 keV двокомпонентне мултиполности M1+E2 и амплитудом мешања $\delta = 4.76(4)$ [161]. Из шеме распада, слика 4.2, може да се израчуна да РАС мерљива γ - ^{181}Ta -каскада чини 32.4% од укупних распада ^{181}Hf .

4.1.3. Коинцидентни сцинтилациони спектрометар са три ВаF₂ детектора

Најпростији коинцидентни спектрометар састоји се од два детектора који затварају одређени угао и од пратећег коинцидентног кола. Увођење додатних детектора омогућава краће време мерења, јер се симултано врши мерење на више различитих углова од интереса. Осим уштеде у времену, вишедетекторски мерни систем омогућава и смањење систематске грешке попут помака угаоне

корелационе функције услед присуства магнетних пертурбационих поља и помака услед имулса (“drifts”) у електроници [159].



Слика 4.3. Шема коинцидентног спектрометра са три BaF_2 детектора.

Шема коинцидентног система са три BaF_2 детектора за мерење пертурбованих угаоних корелација γ -зрачења (слика 4.3) представља апаратуру тзв. “fast–slow” режима рада, која омогућава да се мерења у енергијском домену и временском домену изводе одвојено. Временска анализа сигнала врши се у брзој грани, а разврставање по енергијама у спорој грани. Бројачи су постављени на специјалне носаче од дурала. Носачи бројача налазе се на корелационом столу (плоча облика кружног прстена од алуминијума прецизно избаждарена по степенима) и имају два степена слободе кретања, радијални и угаони. Одабрали

смо да су детектори на растојању 5 cm од центра, односно места на коме се налази извор зрачења. Такође смо одабрали да детектор D1 и детектор D2 образују угао од -90° , док истовремено D1 и D3 образују угао од 180° . Детекторски систем се центрира помоћу мобилног специјалног шилка који се монтира на централни отвор стола. Овај отвор омогућава и лако постављање пећи за испитивани узорак и којој се стабилно одржава и аутоматски контролише температура до 1250 K. Такође, на сто може да се постави и Dewar–ов суд у који се радиоактивни узорак поставља у течни азот (78 K). Корелациони сто је уземљен, како би се детекторски систем заштитио од паразитских струја и спољашњих електростатичких утицаја.

Сигнали који су настали у детектору транспортују се једноструко заштићеним коаксијалним кабловима до коинцидентног кола где се даље обрађују. Заштићени каблови су потребни ради минимизирања шума који настаје од лутајућих електромагнетних поља. Детектор D1 садржи цилиндрични BaF_2 кристал дијаметра 35 mm и висине 10 mm за детекцију првог γ –зрака (133 keV) из ^{181}Ta каскаде и сигнал који он производи називамо се „Старт” сигнал. Детектори D2 и D3 садрже цилиндричне BaF_2 кристале дијаметра 35 mm и висине 40 mm за детекцију другог γ –зрака (482 keV) из ^{181}Ta каскаде и сигнале које они производе називамо „Стоп” сигнаlima.

Брза компонента сцинтилације BaF_2 кристала користи се за формирање излазног сигнала у брзој грани коинцидентног спектрометра. Позитивни импулси изводе се са седме диноде фотомултипликатора, да би их затим брзи претпојачавач појачао и инвертовао. Потом се овакав сигнал брзог излаза у случају детектора D1 води на диференцијални дискриминатор константне фракције^{xxxv} у коме се врши обрада сигнала по времену. Излаз из дискриминатора је логички импулс који стартује јединицу која претвара време у амплитуду TA^{xxxvi} . Сигнали брзих излаза детектора D2 и D3 воде се до улаза у електронске јединице интегралних дискриминатора константне фракције^{xxxvii} у којима се такође врши обрада сигнала по времену. На излазима из дискриминатора повезаних са D2 и D3 су логички импулси који заустављају јединицу која претвара време у амплитуду TA [159].

^{xxxv} Differential CF (Constant Fraction) Discriminator

^{xxxvi} Time Analyzer

^{xxxvii} Integral CF (Constant Fraction) Discriminator

Сигнал спорог излаза детектора D1 појачава се спектроскопским појачивачем (SA) и уводи у једноканални анализатор (CF Timing SCA) где се одабирају само они сигнали који одговарају енергији од 133 keV. Логички излаз ове јединице постаје улазни сигнал „Старт” претварача времена у амплитуду TAC/SCA 12 и TAC/SCA 13. Спори излази детектора D2 и D3 дају импулсе који се после појачања у (SA) анализирају у једноканалним анализаторима (CF Timing SCA) тако да се одабирају само сигнали енергије од 482 keV. Логички сигнали са излаза ових јединица постају улазни сигнали „Стоп” претварача времена у амплитуду TAC/SCA 12 и TAC/SCA 13, респективно.

Сигнали се стављају у коинциденцију у претварачу времена у амплитуду брзе гране ТА, одакле се сигнал води у јединицу "Linear Gate and Stretcher" 12 (и 13), где се врши одабир одговарајућих сигнала из брзе гране тзв. “gate”–ом помоћу логичких сигнала који стижу из претварача времена у амплитуду енергијских грана TAC/SCA 12 и TAC/SCA 13, респективно. Излаз јединице "Linear Gate and Stretcher" 12 (и 13) води се у засебне улазе вишеканалног анализатора^{xxxviii}, који је хардверски и софтверски повезан са стоним рачунаром (PC). У колу се налазе компоненте за временско усклађивање сигнала, а извршено је и одговарајуће усклађивање ширина импулса јединица у колу [159].

Број регистрованих коинциденција, користећи једначину 4.2, дат је следећим изразом [162]:

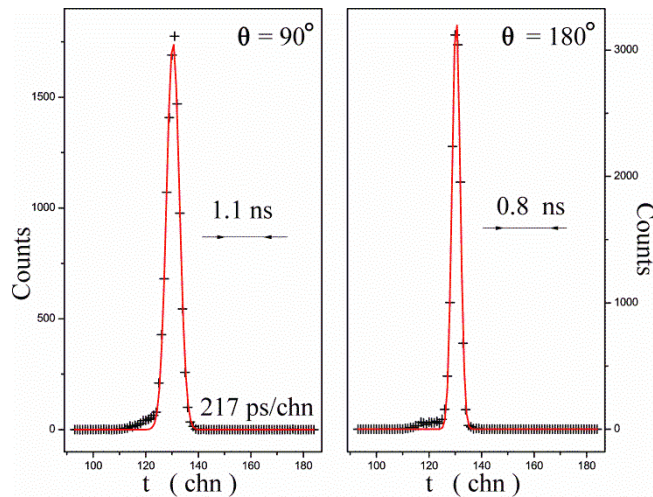
$$N(\theta_0, t) = N_0 \frac{1}{\tau} \varepsilon_i \varepsilon_j a_{ij} T_{ij}(t) \Delta_{ij}(t) e^{-\frac{t}{\tau}} W(\theta, t) + B_{ij}(\theta_0, t) \quad 4.3$$

када је $\theta_0 = 90^\circ$ индекс $i = 1$ за D1 и $j = 2$ за D2. За случај $\theta_0 = 180^\circ$ индекс $i = 1$ за D1 и $j = 3$ за D3. Угаона и временска резолуција нису узете у разматрање. N_0 је активност извора, односно број распада у секунди, $\Delta_{ij}(t)$ је ширина канала анализатора времена за време t , $T_{ij}(t)$ је ефикасност електронике коинцидентног система (време акумулације спектра кориговано за мртво време кола), τ је време живота интермедијарног стања, ε_i (и ε_j) је ефикасност детектора, a_{ij} описује корелисану самоапсорпцију у извору, $W(\theta_0, t)$ је дирекциона корелациона функција. Фон је дат изразом за случајне коинциденције $B(\theta_0, t) = N_0^2 \varepsilon_i \varepsilon_j T_{ij}(t) \Delta_{ij}(t)$. Укључивање временске резолуције, која потиче од експерименталне апаратуре

^{xxxviii} Multichannel buffer (MCB)

($F(T)$ из једначине 3.59) и њене пуне ширине на пола висине ($\approx 2\tau_0$), као и коначног просторног угла којег виде детектори ($\Delta\Omega/\Omega$) захтева усредњавање вероватноће за детектовање каскаде.

Корекција одброја на фон може да се изврши тако што се мере случајне коинциденције. Бележи се коинцидентни спектар за време $t < 0$ (када „Стоп” сигнал претходи „Старт” сигналу у претварачу времена у амплитуду – осим бележења случајних коинциденција, тј. када γ_1 и γ_2 не потичу из распада истог језгра, могуће је и бележење лажних сигнала чије је порекло у електроници) и у том региону тражи се средња вредност одброја по каналу. Тачност овако одређеног фона у случају велике брзине бројања коинциденција, одређена је линеарношћу $T_{ij}(t)$ у областима $t < 0$ и $t > 0$. Други начин да се фон измери је да се усредњи одброј по каналу у региону који представља десету периоду полураспада интермедијарног стања, јер је број правих коинциденција занемарљив у том временском интервалу.



Слика 4.4. Крива временског разлагања комбинације детектора D1 и D2 (лево). Крива временског разлагања комбинације детектора D1 и D3 (десно). Резолуција промптне криве ($fwhm \sim 2\tau_0$) прерачуната је на основу временске калибрације спектра, 0.217 ns/chn .

Временска резолуција коинцидентног система измерена је на ^{60}Co (слика 4.4). Мерења су извршена у истим експерименталним условима као што су за мерење каскаде $133 \text{ keV} - 482 \text{ keV}$ језгра ^{181}Ta . Compton–овим расејањем ови

зраци смањују енергију, а коинцидентни систем региструје само оне чије вредности задовољавају подешене енергијске прозоре дискриминатора. Време полураспада интермедијарног стања ^{60}Co је 0.713 ps [161], што нам даје за право да сматрамо да су оба зрака каскаде емитована истовремено, те ширина резолуционе криве потиче само од инструменталне ширине коинцидентног сцинтилационог спектрометра [159].

Коинцидентни спектрометар који се састоји од три непокретна бројача има своје недостатке. Добијени подаци имају већу неодређеност него што је то код ротирајућег система са два детектора. Први недостатак је корекција ефикасности. Један пар детектора са пратећом инструментацијом окарактерисан је вредностима $T_{ij}(t)$ и $\Delta_{ij}(t)$ које у општем случају не одговарају другом пару детектора. Вредност ефикасности електронике $T_{ij}(t)$ је под утицајем ефекта нагомилавања у оба спектра. Ширина канала $\Delta_{ij}(t)$ може да се разликује због дисторзије проузроковане електронским колима. Други недостатак је у померању времена, уколико оба спектра немају временску нулу у истом каналу вишеканалног анализатора. Онда, за $t \geq 2\tau_0$ појавиће се лажни, временско независни, допринос $R(t)$ (функција ће бити дефинисана у поглављу 4.1.4). За временски интервал $0 \leq t \leq 2\tau_0$ разлика у временској нули спектра може произвести велики лажни временско зависни допринос функцији $R(t)$ у неколико првих ns времена. Ова систематска грешка може да се умањи “*a posteriori*”. Постоји могућност компјутерског поравнања, где се додавањем или одузимањем одређеног броја канала обезбеђује да су временске нуле спектра у истом каналу. Далеко боља несигурност измерених резултата обезбеђује се коинцидентним системом од четири непокретна детектора.

4.1.4. Програми за прикупљање података и обраду резултата мерења

За прикупљање података добијених од коинцидентног спектрометра са три ВаF₂ детектора коршћена је Ortec–ова јединица Multichannel buffer 919E, која је хардверски и софтверски повезана са стоним рачунаром. Ortec–ов “Maestro II” је софтверски пакет са којим су прикупљани подаци и са којим је управљано мерењима.

Пре мерења урађено је одређивање канала временске нуле у одговарајућим секторима вишеканалног анализатора у којима се бележе коинцидентни спектри, односно снимљене су тренутне (prompt–не) криве детекторских парова (D1 и D2; D1 и D3; слика 4.4). Код сваког забележеног коинцидентног спектра мерених узорака фон је добијен усредњавањем одброја по каналу за око 70 канала (пре временске нуле у спектру).

Експериментална анизотропија пертурбованих угаоних корелација формира се на следећи начин:

$$R(t) = 2 \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)} \quad 4.4$$

где су $N(90^\circ, t)$ и $N(180^\circ, t)$ коинцидентни одброји при непромењеним угловима у току мерења између „Старт” и „Стоп” детектора. Вредности експерименталне анизотропије $R(t)$ и фона $B(\theta_0, t)$ из коинцидентних одброја $N(\theta_0, t)$ и пропација њихових неодређености добијене су програмом Excel из Microsoft Office програмског пакета.

Изречуната експериментална анизотропија $R(t)$ кореспондира:

$$R(t) \approx A_{22}^{\text{exp}} G_{22}(t) \quad 4.5$$

уз претпоставку да се A_{44} може занемарити (јед. 3.67). A_{22}^{exp} узима у обзир све неопходне експерименталне корекције, првенствено на просторни угао детектора и корекцију на геометријски облик извора.

Обрада TDPAC спектра ($R(t)$), односно тражење најподесније теоријске криве за спектар уз израчунавање брзе Fourier–ове трансформације^{xxxix} у фреквентном домену, урађена је програмом DEPACK (верзија 990113) [163]. Обрада података овим програмом заснива се на методи најмањих квадрата. Улазни параметри су: време прве тачке, спин (5/2) и време живота интермедијарног нивоа ($\tau = 15.581 \text{ ns}$)¹⁸¹ Та пробе, временски независно померање функције $R(t)$, параметар a_0 , временска калибрација система [ns/ch] и параметри угаоне корелације A_{22} и A_{44} .

Почетне параметре за процедуру фитовања података можемо да проценимо из Fourier–овог трансформа експерименталне анизотропије $R(t)$. То су угаоне интеракционе фреквенције, параметри асиметрије и амплитуде интеракција.

^{xxxix} FFT

Такође, на основу FFT могу да се грубо процене и параметри пригушења. За Lorentz–ов облик расподеле фреквенција, параметар δ (јед. 3.77) у програму DEPACK уноси се са негативним предзнаком. Тада се у изразу за пертурбациону функцију (јед. 3.77), а самим тим и у изразу за $R(t)$ појављује фактор $\exp(\delta \cdot \omega_i \cdot t)$. У супротном, ако је $\delta > 0$, програм користи Гауβ–ову расподелу и у изразу за временски зависну пертурбациону функцију појављује се фактор $\exp(-0.5(\delta \cdot \omega_i \cdot t))^2$. Уместо корекције на просторни угао уводи се редукција A_{22} и A_{44} параметара. Конволуција теоријске функције $R(t)$ и криве временске резолуције Гауβ–овог типа ($\sigma \approx \tau_0$) даје:

$$R(t) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} P(t-t') \cdot e^{t'/\tau} \cdot R(t') dt'}{\int_{-\infty}^{+\infty} P(t-t') \cdot e^{t'/\tau} dt'} \quad 4.6$$

У случају да промптни допринос у коинцидентном спектру није поништен при формирању функције $R(t)$, програмом DEPACK могуће је добити амплитуду и $fwhm$ промптног дела криве. Уколико је $|fwhm| > 2\tau_0$, од вредности уноса $fwhm$ ($fwhm > 0$ или $fwhm < 0$) зависи да ли се додаје додатни фактор Гауβ–овог облика ($\exp(-0.5(fwhm \cdot \omega_i))^2$) или Lorentz–овог облика ($\exp(-\omega_i \cdot fwhm)$).

Скуп улазних параметара за анализу података експерименталне анизотропије одговарајућом теоријском кривом је:

1. за анализу подесна угаона фреквенција ω_Q^0 и која је повезана са угаоном фреквенцијом електричне квадруполне интеракције (јед. 3.46)
2. параметар асиметрије η (јед. 3.33)
3. Larmor–ова угаона фреквенција ω_L (јед. 3.45)
4. поларни углови (β, γ) који дефинишу правац вектора хиперфиног магнетног поља B_{hf} у систему главних оса дефинисаних са V_{zz} , V_{yy} и V_{xx} главним компонентама тензора EFG . Лабораторијски координатни систем дефинисан је системом детектора, тако што правац узорак–детектор „Старт” дефинишу x –осу, док правац узорак–детектор „Стоп (90°)” дефинише y –осу
5. амплитуда (фракција)
6. “*damp*” – фактор пригушења δ

Прво се изврши дијагонализација Хамилтонијана статичке интеракције за задате комбинације параметара. Затим се нумерички прорачунава пертурбациона функција $G_2(t)$ (јед. 3.77), јер више не може аналитички да се изрази. На крају се формира функција која се нумерички прорачунава и задата је са $2/3(W(\text{стоп1})-W(\text{стоп2}))$ где је $W(\theta) = \sum_k A_{kk} G_{kk} P_k(\theta)$, што за $k = 2$ одговара случају $A_{22} G_{22}$ односно експерименталној анизотропији $R(t)$.

4.2. Mössbauer–ов спектрометар

У шест деценија постојања, Mössbauer–ови спектрометри прошли су развојни пут од првих прототипова, уствари грамафона са причвршћеним извором, до крајње суптилног минијатурног Klingelhöfer–овог спектрометра MIMOS II који је у јануару 2004. године анализирао узорке на планети Марс. У основи, спектрометре Mössbauer–овог ефекта делимо на основу геометрије сакупљања података: трансмисионе и рефлектујуће. У трансмисионом режиму детектујемо γ –зраке, док у рефлектујућем режиму детектујемо емитоване, конверзионе електроне^{x1} из површинских слојева узорка. Данас је омогућена анализа енергије и угаоне дистрибуције конверзионих електрона^{xli}.

4.2.1. Mössbauer–ов спектрометар са константном брзином

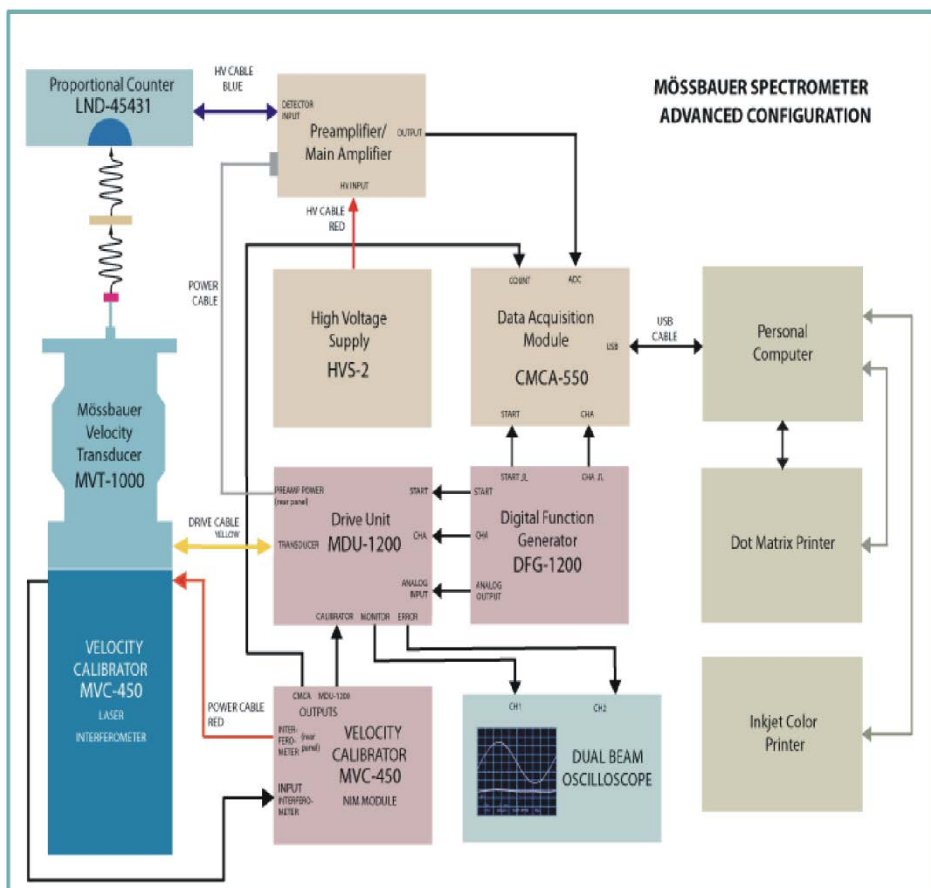
Једна од најчешће коришћених поставки Mössbauer–овог спектрометра је режим рада у трансмисионој геометрији. Узорак, који има улогу апсорбера, је непокретан и налази се у колимисаном снопу одговарајућих γ –зрака. Узорак мора да садржи одређену количину Mössbauer–овог изотопа, и то у основном стању. Извор γ –зрака има могућност кретања што му омогућава електромеханички трансдуктор брзине^{xlii}, на који је постављен. Овај уређај омогућује извору да се креће у контролисаном режиму како би остварио услове за Doppler–ов ефекат [115k]. Осим трансдуктора са извором, саставни делови Mössbauer–овог спектромета који управљају и стабилишу кретање извора су: клупа, јединца за

^{x1} Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy - CEMS

^{xlii} Depth selective CEMS - DCEMS

^{xliii} енг. velocity transducer

управљање трансдуктором, генератор функције за трансдуктор, калибратор брзине са ласером.



Слика 4.5. Mössbauer–ов спектрометар произвођача *Wissenschaftliche elektronik GmbH, Starnberg, Germany*. Приказану конфигурацију поседује Лабораторија за нуклеарну и плазма физику, Института за нуклеарне науке „Винча”, Универзитета у Београду.

Како би читав мерни систем имао што бољу енергијску резолуцију, од система који управља кретањем Mössbauer–овог извора захтева се велика прецизност и стабилност. У спектроскопији ^{57}Fe остварује се тачност боља од 10^{-2} mms^{-1} , електромеханичким трансдуктором типа мембране на звучнику. Овом техником остварује се прецизан режим рада у интервалу брзина од 1 mms^{-1} и мање до неколико cms^{-1} . Модул генератор функције обезбеђује сигнал референтног напона U_R којим снабдева јединцу за управљање трансдуктором. Осим тог сигнала, генератор функције обезбеђује и низ сигнала који синхронизују рад

вишеканалног анализатора са радом јединце за управљање трансдуктором. Главни елемент трансдуктора је штап на чијем једном крају је постављен извор и који може да врши кретање искључиво дуж осе цилиндра. Око штапа налазе се још два калема унутар којих постоји јаки перманентни магнет сачињен од легуре неодимиум–гвожђе–бор. У први калем^{xliii} стиже сигнал, U_R , и магнетним пољем које је створено у његовом унутрашњем делу делује на перманентни магнет што омогућава убрзање штапа. Други магнет пак, својим кретањем кроз други соленоид^{xliv} ствара сигнал U_{resp} којим се проверава и коригује рад трансдуктора. На овај начин остварује се одступање од линеарности 1% од номиналне амплитуде. Најчешће коришћени облик рада трансдуктора је кретање са константним убрзањем односно да брзина има триагоналну (тестерасту) зависност од времена. Осим ове форме кретања модул генератор функције омогућава и рад трансдуктора у синусном режиму, како и у режиму константне брзине са нагибом прелаза од 5, 10, 20 и 40 %. Препоручена основна фреквенција кретање са константним убрзањем од стране произвођача износи 23 Hz, док му се амплитуда дефинише задавањем U_R . Разлика U_R и U_{resp} назива се сигнал грешке и може да се прати на осцилоскопу. Ради оптимизације уређаја вредности грешке могу да се мењају променом одређених параметара у јединци за управљање трансдуктором. Клупа осим механичког подешавања равни у којој се налази трансдуктор има улогу обезбеђивања колинеарности снопа, узорка и прозора на детектору. Такође, заједно са масивним постољем обезбеђује антивибрациону заштиту уређаја.

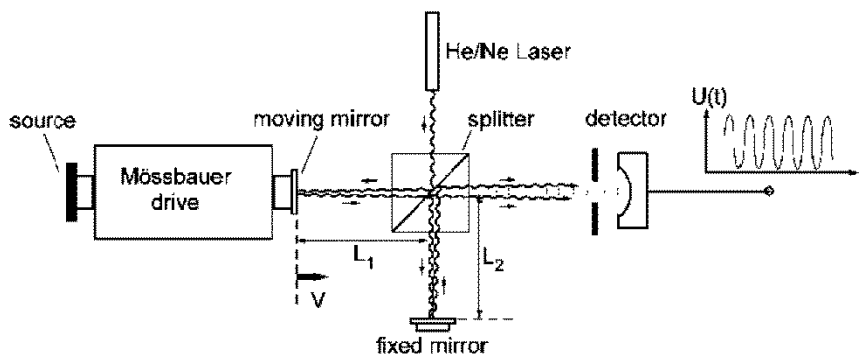
Од суштинског значаја је да се сваком каналу додели брзина. То је могуће учинити “*a posterior*” и на основу калибрације учињене фитовањем спектра α -Fe калибратора. Други начин је уз помоћ ласерског Michelson–овог интерферометра.^{xlv} Ласерски интерферометар састоји се од 1 mW He–Ne ласерске цеви са сопственим извором напајања, оптичким компонентама и фотодетекторима [164]. Изван интерферометарског кућишта постоји једна оптичка призма која је закачена на позадину носача извора и која може да се креће заједно са њим. Два коинцидентна ласерска зрака се спајају и падају на

^{xliii} drive coil

^{xliv} pick-up coil

^{xlv} Такав интерферометар поседује Mössbauer–ов спектрометар у Лабораторији за нуклеарну и плазма физику, ИНН „Винча”.

фотодиоду, на чијем се електронском колу услед интерференције генерише АС напон. Фреквенција овог напона је пропорционална тренутној брзини померајуће призме, односно разлици у путу два суперпонирајућа зрака која износи $\Delta S=2(L_1-L_2)$.



Слика 4.6. Шема ласерског интерферометра за апсолутну калибрацију брзине Mössbauer–овог трансдуктора. Преузето из: Gütlich, P., Bill, G., and Trantwein, A.X. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Berlin, Heidelberg : Springer–Verlag, 2011. p. 33.

Кућиште ласерског интерферометра које је монтирано на трансдуктор повезано је са једним стандарним NIM модулом које снабдева кућиште енергијом и које прима аналогни сигнал од интерферометра претварајући га у дигитални. Оваквим дигиталним информацијама снабдева вишеканални анализатор и јединицу за управљање трансдуктором. Ова јединица прерачунава добијени сигнал у брзину и приказује је за изабрани канал. Подаци из вишеканалног анализатора могу да се пренесу на персонални рачунар где се даље обрађују.

У стандардне елементе нуклеарне инструментације за извођење Mössbauer–овог експеримента у пропусној геометрији убрајамо: пропорционални бројач, извор високог напона, претпојачавач и појачавач, док су једноканални дискриминатор и вишеканални анализатор од стране произвођача спојени у једну јединицу.

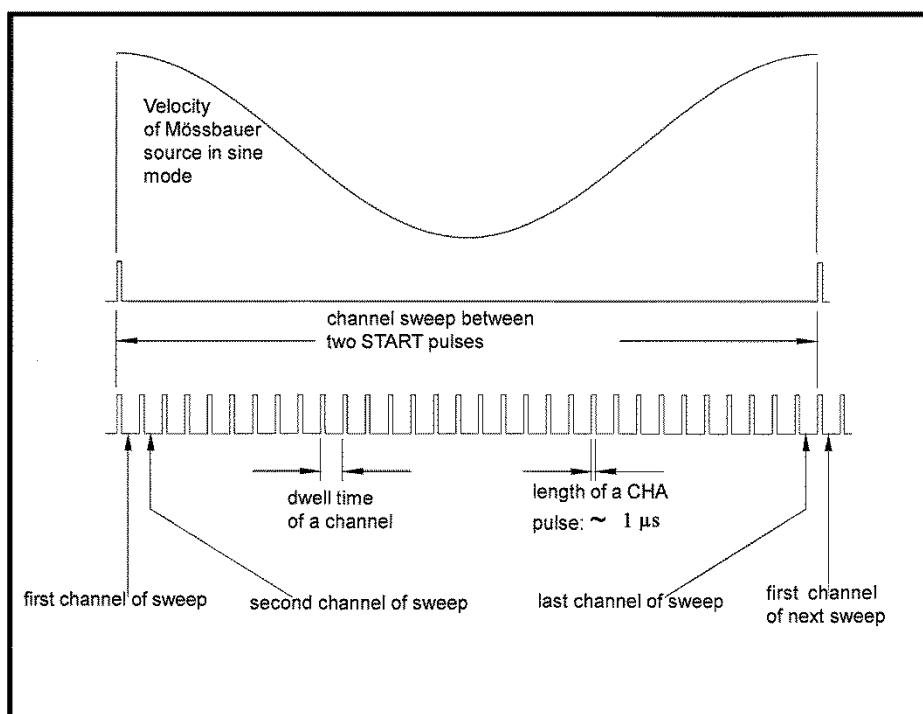
Пропорционални бројач је најчешће коришћени бројач у ^{57}Fe – Mössbauer–ове спектроскопији. Радни гас бројача чини мешавина инертних гасова аргона, криптона и ксенона који су затворени у цилиндричну комору под притиском од

10^5 Pa. Уобичајено је да се мешавини инертних гасова дода до 10% метана, тзв. загасујуће смеше. Аргон је мање осетљив на γ -зраке од 122 и 136 keV, али је врло осетљив на γ -зрак од 14.413 keV ако су димензије коморе довољне да задовоље инеракциону дужину овог зрака [115]. Улазни прозор за зраке је од берилијума. Ефикасност детекције пропорционалних детектора за γ -зрак од 14.413 keV је од 60 до 80%. Произвођач је у спецификацији навео да резолуција детектора за линију ^{109}Cd износи 10%.

Због тога што на излазу бројача не настаје превелик напонски импулс, потребно је да се тај импулс појача претпојачавачем. Напонско осетљив претпојачавач се поставља што ближе бројачу, ради смањивања дужине кабла који их спаја. Ово је потребно како се однос сигнал/шум дефинисан карактеристикама бројача не би погоршао додатном капацитивношћу кабла. Линеарни „импулс са репом” из претпојачавача шаље се у појачавач на даље обликовање и појачање. У односу на изабрано појачање амплитуда може да достигне највише 10 V по NIM стандарду. Избором начина обликовања импулса утичемо на однос сигнал/шум, балистички дефицит и нагомилавање импулса, чинећи компромис између брзине бројања и резолуције. Искусствено смо добили резолуцију од 9.5% за појачања која дају висину импулса између 3.5 и 5 V бирајући биполарни тип имулса чије је време обликовања 0.7 μs .

У ранијим верзијама Mössbauer-овог спектроскопа импулси након појачавача су се процесуирали у једноканалном анализатору који их је селектовао по енергијама, односно одсецао све импулсе који по енергији нису одговарали задатој вредности енергија Mössbauer-ове резонантне линије. Нова јединица произвођача Wissel омогућава и селектовање и складиштење података у једном. Дата јединица, СМСА-500 [165], поседује интегрисани А/D конвертор, тако да се аналогни имулси из појачавача претварају у дигиталне. Ту је постављен прозор за селектовање, тако да ова јединица не само да смешта импулсе у различите адресе меморије у зависности од времена појављивања, већ је у могућности да чува импулсе и у зависности од њихове висине. Трећа начин рада овог уређаја, вишеканални скалирајући режим, омогућава прикупљање импулса који долазе од ласерског интерферометра. Рад ове јединице је контролисан и синхронизован од стране генератора функције. „Старт” импулс генератора функције поставља

бројач на почетну адресу меморије и почиње бројање импулса све док се на улазу СНА не појави импулс. Тада се садржај бројача смешта у адресу #0 тако да у бројачу догађаја нема више одброја. Следећа појава импулса на улазу СНА смешта садржај бројача у адресу #1 меморије. Када и последња адреса у низу прими одброј од бројача догађаја, поновним сигналом „Старт” се изабера адреса #0. Време трајања једног СНА–импулса у збиру са временом отворености канала, тј. време за које бројач догађаја броји, назива се време задржавања у каналу^{xlvi}. Највећи број канала који генератор функције нуди је 8192 канала. Време задржавања у каналу дефинисано је изабраним укупним бројем канала и основном фреквенцијом трансдуктора од 23 Hz. Избором 1024 канала одредили смо дужину трајања задржавања у каналу од 42.5 μ s. Дужина трајања једног СНА импулса је реда величине 1 μ s.



Слика 4.7. Приказ усклађености кретања Mössbauer–овог извора у синусном режиму и одговарајуће адресе за смештај података о одброју. Преузето из: *Data acquisition module CMCA–550 instruction manuel*, референца [165].

^{xlvi} dwell time

4.2.2. Mössbauer–ови извори

Да би се неки радиоактивни изотоп користио као Mössbauer–ов извор потребно је да поседује ексцитовано и основно стање одређених нуклеарних карактеристика, како би основни услови методе били задовољени. Први услов који изотоп мора да задовољи је да му енергија прелаза није сувише велика. Резонантни захват такве количине емитоване енергије био би праћен знатним узмаком језгра апсорбера, чак и његовим трајним избацивањем из положаја у решетки. За Mössbauer–ову спектроскопију подесно је да енергије γ –зрака задовољавају:

$$5 \text{ keV} < E_\gamma = E_e - E_g < 180 \text{ keV} \quad 4.7$$

За енергије веће од 180 keV резонантна апсорпција је нарушена, док би се у случају енергија мањих од 5 keV у потпуности десила нерезонантна апсорпција таквих зрака и од стране извора и од стране апсорбера. Следећа важна карактеристика је време живота побуђеног стања. За Mössbauer–ову спектроскопију најподеснији су изотопи код којих је време живота побуђеног стања у интервалу $10^{-9} \text{ s} < \tau_N < 10^{-6} \text{ s}$. Ако је време живота дуже од 10^{-6} s таква линија је по Heisenberg–овом принципу неодређености превише уска. Код тако уских линија област резонантног преклапања је мала, па се резонантни сигнал значајно не разликује од фона. У другом случају, када је време живота побуђеног стања краће од 10^{-9} s настала линија је превише широка, што погоршава резолуцију мерног система [166].

Како побуђено стање Mössbauer–овог прелаза има кратко време живота, потребно је да се у континуитету попуни од родитеља који има дужи период полураспада него сам прелаз. Од родитеља се захтева да његов распад у највећем делу даје Mössbauer–ов фотон. Такође је важан коефицијент интерне конверзије за дати Mössbauer–ов прелаз. То је однос избачених орбиталних електрона и емитованих фотона као последица нуклеарне деекситације. Потребно је да је овај коефицијент α_{int} што мањи. Потребно је да се у нуклеарном распаду родитеља створи што мање енергије узмака језгра. Такви су, сасвим сигурно, изомерни прелази, електронски захвати и нискоенергетски бета распада.

Извор се налази у металној матрици. Потребно је да се Mössbauer–ов радионуклид налази на позицији у решетки које има кубну симетрију, а да је сама решетка немагнетна. Овакви услови су потребни како би се избегле хиперфине интеракције изотопа са електромагнетним пољима насталим од околине и обезбедила монохроматска Mössbauer–ова линија. До данас је познат 81 радиоизотоп који укупно имају 102 нуклеарна прелаза који задовољавају услове за примену у Mössbauer–овој спектроскопији [115m].

Табела 4.1. Нуклеарне карактеристике неких Mössbauer–ових извора. Преузето из: Maddock, Alfred G. (1997) *Mössbauer Spectroscopy: Principles and Applications of the Technicqus*, Horwood Publishing Limited, Chichester, West Sussex, England.

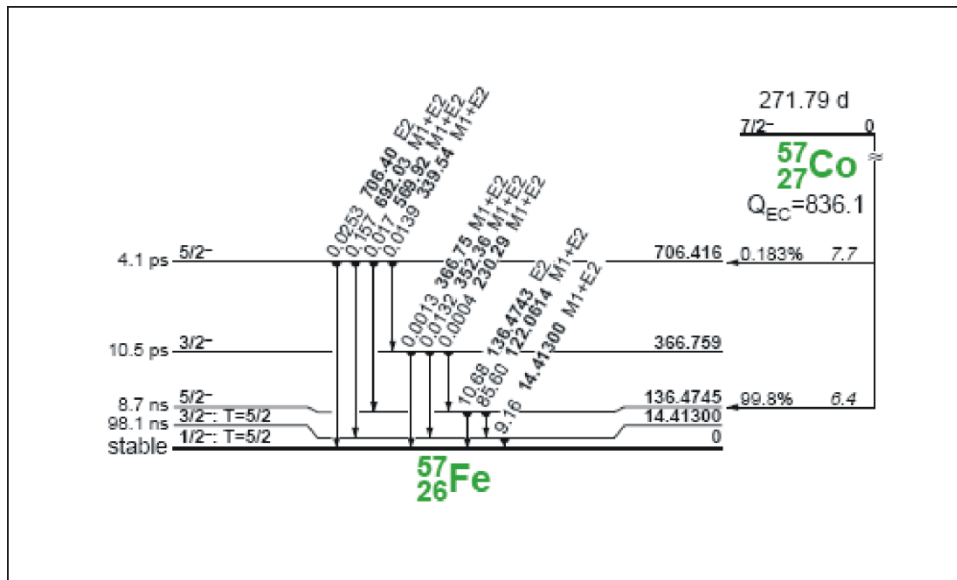
Нуклеарне величине	Елемент						
	⁵⁷ Fe	¹¹⁹ Sn	¹⁵¹ Eu	¹⁸¹ Ta	¹⁸⁹ Os	¹⁹³ Ir	¹⁹⁷ Au
Природна заст. изот. [%]	*2.2	8.58	47.7	100	16.1	62.7	100
Родитељ	⁵⁷ Co	^{119m} Sn	¹⁵¹ Gd	¹⁸¹ W	¹⁸⁹ Ir	¹⁹³ Os	¹⁹⁷ Pt
Тип распада родитеља	е.с.	i.t.	е.с.	е.с.	е.с.	β	β
T _{1/2} родитеља	*271.79d	250 d	129 d	140 d	13.3 d	31 h	18 h
E _γ ^{Mössbauer} [keV]	*14.41300	23.87	21.6	6.25	69.6	73.0	77.3
τ _{exc} [ns]	*141.53	26.5	13.0	9810	2.37	9.09	2.71
Коеф. интерне конверзије	*9.16	5.12	29	46	8	6.5	4.3
I _{exc}	-3/2	+3/2	+7/2	+9/2	-5/2	+1/2	+1/2
I _{gnd}	-1/2	+1/2	+5/2	+7/2	-3/2	+3/2	+3/2
σ ₀ -нук. ефикасни пресек	256	140	23	167	8.4	3.1	3.8
2Γ [mms ⁻¹]	0.194	0.628	1.41	0.0064	2.41	0.59	1.88
Тип емисионог γ-зрака	*M1+(E2)	M1	M1	E1	E2/M1	E2/M1	E2/M1
Знак ΔR/R	-	+	+	+	-	+	+
Q _{gnd} [b]	0	0	1.16		+0.8	+1.5	+0.59
Q _{exc} [b]	†+0.16	-0.08	1.50		-0.6	0	0
μ _i ^{gnd} изражен у μ _N	*+0.09044	-1.04	3.46	2.36	+0.66	+0.47	+0.14
μ _i ^{exc} изражен у μ _N	*-0.1549	+0.67	2.59	5.22	+0.98	+0.16	+0.42

* Приказано на основу референце [161]

† Приказано на основу референце [167]

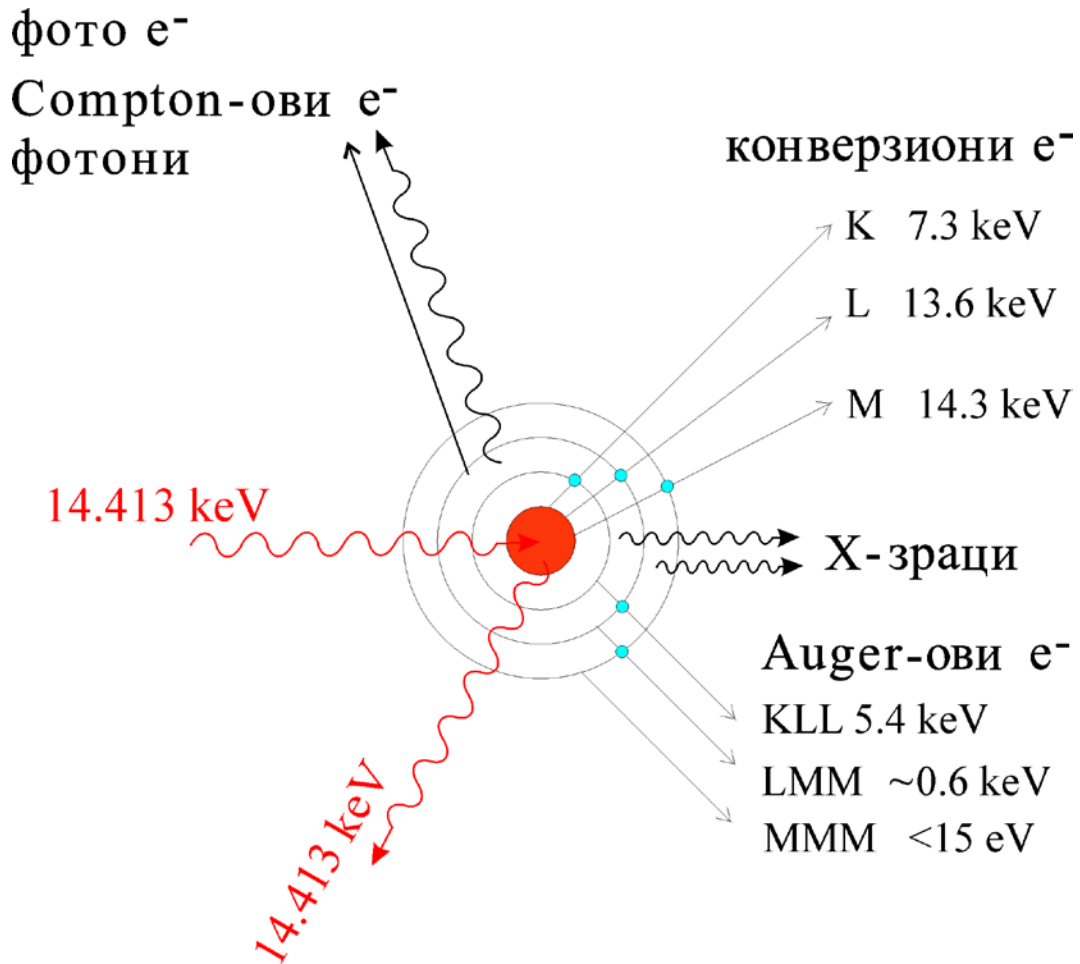
Извор који се најчешће користи у лабораторијама је изотоп ⁵⁷Fe. Побуђено стање овог изотопа добија се захватом електрона у ⁵⁷Co. Родитељ, ⁵⁷Co, добија се у нуклеарној реакцији ⁵⁶Fe(d,n)⁵⁷Co. Деутерон од 9.5 MeV који је неопходан за ову

реакцију је циклотронски производ, што овај извор чини скупим. Извор се налази у родијумској (Rh) матрици, која незнатно проширије Mössbauer–ову γ –линију од 14.413 keV. Природна ширина линије Γ износи 0.097 mms^{-1} . Енергијски конверзиони фактор износи $1 \text{ mms}^{-1} = 48.075 \text{ neV}$ [106g]. ^{57}Co који је диспергован у металној матрици рутенијума има фактор безумачне емисије $f_s = 0.78$. Недостатак ^{57}Fe као Mössbauer–овог извора и апсорбера је мала природна заступљеност овог изотопа, свега 2.2%.



Слика 4.8. Шема распада ^{57}Co електронским захватом. Први број изнад прелаза је интезитет зрака, следи енергија прелаза и на последњем месту је дата мултиполност прелаза. Преузето из: Firestone, R. B., *Table of Isotopes CD-ROM, Eighth Edition, University of California Lawrence Berkeley National Laboratory, Wiley-Interscience, Berkeley, California, 1996.*

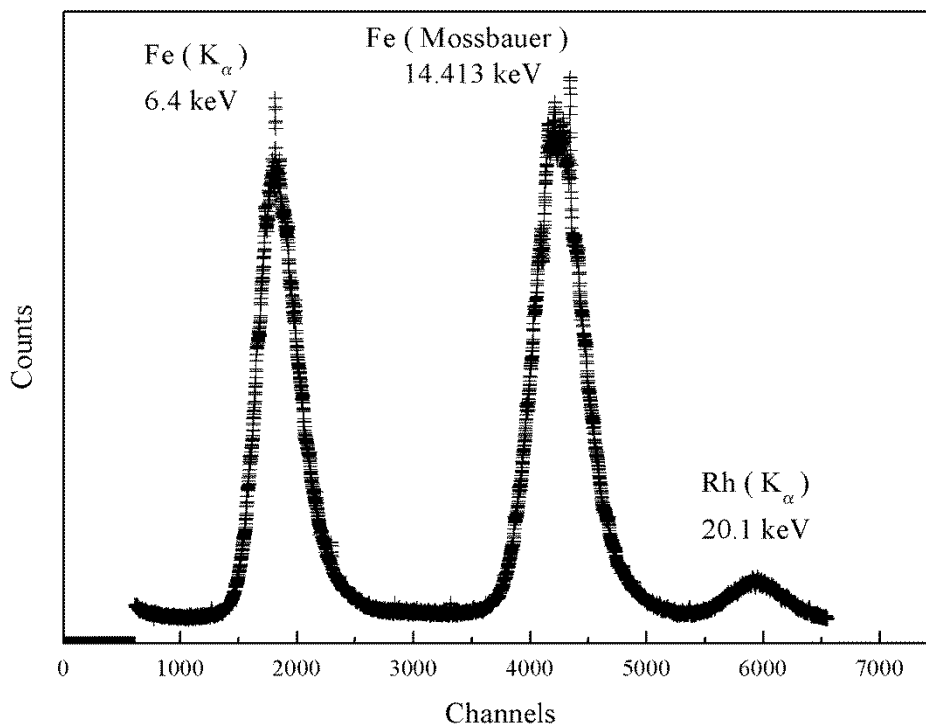
Још једно природно ограничење у обимнијем искоришћавању овог извора γ –зрака је велика вредност интерне конверзије Mössbauer–овог побуђеног стања језгра ^{57}Fe , слика 4.8. Ако интезитет γ –зрака од 122 keV–а, који у каскади пуни побуђено стање, нормирамо на 100%, онда је релативни интезитет Mössbauer–овог γ –зрака само 10.7%. Како се ^{57}Co , безмало у потпуности распада кроз ову грану, онда од читаве активности ^{57}Co извора Mössbauer–ова спектроскопија има на располагању $\sim 11\%$ од активности.



Слика 4.9. Последице у случају нерезонантног или након резонантног захвата Mössbauer-овог γ -зрака од стране језгра ^{57}Fe .

У случају нерезонантног захвата γ -зрака од 14.413 keV од стране језгра ^{57}Fe могуће последице његове интеракције са електронским омотачем гвожђа су избацивање фотоелектрона из електронске љуске или Compton-ово расејање фотона на електрону. У случају резонантног захвата γ -зрака, језгро при деекситацији може или да реемитује исти такав зрак или да из електронског омотача избаци електрон, тзв. конверзиони електрон. Овако побуђени омотач се релаксира путем емисије Auger-ових електрона и карактеристичног X-зрачења.

Како приказује слика 4.9, ^{57}Co има комплексну шему распада и чији ће продукти у даљој интеракцији са материјом створити читав низ γ -зрака са различитим енергијама. Такви зраци повећаваће шум спектрометра [115n]. Због тога се овај нерезонантни фон дискриминише.



Слика 4.10. Анализа висине импулса пикова ^{57}Co . Линије прелаза виших енергија су дискриминисане. Спектар је снимљен у Лабораторији за нуклеарну и плазма физику, ИНН „Винча”.

Како се ^{57}Co распада захватом електрона са К–љуске, настала шупљина се попуњава прелазом електрона из неке од L–подљуски ^{57}Fe и тада настаје карактеристично X–K_α зрачење од 6.4 keV. Како је ово зрачење ниже енергије, добар део овог зрачења нестане процесом самоапсорпције у самом извору. Интезитет овог пика треба свести на најмању могућу меру, јер ови зраци повећавају укупно мртво време бројача. За смањење овог интезитета довољан је носач узорка од плексигласа. Други неповољни пик у приказаном енергетском спектру потиче од карактеристичног X–зрачења рутенијума. Карактеристична X–зрачења, како алуминијума (од кога се састоји кућиште извора) од око 1.5 keV, тако и олова (од кога се састоји заштитни зид) од 75 keV олова, су одсечена и не виде се у приказаном спектру.

4.2.3. Програми за прикупљање података и обраду резултата мерења

Подаци сакупљени за време трајања Mössbauer–овог експеримента и сачувани у електронској јединици СМСА–500 преносе се на персонални рачунар. Програмски пакет Wissoft 2003 служи за управљање јединицом СМСА–500, односно почетком и завршетком експеримента. Овим програмом бирамо између три опције режима рада СМСА–500: MCS, MCS(window) и РНА. Опција MCS врши у задатом временском интервалу сакупљање и пренос података са ласерског интерферометра. Опција РНА је опција снимања енергијског спектра и након правилног постављања прозора за дискриминацију импулса по енергијама прелази се на опцију MCS(window) која омогућава снимање Mössbauer–овог спектра.

WinNormos је програм за обраду података и добијање Mössbauer–ових параметара. Има могућност примене на више Mössbauer–ових извора: ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{197}Au , ^{121}Sb , ^{127}I , ^{129}I , ^{133}Cs , ^{125}Te , ^{67}Zn , ^{161}Dy , ^{170}Yb и ^{237}Np .⁽¹⁶⁸⁾ Овај програм омогућава обраду спектра добијених ласерским интерферометром који служе за калибрацију Mössbauer–ових спектра. Прво се за задато време рада ласера уради фитовање ласерских података полиномом вишег реда. Основна информација која се добија је тачка пресавијања спектра^{xlvi}. Приликом сваког снимања Mössbauer–овог спектра у режиму константног убрзања извора за време једне периоде кретања, сваки прираштај брзине се достигне два пута, тако да настају два спектра [115n]. Поступак „пресавијања” тако добијеног спектра, са лева на десно или обратно зависиће од рада трансдуктора, у зависности да ли је подешен да ради у позитивном. (након заокрета има минималну брзину) или у негативном режиму. „Тачка пресавијања” се бира тако да се добијене нуле теоријске криве ласерског спектра поклопе.

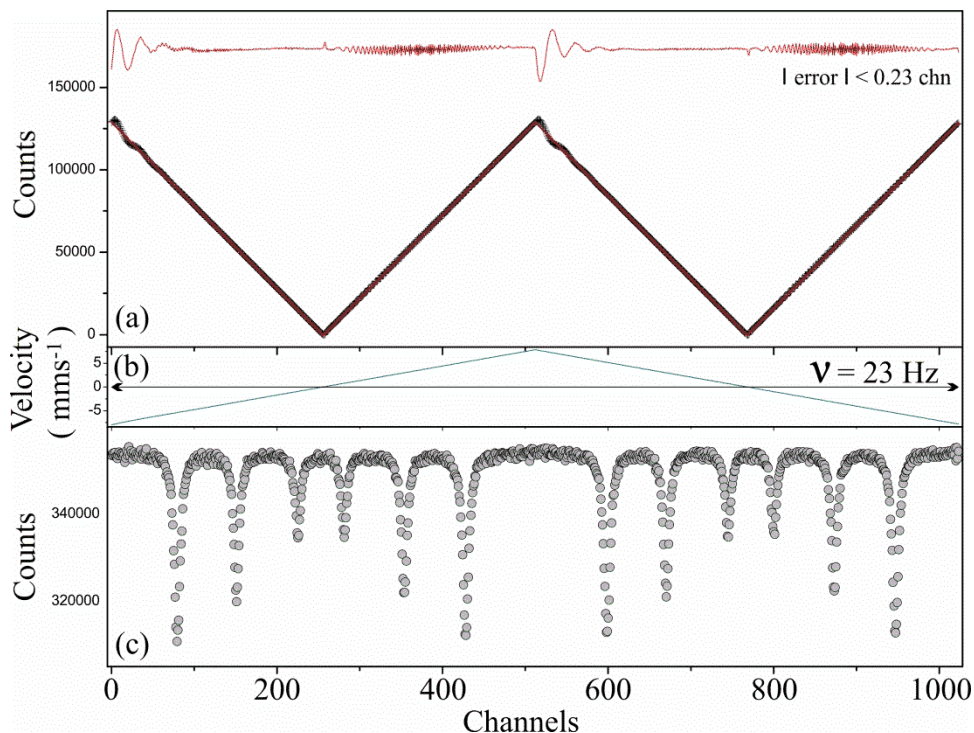
Број одброја по каналу се за дати He–Ne ласер конвертује у брзину по следећем закону:

$$V_n = (\text{одброј по каналу}) / (3160.56 * \text{протек. време ласера}) \text{ [mms}^{-1}\text{]} \quad 4.8$$

Након додељивања вредности брзине сваком каналу на апсиси (по задатој теоријској кривој) прираштај брзине не мора да буде исти, односно скала није

^{xlvi} folding point

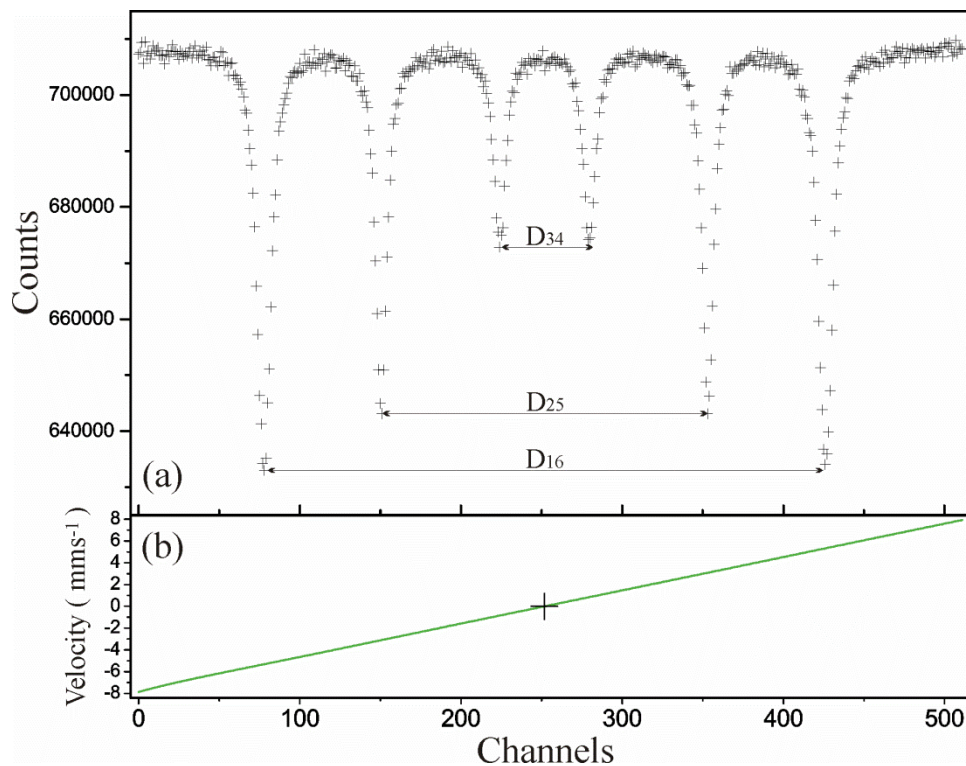
линеарна. Програм WinNormos нуди опцију ако желимо да радимо у линеарној скали или неке програмске опције попут извршење трансмисионог интеграла су изводљиве једино у линеарној скали брзине. Када се добије тачка пресавијања за ласерски спектар она се задржава за све спектре који су снимљени у датом режиму трансдуктора.



Слика 4.11. (а) Подаци ласерског мерења рада трансдуктора су фитовани полиномом вишег реда и приказани су са грешком. (б) Ласерски подаци претворени у брзину за тачно време рада интерферометра, пре „савијања” спектра. Сваком каналу се додељује израчуната вредност брзине (знак брзине је одрнут). Време између два заокрета трансдуктора дефинисано је његовом основном фреквенцијом од 23 Hz. (с) Подаци, тзв. необрађени подаци, Mössbauer–овог мерења калибраторског апсорбера α -Fe, пре савијања спектра.

Након „пресавијања” Mössbauer–овог спектра, настаје редукција броја канала са N на $N/2$. Тако, уместо два снимљена необрађена спектра настаје један, коме се однос сигнал/шум повећава за фактор $\sqrt{2}$.

Калибрационе фолије су дебљине $25\ \mu\text{m}$ и не би требало да буду дебље јер би ширина апсорпционе линије била повећана услед ефекта дебљине узорка. Правилан рад трансдуктора даје ширину линије код $\alpha\text{-Fe}$ секстета од око $0.23\ \text{mms}^{-1}$. Метална $\alpha\text{-Fe}$ фолија има запремински центрирану кубну решетку и стабилну кристалну фазу на собној температури.



Слика 4.12. (a) „Пресавијени” Mössbauer–ов спектар калибрационог $\alpha\text{-Fe}$ апсорбера. D_{ij} –размак између карактеристичних линија калибрационог секстета. (b) Теоријска функција обраде података добијених од ласерског интерферометра након „пресавијања”, по којој се додељује вредност брзине сваком каналу.

Карактеристични хиперфини секстет има добро утврђена растојања између Lorentz–ових линија и то: $D_{16} = 10.657\ \text{mms}^{-1}$, $D_{25} = 6.167\ \text{mms}^{-1}$ и $D_{34} = 1.677\ \text{mms}^{-1}$. Програм WinNormos нуди опцију калибрације x –осе без ласера, односно само уз

помоћ α -Fe фолије. Инкремент брзине по каналу добија се на основу $\Delta V_i = D_i/(\text{број канала})_i$, тако да је кореспонденција линеарна.

Осим металне α -Fe фолије, за калибрацију можемо да користимо стандардне апсорбере са добро познатом хиперфином интеракцијом. Међу добро познате стандарде спадају: натријум нитропрусид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, чији изомерни помак у односу на α -Fe на собној температури износи $-0.2576(14) \text{ mms}^{-1}$.¹ Још могу да се користе калијум фeroцијанид $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($-0.042(3) \text{ mms}^{-1}$), хематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($+0.365(3) \text{ mms}^{-1}$) и одређени нерђајући челик [115n].

Спектар који настаје приликом кретања извора са константним убрзањем, имаће нелинеарну дисторзију основне линије^{xlvi} спектра. Узрок је у чињеници да се кретањем извора периодично мења и просторни угао извор–детектор.^(115 pp. 43-45) Леви и десни део непресавијеног спектра биће антисиметрични, због постављања почетне адресе за смештај података на максималној или минималној брзини. „Пресавијањем”, попут две слике у огледалу, овај геометријски ефекат може да се елиминише. Осим споменутог ефекта који је функција величине отвора у који се смешта држач узорка, постоји и косинусни ефекат. На апсорбер је могуће да падну и зраци који нису колинеарни са осом апаратуре, односно чији правац са осом колиматора заклапа извесни угао θ . У том случају долази до редукције Doppler–ове енергије јер је брзина $v' = v \cos \theta$. Mössbauer–ови спектри који су добијени на уређајима који имају велике отворе за смештање узорака могу да имају асиметрично проширене линије.

Програм за обраду Mössbauer–ових спектра WinNormos поседује опцију за обраду спектра из кристалних структура^{xlix}, а такође и опцију за обраду спектра из аморфних узорака¹. У суштини експериментални спектри кристалних структура су суперпозиције Lorentz–ових линија [106j]:

$$y(x_i, c) = (b_0 + b_1 x_i + b_2 x_i^2 + b_3 x_i^3) + \sum_{k=1}^n \frac{A_k}{1 + \left(\frac{x_i - x_k(0)}{\Gamma_k/2}\right)^2} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad 4.9$$

^{xlvi} base line

^{xlix} Site

¹ Dist

где су: x_i –Doppler–ова брзина у N –ом каналу, кубни члан описује облик основне линије, док је c скуп укупних $(3n+4)$ параметара ($A_k, x_k(0), \Gamma_k$ и b_0, b_1, b_2, b_3) који треба да се одреде. N је број тачака спектра. A_k –висина Lorentz–ове линије, $x_k(0)$ –позиција односно центроида [mms^{-1}], Γ_k –пуна ширина на половини висине Lorentz–ове линије. Ово је теоријска функција модела која треба што ближе да приђе експерименталним тачкама. Метод који се примењује је метод фитовања најмањих квадрата, односно минимизирање χ^2 –ја:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N w_i (y(x_i, c) - y_i)^2 = \min \Rightarrow \frac{\partial \chi^2}{\partial c_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3n + 4 \quad 4.10$$

y_i –је одброј у i –ом каналу, а w_i је тежински фактор дат са $1/y_i$.

Ширина линије је мера колико пробе из неког ансамбла различито интерагују са околним пољима, услед веома малих промена самих околина проба из којих долази сигнал. Код аморфних узорака атоми заузимају насумичне позиције, што се одражава на промену хиперфиних параметара те овакви спектри у обради захтевају континуалну дистрибуцију. Ради поједностављења, нека постоји само дистрибуција хиперфиног магнетног поља B_{hf} . Онда се теоријска функција за дати спектар добија:

$$\int_0^{\infty} P(B) L_6(B, \nu) dB \quad \text{при чему је} \quad \int_0^{\infty} P(B) dB = 1 \quad 4.11$$

Програм WinNormos има могућност обраде спектра чији подспектри могу имати порекло или у кристалној структури или у аморфној фази, а саставни су део једног спектра. Због ових погодности, програм WinNormos је данас најчешће коришћени програм. Остали програмски пакети који се користе су јапанско–мађарски MossWin и чешки Confit.

5. Ni₃Al са примесама хафнијума: резултати мерења, прорачуни и дискусија

5.1. Добијање узорака Ni₃Al допираних Hf атомима

Поликристални Ni₃Al узорци допирани са 0.2, 0.5 и 5 атомских процената хафнијума припремљени су методом лучног топљења^{li} метала високе чистоће Ni(>99.92%) и Al(>99.79%) са Hf(98.5% Hf, 1.5% Zr) у атмосфери аргона.^{lii} Маса никла, алуминијума и хафнијума је узета тако да се узорци добију у следећој еквидефицитарној стехиометрији: Ni_{74.85}Al_{24.95}Hf_{0.2} (0.2 at.% Hf – Ni₃Al), Ni_{74.625}Al_{24.875}Hf_{0.5} (0.5 at.% Hf – Ni₃Al) и Ni_{71.25}Al_{23.75}Hf₅ (5 at.% Hf – Ni₃Al). Како би се добила што боља хомогеност узорака, свака од легура је претопљена у лучној пећи неколико пута.

5.2. Карактеризација узорака Ni₃Al допираних Hf атомима дифракцијом X–зрака

Структурна карактеризација направљених Hf–Ni₃Al узорака урађена је експерименталном методом дифракције X–зрака на собној температури коришћењем Philips PW 1050 дифрактометра за прах са никловим филтером Cu K_α–линије ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) и сцинтилационог детектора у опсегу азимута $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, са кораком од 0.02° и временом скенирања од 12 s по кораку.^{liii} Одређивање параметара кристалних решетки и анализе фаза у поликристалним узорцима Ni₃Al допираних са 0.2, 0.5 и 5 at.% Hf урађени су програмом PowderCell 2.4 који се базира на Rietveld–овој методи [169,170]. Стандардна девијација добијених параметара решетки за узорке Ni₃Al допираних са 0.5 и 5 at.% Hf израчуната је методом најмањих квадрата програмом LSUCRI [171].

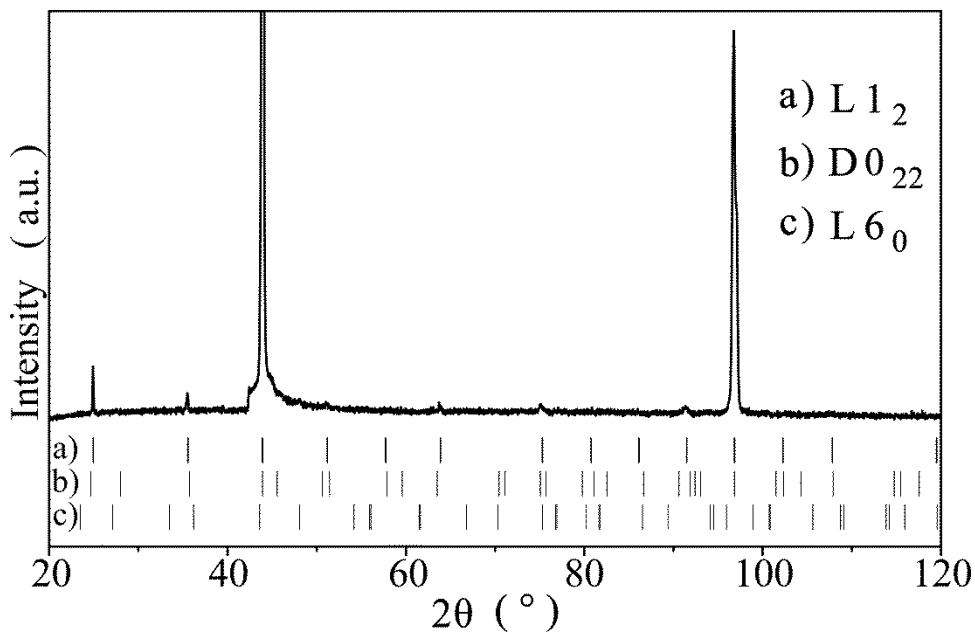
^{li} енг. arc melting

^{lii} Узорке је синтетизовао др Герхард Шумахер из Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Germany.

^{liii} Карактеризацију узорака дифракцијом X–зрака урадила је Тања Баруџија, сарадник Лабораторије за теоријску физику и физику кондензоване материје, ИНН „Винча”, Универзитета у Београду.

Дифрактограм X-зрачења поликристалног узорка 0.2 at.% Hf – Ni₃Al приказан је на слици 5.1. Анализа дифрактограма показала је да су у датој легури присутне три фазе. Осим очекиване кубне L1₂ кристалографске структуре карактеристичне за γ'-Ni₃Al, у узорку коегзистирају и две тетрагоналне кристалографске структуре Ni₃Al, D0₂₂ и L6₀. Све три структуре су густо паковане кристалографске структуре, где је било који атом окружен са 12 најближих атома.

L1₂ – Ni₃Al фаза је од свих фаза присутних у узорку структура са највишом групом просторне симетрије. Представник те структуре је Cu₃Au, и то је површински центрирана кубна кристална структура са просторном групом Pm-3m (број групе 221). Атоми алуминијума смештени су у теменима коцке на позицијама које носе Wyckoff-ову ознаку 1a, и сваки је окружен са 12 атома никла који су му најближи суседи. Атоми никла су површински центрирани на позицијама 3c и сваки за најближе суседе има 8 атома никла и 4 атома



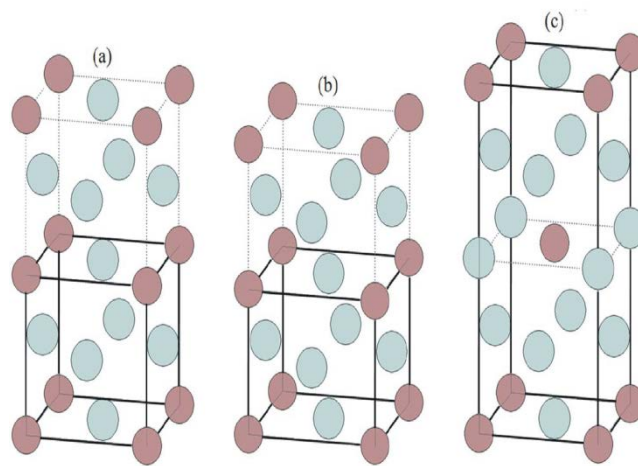
Слика 5.1. Дифрактограм X-зрака 0.2 at.% Hf – Ni₃Al. Дозвољене кристалографске рефлексије приказане су вертикалним цртицама за: (a) кубну L1₂ структуру (Cu₃Au); (b) тетрагоналну D0₂₂ структуру (Al₃Ti); (c) тетрагоналну L6₀ структуру (Cu₃Ti). Преузето из референце [172].

алуминијума. Кубна $L1_2$ структура је стабилнија од тетрагоналних кристалних структура.

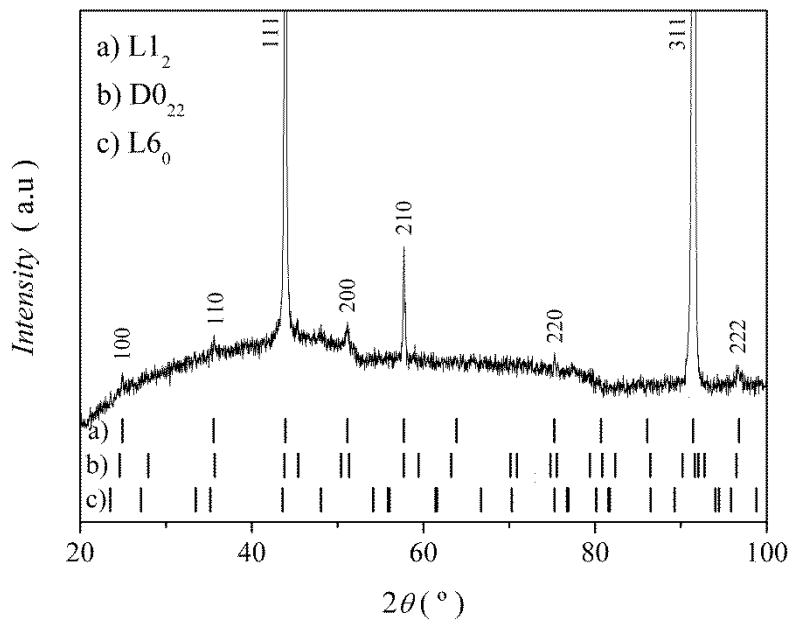
$D0_{22}$ структура, чији је прототип Al_3Ti , је тетрагонална структура са просторном групом симетрије $I4/mmm$ (број групе 139). Уређена $D0_{22}$ структура може да се представи попут уређене $L1_2$ структуре чија је свака $(0\ 0\ 1)$ раван померена за вектор $[1/2\ 1/2\ 0]$. Атоми никла заузимају две нееквивалентне позиције 2b и 4d, док су атоми алуминијума смештени на 2a. Кристалографска структура $L6_0$ је тетрагонална дисторзија $L1_2$ структуре типа Cu_3Ti и просторном групом симетрије $P4/mmm$ (број групе 123). Атоми никла такође као и код $D0_{22}$ заузимају две нееквивалентне Wyckoff-ове позиције 1c и 2e, а атоми алуминијума су на позицији 1a.

Израчунати параметри решетке и њихове стандардне девијације добијени помоћу програма PowderCell 2.4 за три кристалне структуре ($L1_2$, $D0_{22}$ и $L6_0$) на поликристалном узорку 0.2 at.% Hf – Ni_3Al приказани су у табели 5.1. Однос параметара решетке c/a код $D0_{22}$ структуре износи 2.04, док тај однос код $L6_0$ структуре износи 0.87. R -вредности фита су високе и то: $R_p = 7.96$, $R_{wp} = 36.20$ и $R_{exp} = 2.87$. Дифрактограм поликристалног узорка 0.2 at.% Hf – Ni_3Al садржи релативно мали број дифракционих максимума, значајно је преклапање карактеристичних рефлексија за три уочене присутне структуре, а присутна је и веома изражена преферентна оријентација $(1\ 1\ 1)$ очигледно доминантне основне $L1_2$ структуре. Због овога није рађена квантитативна анализа, тј. одређивање запреминских удела три кристалне структуре у испитиваној 0.2 at.% Hf – Ni_3Al легури.

Анализа оба дифрактограма добијених од поликристалних узорка 0.5 at.% Hf – Ni_3Al (слика 5.3) и 5 at.% Hf – Ni_3Al (слика 5.4), такође је урађена помоћу програма PowderCell 2.4. За ова два узорка поред одређивања параметара решетке кубне и две тетрагоналне структуре, урађена је и квантитативна анализа коју је могуће урадити помоћу поменутог програма. Параметри кристалних решетки приказани су у табели 5.1 (R -вредности фита за узорак 0.5 at.% Hf – Ni_3Al су $R_p = 4.34$, $R_{wp} = 26.59$ и $R_{exp} = 3.04$, док за узорак 5 at.% Hf – Ni_3Al износе $R_p = 4.69$, $R_{wp} = 29.26$ и $R_{exp} = 3.06$).



Слика 5.2. Кристалне структуре Ni_3Al : (a) $L1_2$, (b) $L6_0$ и (c) $D0_{22}$. Приказане су дуплиране јединичне ћелије структура $L1_2$ и $L6_0$ дуж c -осе ради уочљивијег поређења са $D0_{22}$ структуром.



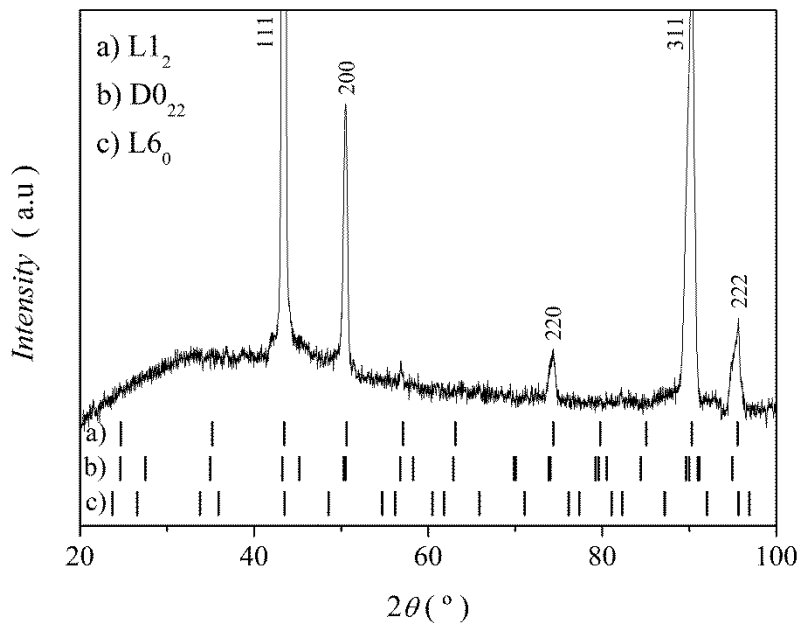
Слика 5.3. Дифрактограм X -зрака $0.5 \text{ at.}\% \text{ Hf} - Ni_3Al$ легуре. Пикови су индексирани за $L1_2$ структуру. Дозвољене кристалографске рефлексије приказане су вертикалним цртицама за: (a) кубну $L1_2$ структуру (Cu_3Au); (b) тетрагоналну $D0_{22}$ структуру (Al_3Ti); (c) тетрагоналну $L6_0$ структуру (Cu_3Ti). Преузето из референце [173].

Табела 5.1. Израчунати параметри решетке за три кристалне структуре ($L1_2$, DO_{22} и $L6_0$) и њихова заступљеност у поликристалним x at.% Hf – Ni_3Al легурама, добијени помоћу програма PowderCell 2.4.

	Кристална структура	Јединична ћелија: параметри (Å)	Запремина јед. ћелије (Å ³)	Однос c/a	Запрем. фрак. (%)
$x = 0.2$	$L1_2$	$a = 3.568(2)$	45.42(4)		
	DO_{22}	$a = b = 3.547(2)$ $c = 7.240(2)$	91.1(1)	2.04	
	$L6_0$	$a = b = 3.786(2)$ $c = 3.289(2)$	47.14(6)	0.87	
$x = 0.5$	$L1_2$	$a = 3.57277(1)$	45.6053(2)		96.1
	DO_{22}	$a = b = 3.55561(1)$ $c = 7.19588(1)$	90.9729(2)	2.024	2.7
	$L6_0$	$a = b = 3.78690(1)$ $c = 3.28914(1)$	47.1685(2)	0.869	1.2
$x = 5$	$L1_2$	$a = 3.60608(1)$	46.8927(2)		68.8
	DO_{22}	$a = b = 3.62830(2)$ $c = 7.22715(2)$	95.1422(6)	1.992	20.3
	$L6_0$	$a = b = 3.75079(2)$ $c = 3.35359(2)$	47.1797(6)	0.894	10.9

Дифрактограм испитиваног поликристалног узорка 0.5 at.% Hf – Ni_3Al показује да је кубна $L1_2$ (γ' фаза) доминантна структура. Такође су присутне и две тетрагоналне (DO_{22} и $L6_0$) структуре у незнатним количинама. Резултате запреминске заступљености ове две тетрагоналне структуре приказане у табели 5.1 треба узети са опрезом, јер су дате фракције близу детекционе границе од око 2% мерења дифракције X–зрачења. Однос параметара решетке c/a код DO_{22} структуре износи 2.024 и мањи је него што је код исте структуре у узорку 0.2 at.% Hf – Ni_3Al . Количник c/a код $L6_0$ структуре износи 0.869 и скоро је непромењен у односу на узорак са 0.2 at.% Hf.

Анализа дифрактограма испитиваног поликристалног узорка 5 at.% Hf – Ni_3Al (табела 5.1) показује да је кубна $L1_2$ структура преовлађујућа у односу на две тетрагоналне структуре, DO_{22} и $L6_0$, у узорку. Код DO_{22} структуре однос c/a износи 1.992, односно овај однос тежи вредности 2. Однос параметара решетке c/a код $L6_0$ структуре износи 0.894 и примећује се да се додавањем веће количине хафнијума, овај однос тежи са доње стране идеалној вредности 1.



Слика 5.4. Дифрактограм X -зрака 5 at.% Hf – Ni₃Al легуре. Пикови су индексирани за L1₂ структуру. Позиције дозвољених кристалографских рефлексија приказане су вертикалним цртицама за: (a) кубну L1₂ структуру (Cu₃Au); (b) тетрагоналну D0₂₂ структуру (Al₃Ti); (c) тетрагоналну L6₀ структуру (Cu₃Ti). Преузето из референце [173].

Релативна запреминска заступљеност обе тетрагоналне структуре, D0₂₂ и L6₀, у легурама Ni₃Al допираних Hf расте како расте и количина хафнијума. Када се узме у обзир да константа решетке код чистог γ' -Ni₃Al износи $a = 3.561 \text{ \AA}$ [11], уочљиво је да са порастом количине допираног Hf расте и константа решетке, односно запремина јединичне ћелије кубне L1₂ структуре [174]. Разлог овоме је већи метални радијус Hf од металних радијуса јона домаћина [175]. Приметили смо да су интензитети рефлексија суперрешетке, код којих су парни и непарни индекси помешани, ослабљени услед додавања хафнијума. Овај ефекат је, како се и очекује, најизраженији код 5 at.% Hf – Ni₃Al легуре. Разлог гашењу рефлексија суперструктуре може бити то што су се хафнијумови атоми позиционирали на регуларним позицијама решетке.

5.3. Прорачуни

5.3.1. Прорачуни параметара хиперфиних интеракција

Највећи значај добијених резултата прорачунима из првих принципа^{liv} је могућност њиховог поређења са резултатима изведених мерења, што онда једно истраживање чини комплетним. Прорачуни урађени кодом WIEN2k [176], базирају се на теорији функционала густине^{lv}, коришћењем базиса проширених равних таласа са локалним орбиталама (APW+lo)^{lvi} [177]. Изменско–корелациони потенцијал рачунат је апроксимацијом генерализованог градијента^{lvii} по Perdew–Burke–Ernzerhof–овој шеми^{lviii} [178]. Из прорачуна се добијају параметри хиперфиних интеракција на језгру пробе, како и параметри решетке жељене структуре. Сви резултати су на 0 К. Стога, ради поређења резултата прорачуна са резултатима добијеним мерењима хиперфиних поља или дифракције X–зрачења, требало би ако су мерења извршена у функцији температуре, извршити екстраполацију експерименталних резултата.

Прорачуни су урађени за три структуре, L1₂, D0₂₂ и L6₀, које су од интереса, односно за које смо експерименталним методама утврдили да су присутне у узорку Ni₃Al са примесом Hf. Теоријски параметри решетке одређени су оптимизацијом запремине ћелије и односа *c/a* код тетрагоналних структура, почевши од вредности добијених у мерењима дифракције X–зрачења на узорку 0.2 at.% Hf – Ni₃Al. Након добијања оптималних структурних параметара, конструисана је 2×2×2 суперћелија, полазећи од јединичне ћелије чистог једињења, а потом је један Al(Ni) атом замењен атомом Та. Добијена суперћелија има 32 атома, тако да замена било ког атома чистог једињења атомом тантала, доводи до атомске концентрације Та од 3.125%. Дата атомска концентрација

^{liv} лат. *ab initio*

^{lv} енг. Density Functional Theory (DFT)

^{lvi} енг. Augmented Plane Wave plus local orbital (APW+lo)

^{lvii} енг. Generalized Gradient Approximation – GGA

^{lviii} Прорачуне из првих принципа изведених методом проширених равних таласа са локалним орбиталама коришћењем WIEN2k кода, како и прорачуне енергија тачкастих дефеката помоћу теорије густине функционала VASP кодом извели су научни саветници Лабораторије за нуклеарну и плазма физику, ИНН „Винча”, Универзитета у Београду, др Јелена Белошевић–Чавор и др Васил Котески. Теорија густине функционала и методе прорачуна могу се наћи у докторској дисертацији, поглавље VI, др Јелена Белошевић–Чавор [1246].

допанта за коју су изведени прорачуни не одговара концентрацијама допанта у узорцима употребљеним у експерименталним мерењима, али представља оптималну концентрацију за прорачуне у тренутним истраживачким условима. У сваком случају, атоми нечистоће у суперћелијама конструисаним за прорачуне су међусобно довољно далеко, тако да са сигурношћу можемо речи да су избегнуте интеракције између две нечистоће. Параметар којим се ограничава величина базисног сета, односно број равних таласа, $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ узет је да буде 7.0, где је R_{mt} најмањи полупречник од свих полупречника атомских сфера^{lix}, док је K_{max} највећи вектор реципрочне решетке који се користи у развоју по равним таласима. Интеграција по Brillouin–овој зони урађена је методом тетраедра користећи 120–344 k тачака у иредуцибилном делу Brillouin–ове зоне (мрежом од $16 \times 16 \times 16$) [179]. Позиције атома су релаксирани у складу са Hellmann–Feynman силама израчунатим на крају сваког самоусаглашеног циклуса, са критеријумом да су све силе мање од 5 mRy/a.u.. Самоусаглашеност је постигнута захтевом да је разлика наелектрисања добијеног интегралњем у последње две итерације мања од 10^{-5} електрона.

Параметри решетке за испитиване структуре одређени прорачунима приказани су у табели 5.2. Такође је дат и параметар B , тзв. “bulk modulus” (кофицијент стишљивости), који се добија фитовањем података Murnaghan–овом једначином стања [180]. Слагање вредности параметара решетке добијених приликом оптимизације структуре у прорачунима у односу на параметре добијене утачњавањем мерења дифракције X–зрачења на узорцима 0.2 , 0.5 и 5 at.% Hf – Ni₃Al је релативно добро осим за структуру L6₀. Запремине L1₂ јединичне ћелије су се мењале за ±0.1%, ±0.3% и ±3.1%, респективно, у односу на прорачунату вредност. Запремине D0₂₂ јединичне ћелије су се мењале ±0.4%, ±0.6% и ±3.8%, респективно, у односу на вредности прорачуна. Запремине L6₀ јединичне ћелије су се мењале ±3.3%, ±3.3% и ±3.4%, респективно, у односу на вредност прорачуна. Односи c/a код D0₂₂ су се мењале за ±5.6%, ±4.8% и ±3.3% респективно у односу на вредност прорачуна. Односи c/a код L6₀ показују велика одступања измерених вредности од прорачунате вредности за ±14.9%, ±15.1% и

^{lix} то су сфере центриране око атома, изабране тако да максимално попуњавају простор кристалне решетке, али под условом да међусобно немају пресек (овај појам се у литератури назива енгл. muffin tin).

$\pm 11.9\%$, респективно. Наши резултати прорачуна су у сагласности са прорачунима који су раније урађени истом методом [181].

Табела 5.2. Параметри решетке и B (*bulk moduli*) за три кристалне структуре ($L1_2$, DO_{22} и $L6_0$) код 3.125 at.% Hf – Ni_3Al легуре, добијени *ab-initio* прорачунима програмским кодом WIEN2k.

	Кубна $L1_2$	Тетрагонална DO_{22}		Тетрагонална $L6_0$	
	a (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
WIEN2k	3.569	3.622	6.975	3.572	3.573
	B (GPa)	B (GPa)		B (GPa)	
WIEN2k	180	183		187	

Табела 5.3. Градијент електричног поља (EFG), V_{zz} у јединицама 10^{21}Vm^{-2} и параметар асиметрије η , добијени у прорачунима за ^{181}Ta пробу допиране у три структуре ($L1_2$, DO_{22} и $L6_0$) за 3.125 at.% Hf– Ni_3Al легуру.

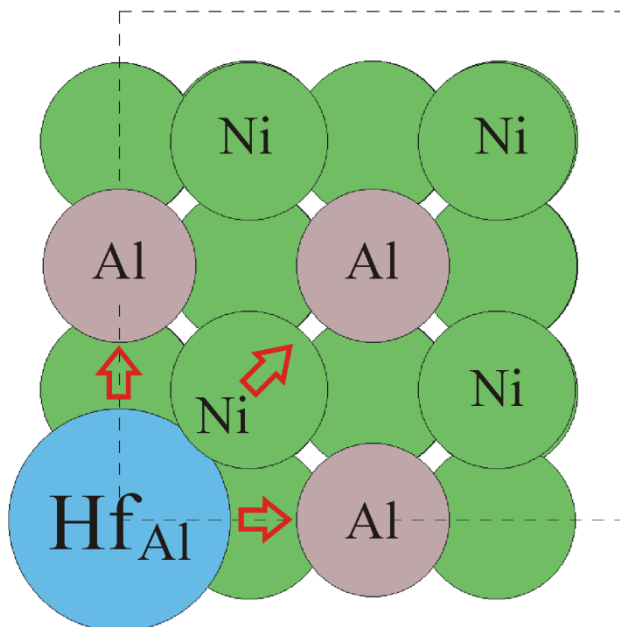
Strukturbericht designation	Space Group	SG number	Crystal system	Lattice Site	V_{zz} ($\text{Vm}^{-2}10^{21}$)	η
$L1_2$	Pm-3m	221	cubic	Al 1a	0.0	0
				Ni 3c	-12.8	0
DO_{22}	I4/mmm	139	tetragonal	Al 1a	-0.58	0
$L6_0$	P4/mmm	123	tetragonal	Al 1a	4.2	0
				Ni 1c	-10.0	0
				Ni 2e	-15.5	0.132

Након утврђивања самоусаглашене густине наелектрисања, по методи Влаха–а, Schwarz–а и Herzig–а добили смо тензор градијента електричног поља V_{ij} [133]. Уобичајена конвенција је да се највећа компонента тензора градијента електричног поља изабере да буде V_{zz} . Један од најважнијих циљева *ab-initio* прорачуна је да се на основу поређења израчунатог градијента електричног поља са измереним одреди структура и позиција којој припада. Тензор градијента електричног поља је израчунат за ^{181}Ta пробу која мења појединачи атом, никла или алуминијума у одговарајућим суперћелијама. Израчунате вредности налазе се у табели 5.3. У прорачунима из првих принципа знак компоненти тензора градијента електричног поља може бити одређен за разлику од експерименталних мерења поликристалних узорака, где је то немогуће урадити.

5.3.2. Прорачуни енергије дефеката

Прорачуни енергије дефеката базирани на теорији функционала густине изведени су да се потврди преферентна позиција Hf у Ni₃Al. Код са којим су прорачуни изведени је “the Vienna ab-initio simulation package (VASP)”, који користи методу пројектора проширених таласа, а за изменско-корелациони потенцијал је коришћена апроксимација генерализованог градијента са PW91 варијантом [182,183]. Сви прорачуни су спински поларисани, а као гранична вредност за енергију је узето 300 eV. За прорачуне суперћелије коришћена је мрежа од 4×4×4 специјалних k-тачака, а за прорачун чисте структуре 18×18×18 k-тачака.

За прорачуне енергије дефеката направљена је 2×2×2 суперћелија од претходно релаксираних јединичних ћелија Ni₃Al и која садржи 32 атома. Конвергенција добијених резултата је проверена на суперћелији у 3×3×3 геометрији од 108 атома. У суперћелији је један од атома



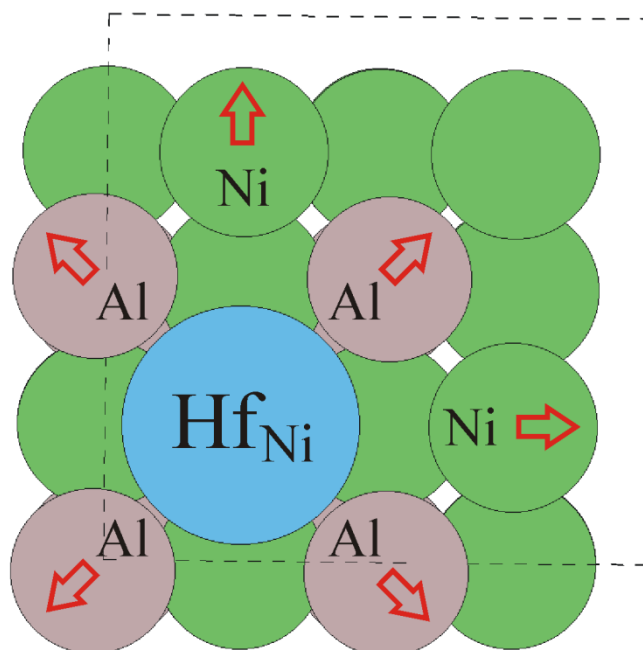
Слика 5.5. Локална дисторзија решетке око Hf атома који је заменио један Al атом у 0.9 at.% Hf – Ni₃Al легури са L1₂ структуром.

домаћина замењен Hf атомом, а онда је суперрешетка релаксирана према Hellmann–Фаунман силама [184]. Суперћелија је релаксирана све док силе на сваком атому нису постале мање од 0.02 eV/Å. Овако остваране симулација представља систем који у грубој процени може да се назове 0.9 at.% Hf – Ni₃Al једињење.

Енергија формирања дефекта рачуна се по следећој формули:

$$\epsilon_f = \epsilon_d - \epsilon_{bulk} + \sum n_i \mu_i \quad 5.1$$

где је ϵ_d тотална енергија суперћелије која садржи дефект, ϵ_{bulk} тотална енергија суперћелије без дефекта, n_i број атома типа i , ако је атом додат суперћелији има негативну вредност, а ако је одстрањен из суперћелије онда позитивну вредност и μ_i хемијски потенцијал врсте i . У нашем случају за хемијске потенцијале μ_{Hf} , μ_{Ni} и μ_{Al} узети су тако да по претпоставци буду енергије из њихових одговарајућих чврстих металних фаза. У γ' -Ni₃Al фази Hf атом може да замени Al атом (Hf_{Al})



Слика 5.6. Локална дисторзија решетке око Hf атома који замењују Ni атоме у 0.9 at.% Hf – Ni₃Al легури са L1₂ структуром.

или Ni атом (Hf_{Ni}). У првом случају, Hf атом је окружен са 12 Ni атома и након релаксације долази до померање окружујуће атомске љуске састављене од атома најближих суседа за око 0.07 \AA ка споља, слика 5.5. У случају када хафнијум замењује никл, атомска љуска најближих суседа састављена је од 8 Ni атома и 4 Al атома. Након релаксације долази до локалне дисторзије решетке, тако што се Ni атоми удаљавају од централног атома, хафнијума, за $\sim 0.03 \text{ \AA}$, док су Hf–Al дужине веза продужене за $\sim 0.24 \text{ \AA}$, слика 5.6.

Енергија потребна да се Hf атом смести на Al–подрешетку је $\sim 0.18 \text{ eV}$ мања од енергије потребне да се смести на Ni–подрешетку. Овакав резултат је у доброј сагласности са мањом локалном дисторзијом решетке за случај Hf_{Al} . Због тога наши прорачуни сугеришу да би Hf атоми најпре требало да заузму позиције алуминијумових атома у кубној структури Ni_3Al једињења. Овај закључак је у сагласности и са резултатима прорачуна *EFG* методом проширених равних таласа са локалним орбиталама (APW+lo) имплементираног у WIEN2k коду.

5.3.3. Густина електронских стања

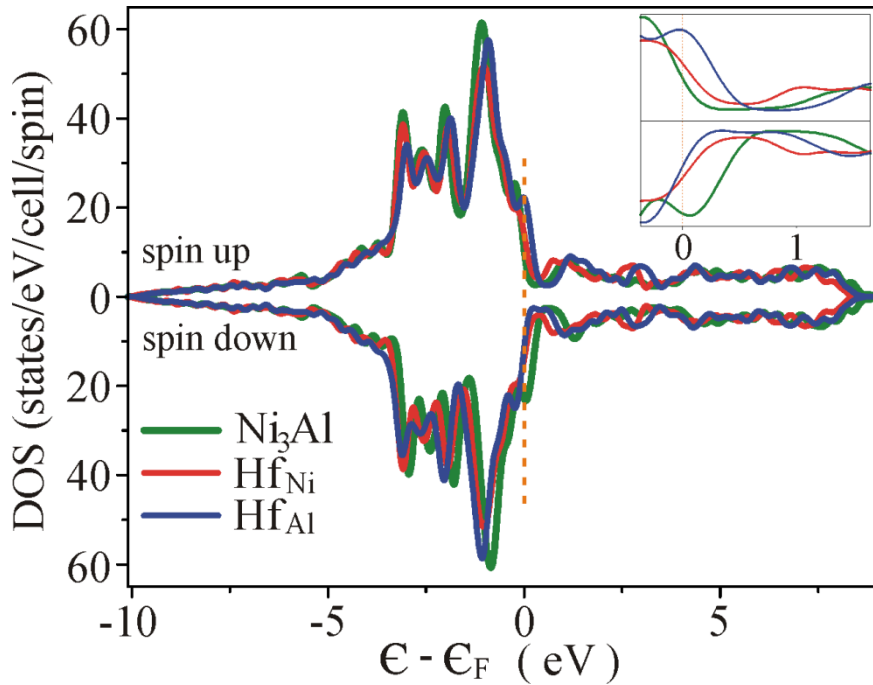
Кодом VASP израчунате су густине електронских стања^{lx} раздвојене по спину, укупне као и разложене само за валентна стања хафнијума у $0.9 \text{ at.}\%$ Hf – Ni_3Al легури са $L1_2$ структуром. Укупне и по спину раздвојене разложене густине стања валентних електрона до Fermi–јевог нивоа (E_F) дате су у табелама 5.4 и 5.5.

Негативни предзнак код свеукупне спинске поларизације стања по ћелији значи да је више стања са $m_s = -1/2$ него стања са $m_s = +1/2$. Хафнијум има електронску структуру $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^26s^2$, и кристалише у парамагнетну хексагоналну густо паковану структуру. Такође, хафнијум у решетки γ' - Ni_3Al у близини 0 K показује не постојање магнетног момента када је Hf_{Ni} , или скоро занемарљивих $0.058 \mu_B$ за случај Hf_{Al} .

^{lx} енг. Density Of States (DOS)

Табела 5.4. Разложене густине валентних (6s, 6p, и 5d) електронских стања за Hf атом на Al-позицији и укупни DOS (последњи ред) за 0.9 at.% Hf – Ni₃Al легури са L1₂ структуром. (↑+↓) – Популација стања електронима у околини 0 К. (↑-↓) – Спинска поларизација стања.

Hf вал. орб.	↑	↓	↑+↓	↑-↓
6s	0.336	0.335	0.671	0.001
6p _y	0.116	0.112	0.228	0.004
6p _z	0.112	0.108	0.220	0.004
6p _x	0.110	0.107	0.217	0.003
5d _{xy}	0.264	0.253	0.517	0.011
5d _{yz}	0.266	0.256	0.522	0.010
5d _{3z²-r²}	0.195	0.188	0.383	0.007
5d _{xz}	0.276	0.266	0.542	0.010
5d _{x²-y²}	0.201	0.193	0.394	0.008
укупно/ћелији	130.787	134.353	265.140	-3.566
Hf _{Al} : $\sum(\uparrow-\downarrow)^{\text{валентна}} = 0.058$				

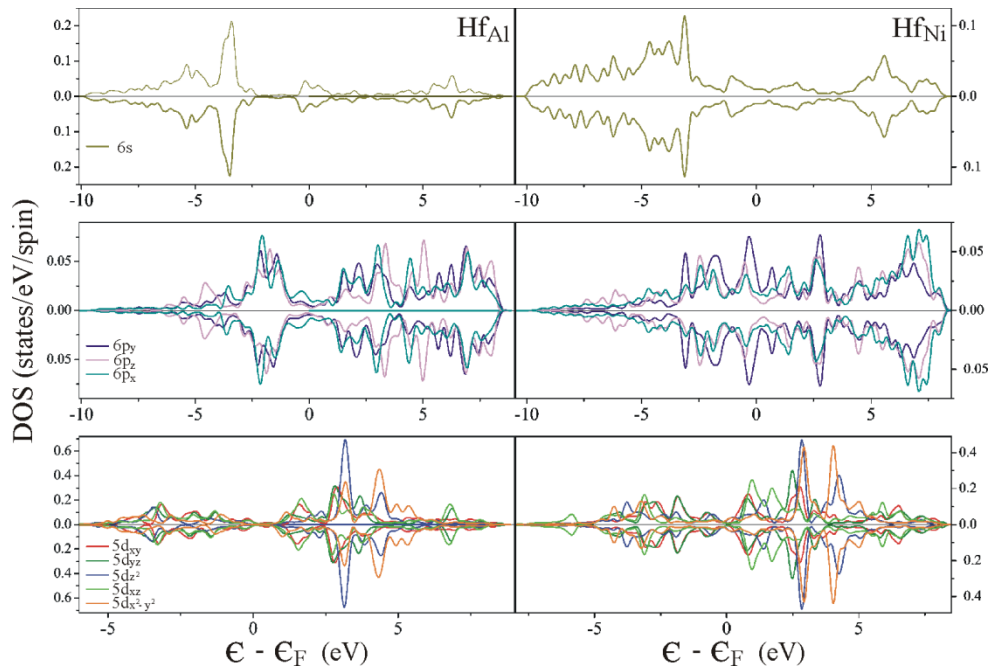


Слика 5.7. Укупна густина електронских стања по ћелији и раздвојена по спину за: γ' -Ni₃Al (зелена); 0.9 at.% Hf – Ni₃Al легури са L1₂ структуром за Hf_{Al} (плава) и 0.9 at.% Hf – Ni₃Al легури са L1₂ структуром Hf_{Ni} (црвена). Уметнута слика је увећање око ϵ_F . Скала енергије је дата у односу на енергију Fermi-јевог нивоа.

Табела 5.5. Разложене густине валентних (6s, 6p, и 5d) електронских стања за Hf атом на Ni-позицији на Fermi-јевом нивоу и укупни DOS (последњи ред) за 0.9 at.% Hf – Ni₃Al легури са L1₂ структуром. (↑+↓) – Насељеност стања електронима у околини 0 К. (↑-↓) – Спинска поларизација стања.

Hf вал. орб.	↑	↓	↑+↓	↑-↓
6s	0.340	0.340	0.680	0
6p _y	0.112	0.112	0.224	0
6p _z	0.127	0.127	0.254	0
6p _x	0.117	0.117	0.234	0
5d _{xy}	0.227	0.227	0.454	0
5d _{yz}	0.292	0.292	0.584	0
5d _{z²}	0.218	0.218	0.436	0
5d _{xz}	0.291	0.291	0.582	0
5d _{x²-y²}	0.198	0.198	0.396	0
укупно/ћелији	128.988	128.988	257.976	0

$\text{Hf}_{\text{Ni}}: \sum(\uparrow-\downarrow)^{\text{валентни}} = 0$



Слика 5.8. Густине електронских стања развојене по спину и по валентним подљускама атома Hf: 6s-стањима (горе), 6p-стањима (средина) и 5d-стањима (доле); за Hf_{Al} у 0.9 at.% Hf – Ni₃Al легури са L1₂ структуром (лево) и за Hf_{Ni} у 0.9 at.% Hf – Ni₃Al легури са L1₂ структуром (десно).

5.4. Резултати мерења методом TDPAC

Мерења хиперфиних интеракција на језгру ^{181}Ta у узорцима 0.2 at.% Hf, 0.5 at.% Hf и 5 at.% Hf – Ni_3Al извршена су методом временски разложених пертурбованих угаоних корелација каскаде γ – γ зрака од 133 – 482 keV пробе ^{181}Ta .^{lxi} Побуђено стање ^{181}Ta попуњава се β^- распадом изотопа ^{181}Hf . Узорци масе неколико милиграма вакуумирани су до вакуума реда величине 10^{-4} Pa и сваки је узорак посебно затопљен у кварцној ампули. Да би се добио изотоп ^{181}Hf , припремљене ампуле са узорцима су озрачене^{lxii} у флуксу термалних неутрона већем од 10^{14} n cm⁻² s⁻¹. Пресек ^{181}Hf за захват спорих неутрона износи око 13.04 b [161]. Услови озрачавања су одабрани тако да се за изабране масе узорака постигну оптимални услови мерења, а то су: оптимална активност извора чије је време полураспада $T_{1/2} = 42.39$ d да се на удаљености 5 cm од детектора обезбеди 30 – 50 коинциденција у секунди. Да би се умањила радијациона оштећења узорака, ампуле са узорцима су одгреване на температури 1173 K у трајању од 7 дана.

У TDPAC мерењу бележи се угаона корелација између два сукцесивно емитована γ –зрака у каскадном процесу из једног побуђеног језгра методом коинцидентне детекције. Принципи коинцидентне технике обезбедиће да се детектују каскадни зраци који потичу од истог језгра. Када се угаона расподела другог зрака у односу на правац првог γ –зрака из каскаде мења током времена, угаона корелација је пертурбована. То значи, да је језгро за време проведено у интермедијарном стању у интеракцији са пољем које потиче изван језгра. Управо то поље отклониће дегенерацију подстања међустања језгара (хиперфине

^{lxi} У Лабораторији за нуклеарну и плазма физику, Института за нуклеарне науке „Винча”, Универзитета у Београду извршили смо мерења и анализу података методом временски разложених пертурбованих угаоних корелација на следећим узорцима: 0.2 at.% Hf – Ni_3Al , 0.5 at.% Hf – Ni_3Al и 5 at.% Hf – Ni_3Al . Истраживања су урађена у оквиру пројекта финансираног од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије:

Пројекат ОИ141022: „Структурне, динамичке и спектроскопске карактеристике интерметалика и полупроводника”, за период 2006–2010;

Пројекат ОИ171001: „Истраживање интерметалика и полупроводника и могућа примена у обновљивим изворима енергије“, за период 2011–2014;

Руководилац пројеката: др Божидар Цекић.

^{lxii} реактор “Полатом” у Пољској

интеракције између електричних и магнетних момената језгара и електромагнетног поља).

Табела 5.6. Параметри електричне квадруполне интеракције ^{181}Ta -пробе у 0.2 at.% $\text{Hf} - \text{Ni}_3\text{Al}$ легури у тетрагоналној (1) $D0_{22}$ и тетрагоналној (2) $L6_0$ структури.

T (K)	$\nu_{Q1}^{(0.2)}$ (MHz)	$f_1^{(0.2)}$ (%)	$\eta_1^{(0.2)}$	$\delta_1^{(0.2)}$ (%)	$\nu_{Q2}^{(0.2)}$ (MHz)	$f_2^{(0.2)}$ (%)	$\eta_2^{(0.2)}$	$\delta_2^{(0.2)}$ (%)
Грејање								
295	40(1)	85(3)	0	19(7)	223(7)	15(3)	0.38(10)	0(2)
300	39(1)	83(3)	0	0	204(14)	17(3)	0.47(11)	6(8)
450	40(2)	83(5)	0	11(10)	216(8)	17(5)	0.43(11)	0(5)
600	41(1)	81(3)	0	0(3)	217(12)	19(3)	0.51(8)	4(7)
700	43(1)	83(3)	0	0(1)	203(13)	17(3)	0.60(12)	5(9)
780	41(2)	87(6)	0	7(16)	212(12)	13(6)	0.54(18)	0(4)
970	40(1)	86(3)	0	12(6)	211(10)	14(3)	0.66(8)	0(5)
1150	40(1)	87(4)	0	14(7)	193(7)	13(4)	0.37(11)	0(3)
1230	40(1)	87(4)	0	8(5)	181(6)	13(4)	0.31(13)	0(4)
Хлађење								
971	38(1)	84(4)	0	3(7)	211(9)	16(4)	0.44(11)	0(3)
299	40(2)	88(6)	0	16(12)	200(15)	12(6)	0.48(17)	1(10)
78	38(2)	91(6)	0	19(13)	170(13)	9(6)	0.59(23)	0(6)

Коинцидентни спектри $N(\theta, t)$ (јед. 4.3) снимљени су у температурском опсегу од 78 до 1230 K са коинцидентним системом са три BaF_2 бројача. Детектори међусобно заклапају углове $\theta = 90^\circ$, односно $\theta = 180^\circ$. Од коинцидентних спектра се најпре одузима линеарни фон, а затим се формира експериментална анизотропија $R(t)$ за поликристални узорак (јед. 4.4) од података мерења. Одређивање параметара теоријске функције (јед. 4.5) која најбоље описује експерименталну анизотропију $R(t)$ урађена су програмом DEPACK [163] који се базира на методи најмањих квадрата. Када је у узорку присутно неколико фракција ^{181}Ta -пробе које су изложене различитим хиперфиним интеракцијама, пертурбациона функција $G_{22}(t)$ у једначини 4.5 дата је суперпозицијом појединачних пертурбационих функција $G_{22}^i(t)$, са фракцијама f_i . За експерименталну анизотропију добијамо:

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} \sum_i f_i G_{22}^i(t) \quad 5.2$$

У датој једначини пертурбациони фактор $G_{22}^i(t)$ (јед. 3.78) описује временске модулације угаоне корелације и садржи све релевантне физичке информације

Табела 5.7. Параметри електричне квадруполне интеракције ^{181}Ta -пробе у 0.5 at.% Hf – Ni₃Al легури у тетрагоналној (1) D0₂₂ и тетрагоналној (2) L6₀ структури.

T (K)	$f_1^{(0.5)}$ (%)	$\nu_{Q1}^{(0.5)}$ (MHz)	$\eta_1^{(0.5)}$	$\delta_1^{(0.5)}$ (%)	$f_2^{(0.5)}$ (%)	$\nu_{Q2}^{(0.5)}$ (MHz)	$\eta_2^{(0.5)}$	$\delta_2^{(0.5)}$ (%)
Грејање								
295	70(3)	39(1)	0	0(3)	30(3)	171(6)	0.40(6)	9(4)
298	79(6)	40(2)	0	4(9)	21(6)	189(11)	0.49(11)	4(6)
452	75(3)	40(1)	0	0(3)	25(3)	220(11)	0.20(17)	11(6)
605	78(5)	41(2)	0	5(7)	22(5)	186(9)	0.32(12)	6(6)
695	77(6)	41(2)	0	10(10)	23(6)	194(14)	0.39(14)	9(8)
777	66(5)	34(2)	0	0(10)	34(5)	141(9)	0.13(37)	6(7)
974	73(9)	35(3)	0	10(20)	27(9)	120(10)	0.24(27)	0(3)
1153	64(7)	34(2)	0	0(7)	36(7)	108(11)	0(2)	11(13)
1232	70(20)	40(3)	0	20(10)	30(20)	116(38)	0(3)	33(32)
Хлађење								
975	67(6)	35(2)	0	0(6)	33(6)	125(10)	0.31(16)	5(9)
696	73(5)	39(2)	0	0(8)	27(5)	161(6)	0.45(8)	2(4)
302	76(6)	38(2)	0	10(10)	24(6)	147(7)	0.30(15)	2(6)
78	75(5)	36(2)	0	4(7)	25(5)	138(6)	0.55(10)	5(6)

за i -ту хиперфину интеракцију присутну у узорку. У случају ^{181}Ta 133–482 keV каскаде $A_{22} = -0.289(11)$ и $A_{44} = -0.079(4)$ [185]. За мерену ^{181}Ta γ - γ каскаду, непертурбовани део угаоне корелације изражава се само преко анизотропног коефицијента A_{22} , јер је $A_{44} \ll A_{22}$ па се занемарује (јед. 3.67). Величина A_{22}^{exp} узима у обзир експерименталне корекције, између осталих и корекцију на геометријски облик извора и самоапсорпцију у извору и садржи и производ $A_{22}\Omega_2$, где је Ω_2 корекција која узима у обзир коначни просторни угао детектора. У случају пертурбације интермедијарног стања језгра ^{181}Ta са спином $I = 5/2$ статичком електричном квадруполном интеракцијом изазваће се цепање овог

стања у три подстања, услед чега се у фреквентном домену јавља триплет интеракционих угаоних фреквенција

Табела 5.8. Параметри електричне квадруполне интеракције ^{181}Ta -пробе у 5 at.% Hf – Ni₃Al легури у тетрагоналној (1) D0₂₂ и тетрагоналној (2) L6₀ структури.

T (K)	$f_1^{(5)}$ (%)	$\nu_{Q1}^{(5)}$ (MHz)	$\eta_1^{(5)}$	$\delta_1^{(5)}$ (%)	$f_2^{(5)}$ (%)	$\nu_{Q2}^{(5)}$ (MHz)	$\eta_2^{(5)}$	$\delta_2^{(5)}$ (%)
Грејање								
302	41(2)	7.1(1.7)	0	0(6)	59(2)	124(3)	0.38(4)	17(4)
452	47(2)	5.4(2.5)	0	0(16)	53(2)	116(3)	0.45(4)	15(5)
605	49(2)	7.2(2.3)	0	0(23)	51(2)	134(3)	0.40(4)	13(4)
695	54(4)	7.7(5.0)	0	1(61)	46(4)	137(4)	0.39(4)	11(4)
777	50(2)	7.7(1.7)	0	0(8)	50(2)	126(4)	0.42(4)	13(5)
974	41(4)	5.9(2.9)	0	0(3)	59(4)	108(10)	0.6(2)	30(11)
1153	37(5)	4.1(5.2)	0	0(1)	63(5)	108(13)	0.6(2)	29(13)
1232	42(5)	5.1(9.6)	0	1(93)	58(5)	114(11)	0.6(2)	27(12)
Хлађење								
975	32(2)	5.8(3.4)	0	0(0)	68(2)	108(5)	0.6(4)	30(5)
696	44(2)	7.4(1.5)	0	0(0)	56(2)	135(3)	0.43(4)	12(3)
303	44(2)	7.0(1.7)	0	0(0)	56(2)	124(3)	0.43(4)	12(4)
78	21(2)	20.5(1.9)	0	0(5)	79(2)	142(4)	0.45(4)	19(4)

ω_1 , ω_2 и ω_3 , једначине 3.47. Статички пертурбациони фактор $G_{22}(t)$ зависи од интеракционих угаоних фреквенција (јед. 3.77), временске резолуције, параметра δ који је мера несавршености решетке у околини јона пробе и амплитуда a које су функције од η . Интеракционе угаоне фреквенције нуклеарних прелаза каскаде према једначини 3.50 зависе од интеракционе квадруполне угаоне фреквенције ω_Q и параметра асиметрије η , дефинисан једначином 3.33. Из једначине 3.46 следи да је ω_Q :

$$\omega_Q = eQV_{zz}/4\hbar I(2I-1) \quad 5.3$$

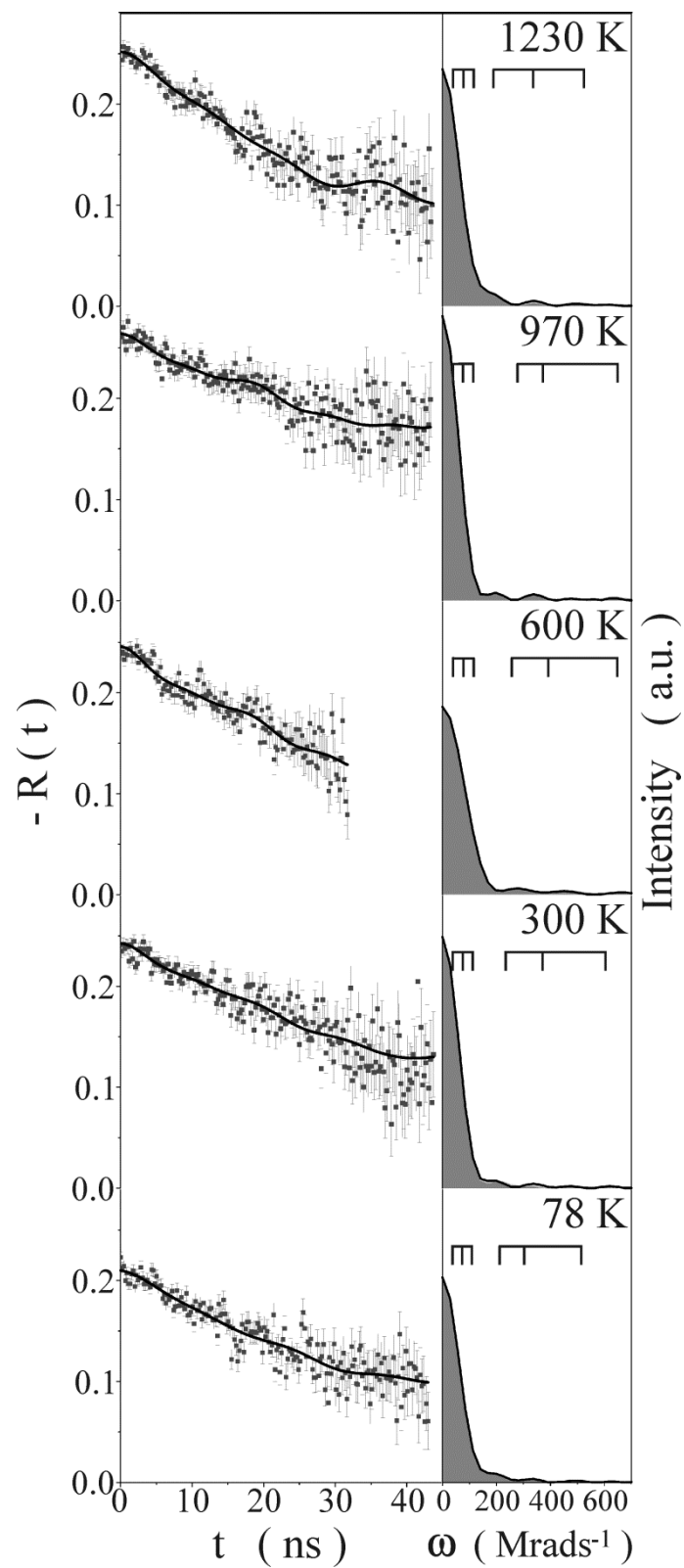
Како је спин интермедијарног стања половина целог броја, веза интеракционе угаоне фреквенције ω_Q и подесније за анализу угаоне фреквенције ω_Q^0 је $\omega_Q^0 = 6 \omega_Q$. Програми за анализу TDPAC података (односно $R(t)$ података, уобичајено названи TDPAC спектри) управо користе параметар ω_Q^0 . Почетне, улазне,

вредности ових параметара процењујемо на основу уочених вредности триплета интеракционих угаоне фреквенција, ω_1 , ω_2 и ω_3 , из Fourier–овог трансформа TDPAC спектра. Од тих вредности се према једначини 3.50 формирају ω_1/ω_Q и ω_1/ω_2 одакле могу да се добију почетне вредности за ω_Q^0 и η . Ради лакшег поређења са публикованим резултатима мерења извршених помоћу неког другог PAC извора, мерене интеракције дају се у облику независном од спина, као спин независна електрична квадруполна фреквенција:

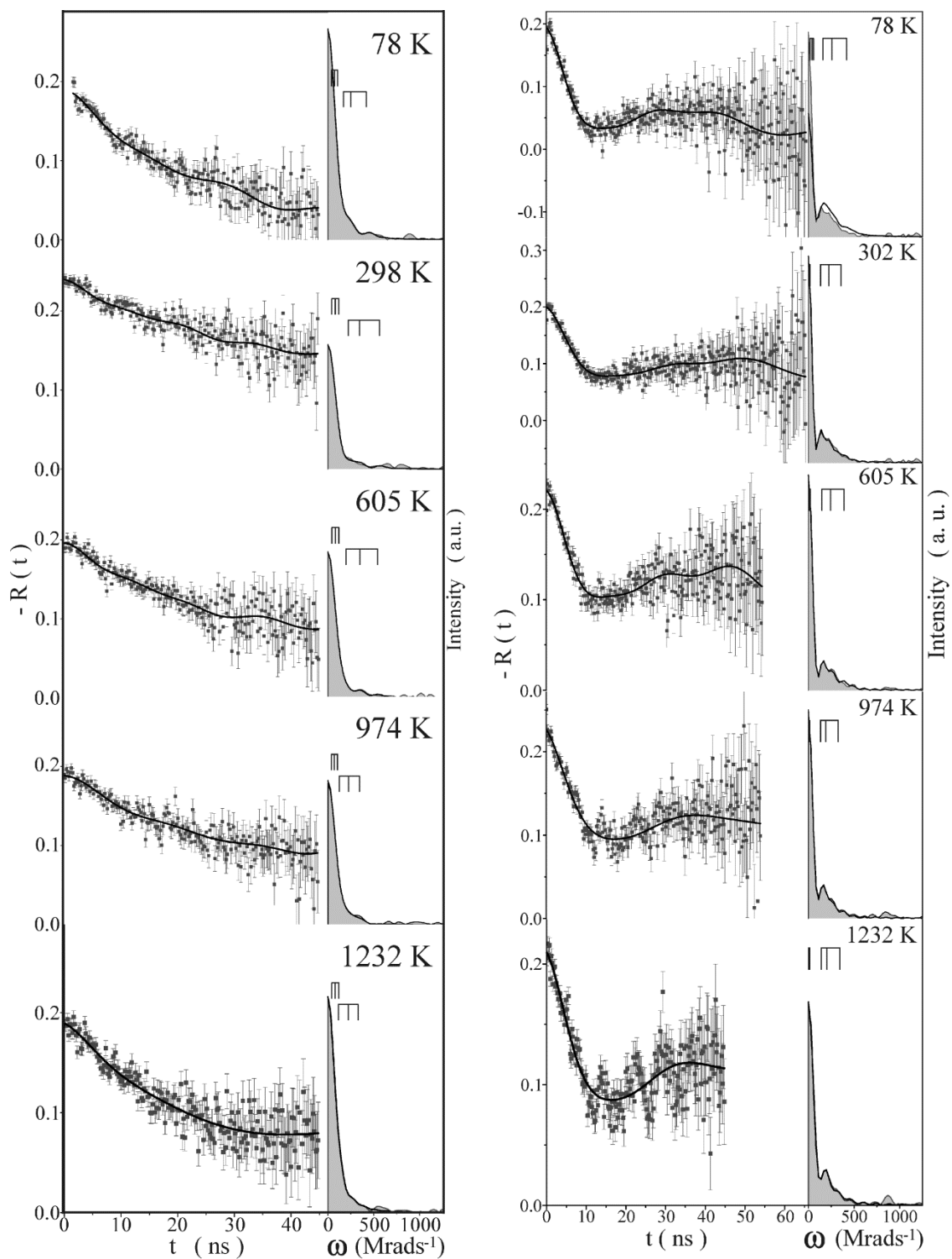
$$v_Q = eQV_{zz}/h \quad 5.4$$

Измерена временска резолуција ($\approx 2\tau_0$) дате ^{181}Ta γ – γ каскаде износи 1 ns. Параметар који мери ширину дистрибуције спин независне електричне квадруполне фреквенције, параметар пригушења δ , одређен је у Lorentz–овом облику. Електрични квадруполни момент Q за интермедијарно стање мерене γ – γ каскаде износи 2.36(5) b [186].

Резултати ^{181}Ta –TDPAC мерења поликристалних интерметалика 0.2 at.% Hf – Ni₃Al, 0.5 at.% Hf – Ni₃Al и 5 at.% Hf – Ni₃Al приказани су у табелама 5.6, 5.7 и 5.8, док су одабране $R(t)$ експерименталне анизотропије, односно изабрани TDPAC спектри приказани на сликама 5.9 и 5.10. Као што се види са слика 5.9 и 5.10, сви забележени $R(t)$ –спектри, на свим температурама, за све три легуре, не приказују периодичне осцилације у времену. TDPAC спектри су анализирани под претпоставком да у узорку постоје две мале фракције језгара које су корелисане са две електричне квадруполне интеракције које су приписане ^{181}Ta –проби у D0₂₂ (ознака 1) и у L6₀ (ознака 2) тетрагоналним структурама присутним у испитиваним легурама.



Слика 5.9. Одабрани ^{181}Ta -TDPAC спектри за 0.2 at.% Hf – Ni_3Al легуру са одговарајућим Fourier-овим трансформима. Триплети интеракционих угаоних фреквенција приказани су цртицама. Преузето из референце [172].



Слика 5.10. Одабрани ^{181}Ta -TDPAC спектри за 0.5 at.% Hf – Ni₃Al легуру (лево) и за 5 at.% Hf – Ni₃Al легуру (десно) са одговарајућим Fourier-овим трансформима. Триплети интеракционих угаоних фреквенција приказани су цртицама. Преузето из референце [173].

5.5. Дискусија

Снимљени коинцидентни одброји $N(\theta, t)$ по самом свом изгледу наговештавају да су измерене слабе хиперфине интеракције у узорцима: 0.2 at.%, 0.5 at.% и 5 at.% Hf – Ni₃Al. Експерименталне анизотропије $R(t)$ за сва три поликристална узорка својим обликом указују на доминантно присуство ¹⁸¹Ta– сигнала који је константан са временом и на који је суперпониран сигнал који потиче од слабих интеракција. Код сва три мерена узорка, анализа Fourier–овог трансформа експерименталне анизотропије $R(t)$ показала је да трансформ $F(\omega)$ садржи доприносе од два интеракциона триплета угаоних фреквенција, што значи да су у узорку присутне бар две хиперфине електричне квадруполне интеракције. Интерметално једињење Ni₃Al је слаб феромагнет чија је Curie–јева температура далеко испод температуре течног азота [7]. Због тога је магнетна хиперфина интеракција на језгрима Hf/Ta, који су или на позицији атома Al или на позицији коју заузима атом Ni у γ' –Ni₃Al искључена. Такође, примарна анализа дифракције X–зрака није показала да у било ком од испитиваних узорака постоје Ni кластери који би при томе могли у себи да садрже и Hf атоме, а порекло тих кластера би било од вишка Ni атома издвојених у току припремања узорака. У спектрима $F(\omega)$ нису препознати карактеристични дублети $\{\omega_L, 2\omega_L\}$, односно виши умножци хиперфиних Larmor–ових угаоних фреквенција који су уобичајено атенуирани. Анализу TDPAC спектра смо започели са теоријском функцијом (јед. 4.5) формираном од једне хиперфине електричне квадруполне интеракције. Међутим ова крива није подесно описивала спектар добијен мерењем, а као мера тога била је велика вредност χ^2 . Додавањем још једне електричне квадруполне интеракције у израз за теоријску функцију која описује $R(t)$, вредност квалитета обраде података χ^2 лежала је у интервалу од 0.75 до 1.3, за све спектре. Проширењем теоријског израза за $R(t)$ за трећу квадруполну интеракцију, вредности χ^2 су знатно опале што је довело до $(y_i - f(x_i))^2 \ll (\Delta y_i)^2$, односно дати теоријски модел није од поверења. Теоријска функција која описује експерименталну анизотропију $R(t)$, формирана од два интеракциона триплета електричне квадруполне угаоне фреквенције, је модел који је подесно описао измерене

TDPAC спектре на свим мереним температурама као и за све три концентрације додатог хафнијума.

Узимајући у обзир велику аналитичку моћ TDPAC методе, тражење порекла две квадруполне интеракције у језгрима Hf/Ta попут повратне спреге поново је покренуло анализу дифрактограма. Осим доминантне $L1_2$ структуре γ' - Ni_3Al , проверене су како могуће додатне нежељене фазе настале приликом дизајнирања легура, тако и структуре настале модификацијом густо паковане $L1_2$ структуре [17,56,61–63]. Поновљена анализа дифрактограма утврдила је поред доминантне, родитељске кубне $L1_2$ структуре присуство и њених тетрагоналних дисторзија $D0_{22}$ и $L6_0$. Утврђено је према карактеристичним равнима рефлексије да нема присуства, односно коегзистенције хексагоналне $D0_{19}$ структуре у испитиваним узорцима.

У $L1_2$ структури, Al јони су на позицијама највише симетрије, Wyckoff-овој позицији (a) мултиплицитета (1) са кубном центросиметричном хексоктаедарском $(m-3m)^{lxiii}$ тачкастом групом симетрије. У овако високој симетрији EFG би требало да има вредност нула. Прорачуни дужина веза показали су да је дошло до равномерне екстензије координационог полиедра I–KC Hf_{Al} , што би требало да и даље задржава симетрију на датој позицији (слика 5.5). Потврду овог тврђења можемо пронаћи у по спину раздвојеној разложеној густини валентних електронских стања атома Hf_{Al} до ϵ_F за 0.9 at.% Hf – Ni_3Al легури са $L1_2$ структуром. У табели 5.4 дат је допринос насељености електронима ($\uparrow+\downarrow$) у близини 0 K коју даје атом Hf валентним $6s$ -, $6p$ - и $5d$ -зонама. Уочава се нешто већа насељеност $5d_{xz}$ -зоне у односу на преостале две t_{2g} -зоне ($5d_{yz}$, $5d_{xy}$). Такође, и међу e_g -зонама ($5d_{x^2-y^2}$, $5d_{3z^2-r^2}$) постоји незнатна разлика у насељености. Тумачећи ову структуру у молекулској слици, значило би да триплетна (дублетна) својствена стања нису више базис иредуцибилне репрезентације дате групе симетрије [187], односно да је дата група симетрије нарушена. Расподела по спину раздвојених валентних електрона по енергијама у близини 0 K приказана је на слици 5.8 (лево), Fermi-јев ниво је на вредности 0 eV. Са дате слике не уочава се знатна разлика како између $5d$ t_{2g} - и e_g -зона, тако и између $6p$ t_{1u} -зона. Међутим, претворено у бројке добија се благо неслагање унутар зона што би

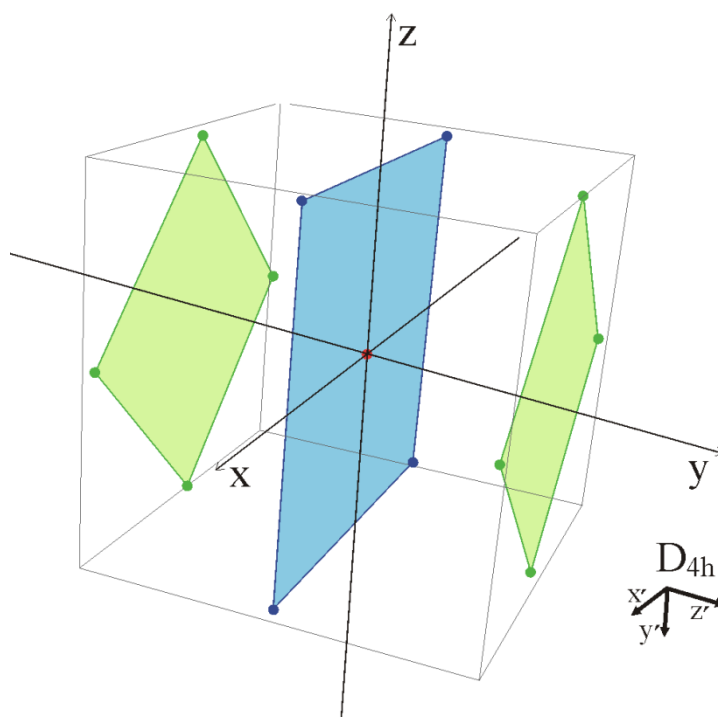
^{lxiii} Hermann–Mauguin-ова нотација

свакако резултовало појавом градијента електричног поља на Hf_{Al} . Сумњу на добијени резултат поткрепљујемо чињеницом да је VASP код који се базира на псеудо–потенцијалу што омогућава брзо израчунавање, али је зато ограничене прецизности. Још увек немамо одговор на питање о нарушењу групе симетрије O_h^{lxiv} [1846]. Врло прецизни прорачуни кодом WIEN2k базираним на формализму функционала електронске густине дали су $V_{zz} = 0$ и $\eta = 0$ за ^{181}Ta на 1a позицији у 3.125 at.% Hf – Ni_3Al легури са $L1_2$ структуром, табела 5.3. Управо овај резултат показује да уношењем радиоактивног атома Hf на позицију атома Al у γ' - Ni_3Al настаје локална дисторзија решетке без нарушавања постојеће O_h симетрије. Према табели 5.4 Hf_{Al} у 0.9 at.% Hf – Ni_3Al легури са $L1_2$ структуром у близини 0 K поседује магнетни момент од 0.058 μ_B добијен сумирањем вредности спински поларисаних валентних стања ($\uparrow\text{-}\downarrow$). Овај магнетни момент Hf је заправо индукован уређењем магнетних момената 12 атома Ni из I–КС, с обзиром да је у близини 0 K узорак феромагнетан. TDPAC–сигнал из овако позиционираног јона $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$ био би окарактерисан ниским Larmor–овим угаоним фреквенцијама. Како је најнижа температура на којој су PAC мерења изведена 78 K далеко изнад T_C за све три мерене легуре, у пертурбационој функцији не очекујемо допринос хиперфиног магнетног члана. Размотривши све наведено, од проба $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$ смештених на Al–подрешетки γ' - Ni_3Al очекујемо PAC–сигнал константан у времену.

Ni јони у γ' - Ni_3Al заузимају Wyckoff–ову позицију (c) мултиплицитета (3) која је окарактерисана највишом тетрагоналном тачкастом групом симетрије (4/mmm). Атом Hf који би као нечистоћа заузео позицију Ni јона у γ' - Ni_3Al изазвао би локалну дисторзију решетке, слика 5.6. Израчунате дужине веза *ab initio* прорачунима показују да се јони алуминијума далеко више удаљавају од Hf јона него што то чине јони никла. Стога, квадрат који чине четири Al јона I–КС Hf_{Ni} добија нове веће димензије. Услед мањег продужења 8 Ni–веза долази до компресије координационог полиедра дуж правца нормалног на новонастали Al–базис, гледајући нови већи координациони полиедар. Тај правац у координационој систему везаним за γ' - Ni_3Al решетку је у–оса, слика 5.11. Структура електрона јона Hf_{Ni} дата је спински разлученом декомпонованом

^{lxiv} Schönflies–јева нотација

густином валентних електронских стања у близини 0 K до ϵ_F за $0.9\text{ at.}\%$ Hf – Ni_3Al легуру са $L1_2$ структуром, табела 5.5. У датој групи симетрије p– и d–таласне функције дају само по једну дводимензиону иредуцибилну репрезентацију e_u ($6p_x, 6p_y$) и e_g ($5d_{xz}, 5d_{yz}$) групе D_{4h} , док су све друге једнодимензионе иредуцибилне репрезентације [184в]. Табела 5.5 приказује попуњеност електронима ($\uparrow\downarrow$) валентних зона Hf у близини 0 K . Користећи се апроксимацијом на нивоу молекула према попуњености, орбитале можемо да поређамо по растућој енергији следећим низовима: $6p_z$ и ($6p_x, 6p_y$); ($5d_{xz}, 5d_{yz}$), $5d_{xy}, 5d_z^2$ и $5d_{x^2-y^2}$. Оваква слика попуњених зона одговара симетрији D_{4h} , при чему



Слика 5.11. Дисторзија координационог полиедра око Wuskoﬀ–ове позиције $3c$ на којој је као нечистоћа смештен атом Hf/Ta (црвена тачка). Квадрат кога чине алуминијуми (плава) проширен је у односу на случај када се у центру налази Ni атом, док су Ni–квадрати (зелена) незнатно удаљене од Al–квадрата и незнатно проширени. Новонастали координациони полиедар за нечистоћу у односу на Ni–координациони полиедар је увећан и компресован у односу на осу која је нормална на Al–раван, што је y –осу $L1_2$ решетке. Главна оса D_{4h} –симетрије, z' –оса, паралелна је са y –осом $L1_2$ решетке.

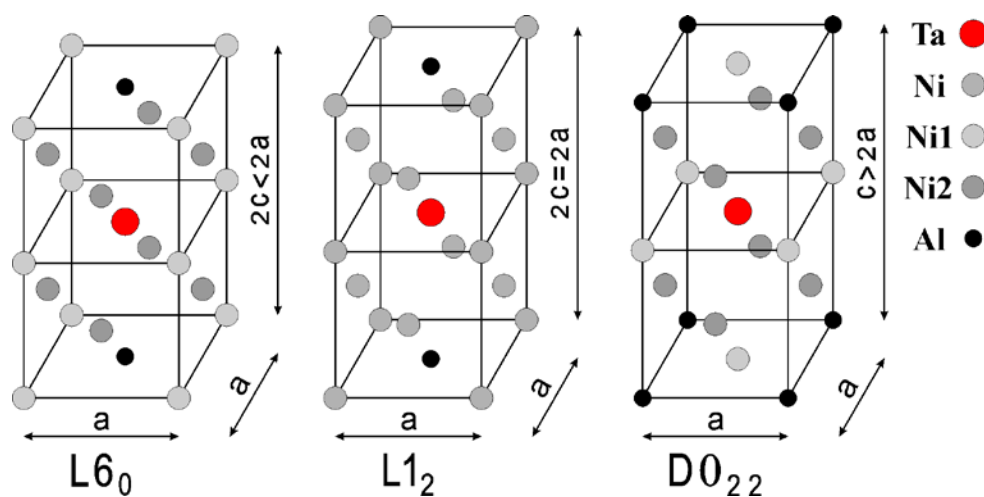
се главна оса симетрије, z -оса локалног координатног система везаног за координациони полиедар, поклапа са y -осом система везаног за кристалну решетку. Расподела валентних електрона по енергијама приказана је на слици 5.8 (десно). Језгро Hf/Ta смештено на позицији $3c$ и где је изазвало локалну дисторзију решетке, али уз очување постојеће симетрије морало би да интерагује са осно симетричним градијентом електричног поља. Квантитативну потврду наведеног дали су прорачуни највеће компоненте тензора градијента електричног поља на месту језгра ^{181}Ta , $V_{zz} = -12.8 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ и параметра асиметрије $\eta = 0$ за 3.125 at.% Hf-Ni₃Al легуру на 0 К. Ова врло јака хиперфина електрична квадруполна интеракција у Fourier-овом трансформу експерименталне анизотропије $R(t)$ била би уочљива интеракционим триплетом нешто мањим вредностима од 688, 1376 и 2064 Mrads⁻¹ на 78 К. Међутим, такве угаоне фреквенције не постоје ни у једном од три спектра.

Анализом Fourier-овог трансформа експерименталне анизотропије $R(t)$, односно немогућност уочавања кратко периодичних осцилација потврђује да се атоми хафнијума нису позиционирали на положајима Ni атома. У случају да су се Hf атоми позиционирали на положаје Al атома, како је већ речено, TDPAC-сигнал био би константан у времену. То значи да би дошло до translације експерименталне анизотропије по $R(t)$ -оси. Таква translација је суперпонирана на translацију по $R(t)$ -оси која потиче од систематске грешке, па се константни TDPAC-сигнал не може квантитативно поуздано исказати. Вредности коефицијената A_{22}^{exp} добијених из теоријских кривих мењали су се у интервалу од 0.145 до 0.094 за 0.2 at.% Hf – Ni₃Al легуру, за 0.5 at.% Hf – Ni₃Al у интервалу од 0.161 до 0.099, док за 5 at.% Hf – Ni₃Al легуру од 0.200 до 0.243. Промене унутар датог низа вредности исказане су релативном вредношћу формиране количником стандардне девијације и аритметичке средине за дати низ вредности.^{lxv} Тако су промене коефицијената A_{22}^{exp} унутар интервала износиле 13%, 18% и 10%, респективно.

Узевши у обзир већ размотрену математичку анализу функције $F(\omega)$, очигледно је да су присутне слабе хиперфине електричне квадруполне интеракције. Приликом подешавања параметара за најбољу теоријску криву,

^{lxv} Требало би имати у виду да се овде не ради о стандардној грешки средње вредности, јер то нису у потпуности резултати поновљених мерења [203].

програм је за параметар асиметрије код интеракције са фреквентно нижим интеракционим триплетом наметао ограничење на вредност нула. Добијене вредности параметара приказане су у табелама 5.6 , 5.7 и 5.8 за сва три узорка на свим мереним температурама у опсегу од 78 – 1230 К. Позиција алуминијума код обе тетрагоналне структуре, $D0_{22}$ и $L6_0$, имају тачкасту групу симетрије ($4/mmm$). Код обе тетрагоналне структуре постоје две нееквивалентне позиције Ni атома. Нееквивалентне позиције 2b код $D0_{22}$ и 1c код $L6_0$ поседују тетрагоналну групу симетрије ($4/mmm$), такође. Друга нееквивалентна позиција никла има нижу групу симетрије него прва и то тетрагоналну ($-42m$) код 4d $D0_{22}$ и орторомбичну (mmm) код 2e $L6_0$ структуре. Језгра на позицијама са тетрагоналном симетријом изложена су оносиметричном градијенту електричног поља ($\eta = 0$), док би на месту са орторомбичном симетријом та осна симетрија била нарушена ($\eta \neq 0$). Узимајући у обзир најближе суседе (НС) језгра пробе, може се очекивати јак градијент електричног поља на месту језгра ^{181}Ta језгру које је на позицији никла, поготово на месту са нижом симетријом, него на ^{181}Ta језгру које замењује алуминијум.



Слика 5.12. Изглед $I-KC$ ^{181}Ta на положају Al атома, које се састоје од 12 Ni атома, приказаних кроз јединичне челије за $L6_0$, $L1_2$ и $D0_{22}$ - Ni_3Al . Преузето из референце [172].

Кодом WIEN2k израчунате су вредности хиперфиних параметара за ^{181}Ta у $D0_{22}$ и $L6_0$ структурама на 0 К, табела 5.3. Израчунате највеће компоненте тензора градијента електричног поља за ^{181}Ta на тим позицијама у 3.125 at.% Hf- Ni_3Al на

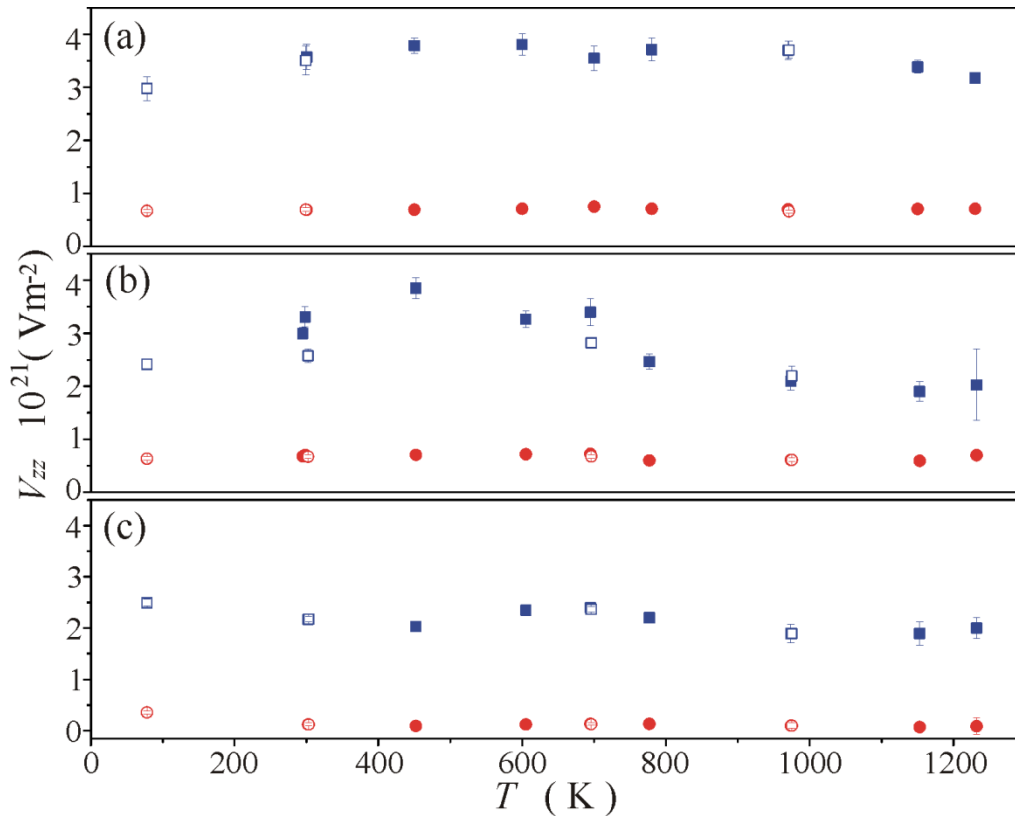
0 К имају вредности $V_{zz} = -10.0$ и $V_{zz} = -15.5 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$, док је параметар асиметрије само за позицију 2e различит од нуле, што свеукупно представља врло јаке градијенте електричног поља какви нису уочени у снимљеним спектрима. Не треба испустити из вида да се знак V_{zz} не може одредити у TDPAC експерименту на поликристалним узорцима. Измерене веће вредности највеће компоненте тензора градијента електричног поља, V_{zz} , на 78 К су 3.0(2), 2.4(1) и 2.49(7) 10^{21} Vm^{-2} за 0.2, 0.5 и 5 at.% Hf–Ni₃Al, и добро кореспондирају прорачунатој вредности од 4.2 10^{21} Vm^{-2} за ¹⁸¹Ta на позицији 1a у L6₀ структури 3.125 at.% Hf–Ni₃Al на 0 К. Због тога су више спин независне електричне квадруполне фреквенције ν_{Q2} приписане Hf на Al–позицијама у L6₀–Ni₃Al. Такође, измерене вредности слабијег V_{zz} на 78 К су 0.67(3), 0.63(3) и 0.36(3) 10^{21} Vm^{-2} за 0.2, 0.5 и 5 at.% Hf–Ni₃Al одговарају израчунатој вредности од -0.58 10^{21} Vm^{-2} за ¹⁸¹Ta на позицији 1a у D0₂₂ структури 3.125 at.% Hf–Ni₃Al на 0 К. Тако су ниже спин независне електричне квадруполне фреквенције ν_{Q1} приписане Hf на Al–позицијама у D0₂₂–Ni₃Al.

Табела 5.9. Приказ релативних фракција тетрагоналних структура заступљених у Hf–Ni₃Al легурама мерених методом TDPAC и дифракцијом X–зрачења на собној температури.

легура	метода	TDPAC			Дифр. X–зрачења		
		$f_{D0_{22}}$	f_{L6_0}	$f_{D0_{22}}/f_{L6_0}$	$f_{D0_{22}}$	f_{L6_0}	$f_{D0_{22}}/f_{L6_0}$
0.2 at.% Hf–Ni ₃ Al		85%	15%	5.67 : 1			
0.5 at.% Hf–Ni ₃ Al		70%	30%	2.33 : 1	2.7%	1.2%	2.25 : 1
5 at.% Hf–Ni ₃ Al		41%	49%	0.84 : 1	20.3%	10.9%	1.86 : 1

Из приказане табеле 5.9 види се да са додавањем хафнијума и Ni₃Al расте тетрагонална L6₀ дисторзија родитељске L1₂ структуре. Истовремено са повећањем концентрације хафнијума у легурама и однос параметара решетке c/a за обе тетрагоналне дисторзије се све више приближава идеалним вредностима, односно кубној решетки, што проузрокује слабљење вредности градијентата електричног поља. Код 0.2 at.% Hf–Ni₃Al легуре однос релативних фракција $f_{D0_{22}}/f_{L6_0}$ у температурском интервалу 78 – 1230 К мењао се од 10.11 на 78 К до 4.26 на 600 К. Слично је и понашање односа релативних фракција $f_{D0_{22}}/f_{L6_0}$ за 0.5 at.%

Hf-Ni₃Al легуру исказујући 3.00 на 78 K, док на 777 K тај однос 1.94. Међутим, изгледа да додавање велике количине хафнијума доводи до значајнијих промена у легури те тај однос за 5 at.% Hf-Ni₃Al легуру на 78 K износи 0.27, док је максималан на 695 K са износом 1.17. Релативно изражене, промене количника релативних фракција $f_{D0_{22}}/f_{L6_0}$ у температурском интервалу износиле су 26%, 23% и 32%, респективно.



Слика 5.13. Зависност највеће компоненте тензора градијента електричног поља, V_{zz} од температуре: (a) 0.2 at.% Hf-Ni₃Al, (b) 0.5 at.% Hf-Ni₃Al и (c) 5 at.% Hf-Ni₃Al. Знаци: кружић за v_{Q1} – ¹⁸¹Ta на позицији алуминијума у D0₂₂; квадратих за v_{Q2} – ¹⁸¹Ta на позицији алуминијума у L6₀; пуни знак за процес грејања; отворени знак за процес хлађења.

Пратећи промену спин независне електричне квадруполне фреквенције ν_{Q1} са променом температуре, која је додељена ¹⁸¹Ta на позицији алуминијума у D0₂₂ фази, у 0.2, и 0.5 at.% Hf-Ni₃Al, вредности се међусобно мало разликују и промене су оквиру 3% односно 7%, респективно. За D0₂₂ фазу у 5 at.% Hf-Ni₃Al ν_{Q1} се

релативно мења са температуром чак 56% само захваљујући великој вредности на 78 К. Ако ову тачку искључимо и код овог узорка би добили да не постоји изражајна промена ν_{Q1} са температуром. Значајно ниже вредности ν_{Q1} код узорка са 5 at.% Hf од ν_{Q1} за узорке са 0.2 и 0.5 at.% Hf, је услед r^{-3} зависности EFG -а и значајне промене c/a за $D0_{22}$ решетку додавањем 5 at.% Hf.

Спин независна електрична квадруполна фреквенција ν_{Q2} , која је приписана ^{181}Ta на позицији алуминијума у $L6_0$ фази, у 0.2, 0.5 и 5 at.% Hf- Ni_3Al легурама исказује промене од 8%, 22% и 10% са променом температуре у опсегу 78 – 1230 К, респективно. Са слике 5.13 и из нумеричких података уочљиво је да ν_{Q1} благо, док ν_{Q2} изражајно расте и има максимум у температурском опсегу од 450 К до 780 К, док на вишим температурама опада код сва три узорка. Оваква температурска зависност фреквенција може да се доведе у везу са аномалним напоном развлачења на повишеним температурама, карактеристичним како и за γ' - Ni_3Al тако и за Ni_3Al допиран хафнијумом [87–89]. Додати хафнијум помера пик аномалног напона развлачења ка нижим температурама [17]. Извесно је да напрезања која на датим температурама постоје у доминантној $L1_2$ структури да делују и на дисторзиране $D0_{22}$ и $L6_0$ структуре. Како је аномалија напона развлачења изазвана дислокацијама кристалне решетке, управо је на тим температурама измерено да параметар пригушења има повишену вредност. Параметар пригушења δ_2 ($L6_0$) показује широку дистрибуцију фреквенција идући ка високим температурама. Достижући вредност око 30% на највишим температурама овај параметар показује знатно нарушавање $L6_0$ структуре на тим температурама.

Слика 5.7 приказује по спину раздвојену укупну густину електронских стања по суперћелији како за γ' - Ni_3Al тако и за Hf_{Al} и Hf_{Ni} у 0.9 at.% Hf – Ni_3Al легури са $L1_2$ структуром. Вредности укупне густине стања на ϵ_F су 10.806, 22.251 и 14.288 за стања са $m_S = +1/2$ као и 22.687, 11.593 и 14.288 за стања са $m_S = -1/2$, респективно. Изглед тоталне густине електронских стања на ϵ_F показује да су и чисти $L1_2$ - Ni_3Al и у случају када је у структури замењен Al атома Hf атомима слаби феромагнетици на врло ниским температурама. Увеличана област од ϵ_F до $\epsilon_F + 0.4$ eV (уметнута слика) приказује да је у том енергијском интервалу

обезбеђена спински поларисана проводна зона, за разлику од случаја Hf_{Ni} где су стања са $m_s = -1/2$ и $+1/2$ потпуно идентичне.

Магнетни момент по атому израчунат VASP кодом показује да јони никла у γ' - Ni_3Al без примеса имају вредност магнетног момента по атому од $0.233 \mu_B/\text{Ni}$. Код Al јона вредност магнетног момента је незнатна, $-0.007 \mu_B/\text{Al}$. Укупна вредност за суперћелију која се састоји од 8 примитивних ћелија је $5.536 \mu_B/\text{суперћелији}$. Када је Hf_{Al} 12 Ni атома из I-КС индукују магнетни момент од $0.058 \mu_B/\text{Hf}$, што је свакако последица нешто веће количине валентног наелектрисања хафнијума од алуминијума. Атоми Ni из I-КС имају вредност магнетног момента $-0.147 \mu_B/\text{Ni}$, док они даљи, из II-КС, имају вредност $-0.197 \mu_B/\text{Ni}$. Јони Al без обзира на положај поседују занемарљив магнетни момент од $0.006 \mu_B/\text{Al}$. Читава суперћелија има $-3.566 \mu_B/\text{суперћелији}$. Занимљиво је да у случају Hf_{Ni} и Hf али и читава суперћелија имају вредност 0, односно поништено је феромагнетно стање.

На основу анализе експерименталних резултата мерења узорак 0.2, 0.5 и 5 at.% Hf – Ni_3Al методом временски разложених пертурбованих угаоних корелација каскаде γ - γ зрака у температурском опсегу 78 – 1230 K и теоријских прорачуна, атоми Hf строго замењују атоме Al како у доминантној $L1_2$ - Ni_3Al структури, тако и у две тетрагоналне $D0_{22}$ - и $L6_0$ - Ni_3Al структуре, присутне у испитиваним легурама. Овај закључак експеримента није сагласан са резултатом који су 1986. г. објавили Bohn и сарадници [19], који су пронашли да атоми Hf замењују атоме Ni у Ni_3Al . Узорак који су они мерили садржао је 0.2 at.% B, уз чије присуство атоми Hf пре заузимају положаје атома Ni, него атома Al у Ni_3Al [78].

6. Ni₃Al са примесама гвожђа: резултати мерења, прорачуни и дискусија

6.1. Добијање узорака Ni₃Al допираних Fe атомима

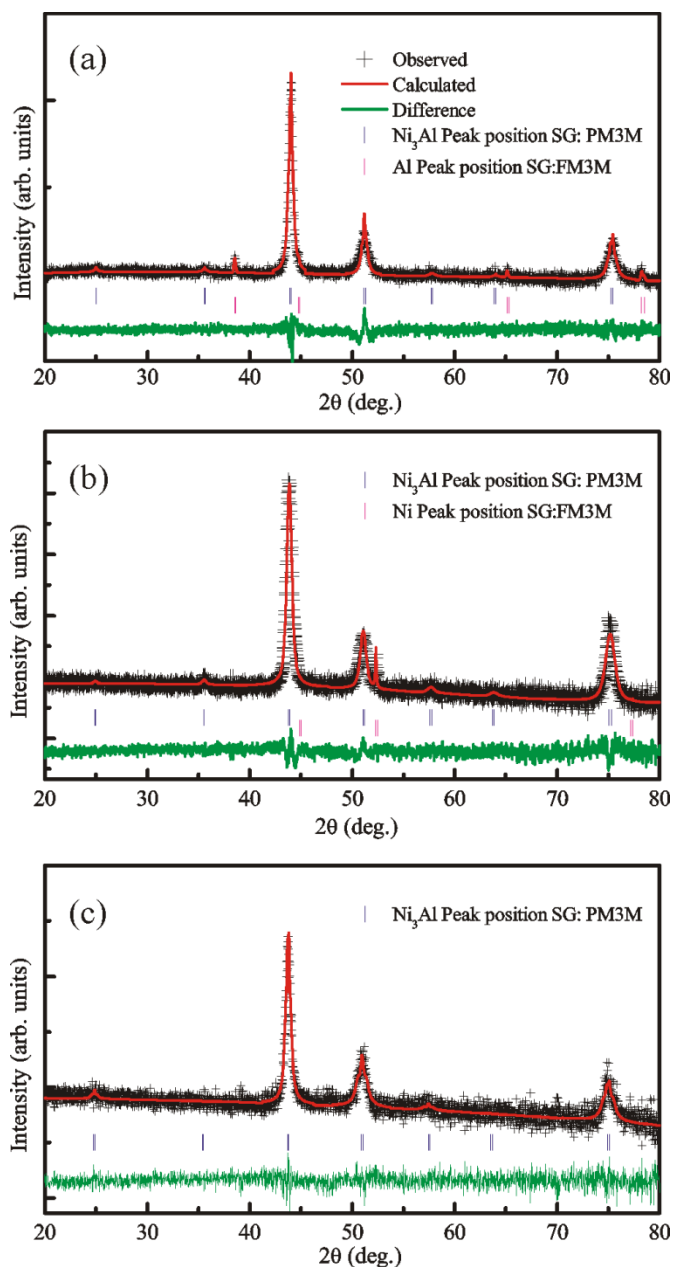
Поликристални узорци Ni_{3-x}Fe_xAl за: $x = 0$ (Ni₃Al), $x = 0.18$ (Ni_{70.5}Fe_{4.5}Al₂₅) и $x = 0.36$ (Ni₆₆Fe₉Al₂₅) синтетизовани су у електролучној пећи.^{lxvi} Елементарно гвожђе, никал и алуминијум узети су у таквом тежинском саставу да се обезбеди циљана стехиометрија са мањком никла. Тежински губитак током синтезе био је мањи од 0.6% за све узорке. Ради постизања што боље хомогености узорка, лучно истопљене сачме затопљене су у вакуумираним ампулама и анилиране су на 800 °C у трајању од четири дана.

6.2. Карактеризација узорака Ni₃Al допираних Fe атомима дифракцијом X-зрака

Дифракција X-зрачења поликристалних узорака Ni_{3-x}Fe_xAl ($x = 0, 0.18$ и 0.36) на собној температури урађена је на уређају типа Rigaku Miniflex X-ray machine, са Cu K_α-зрацима таласне дужине $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

Дифрактограми X-зрака легура Ni_{3-x}Fe_xAl приказани су на слици 6.1. Сва три дифрактограма показују пуну конвергенцију ка моделном дифрактограму Cu₃Au структуре што потврђује да су добијени узорци γ' -Ni₃Al са кубном L1₂ структуром [188,189]. Добијени параметри јединичних ћелија L1₂ структуре су: $a = 3.573(2) \text{ \AA}$ ($x = 0$), $a = 3.577(2) \text{ \AA}$ ($x = 0.18$) и $a = 3.582(2) \text{ \AA}$ ($x = 0.36$). Пораст вредности константе решетке, односно запремине јединичне ћелије са повећањем атомске концентрације гвожђа унешеног у узорак показује да се атоми гвожђа налазе на регуларним позицијама дате структуре заменивши атоме домаћине (Ni, односно Al).

^{lxvi} Синтезу, кристалографску и магнетну карактеризацију узорака урадио је са својим сарадницима др Чедомир Петровић из Брукхејвенске Националне Лабораторије, САД.



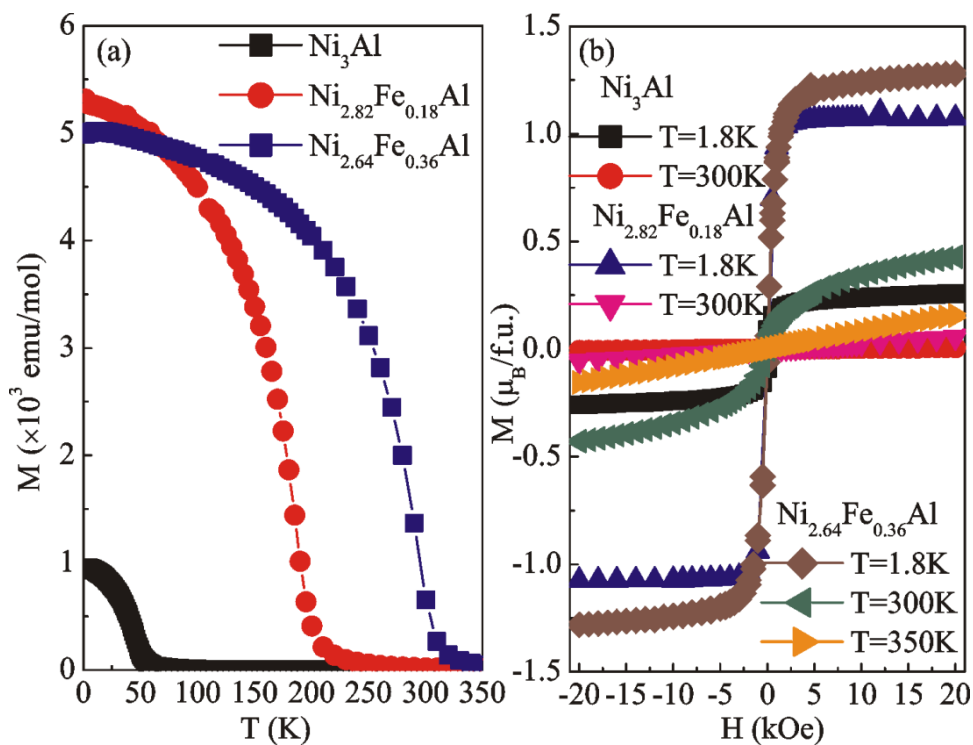
Слика 6.1. Дифрактограми X -зрака са резултатима структурног утачњавања узорак $Ni_{3-x}Fe_xAl$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.18$ и (c) $x = 0.36$. Подаци добијени мерењем приказани су са (+), одговарајућа теоријска крива приказана је пуном линијом (црвене боје) док је крива разлике експеримента и теоријског модела дата доњом пуном линијом (зелене боје). Дозвољене кристалографске рефлексије приказане су цртицама: (a) $L1_2-Ni_3Al$ γ' -фаза ($Pm-3m$) (горње) и η -Al фаза нечистоће ($Fm-3m$) (доње); (b) $L1_2-Ni_3Al$ γ' -фаза ($Pm-3m$) (горње) и η -Ni фаза нечистоће ($Fm-3m$) (доње); (c) $L1_2-Ni_3Al$ γ' -фаза ($Pm-3m$).

Поред доминантне кубне $L1_2$ структуре, уочени су трагови полазних саставних елемената који нису изреаговали и то Al код чистог ($x = 0$) и Ni код ($x = 0.18$) узорка. У узорку Ni_3Al ($x = 0$), алуминијум као нечистоћа јавља се у површински центрираној кубној структури са просторном групом симетрије $Fm\bar{3}m$. У легури $Ni_{3-x}Fe_xAl$, $x = 0.18$, опажена је пцк–Ni фаза нечистоће.

Потешкоће које су се јављале приликом мерења и анализе дифрактограма X–зрачења на легурама Ni_3Al допираних хафнијумом, неизбежно су пратиле и експеримент дифракције X–зрачења изведеног на легурама Ni_3Al допираних гвожђем. Ти проблеми су следеће природе: немогућност спрашивања узорка, услед опасности од промене структуре или стварања додатних фаза [64].

6.3. Карактеризација узорака Ni_3Al допираних Fe атомима магнетним мерењима

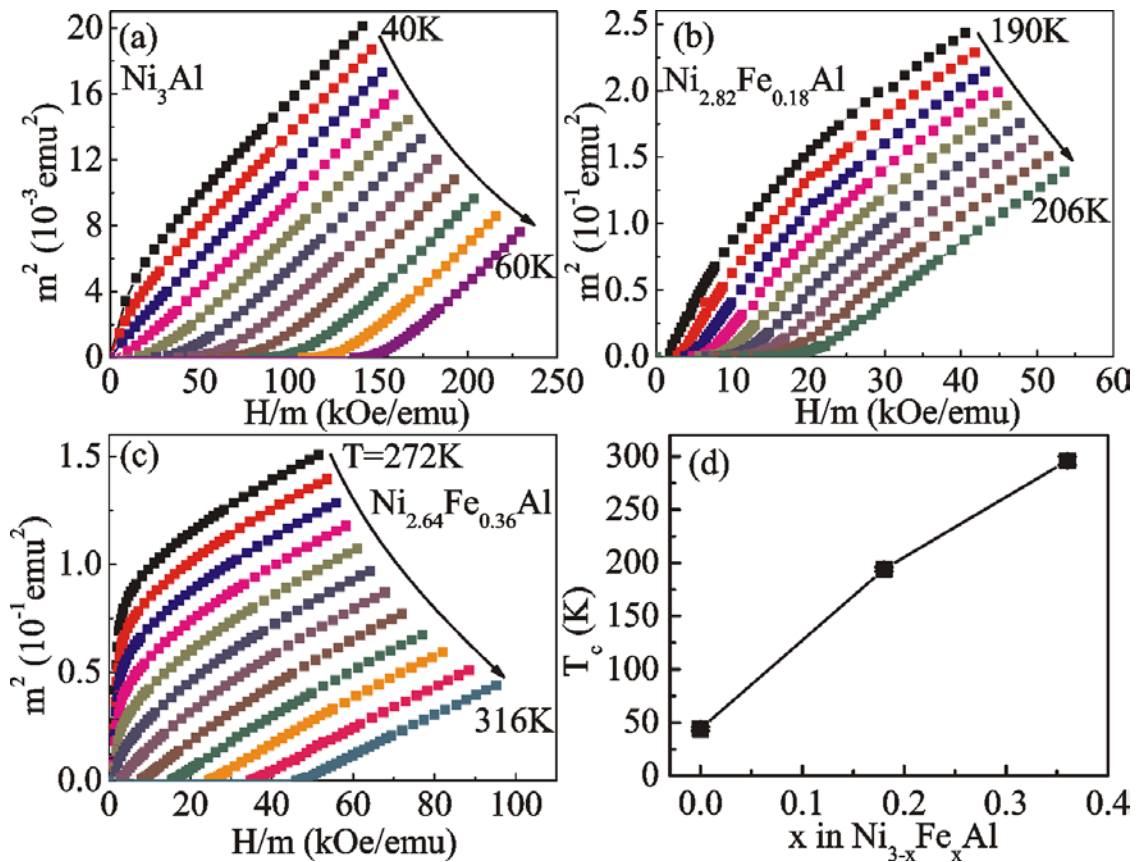
Магнетна мерења узорака $Ni_{3-x}Fe_xAl$ ($x = 0, 0.18$ и 0.36) урађена су на уређају



Слика 6.2. Магнетизација $M(H)$ у зависности од температуре мерене на 1000 Oe (a) и магнетна хистерезисна петља (b) за $Ni_{3-x}Fe_xAl$.

Quantum Design MPMS–5. Крива магнетизације (слика 6.2) код сва три узорка на ниским температурама потврђује феромагнетно уређење. Уређење момената на $T = 1.8 \text{ K}$ је слабо код $x = 0$, али је значајно побољшано у случајевима када Fe замењује атом домаћина у решетки, што је и у сагласности са резултатима Де Воег и сарадника [7].

Криве магнетизације $M(H)$ су парамагнетне на температури 350 K. Слика 6.3 (a–c) приказује Arrott–ове графике $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ око превојне тачке магнетизационих крива са слике 6.2 (a) [190]. Легура $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ за $x = 0.36$ је у феромагнетном стању испод температуре око $(296 \pm 4) \text{ K}$, док је за $x = 0.18$ феромагнетно стање испод $(194 \pm 4) \text{ K}$. Процењене Curie–јеве температуре T_C за све три атомске концентрације гвожђа (слика 6.3 (d)) су у складу са публикованим од стране Thompson–а и сарадника [14].



Слика 6.3. Arrott–ове графици за $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ (a–c) и одговарајуће Curie–јеве температуре T_C (d).

6.4. Прорачуни

6.4.1. Прорачуни параметара хиперфиних интеракција

Ni_3Al кристалише у кубну структуру (просторна група Pm-3m). Како нам је циљ да упоредимо израчунате и измерене вредности параметара хиперфиних интеракција код $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$, конструисана је $2 \times 2 \times 2$ суперћелија, почевши од оптимизираних јединичних ћелија за Ni_3Al у којој су онда један или два атома домаћина никла замењени атомима гвожђа. Тако су добијене ћелије које су по стехиометрији најприближније случајевима синтетисаних $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$, $x = 0.18$ и $x = 0.36$, респективно.

Прорачуни су урађени кодом WIEN2k [176], базираном на теорији функционала густине, који користи методу проширених равних таласа са локалним орбиталама (APW+lo) [177], и са Perdew–Burke–Ernzerhof–овом апроксимацијом генерализованог градијента (GGA) за изменско–корелисани потенцијал^{lxvii} [178]. Праг енергије између валентних, стања која у енергијској расподели леже високо, и јако локализованих стања, стања која леже ниско у енергијској расподели [157], износи -7.1 Ry у намери да се укључе и нисколежећа s–стања прелазних 3d елемената. Јако локализована стања третирана су у потпуности релативистички, док су валентна стања третирана скаларно–релативистичком апроксимацијом. У нашој суперћелији параметар за контролу величине базиса, односно параметар који ограничава број равних таласа, $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ изабран је да буде 7. Интеграција по Brillouin–овој зони урађена је методом тетраедра користећи 36 k тачака унутар иредуцибилног дела Brillouin–ове зоне. За критеријум конвергенције наелектрисања узето је 10^{-5} електрона, а максимална сила која делује на било који атом након допирања, проверена је да буде мања од 10 mRy/a.u. . Резултати су приказани у табели 6.1. V_{zz} је уобичајени начин представљања највеће компоненте тензора градијента електричног поља.

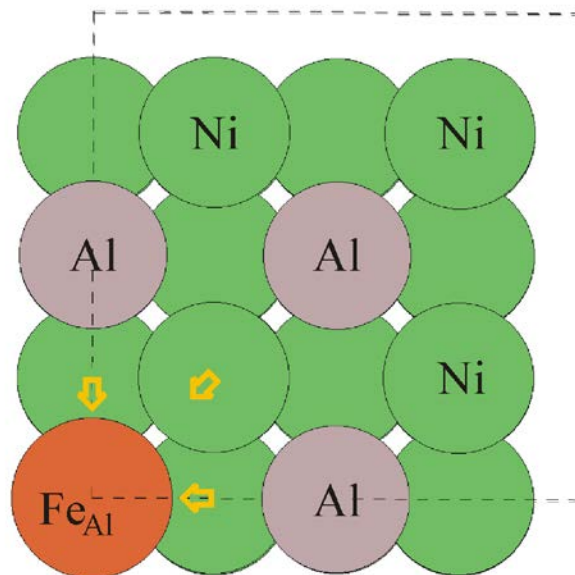
^{lxvii} Прорачуне из првих принципа изведених методом проширених равних таласа са локалним орбиталама коришћењем WIEN2k кода, како и прорачуне енергија тачкастих дефеката помоћу теорије функционала густине VASP кодом извели су научни саветници Лабораторије за нуклеарну и плазма физику, ИНН „Винча”, Универзитета у Београду, др Јелена Белошевић–Чавор и др Васил Котески.

Табела 6.1. Параметри хиперфиних интеракција добијених прорачунима са WIEN2k кодом: V_{zz} у јединицама 10^{21} Vm^{-2} и параметар асиметрије η ; јачина хиперфиног магнетног поља B_{hf} у јединицама T и њихова декомпозиција на B^{val} and B^{core} ; израчунати магнетни момент μ_{Fe} (по Fe атому) и μ_{cell} (по ћелији за коју је извршен прорачун) у јединицама μ_{B} за $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ где је $x = 0.125$ или $x = 0.25$.

$\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$	V_{zz} $10^{21} (\text{Vm}^{-2})$	η	B_{hf} (T)	B^{val} (T)	B^{core} (T)	μ_{Fe} (μ_{B})	μ_{cell} (μ_{B})
$x = 0.125$	-2.44	0.03	-12.6	54.6	-67.2	2.69	8.43
$x = 0.25$	-2.57	0.59	-17	47.8	-64.8	2.57	10.61

6.4.2. Прорачуни енергије дефеката

Питање кристалографске позиције у решетки коју атом Fe преферентно тежи да заузме решено је прорачунима енергија тачкастих дефеката помоћу Vienna ab-initio симулационог пакета VASP [182,183]. Прорачуни су урађени са спински поларизованим стањима, са границом од 300 eV, а критеријум за силу био је 0.02 eV/Å. Моделовано је три врсте дефекта, када Fe замењује Al (Fe_{Al}), када Fe

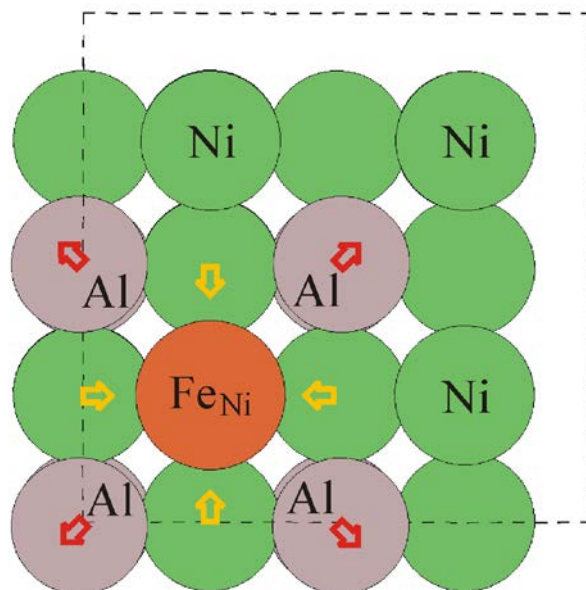


Слика 6.4. Локална дисторзија решетки око Fe атома који замењују Al атоме у новонасталој $\text{Ni}_3\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$ ($y = 0.125$) легури са $L1_2$ структуром.

заменењује Ni (Fe_{Ni}) и када се гвожђе смести интерстицијално (Fe_{int}). За ове прорачуне коришћена је суперћелија од 32 атома, конструисана од претходно релаксиране чисте Ni_3Al структуре у $2 \times 2 \times 2$ геометрији. Ради провере ваљаности добијених резултата, поновљени су прорачуни тако да су замене извршене у већој $3 \times 3 \times 3$ суперћелији, која садржи 108 атома. Прорачуни су показали да су израчунате енергије дефеката за Fe_{Al} и Fe_{Ni} , 0.003 и 0.015 eV, респективно.

Енергија формирања дефекта рачуната је према релацији датом једначином 5.1, само што се узима хемијски потенцијал гвожђа уместо хафнијума, добијеног из прорачуна металне фазе гвожђа.

Гвожђе на месту алуминијума, Fe_{Al} , има 12 Ni атома за најближе суседе, који чине I координациону сферу. Израчунате дужине веза Fe са најближим суседима износе 2.51 Å, и у односу на прорачунате дужине веза Al–Ni у чистом Ni_3Al (2.523 Å) краће су за ~0.013 Å, слика 6.4. У случају да је атом Fe заузео позицију атома Ni, Fe_{Ni} , окружен је са 8 Ni атома и 4 Al атома. Пронашли смо да је ова позиција више дисторзирана, тако што је дужина везе Fe са најближим Al продужена за 0.077 Å, док је дужина везе Fe са најближим атомима Ni скраћена за 0.023 Å, слика 6.5. Упркос стварању веће дисторзије решетке, наши прорачуни



Слика 6.5. Локална дисторзија решетке око Fe атома који замењују Ni атоме у новонасталој $Ni_{3-x}Fe_xAl$ ($x = 0.125$) легури са $L1_2$ структуром.

показују да ће Fe атом пре заузети позицију Ni атома него Al атома у решетки L1₂ структуре Ni₃Al. Енталпија формирања дефекта у случају Fe_{Ni} је мања за 1.15 eV од случаја Fe_{Al}, а од случаја интерстицијалне позиције Fe атома, Fe_{int}, мања је за 4.5 eV.

6.4.3. Густина електронских стања

У намери да што боље разумемо електронску структуру атома Fe допираног у L1₂-Ni₃Al, за оба састава Ni_{3-x}Fe_xAl и Ni₃Al_{1-y}Fe_y ($x, y = 0.125$) VASP кодом израчунате су густине електронских стања раздвојене по спину, укупне као и разложене само за валентна стања гвожђа. Такође, прорачунат је укупни DOS и у случају чистог γ' -Ni₃Al. Укупни и валентни разложени DOS до Fermi-јевог нивоа (ϵ_F) дати су у табелама 6.2 и 6.3. На основу израчунатих вредности магнетних момената Fe_{Al} од 2.861 μ_B (табела 6.2) или Fe_{Ni} од 2.605 μ_B (табела 6.3), запажено је да се на атому Fe индуковао већи магнетни момен у односу на магнетни момент који Fe има у α -Fe (2.22 μ_B) [191,192]. У интерстицијалном положају гвожђа вредност $\mu(\text{Fe})$ је знатно умањена због утицаја околних Ni и Al атома.

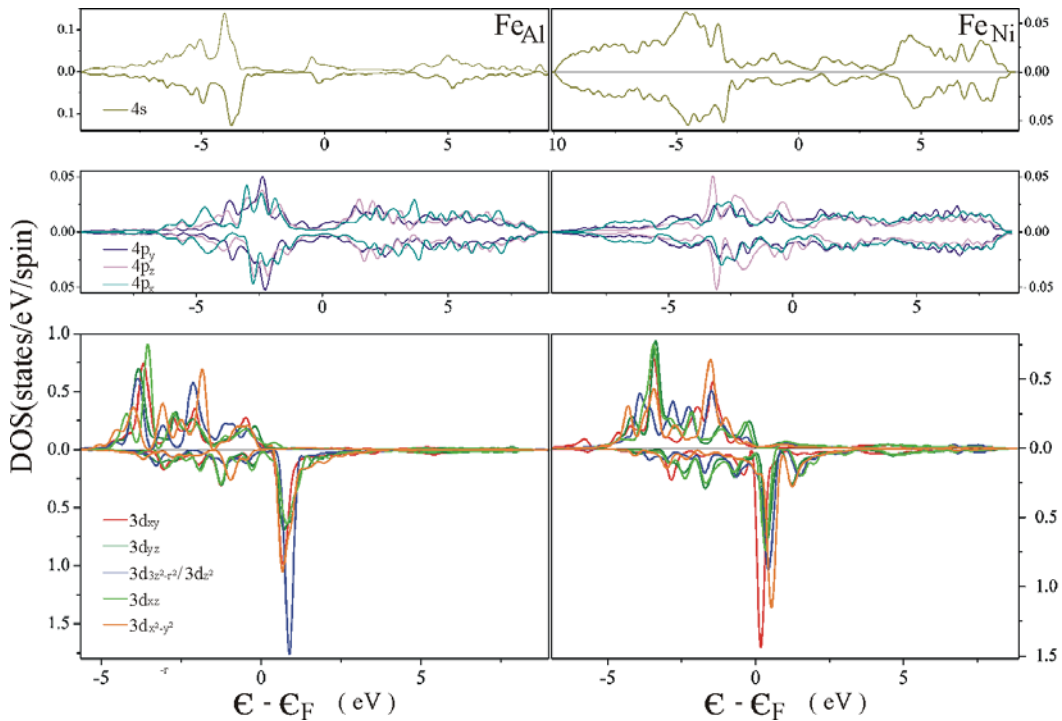
Табела 6.2. Декомпоноване густине валентних (4s, 4p, и 3d) електронских стања за Fe атом на Fermi-јевом нивоу и укупни DOS (последњи ред) за Ni₃Al_{1-y}Fe_y ($y = 0.125$). ($\uparrow+\downarrow$) – Популација стања електронима у околини 0 K. ($\uparrow-\downarrow$) – Спинска поларизација стања.

Fe вал. орб.	\uparrow	\downarrow	$\uparrow+\downarrow$	$\uparrow-\downarrow$
4s	0.246	0.230	0.476	0.016
4p _y	0.083	0.083	0.166	0.000
4p _z	0.081	0.080	0.161	0.001
4p _x	0.079	0.078	0.157	0.001
3d _{xy}	0.886	0.369	1.255	0.517
3d _{yz}	0.889	0.368	1.257	0.521
3d _{3z²-r²}	0.926	0.253	1.179	0.673
3d _{xz}	0.869	0.393	1.262	0.476
3d _{x²-y²}	0.917	0.262	1.179	0.655
укупно/ћелији	139.298	129.543	268.841	9.756
$\text{Fe}_{\text{Al}}: \sum(\uparrow-\downarrow)^{\text{валентна}} = 2.860$				

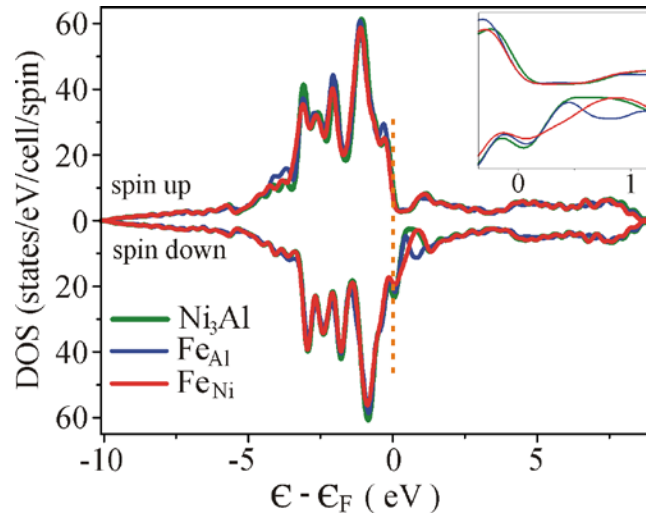
Табела 6.3. Разложене густине валентних (4s, 4p, и 3d) електронских стања за Fe атом на Fermi-јевом нивоу и укупни DOS (последњи ред) за $Ni_{3-x}Fe_xAl$ ($x = 0.125$). ($\uparrow+\downarrow$) – Попуњеност стања електронима у околини 0 K. ($\uparrow-\downarrow$) – Спинска поларизација стања.

Fe вал. орб.	\uparrow	\downarrow	$\uparrow+\downarrow$	$\uparrow-\downarrow$
4s	0.244	0.231	0.475	0.013
4p _y	0.086	0.082	0.168	0.004
4p _z	0.098	0.093	0.191	0.005
4p _x	0.087	0.084	0.171	0.003
3d _{xy}	0.882	0.316	1.198	0.566
3d _{yz}	0.862	0.442	1.304	0.420
3d _{z²}	0.886	0.354	1.240	0.532
3d _{xz}	0.859	0.435	1.294	0.424
3d _{x²-y²}	0.898	0.260	1.158	0.638
укупно/ћелији	134.851	127.041	261.892	7.810

$Fe_{Ni}: \sum(\uparrow-\downarrow)^{\text{валентни}} = 2.605$



Слика 6.6. Густине електронских стања раздвојене по спину и разложене по валентним подљускама атома Fe: 4s-стањима (горе), 4p-стањима (средина) и 3d-стањима (доле); за $Ni_3Al_{1-y}Fe_y$ ($y = 0.125$) у $L1_2$ -структури (лево) и за $Ni_{3-x}Fe_xAl$ ($x = 0.125$) у $L1_2$ -структури (десно).



Слика 6.7. Укупна густина електронских стања по ћелији и раздвојена по спину за: γ' - Ni_3Al (зелена); γ' - $\text{Ni}_3\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$ ($y = 0.125$) (плава) и γ' - $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0.125$) (црвена). Увећање око ϵ_F приказано је у уметнутој слици. Скала енергије је дата у односу на енергију Fermi-јевог нивоа.

6.5. Резултати мерења Mössbauer-овог ефекта

Мерења Mössbauer-овог ефекта на ^{57}Fe у узорцима $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0.18$) и ($x = 0.36$) урађено је у трансмисионој геометрији са константним убрзањем извора $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ на собној температури.^{lxviii} Калибрације енергијских скала спектра урађена је помоћу одговарајућих ласерских спектра. Изомерни помак је приказан у односу на изомерни помак ($\delta = 0$) калибрационе α -Fe фолије. Програмом WinNormos/Site урађено је подешавање теоријске криве за добијене спектре методом најмањих квадрата [168]. Корекција на ширину Mössbauer-ове линије урађена је трансмисионим интегралом. Током припреме узорака за Mössbauer-ова мерења, ради очувања стабилности структуре $L1_2$ није вршено спрашивање

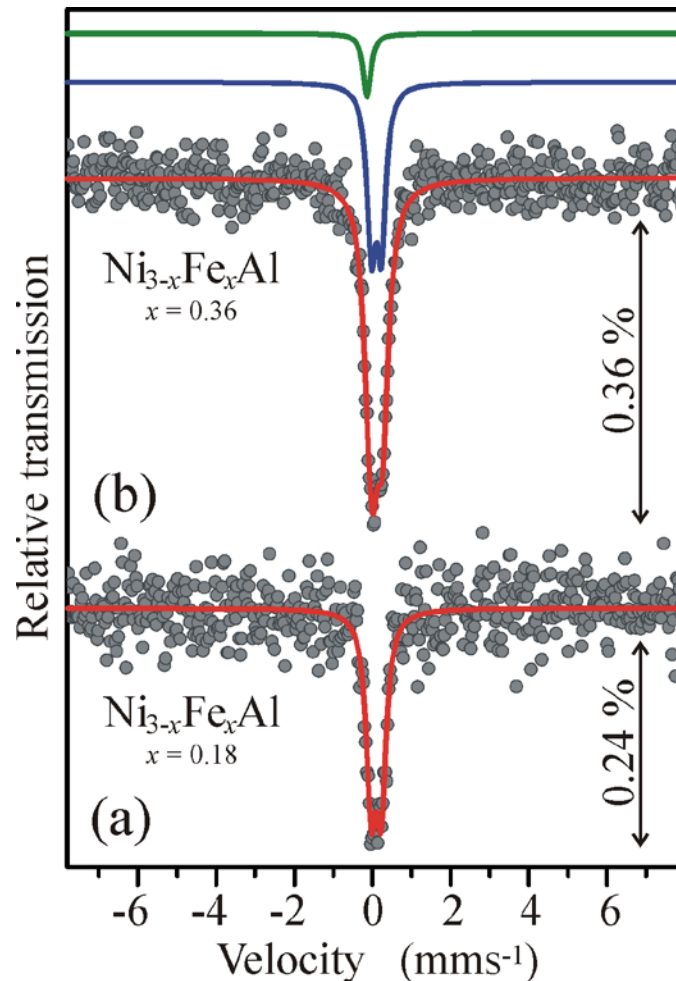
^{lxviii} У Лабораторији за нуклеарну и плазма физику, Института за нуклеарне науке „Винча”, Универзитета у Београду извршили смо мерења и анализу података методом спектроскопије Mössbauer-овог ефекта на следећим поликристалним легурама: $\text{Ni}_{2.82}\text{Fe}_{0.18}\text{Al}$ и $\text{Ni}_{2.64}\text{Fe}_{0.36}\text{Al}$. Истраживања су урађена у оквиру пројекта финансираног од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије:

Пројекат ОИ141022: „Структурне, динамичке и спектроскопске карактеристике интерметалика и полупроводника”, за период 2006–2010;

Пројекат ОИ171001: „Истраживање интерметалика и полупроводника и могућа примена у обновљивим изворима енергије”, за период 2011–2014;

Руководилац пројеката: др Божидар Цекић.

узорака у планетарном млину или у ахатном авану [64]. Узорци су уситњени на колико год је могло ситније комаде помоћу специјалних кљешта за сечење^{lxix} због тога што узорци имају велики отпор на деформацију смицања. Управо овако припремљени узорци произвели су потешкоће у добијању квалитетног Mössbauer–овог спектра. Добијене релативне трансмисије спектра од 0.24% и 0.36% су ниске, што може произвести потешкоће за значајно појављивање



Слика 6.8. Спектри мерења Mössbauer–овог ефекта на ^{57}Fe у узорцима $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ на $T = 294\text{ K}$: (a) за $(x = 0.18)$ и (b) за $(x = 0.36)$. Експерименталне тачке су приказане пуним кружићима, док су одговарајуће теоријске криве приказане пуном линијом црвене боје. Подспектри за $(x = 0.36)$ приказани су изнад спектра: дублет који потиче од главне фазе (плава) и синглет (маслинасто зелена) који потиче од фазе нечистоће у узорку.

^{lxix} јапанског произвођача Hozan

Табела 6.4. Добијени Mössbauer–ови параметри хиперфиних интеракција на $T = 294 \text{ K}$: A – релативна површина подспектра; Γ – ширина линије; δ – мерени изомерни помак; $\Delta\epsilon_Q$ – квадруполно цепање у јединицама mms^{-1} .

$\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$	A (%)	Γ (mms^{-1})	δ (mms^{-1})	$\Delta\epsilon_Q$ (mms^{-1})
$x = 0.18$	100	0.20(3)	0.07(1)	0.26(2)
$x = 0.36$	87	0.27(1)	0.10(1)	0.26(1)
	13(5)	0.23(5)	-0.14(2)	

фаза у спектру које су релативно далеко мање заступљене од главне фазе. Такође, и релативне мале количине гвожђа у узорку, при томе не заборављајући да је природна заступљеност ^{57}Fe око 2.2%, табела 4.1, утичу на лошу релативну трансмисију спектра. Количина природног гвожђа у узорку са ($x = 0.36$), дупло је већа од количине у узорку са ($x = 0.18$), 9.0 и 4.5 at.% Fe. Управо је то разлог боље релативне трансмисије код Mössbauer–овог спектра узорка $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0.36$).

6.6. Дискусија

Атоми алуминијума који заузимају темена коцке решетке чине Al–подрешетку унутар γ' - Ni_3Al . Симетрија позиције атома Al, Wyckoff–ова ознака (a), је кубна тачкаста група ($m-3m$). I–КС овог атома састоји се од 12 Ni атома. Услед овако високе симетрије положаја атома Al, језгро атома Fe које се позиционира у Al–подрешетки није изложено градијенту електричног поља. Иако нема присуства градијента електричног поља, још увек остаје хиперфина електрична монополна интеракција E_0 , која се у литератури назива хемијски помак. Међутим, величина која се добија у мерењу Mössbauer–овог ефекта је δ –изомерни помак, која представља збир хемијског помака и Doppler–овог помака другог реда. Тако, у Mössbauer–овој спектроскопији не може да се разлучи сам хемијски помак. У одсуству других хиперфиних интеракција, $\Delta\epsilon_Q = 0$ и $B_{\text{hf}} = 0$, у Mössbauer–овом спектру изглед изомерног помака је једна Lorentz–ова линија, тзв. синглет. У γ' - Ni_3Al атоми Ni су на Wyckoff–овој 3c позицији са

тетрагоналном тачкастом групом симетрије (4/mmm), у симетричном аранжману 8 атома никла и 4 атома алуминијума око њега. На овој позицији смештено језгро ^{57}Fe требало би да буде под утицајем осно симетричног градијента електричног поља. Ова чиста електрична квадруполна интеракција језгра ^{57}Fe оцртава се у Mössbauer–овом спектру као дублет. Постојање магнетног уређења дугог домета у узорку сигурно би произвело магнетну диполну интеракцију са језгром гвожђа што би омогућило појаву секстета у спектру.

Доминантни дублети, јасно видљиви у оба Mössbauer–ова спектра добијена од $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ имају исту вредност квадруполног цепања $\Delta E_Q = 0.26 \text{ mms}^{-1}$ добијене подешавањем теоријске криве на добијене спектре. Према једначинама 3.190 и 3.191 уз $\eta = 0$ за 3с позицију може да се добије вредност за највећу компоненту тензора градијента електричног поља, $V_{zz} = 1.6 \text{ Vm}^{-2}$. Знак ΔE_Q не може да се одреди у Mössbauer–овом експерименту са поликристалним узорцима. Израчунате вредности V_{zz} за Fe на месту Ni су -2.44 и -2.57 Vm^{-2} (табела 6.1), добијене за 0 К. Код метала и интерметалика у општем случају зависност V_{zz} од T је облика $T^{3/2}$. Према овој температурској зависности рекло би се да постоји добро слагање мерених вредности V_{zz} на собној температури са вредностима V_{zz} добијеним у прорачунима на 0 К. Стога, резултати мерења и прорачуна сугеришу закључак да су атоми Fe извршили замену на Ni подрешетки у $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ легурама. Мала ширина спектралне линије код оба доминантна дублета, требало би да указује на добро уређене $L1_2$ структуре код обе $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ легуре.

Мерење магнетизације $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0.36$) узорка са променом магнетног поља на температури 300 К, слика 6.2 (b), указује на постојање феромагнетне компоненте (или дела) узорка. Хистерезисна крива на 350 К, слика 6.2 (b), је права линија (скоро права линија за слаба поља), односно Brillouin–ова функција [193] што значи да је узорак парамагнетан. Хистерезисна крива на 300 К има изглед издуженог латиничног слова “S”, што значи да је настала суперпозицијом сигнала парамагнетне фазе (права линија) и сигнала из феромагнетне фазе. Са слике 6.3 (c–d) види се да је добијена $T_C \approx 296 \pm 4 \text{ K}$, што значи да је узорак веома близу или на почетку феромагнетног прелаза. Описани облик хистерезиса указује на постојање острвца уређене фазе са ненултим параметром уређења (односно магнетизацијом). Може се константовати да је већи део поликристалног γ' - Ni_3 .

$_{x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0.36$) у парамагнетној фази, а мањи део у феромагнетној фази. Није искључено постојање још неке парамагнетне нечистоће у узорку (хистерезис на 300 К).

Језгра ^{57}Fe из феромагнетних домена $\gamma'\text{-Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0.36$) у околини Curie-јеве температуре интерагују електричном квадруполном интеракцијом и њеном пертурбацијом, слабом магнетном диполном интеракцијом. Како се за такав случај очекује, Mössbauer-ов сигнал је дублет који је нешто веће ширине линије него што је линија дублета чисте квадруполне интеракције (што је и измерено код доминантних дублета, табела 6.4). Различите количине додатог гвожђа у $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ проузроковаће минорне разлике у релаксацијама решетке око атома Fe у овим легурама. Ова суптилна разлика огледа се у малој разлици измерених изомерних помака за ове две легуре.

Ab initio прорачуни сугеришу да доминантни допринос V_{zz} потиче од поларизације p-орбитала, док је допринос од поларизације d-орбитала далеко мањи. Наши прорачуни откривају да, било да атом Fe замењује Al атом или Ni атом у $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$, настаје локална дисторзија решеке око атома Fe. I-KC за случај Fe_{Ni} је компресована дуж правца који је нормалан на раван коју чине 4 атома Al HC, слика 6.5. Оваква слика произилази из израчунатих дужина веза атома Fe са атомима HC и поредећи их са дужинама веза које је градио атом Ni пре него што је замењен. Израчунато је да су Fe-Ni везе скраћене, а Fe-Al продужене, што значи да постоји привлачење централног Fe атома са HC атомима Ni и одбијање централног Fe атома са HC атомима Al. У случају Fe_{Al} услед скраћивања везе Fe-Ni I-KC очувава координациони полиедар, односно не губи симетрију (слика 6.4).

Разложена густина валентних електронских 3d-стања атома Fe у близини ϵ_F приказује слику утицаја саме решетке на атом Fe. У случају када је Fe_{Al} , тачкаста група симетрије је O_h , што ће произвести да се петострука дегенерација 3d-валентних орбитала која се јавља код слободног атома Fe разбије на тродимензиону t_{2g} репрезентацију, значи троструко дегенерисане (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) орбитале (односно зоне које настају њиховим преклапањем) и двоструко дегенерисане e_g -зоне ($d_{3z^2-r^2}$, $d_{y^2-x^2}$). Ова симетрија не прави разлику између 4p-зона, те би требале да буду троструко дегенерисане t_{1u} -зоне (p_x , p_y , p_z). Из табеле

6.2 види се да су насељеност електронима ($\uparrow+\downarrow$) и вредности спинске поларизације ($\uparrow-\downarrow$) на 0 K приближно једнаке. Како се скоро не може разликовати између 3d t_{2g} -зона тако и између 3d e_g -зона, што се види и са слике 6.6 (леви део), може се закључити да је симетрија O_h остала скоро нетакнута. Овој тврдњи доприноси и скоро еквивалентна попуњеност и одсуство спинске поларизације 4p-зона, па се не може говорити о укидању дегенерације међу 4p t_{1u} -зонама. Оваква електронска структура атома Fe_{Al} настала под утицајем I-KC обезбедиће одсуство градијента електричног поља на језгру Fe.

За случај Fe_{Ni} , тачкаста група симетрије је D_{4h} . Под овом операцијом симетрије таласне функције које зависе од производа координата трансформишу се тако да појединачно представљају базис једнодимензионе репрезентације групе D_{4h} , осим дводимензионе репрезентације e_g која се јавља приликом трансформације 3d_{yz} и 3d_{xz}. Из табеле 6.3 приметна је већа окупација електронима, али и мања спинска поларизација 3d e_g -зона (d_{yz} , d_{xz}) од 3d_{xy}-зона. Такође је и стање 3d_{z²} више насељено електронима од стања 3d_{x²-y²}, али и мање спински поларисано. У апроксимацији молекулске слике, на основу електронског окупационг броја, орбитале имају следећи редослед по енергијама: најповољније су (d_{yz} , d_{xz}), па следе d_z^2 и d_{xy} док је $d_{x^2-y^2}$ најнеповољнија валентна орбитала Fe. Што се тиче 4p-орбитала, не постоји више троструко дегенерисано стање као у високој кубној симетрији, већ се јављају једнодимензиона и дводимензиона иредуцибилне репрезентације групе D_{4h} . Из табеле 6.3 уочљива је значајно већа насељеност p_z -орбитала од дегенерисаних 4p e_u -орбитала (p_x , p_y). Управо оваква конфигурација валентних електрона је карактеристична за D_{4h} групу симетрије, што значи да је Fe атом који је заменио Ni атом само удаљио своје НС при чему није дошло до нарушавања, односно редукције D_{4h} симетрије. Такође, за овако издужене D_{4h} симетрије, требало би очекивати не баш велике доприносе $V_{zz}^{valence}$ и $V_{zz}^{lattice}$ на језгру ^{57}Fe [194]. Да нема значајнијег раздвајања по енергији дегенерисаних валентних нивоа (d_{yz} , d_{xz}) или (p_x , p_y) видљиво је са слике 6.6 (десни део), што на још један начин потврђује очување D_{4h} симетрије. Слика 6.7 изгледом пикова на ϵ_F указује да је деформација решетке око атома Fe искључиво локалног карактера, односно да није дошло до Jahn-Teller-овог зонског ефекта. Пример овакавог ефекта је прорачунат код Fe_3Pt једињења које када је добро

уређено има $L1_2$ структуру. Међутим ако степен уређености почне да опада, новонастала тетрагонална дисторзија се стабилизује Jahn–Teller–овим зонским ефектом, што се види цепањем пика укупне густине електронских стања у близини Fermi–јевог нивоа [195].

Попуњеност $4s$ –стања на 0 K има исту израчунату вредност како за Fe_{Al} у $Ni_3Al_{1-y}Fe_y$ ($y = 0.125$) тако и за Fe_{Ni} у $Ni_{3-x}Fe_xAl$ ($x = 0.125$) (табеле 6.2 и 6.3). Услед тога ако постоји разлика у вредностима хемијског помака за Fe_{Al} и Fe_{Ni} позиција у $Ni_{3-x}Fe_xAl$ легури онда је могуће порекло те разлике у ефекту екранирања од валентних p – и d –електрона. Повећање наелектрисања у валентним p – и d –стањима, смањује густину s –наелектрисања у језгру ^{57}Fe и доводи до повећања вредности хемијског помака. Укупно наелектрисање у валентним $4p$ – и $3d$ –стањима на 0 K износи $n_{4p,3d} = 6.726 e^-$ за случај Fe_{Ni} , док када је Fe_{Al} износи $n_{4p,3d} = 6.616 e^-$. Узевши ове чињенице у разматрање као и високу симетрију Al положаја у γ' – Ni_3Al , Mössbauer–ов сигнал у случају да је Fe атом на позицији атома Al требао би да буде само једна Lorentz–ова линија. Центроида овог синглета требала би да лежи на месту где је центар дублета који потиче од Fe_{Ni} или нешто ниже на скали брзине. Међутим, такав синглет није уочен у Mössbauer–овим мерењима $Ni_{3-x}Fe_xAl$ узорка на собној температури, што наводи да атом Fe не замењује Al у оба узорка. Такође из табела 6.2 и 6.3 очигледна је спинска поларизација $4p$ – и $3d$ –стања на 0 K. Оваква поларизација би индуковала спинску поларизацију s –љуски, односно креирање Fermi–јевог контактнoг поља у језгру ^{57}Fe на нижим температурама, тзв. нуклеарни Zeeman–ов ефекат.

Синглет добијен у Mössbauer–овом спектру легуре $Ni_{3-x}Fe_xAl$ ($x = 0.36$) има вредност измереног изомерног помака од $-0.14(2) mms^{-1}$ што је на скали брзине далеко од очекиване вредности изомерног помака у случају Fe_{Al} , од око $0.07 - 0.1 mms^{-1}$ (табела 6.4). Стога, синглетна линија виђена у спектру не може имати порекло у $L1_2$ структури. Из наведеног, следи да не постоји доказ да Fe атоми окупирaju позиције на Al–подрешетки у $Ni_{3-x}Fe_xAl$ ($x = 0.18$ и 0.36) легурама.

Синглет може имати порекло у ^{57}Fe атомима у $A2$ – Fe – Al или у $B2$ – $NiAl$ фази, као могућим нечистоћама у узорку $Ni_{3-x}Fe_xAl$ ($x = 0.36$). У случају постојања γ – Fe – Ni фазе нечистоће, за количину од 30–34 at.% Ni у пцк– Fe – Ni фази, Mössbauer–ов спектар састојао би се од широког секстета и од синглета који је

веома сличан синглету који се појавио у нашем спектру [196]. И ако секстет није уочен, могуће због лоше статистике укупног спектра, порекло измереног синглета приписао би овој фази. Оваква фаза нечистоће уочена је у дифрактограму $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0.18$) узорка. Секстет може да се појави и у случају постојања хиперстехиометријског Fe_3Al са D0_3 структуром која настаје за веће концентрације додатог гвожђа у Ni_3Al [36,197] или алуминијума раствореног у $\text{zcc}^{\text{lxx}}\text{-Fe}$ што је неуређена A2 фаза [198]. Секстет није уочен, па верујемо да ове нечистоће нису присутне или су присутне у минорним количинама у узорку $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0.36$). Такође, у легури $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0.18$) могуће је присуство Fe атома у легури $\text{fcc-Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ детектоване дифракцијом X -зрачења као нечистоћа. Међутим, дата нечистоћа у истом узорку није детектована Mössbauer -овим мерењем. Могуће је да та мала количина не може бити детектована услед лоше статистике одброја.

Nicholls и Rawlings су још 1976. године урадили прва мерења Mössbauer -овог ефекта на узорку Ni_3Al допираним са атомима Fe на температури течног азота^{lxxi} [9]. Мерени узорци били су допирани са 2.5 at.% и 9.3 at.% $\text{Fe} - \text{Ni}_3\text{Al}$ у форми финог праха и поред великих потешкоћа којих су имали при спрашивању. Узорци су прављени да буду еквидефицитарни са обе стране стехиометрије. Анализа спектра показала је да имају по неколико различитих локалних окружења гвожђа. Утврдили су да атоми Fe замењују и Ni и Al атоме, а фракција положаја зависи од концентрације убаченог гвожђа. Остала локална окружења гвожђа приписали су Fe-Al легури. Закључци нашег експеримента не могу да оповргну закључак Nicholls-а и Rawlings-а, јер се ради о две различите стехиометрије Ni_3Al допираних са атомима Fe . Према слици 6.3 (d) иако је график изведен за Ni -дефицитарни Ni_3Al , њихови узорци са датим атомским концентрацијама гвожђа су на 78 K испод Curie -јеве температуре, те нема сумње да изабрани секстети потичу од атома Fe из γ' - Ni_3Al . Оно што аутори нису узели у разматрање, је да ли неко локално окружење атома Fe припада некој од тетрагоналних структура насталих дисторзијом L1_2 структуре.

Закључак изведеног експеримента спектроскопије Mössbauer -овог ефекта на $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0.18$ и 0.36) легурама није у сагласности са закључком

^{lxx} запремински центрирана кубна структура; енг. акроним bcc

^{lxxi} До 2015. године то су и једини спектри објављени у светској литератури.

експеримента Annie D'Santhoshini–а и Kaul–а изведеног методом дифракције X–зрачења на одгреваним Ni–дефицитарним Fe–Ni₃Al легурама да повећањем концентрације додатих атома Fe повећава се и број Fe атома који замењују Al атоме у γ' –Ni₃Al [36].

Слика 6.7 приказује укупну густину електронских стања по суперћелији која су раздвојена по спину за: γ' –Ni₃Al, γ' –Ni₃Al_{1-y}Fe_y ($y = 0.125$) и γ' –Ni_{3-x}Fe_xAl ($x = 0.125$). Мале разлике између три израчунате укупне густине електронских стања видљиве су у области од Fermi–јевог нивоа до негде око 1.15 eV изнад Fermi–јевог нивоа. Ту се уочава спински поларизована проводна зона која унутар овог енергијског интервала омогућава феромагнетно уређење узорка на ниским температурама. Вредности укупне густине стања на ϵ_F су 10.806, 7.826 и 7.754 за стања са $m_S = +1/2$ како и 22.687, 20.485 и 18.925 за стања са $m_S = -1/2$, респективно. Ове израчунате вредности укупне густине стања потврђују да су све три легуре слаби феромагнети у близини 0 K [192]. Стабилност кристалног система може да се види из броја електронских стања на Fermi–јевом нивоу $N(\epsilon_F)$, односно пожељно је да је број антивезивних стања у близини ϵ_F нула или што мањи [157]. По израчунатим вредностима на ϵ_F , Ni_{3-x}Fe_xAl ($x = 0.125$) је као систем нешто стабилнији од Ni₃Al_{1-y}Fe_y ($y = 0.125$). Ово управо потврђује закључке Mössbauer–ових мерења да додати атоми Fe пре замењују Ni атоме него Al атоме у γ' –Ni₃Al.

Разматрајући магнетни момент по Fe атому, прорачуни VASP кодом дају вредност од 2.860 μ_B/Fe за Fe_{Al} и 2.605 μ_B/Fe за Fe_{Ni}, табеле 6.2 и 6.3, што је последица веће спинске поларизације 3d–стања израчунате за Fe_{Al}. Јон Fe индуковаће и веће магнетне моменте код атома Ni и Al у Ni₃Al_{1-y}Fe_y ($y = 0.125$) него што су вредности код Ni₃Al без примеса. Вредност магнетног момената код Ni атома из I–КС је 0.333 μ_B/Ni , док Ni атоми из II–КС имају нешто мању вредност 0.262 μ_B/Ni . Код атома алуминијума из I–КС вредност магнетног момента износи -0.005 μ_B/Al , док из II–КС имају вредност -0.012 μ_B/Al . Вредност магнетног момента за суперћелије је 9.756 $\mu_B/$ суперћелији за Fe_{Al}, док је за Fe_{Ni} вредност 7.810 $\mu_B/$ суперћелији, табеле 6.2 и 6.3. Вредности за Fe_{Ni} у складу су са резултатима који су добијени прорачунима WIEN2k кодом, табела 6.1.

7. Закључак

Циљ мерења и теоријских прорачуна хафнијумом допираних поликристалних легура γ' -Ni₃Al еквидефицитарне стехиометрије, Ni_{74.85}Al_{24.95}Hf_{0.2} (0.2 at.% Hf – Ni₃Al), Ni_{74.625}Al_{24.875}Hf_{0.5} (0.5 at.% Hf – Ni₃Al) и Ni_{71.25}Al_{23.75}Hf₅ (5 at.% Hf – Ni₃Al), био је да се одреди преферентна позиција атома хафнијума додатих у γ' -Ni₃Al једињење и њихов утицај на решетку и ради тога било је неопходно урадити следеће:

1. кристалографску анализу испитиваних узорака и одређивање параметара решетке присутних структура и њихово упоређивање са резултатима прорачуна
2. мерење параметара хиперфиних интеракција на позицији атома Та, који настаје распадом атома Hf, у овим легурама у температурском опсегу од 78 К до 1230 К
3. испитивање електронске структуре и прорачун параметара хиперфиних интеракција проба присутних у испитиваним Hf–Ni₃Al легурама
4. прорачуна енергија дефеката и утврђивање преферентне позиција Hf у γ' -Ni₃Al
5. поређење резултата мерења са резултатима прорачуна.

Добијени су следећи резултати:

1. а) Код легуре 0.2 at.% Hf – Ni₃Al дифракцијом X–зрака утврђено је постојање преовлађујуће кубне L1₂ структуре (металуршка ознака γ' -Ni₃Al) и две тетрагоналне структуре, D0₂₂ и L6₀. Измерена константа кубне решетке износи $a = 3.568(2)$ Å. Однос измерених параметара решетке c/a код D0₂₂ структуре износи 2.04, док код L6₀ тај однос износи 0.87.
б) Код легуре 0.5 at.% Hf – Ni₃Al дифракцијом X–зрака такође је утврђено постојање доминантне кубне L1₂ структуре и њене две тетрагоналне дисторзије, D0₂₂ и L6₀. Измерена константа кубне јединичне ћелије износи $a = 3.57277(1)$ Å, док односи c/a износе 2.024 и 0.869, за D0₂₂ и L6₀.

в) Инкорпорирање 5 at.% Hf у Ni₃Al према резултатима дифракције X-зрачења изазвало је по запреминској заступљености већу дисторзију кубне L1₂ структуре. Релативни однос запреминске заступљености кубне L1₂ наспрам тетрагоналних D0₂₂ и L6₀ структура је око 7:2:1. Измерена константа кубне решетке износи $a = 3.60608(1) \text{ \AA}$. Однос измерених константи тетрагоналне решетке c/a износи 1.992 за D0₂₂ и 0.894 за L6₀ структуру.

г) У свим испитиваним узорцима методом дифракције X-зрачења утврђено је доминантно присуство L1₂-Ni₃Al (γ' -Ni₃Al). Са порастом концентрације атома Hf у L1₂ структури расте и параметар те јединичне ћелије, што потврђује да су се атоми Hf сместили на регуларним позицијама структуре. Како су прорачуни параметара решетки урађени за 3.125 at.% Hf – Ni₃Al на 0 K за три структуре од интереса, одступања измерених јединичних запремина 0.5 и 5 at.% Hf – Ni₃Al мање је од 4% од прорачунатих јединичних запремина, указује да су прорачунате вредности сагласне са вредностима добијеним анализом дифрактограма за L1₂ и D0₂₂ структуре. Однос c/a структуре L6₀ за све три мерене легуре одступа до 15% у односу на однос c/a прорачунатих параметара L6₀ решетке, што може бити последица мање запреминске заступљености ове фазе у односу на друге две у мереним легурама.

2. Измерене спин независне електричне квадруполне фреквенције ν_Q и параметри асиметрије η PAC методом на собној температури за:

а) 0.2 at.% Hf – Ni₃Al легуру износе ($(\nu_{Q1} = 40(1) \text{ MHz}, \eta_1 = 0), (\nu_{Q2} = 223(7) \text{ MHz}, \eta_2 = 0.38(10))$)

б) 0.5 at.% Hf – Ni₃Al легуру износе ($(\nu_{Q1} = 39(1) \text{ MHz}, \eta_1 = 0), (\nu_{Q2} = 171(6) \text{ MHz}, \eta_2 = 0.40(6))$)

в) 5 at.% Hf – Ni₃Al легуру износе ($(\nu_{Q1} = 7.1(1.7) \text{ MHz}, \eta_1 = 0), (\nu_{Q2} = 124(3) \text{ MHz}, \eta_2 = 0.38(4))$).

г) Функције анизотропије $R(t)$ формиране од коинцидентних одброја добијених у експерименту, за сва три поликристална узорка указују на доминантно присуство ¹⁸¹Ta-сигнала који је константан са временом и на који је суперпониран сигнал који потиче од мање заступљених слабих

интеракција. Константни PAC сигнал са временом потиче од атома Hf на позицији атома Al (1a) у кубној $L1_2$ структури, са измереном доминантном спин независном електричном квадруполном фреквенцијом $\nu_Q = 0$ и параметром асиметрије $\eta = 0$.

д) Према степену одступања тетрагоналне од кубне решетке c/a и r^{-3} зависности EFG -а, више спин независне електричне квадруполне фреквенције ν_{Q2} могу се повезати са атомима Hf на позиције 1a тетрагоналне $L6_0$ структуре, док су ниже ν_{Q1} приписане атомима Hf на позицији 1a тетрагоналне $D0_{22}$ структуре. У оквиру температурског опсега 78 – 1230 K фреквенција ν_{Q1} нема изражајну промену са температуром. Спин независна електрична квадруполна фреквенција ν_{Q2} у 0.2, 0.5 и 5 at.% Hf-Ni₃Al легурама у датом температурском интервалу исказује промене од 8%, 22% и 10%, респективно. Обе фреквенције, ν_{Q1} и ν_{Q2} изражајно расту и имају максимум у температурском опсегу од 450 K до 780 K, исто као и аномалним напоном развлачења на повишеним температурама за γ' -Ni₃Al са и без примеса хафнијума. У односу на вредност коју релативни однос фракција $f_{D0_{22}}/f_{L6_0}$ има на 78 K, у температурском опсегу 450 – 780 K тај однос се редукује код 0.2 и 0.5 at.% Hf-Ni₃Al легура, док код 5 at.% Hf-Ni₃Al легуре расте. Релативно мале вредности параметара пригушења δ показују да су атоми хафнијума правилно заузели регуларне позиције у уређеним тетрагоналним решеткама, осим δ_2 ($L6_0$) са вредностима од око 30% на високим температурама што указује на нарушење уређења $L6_0$ структуре на тим температурама.

3. Прорачуни хиперфиних интеракција изведени су за 3.125 at.% Hf – Ni₃Al легуру са $L1_2$ структуром и показују да z -компонента градијента електричног поља V_{zz} за пробу Та на позицији 3c атома Ni на 0 K износи $-12.8 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$, док на позицији 1a Al атома не постоји градијент електричног поља. Прорачуни хиперфиних интеракција изведени за 3.125 at.% Hf – Ni₃Al легуру са $D0_{22}$ структуре за пробу Та на позицији 1a Al атома на 0 K дају вредност $V_{zz} = -0.58 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$, а у 3.125 at.% Hf – Ni₃Al легури $L6_0$ структуре за пробу Та на позицији 1a Al атома на 0 K дају вредност $V_{zz} = 4.2 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$.

4. Енергија формирања одговарајуће изабраног дефекта у $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$, израчуната када се Hf атоми у 0.9 at.% Hf – Ni_3Al легури налазе на Al–позицији, износи за ~ 0.18 eV мање него енергија дефекта када би се атоми Hf налазили на Ni–позицији у $L1_2$ структури. Овакав резултат је у доброј сагласности са мањом локалном дисторзијом решетке за случај када атом Hf замењује атом Al. Израчуната укупна густине електронских стања на ϵ_F показује да је $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ када су Al атоми замењени Hf атомима слаб феромагнет на врло ниским температурама. Магнетни момент суперћелије на 0 K у овом случају износи -3.566 μ_B . Када атом Hf замењује атом Ni у 0.9 at.% Hf – Ni_3Al легури са $L1_2$ структуром, та легура је парамагнетна на 0 K.
5. Резултати прорачуна дају вредности параметара хиперфиних интеракција на 0 K, па је најпогодније поређење са резултатима мерења методом временски зависних пертурбованих угаоних корелација извршених на најнижој експериментално доступној мереној температури, а то је температура течног азота. Измерене вредности јаче z –компоненте градијента електричног поља V_{zz} на 78 K су $3.0(2)$, $2.4(1)$ и $2.49(7)$ 10^{21} Vm^{-2} за 0.2, 0.5 и 5 at.% Hf– Ni_3Al , и добро кореспондирају прорачунатој вредности од $V_{zz} = 4.2$ 10^{21} Vm^{-2} за ^{181}Ta на позицији 1a у $L6_0$ структури 3.125 at.% Hf– Ni_3Al на 0 K. Измерене вредности слабијег V_{zz} на 78 K су $0.67(3)$, $0.63(3)$ и $0.36(3)$ 10^{21} Vm^{-2} за 0.2, 0.5 и 5 at.% Hf– Ni_3Al одговарају израчунатој вредности од $V_{zz} = -0.58$ 10^{21} Vm^{-2} за ^{181}Ta на позицији 1a у $D0_{22}$ структури 3.125 at.% Hf– Ni_3Al на 0 K.

Закључак изведен из резултата експерименталних мерења и теоријских прорачуна је да у $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ са примесама хафнијума, који се у испитиваним узорцима 0.2, 0.5 и 5 at.% Hf – Ni_3Al појављује у три фазе, доминантне $L1_2$ (γ') и две тетрагоналне дисторзије, $D0_{22}$ и $L6_0$, атоми Hf замењују искључиво атоме на Al–позицијама.

Циљ мерења и теоријских прорачуна гвожђем допираних поликристалних легура Ni_3Al стехиометрије са мањком никла, $\text{Ni}_{2.82}\text{Fe}_{0.18}\text{Al}$ и $\text{Ni}_{2.64}\text{Fe}_{0.36}\text{Al}$, био је

да се одреди преферентно позиционирање атома гвожђа додатих у γ' -Ni₃Al једињење и њихов утицај на решетку, те ради тога требало је да се уради следеће:

1. кристалографска и магнетна анализа испитиваних узорака и одреде параметри решетки
2. мерење параметара хиперфиних интеракција на позицији атома Fe у испитиваним легурама на собној температури
3. испита електронска структура и изврши прорачун параметара хиперфиних интеракција проба присутних у испитиваним Fe–Ni₃Al легурама
4. прорачуна енергија дефеката и утврди преферентна позиција Fe у Ni₃Al
5. упореде резултати мерења са резултатима прорачуна.

Добијени су следећи резултати:

1. Мерење дифракције X–зрачења на поликристалним узорцима Ni_{3-x}Fe_xAl ($x = 0, 0.18$ и 0.36) на собној температури потврђује Cu₃Au структуру (γ' –металуршка ознака, L1₂–кристалографска ознака) мерених узорака. Измерени параметри јединичних ћелија L1₂ структуре: $a = 3.573(2)$ Å ($x = 0$), $a = 3.577(2)$ Å ($x = 0.18$) и $a = 3.582(2)$ Å ($x = 0.36$), потврђују да су Fe атоми у решетки заменили атоме домаћине (Ni, Al). Уочена је фаза кубне структуре која потиче од вишка никла ($x = 0.18$) и вишка алуминијума ($x = 0$). Мерења магнетизације потврђују да примеса гвожђа у Ni₃Al значајно побољшава уређење магнетних момената у узорцима. Пораст Curie–јеве температуре T_C са порастом концентрације атома Fe у складу је са подацима из литературе. Према мерењима магнетизације Ni_{3-x}Fe_xAl за $x = 0.36$ је у феромагнетном стању испод температуре око (296 ± 4) K, док је за $x = 0.18$ феромагнетно стање испод (194 ± 4) K.
2. Измерено је квадруполно цепање од $0.26(2)$ и $0.26(1)$ mms⁻¹ на језгру Fe легура Ni_{3-x}Fe_xAl ($x = 0.18$ и 0.36) на температури од 294 K. Mössbauer–ов спектар легуре Ni_{3-x}Fe_xAl ($x = 0.36$) на 294 K је под утицајем магнетног фазног преласка γ' -Ni_{3-x}Fe_xAl из феромагнетне у парамагнетну фазу. У истом узорку измерен је синглет, релативно заступљен у спектру са 13(5) % и изомерним помаком од $-0.14(2)$ mms⁻¹ као одговор атома Fe из кубне структуре приписане γ -Ni–Fe фази нечистоће. Таква фаза нечистоће

уочена у дифрактограму легуре $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0.18$) није уочена у Mössbauer–овом спектару мерене легуре. Могући разлог је лоша статистика одброја спектра, односно постоје непремостива ограничења за добијање квалитетнијег Mössbauer–овог спектра од $\text{Fe-Ni}_3\text{Al}$ легуре. Такође, у овој легури је мања концентрација атома Fe него код легуре за $x = 0.36$, те постоји могућност да је чиста $\gamma\text{-Ni}$ фаза далеко заступљенија од $\gamma\text{-Ni+Fe}$ фазе нечистоће. Због тога се $\gamma\text{-Ni+Fe}$ фаза не може значајно појавити у спектру.

3. Прорачуни параметара хиперфиних интеракција у $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0.125$ и 0.25) на 0 K дају резултате комбиноване хиперфине интеракције на атому Fe који је заменио атом Ni, јачине хиперфиног магнетног поља од -12.6 T и -17 T, и квадруполног помераја од -2.44 mms^{-1} и -2.57 mms^{-1} , респективно. Дата је и декомпозиција хиперфиног поља на компоненту која потиче од валентних електрона и компоненту од електрона из затворених љуски. Компоненте су различитог знака и нешто веће јачине је компонента која потиче од електрона из затворених љуски.
4. Енталпија формирања дефекта у $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ или $\text{Ni}_3\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$ ($x, y = 0.125$) у случају да атом Fe замени атом Ni је мања за 1.15 eV од случаја када атом Fe замени атом Al, а од случаја интерстицијалне позиције Fe атома мања је за 4.5 eV. Упркос стварању веће дисторзије решетке, прорачуни показују да ће Fe атом пре заузети позицију Ni атома него Al атома у решетки $L1_2$ структуре Ni_3Al . Према прорачунима, када атом Fe замењује атом Ni у $\gamma\text{-Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ на 0 K магнетни момент атома Fe износи $2.605 \mu_B$, а читава суперћелија има $7.810 \mu_B$. У случају када атом Fe замењује атом Al у $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$ на 0 K магнетни момент атома Fe износи $2.860 \mu_B$, а читава суперћелија има $9.756 \mu_B$.
5. Прерачуната измерена вредност $\Delta\epsilon_Q$ на 294 K у вредност V_{zz} уз претпоставку да на собној температури није нарушена осна симетрија градијента електричног поља на језгру Fe, $\eta = 0$, износи 1.6 Vm^{-2} . Вредности V_{zz} за Fe на месту Ni у $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0.18$ и 0.36) добијене у изведеним *ab initio* прорачунима на 0 K су -2.44 и -2.57 Vm^{-2} . Сматрајући V_{zz} као опадајућом функцијом од T , према температурској зависности за

метале и металне матрице са примесам ($T^{3/2}$ зависност), у оквиру температурског опсега од 0 К до 300 К могуће је прихватити поклапање експерименталних вредности са теоријским прорачуном.

Закључак изведен из резултата експерименталних мерења и теоријских прорачуна је да у Ni–дефицирном γ' -Ni₃Al са примесам гвожђа, атоми гвожђа преферентно замењују атоме никла у γ' -Ni₃Al. Недостатак овог експеримента је у ограничењу мерења Mössbauer–овог ефекта само на амбијенталну температуру. Мерењима на нижим температурама могло би да се локалном идентификацијом магнетних појава потврде магнетни фазни прелази, односно провери Curie–јева температура легуре за различите концентрације атома Fe и повежу локални ефекти са макроскопским мерењима.

Резултати овог рада употпуњују сазнања физичке металургије о γ' -Ni₃Al и његовим легурама добијеним процесом микролегирања, и која треба да омогуће дизајнирање нових легура и суперсмеша побољшаних механичких карактеристика, која ће их чинити материјалима будућности.

Литература

1. **Sauthoff, Gerhard.** *Intermetallics*. Weinheim, FR Germany; New York, USA : VCH Verlagsgesellschaft; VCH Publishers, 1995. p. 3. b) 38–47 ISBN 3-527-29320-5.
2. *Intermetallic Compounds for Strong High-Temperature Materials: Status and Potential.* **Fleischer, R.L., Dimiduk, D.M. and Lipsitt, H.A.** 1, August 1989, Annual Review of Materials Science, Vol. 19, pp. 231–263. DOI: 10.1146/annurev.ms.19.080189.001311.
3. *Development of intermetallic materials for aerospace systems.* **Dimiduk, D.M., Miracle, D.B., and Ward, C.H.** 4, April 1992, Materials Science and Technology, Vol. 8, pp. 367–375. Online ISSN: 1743-2847.
4. **Aoki, K. and Izumi, O.** 1979, Nippon Kinzoku Takkaishi, Vol. 43, p. 1190.
5. *Effect of boron on grain-boundaries in Ni₃Al.* **Liu, C.T., White, C.L., and Horton, J.A.** 2, February 2, 1985, Acta Metallurgica, Vol. 33, pp. 213–229. doi:10.1016/0001-6160(85)90139-7.
6. *Alloying Behavior of Ni₃Al (γ' Phase).* **Guard, R.W. and Westbrook, J.H.** October 1959, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 215, pp. 807-814.
7. *Exchange-Enhanced Paramagnetism and Weak Ferromagnetism in the Ni₃Al and Ni₃Ga Phases; Giant Moment in Fe-doped Ni₃Ga.* **De Boer, F.R., Schinkel, C.J., Biesterbos, J., and Proost, S.** 3, March 1, 1969, Journal of Applied Physics, Vol. 40, pp. 1049-1055.
8. *The alloying behaviour and mechanical properties of polycrystalline Ni₃Al (γ' phase) with ternary additions.* **Rawlings, R.D. and Staton-Bevan, A.E.** 3, 1975, Journal of Materials Science, Vol. 10, pp. 505–514.
9. *A Mössbauer effect study of Ni₃Al with iron additions.* **Nicholls, J.R. and Rawlings, R.D.** 2, s.l. : Pergamon Press, 1977, Acta Metallurgica, Vol. 25, pp. 187-194. doi: 10.1016/0001-6160(77)90122-5.

10. *Activation analysis of plastic deformation of Ni₃Al–10at% Fe*. **Nicholls, J.R. and Rawlings, R.D.** 1, September 1978, *Physica status solidi (a)*, Vol. 49, pp. K85–K89. doi: 10.1002/pssa.2210490173.
11. *Boron extended solubility and strengthening potency in rapidly solidified Ni₃Al*. **Huang, S.C., Taub, A.I., and Chang, K.M.** 10, October 1984, *Acta Metallurgica*, Vol. 32, pp. 1703–1707.
12. *Magnetic Studies of Ni₃Al(Fe) Compounds*. **Sekula, S.T., Kerchner, H. R., Thompsona, J.R., and Leventouri, T.** [ed.] C.C., Liu, C.T., and Stoloff, N.S. Koch. s.l. : Materials Research Society, January 1985, 1984. *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys I*. Vol. 39, pp. 513–520. doi: 10.1557/PROC-39-513.
13. *Electronic and structural studies of grain boundary strength and fracture in Ll₂ ordered alloys—II. On the effect of third elements in Ni₃Al alloy*. **Takasugi, T., Izumi, O., and Masahashi, N.** 7, July 1985, *Acta Metallurgica*, Vol. 33, pp. 1259-1269. doi: 10.1016/0001-6160(85)90237-8.
14. *Itinerant Electron Ferromagnetism in Fe-Alloyed, Ni₃Al based Materials*. **Thompson, J.R., Kerchner, H.R., and Sekula, S.T.** 2, February 1986, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vols. 54-57, pp. 1069-1070. doi: 10.1016/0304-8853(86)90385-9.
15. *Site occupation determinations by APFIM for Hf, Fe and Co in Ni₃Al*. **Miller, M.K. and Horton, J.A.** 8, August 1986, *Scripta Metallurgica*, Vol. 20, pp. 1125–1130. doi: 10.1016/0036-9748(86)90188-2.
16. *Mechanical Properties of Ni₃Al with Ternary Addition of B-subgroup Elements*. **Ochiai, S., Mishima, Y., Yodogawa, M., and Suzuki, T.** 1, s.l. : The Japan Institute of Metals, 1986, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol. 27, pp. 32–40. <https://www.jim.or.jp/journal/e/27/01/32.html>.
17. *Mechanical properties of Ni₃Al with ternary addition of transition metal elements*. **Mishima, Y., Ochiai, S., Yodogawa, M., and Suzuki, T.** 1, 1986, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol. 27, pp. 41–50. <http://www.jim.or.jp/journal/e/27/01/41.html>.

18. *Solid Solution Hardening of Ni₃Al with Ternary Additions*. **Mishima, Y., Ochiai, S., Hamao, N., Yodogawa, M., and Suzuki, T.** 9, s.l. : The Japan Institute of Metals, 1986, Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol. 27, pp. 648–655.
<https://www.jim.or.jp/journal/e/27/09/648.htm>.
19. *Lattice occupation determination of hafnium in Ni₃Al by Pac*. **Bohn, H.G., Schumacher, R., and Vianden, R.J.** [ed.] N.S., Koch, C.C., Liu, C.T., and Izumi, O. Stoloff. Pittsburgh, PA : Materials Research Society Symposium -Proceedings, 1986. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys, II. Vol. 81, pp. 123-126. doi: 10.1557/PROC-81-123.
20. *Microstructures and mechanical properties of Ni₃Al alloyed with iron additions*. **Horton, J.A., Liu, C. T., and Santella, M. L.** 7, July 1987, Metallurgical Transactions A, Vol. 18, pp. 1265-1277. doi: 10.1007/BF02647196.
21. *X-ray determination of static displacements of atoms in alloyed Ni₃Al*. **Morinaga, M., Sone, K., Kamimura, T., Ohtaka K., and Yukawa, N.** 1, February 1988, Journal of Applied Crystallography, Vol. 21, pp. 41–47. doi: 10.1107/S0021889887008975.
22. *Site determination of Fe, Co and Cr atoms added in Ni₃Al by electron channelling enhanced microanalysis*. **Shindo, D., Kikuchi, M., Hirabayashi, M., Hanada, S., and Izumi, O.** 12, 1988, Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol. 29, pp. 956–961.
<https://www.jim.or.jp/journal/e/29/12/956.html>.
23. *On the anomalous electrical resistivity in some Ni₃[Fe_xAl_{1-x}] alloys*. **Efthimiadis, K.G., Antonopoulos, J.G., and Tsoukalas, I.A.** 9, June 1989, Solid State Communications, Vol. 70, pp. 903–906. doi:10.1016/0038-1098(89)90292-5.
24. *Ductilization of Ni₃Al by Macroalloying with Pd*. **Chiba, A., Hanada, S., and Watanabe, S.** 8, January 24, 1991, Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 39, pp. 1799–1805. doi:10.1016/0956-7151(91)90148-T.
25. *Effect of γ and γ' former doping on ductility of Ni₃Al*. **Chiba, A., Hanada, S., and Watanabe, S.** 2, 1991, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 25, pp. 303-307. doi: 10.1016/0956-716X(91)90183-2.

26. *Lattice location and hardness of Ta-implanted Ni₃Al*. **Was, G.S., Mantl, S., and Oliver, W.** 6, s.l. : Materials Research Society, 1991, Journal of Materials Research, Vol. 6, pp. 1200–1206. doi: 10.1557/JMR.1991.1200.
27. *Determination of site occupation probability of Cu in Ni₃Al by atom-probe field ion microscopy*. **Hono, K., Chiba, A., Sakurai, T., and Hanada, S.** 3, March 1992, Acta metallurgica et materialia, Vol. 40, pp. 419–425. doi:10.1016/0956-7151(92)90390-Z.
28. *Local structure of L1₂-ordered Ni₇₅(Al_{1-x}Fe_x)₂₅ alloys*. **Pascarelli, S., Boscherini, F., Mobilio, S., Lawniczak-Jablonska, K., and Kozubski, R.** 21, July 1, 1994, Physical Review B, Vol. 49, pp. 14984-14990. doi: 10.1103/PhysRevB.49.14984.
29. *Site preference of ternary additions in Ni₃Al*. **Sluiter, Marcel H.F. and Kawazoe, Y.** 7, s.l. : The American Physical Society, February 15, 1995, Physical Review B, Vol. 51, pp. 4062-4073. doi: 10.1103/PhysRevB.51.4062.
30. *Near Atomic Scale Studies of Electronic Structure at Grain Boundaries in Ni₃Al*. **Muller, D.A., Subramanian, S., Batson, P.E., Sass, S.L., and Silcox, J.** 26, s.l. : The American Physical Society, December 1995, Physical Review Letters, Vol. 75, pp. 4744–4747. doi:10.1103/PhysRevLett.75.4744.
31. *Thermodynamic Activities and Partial Enthalpies of Mixing in the Solid Solution of Fe in Ni₃Al*. **Albers, M., Kath, D., and Hilpert, K.** 11, November 1996, Metallurgical and Materials Transaction A, Vol. 27, pp. 3569–3575. doi: 10.1007/BF02595448.
32. *Calculated site substitution in ternary γ'-Ni₃Al: Temperature and composition effects*. **Ruban, A.V. and Skriver, H.L.** 2, January 1, 1997, Physical Review B, Vol. 55, pp. 856–874. doi: 10.1103/PhysRevB.55.856.
33. *Local structural order around dopant atoms in Fe- and Co-doped ternary alloys based on γ'-Ni₃Al*. **Balasubramanian, M., Lyver, R., Budnick, J.I., and Pease, D.M.** 3, s.l. : American Institute of Physics, July 21, 1997, Applied Physics Letters, Vol. 71, pp. 330-332. Accession Number: 4250786. ISSN: 0003-6951.
34. *Site occupation preference of Fe in Ni₃Al: an atom-probe study*. **Almazouzi, A., Numakura, H., Koiwa, M., Hono, K., and Sakurai, T.** 1, s.l. : Elsevier Science Limited, 1997, Intermetallics, Vol. 5, pp. 37-43. doi: 10.1016/S0966-9795(96)00064-7.

35. *The influence of Fe atom location on the electronic structure of $Ni_3Al_{1-x}Fe_x$: LMTO calculation and X-ray spectroscopy.* **Lawniczak-Jablonska, K., Wojnecki, R., and Kachniarz, J.** 10, March 13, 2000, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 12, pp. 2333-2350. doi: 10.1088/0953-8984/12/10/317.
36. *Site preference of ternary Fe addition in $Ni_{75}Al_{25}$.* **Annie D`Santhoshini, B. and Kaul, S.N.** 29, s.l. : Institute of Physics Publishing, July 30, 2003, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 15, pp. 4903-4918. doi: 10.1088/0953-8984/15/29/302.
37. *Magnetic properties of $Ni_{75-x}Fe_xAl_{25}$ alloys: effect of site disorder.* **Kaula, S.N. and D` Santhoshini, B.A.** 2004, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vols. 272–276, pp. 489–490. doi:10.1016/j.jmmm.2003.11.198.
38. *Site preference of ternary alloying elements in Ni_3Al : A first-principles study.* **Jiang, C., Sordelet, D.J., and Gleeson, B.** 4, February 2006, Acta Materialia, Vol. 54, pp. 1147–1154. doi:10.1016/j.actamat.2005.10.039.
39. *Site preference of transition metal elements in Ni_3Al .* **Jiang, C. and Gleeson, B.** 5, September 2006, Scripta Materialia, Vol. 55, pp. 433–436. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.05.016.
40. *Microscopic phase-field study on atomic site occupation probability in $L1_2-Ni_3(Al_{1-x}Fe_x)$ structure.* **Liang, M.J., Chen, Z., Wang, Y.X., Zhang, J.X., and Lai, Q.B.** 28, 2008, Materials Letters, Vol. 62, pp. 4332–4335. doi: 10.1016/j.matlet.2008.07.016.
41. *Cyclic oxidation behavior of $Ni_3Al-0.1B$ base alloys containing a Ti, Zr, or Hf addition.* **Taniguchi, S. and Shibata, T.** 3–4, April 1986, Oxidation of Metals, Vol. 25, pp. 201–216. doi: 10.1007/BF00655897.
42. *Alloying behaviour of Ni_3Al , Ni_3Ga , Ni_3Si and Ni_3Ge .* **Ochiai, S., Oya, Y., and Suzuki, T.** 2, s.l. : Pergamon Press Ltd., 1984, Acta Metallurgica, Vol. 32, pp. 289-298. doi: 10.1016/0001-6160(84)90057-9.
43. *Modeling of ternary site occupation in $L1_2$ ordered intermetallics.* **Wu, Y.P., Tso, N.C., Sanchez, J.M., and Tien, J.K.** 10, 10 1989, Acta Metallurgica, Vol. 37, pp. 2835-2840. doi: 10.1016/0001-6160(89)90318-0.
44. *Measurement of the Lattice Misfit of the Nickel-Base Superalloy SC16 by High-Energy Synchrotron Radiation.* **Bruno, G., Schumacher, G., Cavalcanti Pinto, H.,**

- and Schulze, C.** 2, February 2003, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 34A, pp. 193–197. doi: 10.1007/s11661-003-0321-8.
45. *Measurement of the lattice misfit in the single crystal nickel based superalloys CMSX-4, SRR99 and SC16 by convergent beam electron diffraction.* **Vöelkl, R., Glatzel, U., and Feller-Kniepmeier, M.** 12, July 24, 1998, Acta Materialia, Vol. 46, pp. 4395–4404. doi:10.1016/S1359-6454(98)00085-8.
46. *Influence of uniaxial stress on the morphology of coherent precipitates during coarsening—elastic energy considerations.* **Pineau, A.** 6, June 1976, Acta Metallurgica, Vol. 24, pp. 559–564. doi:10.1016/0001-6160(76)90101-2.
47. *The role of hafnium in the formation of misoriented defects in Ni-based superalloys: An atom-probe tomographic study.* **Amouyal, Y. and Seidman, D.N.** 2011, Acta Materialia, Vol. 59, pp. 3321–3333. doi:10.1016/j.actamat.2011.02.006.
48. *Experimental and theoretical study of lattice relaxation around refractory atoms in nickel.* **Koteski, V., Mahnke, H.-E., Belosevic-Cavor J., Cekic, B., and Schumacher, G.** 17, October 2008, Acta Materialia, Vol. 56, pp. 4601–4607. doi:10.1016/j.actamat.2008.05.015.
49. *Magnetic dipole and electric quadrupole interactions of ^{181}Ta probe in Ni–Hf alloy.* **Umicevic, A. Cekic, B., Ivanovski, V. Koteski, V., Belosevic–Cavor, J., Siljegovic, M., and Pavlovic, S.** 2009, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 475, pp. 38–41. doi:10.1016/j.jallcom.2008.07.107.
50. *The time differential perturbed angular correlation study of the Ni–5 at.% Hf alloy.* **Cekic, B., Umicevic, A., Ivanovski, V. Koteski, V., Belosevic-Cavor, J., and Pavlovic, S.** 2009, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 480, pp. 40–42. doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.184.
51. **Stoloff, N.S. and Liu, C.T.** The Physical and Mechanical Metallurgy of Ni₃Al and Its Alloys. [ed.] M.S. and Sikka, V.K. Stoloff. *Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds*. London : Chapman and Hall, 1996, Vol. Part II, 6, pp. 159–211. doi: 10.1007/978-1-4613-1215-4_6.
52. *Ductile ordered intermetallic alloys.* **Liu, C.T. and Stiegler, J.O.** 1984, Science, Vol. 226, pp. 636–642. doi: 10.1126/science.226.4675.63.

53. *On the Ductility of the Intermetallic Compound Ni₃Al*. **Aoki, K. and Izumi, O.** 4, 1978, Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol. 19, pp. 203-210.
www.jim.or.jp/journal/e/pdf3/19/04/203.pdf.
54. *Electronic and structural studies of grain boundary strength and fracture in L1₂ ordered alloys—I. On binary A₃B alloys*. **Takasugi, T. and Izumi, O.** 7, July 1985, Acta Metallurgica, Vol. 33, pp. 1247-1258. doi: 10.1016/0001-6160(85)90236-6.
55. **Matković, T. i Matković, P.** *Fizikalna Metalurgija I*. Sisak : Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2009. p. 127.
<http://www.simet.unizg.hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/>.
56. **Ferro, R. and Saccone, A.** *Intermetallic Chemistry*. [ed.] R. W. Cahn. 1st Edition. Oxford : Elsevier, 2008. pp. 145–151 b) 703–711. ISBN 978-0-08-044099-6.
57. **Hahn, T. and Looijenga–Vos, A.** Guide to the use of the space group tables. [book auth.] T. Hahn. *International Tables for Crystallography: Space group symmetry*. 5th Edition. Dordrecht : The International Union of Crystallography by Springer, 2005, Vol. A, 2, pp. 13–41. doi: 10.1107/97809553602060000100.
58. **Daams, J.L.C., Rodgers, J.R., and Villars, P.** Typical interatomic distances: metals and alloys. [book auth.] E. Prince. *International Tables for Grystallography: Mathematical, physical and chemichal tables*. 3rd Edition. Dordrecht : The International Union of Crystallography by Kluwer academic publishers, 2004, Vol. C, 9.3., pp. 774–777. doi: 10.1107/97809553602060000103.
59. *The order-disorder transformation in Ni₃Al and Ni₃Al-Fe alloys-I. Determination of the transition temperatures and their relation to ductility*. **Cahn, R.W., Siemers, P.A., Geiger, J.E., and Bardhan, P.** 11, 1987, Acta Metallurgica, Vol. 35, pp. 2737–2751. doi: 10.1016/0001-6160(87)90273-2.
60. *Phase stability and magnetism of Ni₃Al*. **Xu, J., Min, B.I., Freeman, A.J., and Oguchi, T.** 8, March 15, 1990, Phisical review B, Vol. 41, pp. 5010–5016. doi: 10.1103/PhysRevB.41.5010.

61. *Reduction of space groups to subgroups by homogeneous strain.* **Peiser, H.S., Wachtman, J.B., and Dickson, R.W.** 5, September–October 1963, Journal of research of the national bureau of standards A. Physics and Chemistry, Vol. 67A, pp. 395–401.
62. **Ainutdinov, F.A., Khairidinov, S.K., and Vakhobov, A.V.** 3, 1987, Doklady Akademii Nauk Tadzhiskoj SSR, Vol. 30, pp. 169–172. ISSN 0002–3469.
63. *Crystal structure changes in Ni₃Al and its anomalous temperature dependence of strength.* **Ramesh, R., Pathiraj, B., and Kolster, B.H.** 1–4, 1996, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 56, pp. 78–87. doi: 10.1016/0924-0136(96)85099-0.
64. *Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys.* **Bakker, H., Zhou, G.F., and Yang, H.** 3, 1995, Progress in Materials Science, Vol. 39, pp. 159–241. doi: 10.1016/0079-6425(95)00001-1.
65. *Phase Diagram Studies on the Al- Ni System.* **Hilpert, K., Kobertz, D., Venugopal, V., Miller, M., Gerads, H., Bremer, F.J., and Nickel, H.** August 13, 1987, Zeitschrift für Naturforschung, Vol. 42a, pp. 1327–1332. 0932-0784 / 87 / 1100-1327.
66. **Miettinen, J.** Al-Ni Phase Diagram.
www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD. [Online] ASM International, Materials Park, OH, USA, 2005. [Cited: 11 19, 2014.]
<http://www1.asminternational.org/asmenterprise/APD/ZoomView.aspx?image=images/diagram>.
67. *Physical and mechanical metallurgy of Ni₃Al and its alloys.* **Stoloff, N.S.** 1, January 1, 1989, International Materials Reviews, Vol. 34, pp. 153–184. doi: 10.1179/imr.1989.34.1.153.
68. *Ordering and structural transformations in Ni₃Al alloys.* **Ramesh, R., Vasudevan, R., Pathiraj, B., and Kolster, B.H.** 1, January 1, 1992, Journal of Materials Science, Vol. 27, pp. 270–278.
69. *Thermal formation of atomic vacancies in Ni₃Al.* **Badura-Gergen, K. and Schaefer, H.–E.** 6, August 1, 1997, Physical Review B, Vol. 56, pp. 3032–3037. doi: 10.1103/PhysRevB.56.3032.

70. *Point defects and the binding energies of boron near defect sites in Ni₃Al: A first-principles investigation.* **Fu, C.L. and Painter, G.S.** 2, February 1997, *Acta Materialia*, Vol. 45, pp. 481–488. doi:10.1016/S1359-6454(96)00208-X.
71. **Schaefer, H.-E., Wurschum, R., and Bub, J.** 1992, *Materials Science Forum*, Vols. 105–110, pp. 439–450. ISSN: 0255-5476.
72. **Koch, C.C., Jang, J.S.C., and Lee, P.Y.** *New Materials by Mechanical Alloying Techniques.* [ed.] E. and Schultz, L. Artz. Oberursel : DGM Informationsgesellschaft, 1989. p. 101. doi: 10.1002/crat.2170251106.
73. *Amorphization and disordering of the Ni₃Al ordered intermetallic by mechanical milling.* **Jang, J.S.C. and Koch, C.C.** 3, 1990, *Journal of Materials Research*, Vol. 5, pp. 498–510. doi: 10.1557/JMR.1990.0498 .
74. *Phase order–disorder transformation in Ni₃Al and Ni₃Al–Fe alloys–II. Phase transformations and microstructures.* **Cahn, R.W., Siemers, P.A., and Hall, E.L.** 11, January 13, 1987, *Acta Metallurgica*, Vol. 35, pp. 2753–2764. doi:10.1016/0001-6160(87)90274-4.
75. *Phase equilibria in Ni–rich region of Ni–Al–Hf system.* **Nash, P. and West, D.R.F.** August 1981, *Metal Science*, Vol. 15, pp. 347–352.
76. *Phase equilibria in the γ' –rich region of the Ni–Al–Hf system.* **Nagarajan, R.R., Jena, A.K., and Ray, R.K.** 1997, *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 88, pp. 87–90.
77. *Phase equilibria in the γ' –rich region of the boron–doped Ni–Al–Hf System.* **Nagarajan, R.R., Jena, A.K., and Ray, K.K.** 1997, *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 88, pp. 91–94.
78. **Ghosh, G., Collaboration Materials Science International Team MSIT VR.** Al–Hf–Ni (Aluminum–Hafnium–Nickel). [ed.] G. and Ilyenko, S. Effenberg. *Ternary Systems, Landolt–Börnstein, Group IV Physical Chemistry.* s.l. : Springer, 2005, Vol. 11A3, pp. 80–92. Chapter- doi: 10.1007/10915998_10.
79. **Horton, J.A., Koch, C.C., and Liu, C.T.** s.l. : San Francisco Press, 1983. Proc. 41st Ann. Mtg., Electron Microscopic Soc. of America. Vol. 248.

80. *Surface and grain boundary segregation in relation to intergranular fracture: Boron and sulfur in Ni₃Al*. **White, C.L., Padgett, R.A., Liu, C.T., and Yalisove, S.M.** 12, December 1984, Scripta Metallurgica, Vol. 18, pp. 1417–1420. doi: 10.1016/0036-9748(84)90377-6.
81. *Atom probe analysis of grain boundaries in rapidly-solidified Ni₃Al*. **Horton, J.A. and Miller, M.K.** 1, January 1987, Acta Metallurgica, Vol. 35, pp. 133–141. doi:10.1016/0001-6160(87)90221-5.
82. *Environmental Embrittlement and grain-boundary fracture in Ni₃Al*. **Liu, C.T.** 1, 7 1, 1992, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 27, pp. 25–28. doi: 10.1016/0956-716X(92)90313-4.
83. *Mechanical properties of Ni₃Al containing C, B and Be*. **Masahashi, N., Takasugi, T., and Izumi, O.** 7, 1988, Acta Metallurgica, Vol. 36, pp. 1823–1836. doi:10.1016/0001-6160(88)90251-9.
84. **Dimiduk, D. and Rao, S.** [ed.] L. A Johnson. Pittsburgh, PA : Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 1991. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV. Vol. 213, pp. 499–513.
85. *Atomistic Simulations of [001] Symmetric Tilt Boundaries in Ni₃Al*. **Chen, S.P., Voter, A.F., and Srolovitz, D.J.** [ed.] N.S., Koch, C.C., Liu, C.T., and Izumi, O. Stoloff. s.l. : Materials Research Society, 1986. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II. Vol. 81, pp. 45–50. doi: 10.1557/PROC-81-45 .
86. *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*. **Pope, D.P.** [ed.] N.S., Koch, C.C., Liu, C.T., and Izumi, O. Stoloff. s.l. : Materials Research Society, 1986. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II. Vol.81,pp. 3–11.doi: 10.1557/PROC-81-3.
87. *Mechanical properties of Ni₃Al and nickel-base alloys with high volume fraction of γ'* . **Pope, D.P. and Ezz, S.S.** 3, 1 1, 1984, International Metals Reviews, Vol. 29, pp. 136-167. doi: 10.1179/imtr.1984.29.1.136.
88. *The Temperature Dependence of the Flow Stress of the γ' Phase Based upon Ni₃Al*. **Thornton, P.H., Davies, R.G., and Johnston, T.L.** January 1970, Metallurgical Transactions, Vol. 1, pp. 207–218.

89. *Physical metallurgy of nickel aluminides*. **Dey, G.K.** 1-2, s.l. : Springer India, 2003, Sadhana-Academy Proceedings in Engineering Sciences, Vol. 28, pp. 247-262. doi: 10.1007/BF02717135. Online ISSN: 0973-7677.
90. *Hot corrosion and oxidation behavior of a novel Pt+Hf-modified γ' -Ni₃Al+ γ -Ni-based coating*. **Deodeshmukh, V., Mu, N., Li, B., and Gleeson, B.** 2006, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, pp. 3836–3840. doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.250.
91. *Up-hill diffusion of hafnium in Ni₃Al intermetallic alloys*. **Chou, T.C. and Chou, Y.T.** 10, September 1986, Materials Letters, Vol. 4, pp. 423–425. doi:10.1016/0167-577X(86)90111-4.
92. **Grabke, H.J. and Schutz, M.** *Oxidation of Intermetallics*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH, 1997. p. 71. ISBN 3-527-29509-7.
93. *Oxidation Behavior of Ni₃Al and Fe₃Al: II. Early Stage of Oxide Growth*. **Velon, A. and Olefjord, I.** 5–6, December 2001, Oxidation of Metals, Vol. 56, pp. 425–452. doi: 10.1023/A:1012537331730.
94. *Effect of Quaternary Additions on the Oxidation Behavior of Hf-Doped NiAl*. **Pint, B.A., More, K.L., and Wright, I.G.** 3–4, April 2003, Oxidation of Metals, Vol. 59, pp. 257–283. doi: 10.1023/A:1023087926788.
95. **Huang, S.C., Taub, A.I., and Chang, K.M.** 1986, Journal of Materials Research, Vol. 1, pp. 60–67.
96. *Critical fluctuations in the weak itinerant ferromagnet Ni₃Al: A comparison between self-consistent renormalization and mode-mode coupling theory*. **Semadeni, F., Roessli, B., Böni, P., Vorderwisch, P., and Chatterji, T.** 2, July 1, 2000, Physical Review B, Vol. 62, pp. 1083–1088. doi: 10.1103/PhysRevB.62.1083.
97. *Why Ni₃Al Is an Itinerant Ferromagnet but Ni₃Ga Is Not*. **Aguayo, A., Mazin, I.I., and Singh, D.J.** 14, April 2004, Physical Review Letters, Vol. 92, pp. 147201–1–4. doi: 10.1103/PhysRevLett.92.147201.
98. *Magnetic properties of the weak itinerant-electron ferromagnet Ni₇₅Al₂₅: I. The effect of site disorder*. **Semwal, A. and Kaul, S.N.** 47, 2004, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 16, pp. 8675-8694. doi:10.1088/0953-8984/16/47/019.

99. *Magnetic properties of the weak itinerant-electron ferromagnet Ni₇₅Al₂₅: II. The effect of compositional disorder.* **Kaul, S.N. and Semwal, A.** 47, 2004, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 16, pp. 8695-8712. doi:10.1088/0953-8984/16/47/020.
100. *Temperature dependence of magnetoresistance in the Ni₃Al system.* **Hambourger, P.D., Olwert, R.J., and Chu, C.W.** 9, 5 1, 1975, Physical Review B, Vol. 11, pp. 3501-3503. doi: 10.1103/PhysRevB.11.3501.
101. **Moriya, Toru.** *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism.* 1st Edition. Berlin, Heidelberg : Springer, 1985. pp. 77–81. ISBN: 3–540–15422–1.
102. *Spin-fluctuation theory for weak itinerant-electron ferromagnets: revisited.* **Kaul, S.N.** 39, 1999, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 11, pp. 7597-7614. doi:10.1088/0953-8984/11/39/315.
103. *Zur Frage der teoretischen Deutung der Satelliten einiger Spektrallinien und ihrer Beeinflussung durch magnetische Felder.* **Pauli, W.** 1924, Naturwiss, Vol. 12, pp. 741-743.
104. *The Nuclear induction experiment.* **Bloch, F., Hansen, W.W., and Packard, M.** 1946, Physical Review, Vol. 70, pp. 474-485.
105. *Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid.* **Purcell, E.M., Torrey, H.C., and Pound, R.V.** 1946, Physical Review, Vol. 69, pp. 37-38.
106. **Chen, Yi-Long and Yang, De-Ping.** *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics.* Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. p. 29 b) 53–56 c) 44–45 d) 47 e) 1–4 f) 23–26 g) 8–13 h) 41 i) 56–57 j) 103–106 k) 46 l) 16–25. ISBN 978-3-527-40712-5.
107. **Цекић, Божидар.** *Истраживање структуре и електричне квадруполне интеракције у интерметалном једињењу Hf₂Fe.* Докторска дисертација. Београд : Електротехнички факултет, Универзитет у Београду, 1988. стр. 1–2 б) 39–41.
108. **Abragam, A.** *The principles of nuclear magnetism.* from corrected sheets of the first edition. London : Oxford University Press, 1961. pp. 159-170. Библиотека ИИН „Винча” бр. 9732.

109. **Ивановић, Ненад.** *Истраживање хиперфиних интеракција у интерметалним једињењима хафнијума.* Београд : Електротехнички факултет, Универзитет у Београду, 1997.
110. **Preston, M.A.** *Physics of the Nucleus.* Reading : Addison–Wesly publishing company, inc., 1962. p. 71.
111. **Schatz, G. and Weidinger, A.** *Nuclear Condensed Matter Physics – Nuclear Methods and Applications.* [trans.] J.A. Gardner. Chichester : John Wiley & Sons Ltd, 1996. pp. 3-9 b) 3–5 c) 9 d) 25–32 e) 70.
112. **Митриновић, Д.С.** *Увод у специјалне функције.* 4-то издање. Београд : Научна књига, 1991. стр. 163-166 б) 163. ISBN 86-23-20247-3.
113. **Frauenfelder, H. and Steffen, R.M.** Angular Correlations. [book auth.] Kai Siegbahn. [ed.] Kai Siegbahn. *Alpha-, Beta- and gamma-ray spectroscopy.* Uppsala : North-Holland Pubihing Company, Amsterdam, 1965, Vol. 2, XIX A, p. 1196 b) 1112–1114 c) 1108–1129 d) 1116–1118 e) 1015–1024 f) 1009–1011 g) 1027–1029 h) 1029–1032 i) 1105–1107.
114. **Burcham, W.E.** *Нуклеарна физика-увод-са физиком честица.* [прев.] Др Федор Борели. Београд : Научна књига, 1974. стр. 543-547 б) 400.
115. **Gütlich, P., Bill, G., and Trantwein, A.X.** *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry.* Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2011. p. 78 b) 94 c) 19 d) 75 e) 79 f) 93 g) 103 h) 102 i) 112 j) 105 k) 25–29 l) 37 m) 3 n) 29–35 o) 43–45 p) 99. doi: 10.1007/978-3-540-88428-6. ISBN 978-3-540-88427-9.
116. **Дамњановић, Милан.** Додатак А: Група ротација и ангуларни момент. [аут. књиге] Федор Хербут. *Квантна Механика за истраживаче.* Допуњено издање. Београд : Универзитет у Београду, Физички факултет, 1999, стр. 496.
117. *Table of nuclear magnetic dipole and electric quadrupole moments.* **Stone, N.J.** 1, 5 2005, Atomic Data and Nuclear Data Tables, Vol. 90, pp. 75-176. doi:10.1016/j.adt.2005.04.001.
118. *Nuclear magnetic octupole moment and the hyperfine structure of the $^5D(3/2,5/2)$ states of the Ba^+ ion.* **Beloy, K., Derevianko, A., Dzuba, V.A., Howell, G.T.,**

Blinov, B.B., and Fortson, E.N. May 2008, *Physical Review A*, Vol. 77, pp. 052503–7. doi: 10.1103/PhysRevA.77.052503.

119. **Hanna, S.S.** *In Mossbauer Spectroscopy II: The exotic side of the method.* [ed.] U. Gonser. Berlin : Springer-Verlag, 1981. pp. 185-190.

120. **Анђелић, Т.П.** *Тензорски рачун.* 6-то издање. Београд : Научна књига, 1991. стр. 97-98. ISBN 86-23-20237-6.

121. *Nuclear quadrupole interactions in liquid and solid metals.* **Sholl, C.A.** 1, 1967, *Proceedings of the Physical Society*, Vol. 91, pp. 130-143.

122. **Matthias, E., Schneider, W. and Steffen, R.M.** 1962, *Physical Review*, Vol. 125, p. 261.

123. **Kuzmann, E., Homonnay, Z., Nagy, S., and Nomura, K.** *Mössbauer Spectroscopy.* [ed.] A., Nagy, S., Klencsar, Z., Lovas, R.G., and Rosch, F. Vertes. *Handbook of Nuclear Chemistry.* 2nd Edition. Dordrecht : Springer Science+Business Media B.V., 2011, 25, p. 1400 b) 1381–1422 c) 1406 d) 1405 e) 1407 f) 1409. doi: 10.1007/978-1-4419-0720-2_1.

124. **Белошевић–Чавор, Јелена Н.** *Електронска структура, хиперфине интеракције и магнетизам једињења у фазном систему Hf–Fe.* Београд : Физички факултет, Универзитет у Београду, 2005. стр. 18–19 б) 59–66.

125. **Herden, von Christian H.O.** *Conceptual Design and Setup of a Fully Digital Recording Apparatus for the Application in Perturbed Angular Correlation Spectroscopy – Dissertation.* Braunschweig : Von der Fakultät für Lebenswissenschaften der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2008. p. 27.

126. *Analytic perturbation functions for static interactions in perturbed angular correlations.* **Butz, T.** 1989, *Hyperfine Interactions*, Vol. 52, pp. 189–228.

127. *Electric Field Gradients of Atomic p Electrons.* **Barnes, R.G. and Smith, W.V.** 1, 1954, *Physical Review*, Vol. 93, pp. 95-98. doi: 10.1103/PhysRev.93.95.

128. *Quadrupole antishielding factors of ions.* **Sternheimer, R.M.** 2, 7 10, 1967, *Physical Review*, Vol. 159, pp. 266-272.

129. *Effect of quadrupolar polarizability upon field gradient in tetragonal lattices.* **Taylor, T.T.** 1, 7 1, 1962, Physical Review, Vol. 127, pp. 120-125.
130. *The electric field gradient in noncubic metals.* **Kaufmann, E.N. and Vianden, R.J.** 1, Januar 1979, Journal of modern physics, Vol. 51, pp. 161–214. doi: 10.1103/RevModPhys.51.161.
131. **Das, T.P. and Schmidt, P.C.** 1986, Zeitschrift fur Naturforschung A-Journal of Physical Sciences, Vol. 41, p. 47.
132. *Ground state of the electron gas by a stochastic method.* **Ceperly, D.M. and Alder, B.J.** 7, 8 18, 1980, Physical Review Letters, Vol. 45, pp. 566-569.
133. *First-principles calculation of the electric field gradient of Li_3N .* **Blaha, P., Schwartz, K., and Herzig, P.H.** 11, 3 18, 1985, Physical Review Letters, Vol. 54, pp. 1192-1195.
134. *First-principles calculation of the electric-field gradient in hcp metals.* **Blaha, P., Schwarz, K., and Dederichs P.H.** 6, 2 15, 1988, Physical Review B, Vol. 37, pp. 2792-2796.
135. *Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces.* **Savrasov, S.Yu. and Savrasov, D.Yu.** 19, 11 15, 1992, Physical Review B, Vol. 46, pp. 12181-12195.
136. *On Directional Correlation of Successive Quanta.* **Hamilton, D.R.** 2, July 15, 1940, Physical Review, Vol. 58, pp. 122–131. doi: 10.1103/PhysRev.58.122.
137. *Angular Correlation of Successive Gamma-Ray Quanta.* **Brady, E.L. and Deutsch, M.** 9, November 1, 1947, Physical Review, Vol. 72, pp. 870–871. doi: 10.1103/PhysRev.72.870.
138. *Influence of Electric and Magnetic Fields on Angular Correlations.* **Abragam, A. and Pound, R.V.** 4, November 15, 1953, Physical Review, Vol. 92, pp. 943–962. doi: 10.1103/PhysRev.92.943.
139. **Barbosa, Marcelo.** *Implementation of "ab initio" Perturbed Angular Correlation Observables for Analysis of Fluctuating Quadrupole Interactions – Thesis.* Porto :

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2010. pp. 17–64 b) 47 c) 28 d) 42.

Thesis.

140. *Perturbed Angular Correlation Spectroscopy –A Tool for the Study of Defects and Diffusion at the Atomic Scale*. **Zacate, M. and Jaeger, H.** 2011, Defect and Diffusion Forum, Vol. 311, pp. 3–38. Online available at www.scientific.net.

141. *Effects of internal perturbation on g-factor measurements*. **Bodenstedt, E.** [ed.] E., Matthias, E., and Siegbahn, K. Karlsson. Amsterdam : North-Holland Publishing Company, 1964. Proceedings of the Uppsala Meeting on "Extranuclear Perturbations in Angular Correlations" May 27–30, 1963. pp. 217–227.

142. **Котески, Васил.** *Мерење електричне квадруполне интеракције у интерметалном једињењу Hf_2Co* . Београд : Универзитет у Београду, Физички факултет, 2001. стр. 20–23, б) стр. 8–9.

143. *Scattering of thorium C'' γ -radiation by radium G and ordinary lead*. **Kuhn, W.** 1929, Philosophical Magazine, Vol. 8, pp. 625-636.

144. *Resonant nuclear scattering of ^{198}Hg gamma-rays*. **Moon, P.B. and Storruste, A.** London : s.n., 1953, Proceedings of The Physical Societe, Vol. 66, pp. 585-589.

145. *Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in ^{191}Ir* . **Mössbauer, R.L.** 1958, Z. Phys., Vol. 151, pp. 124-143.

146. *Kernresonanzabsorption von Gammastrahlung in ^{191}Ir* . **Mössbauer, R.L.** 1958, Naturwiss, Vol. 45, pp. 538-539.

147. *Resonant nuclear scattering of gamma-rays: Theory and preliminary experiments*. **Moon, P.B.** 1, London : IOP publishing, 1951, Proceedings of the Physical Society. Section A., Vol. 64, p. 76.

148. *Lifetimes of the 6.91- and 7.12-MeV excited states of O^{16}* . **Swann, C.P. and Metzger, F.R.** 4, 11 15, 1957, Physical Review, Vol. 108, pp. 982-988.

149. *Resonant scattering of gamma-rays in ^{63}Cu and ^{56}Fe* . **Иakovac, Ksenofont.** London : IOP Publishing, 1954, Proceedings of the Physical Society. Section A, Vol. 67, pp. 601-607.

150. **Malmfors, K.G.** Stockholm : Royal Swedish Academy of Sciences, 1952, Arkiv för Fysik, Vol. 6, p. 49.
151. **Malmfors, K.G.** Resonance scattering of gamma-ray. [book auth.] Kai Siegbahn. [ed.] Kai Siegbahn. *Alpha-, Beta- and Gamma-ray Spectroscopy*. Amsterdam : North-Holland Publishing Company, 1965, Vol. 2, XXI, pp. 1281-1291. eBook ISBN :9780444596994.
152. **Greenwood, N.N. and Gibb, T.C.** *Mössbauer Spectroscopy*. London : Chapman and Hall Ltd, 1971. pp. 1-11. ISBN 412 10710 4.
153. *Some simple features of the Mössbauer effect.* **Lipkin, H.J.** 1960, Annals of Physics, Vol. 9, pp. 332-339.
154. **Mössbauer, R.L.** Recoilless nuclear resonance absorption and its applications. [ed.] Kai Siegbahn. *Alpha-, Beta- and Gamma-ray Spectroscopy*. Amsterdam : North-Holland Publishing Company, 1965, Vol. 2, XXI (B), pp. 1293-1312.
155. *Capture of neutrons by atoms in a crystal.* **Lamb, W.E.** 1939, Physical Review, Vol. 55, pp. 190-197.
156. *Application and Interpretation of Isomer Shifts.* **Shirley, D.A.** 1964, Review of Modern Physics, Vol. 36, p. 339. doi: 10.1103/RevModPhys.36.339.
157. **Радаковић, Јана.** *Електронска структура и градијенти електричних поља интерметалних једињења HfV_2 и ZrV_2 -чистих, допирних танталом и кадмијумом и њихових хидрида.* Београд : факултет за Физичку хемију, Универзитет у Београду, 2013. докторска дисертација.
158. **Fujita, F.E., Gonser, U., Grant, R.W., Gutlich, P., Hafner, S.S., and Johnson, C.E.** *Mössbauer spectroscopy*. [ed.] Uli Gonser. 1st Edition. Verlag Berlin Heidelberg New York : Springer, 1975. p. 28, b) 66–67. ISBN: 3-540-07120-2.
159. **Умићевић, Ана Б.** *Истраживање структуре и хиперфиних интеракција у $Hf-Ni$ легурама (докторска дисертација).* Београд : Универзитет у Београду, Физички факултет, 2009. стр. 39–49.

160. **Samohvalov, Veaceslav.** *PAC investigations of ferromagnetic spinel semiconductors (Thesis)*. Freiberg : Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2003. pp. 26–27.
161. **Firestone, Richard B.** *Table of Isotopes CD-ROM*. [CD-ROM] [ed.] Frank Chu, S.Y. (CD-ROM Editor) and Baglin, C.M., and Zipkin, J. (Assistant Editor) Shirley V.S. (Editor). [prod.] University of California Lawrence Berkeley National Laboratory. Eighth Edition, Version 1.0, Berkeley, California : Wiley-Interscience, 3 1996. Supported by Office of Energy Research, Office of High Energy and Nuclear Physics, Nuclear Physics Division of the US Department of Energy.
162. *Data reduction methodology for perturbed angular correlation experiments.* **Arends, A.R., Hohenemser, C., Pleiter, F., de Waard, H., Chow, L., and Suter, R.M.** June 1, 1980, *Hyperfine Interactions*, Vol. 8, pp. 191–213.
163. *DEPACK, version 990113, A Data Analysis Program for DPAC.* **Lindgren, B.** Lueven : s.n., 1995. *Hyperfine Interaction (c), Proceedings of the 10th Intern. Conf. on Hyperfine Interactions*. Vol. 1, p. 613.
164. **Wissenschaftliche elektronik GmbH.** MVC-450 Mössbauer Velocity Calibrator. Third edition 3.0 [Instruction Manuel]. s.l., Starnberg, Germany : Wissenschaftliche elektronik GmbH, 2 2004. pp. 3-18. www.wissel-instruments.de.
165. —. Data Acquisition Module CMCA-550 Instruction Manuel. Edition 2.2 s.l. : Wissenschaftliche elektronik GmbH, 2 2004.
166. **Maddock, Alfred G.** *Mössbauer spectroscopy - Principles and Applications of the Techniques*. Chichester, West Sussex, England : Horwood Publishing Limited, 1997. p. 20. ISBN 1-898563-16-0.
167. *Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of ^{57}Fe .* **Dufek, P., Blaha, P., and Schwarz, K.** 19, 7 17, 1995, *Physical Review Letters*, Vol. 75, pp. 3545-3548. doi: 10.1103/PhysRevLett.75.3545.
168. **Brand, R.A.** *WinNormos Mössbauer fitting program*. [software] Duisburg, Germany : Universität Duisburg, 2008.

169. **Kraus, W. and Nolze, G.** *Powder Cell for Windows version 2.4.* [Software] Berlin, Germany : Federal Institute for Materials Research and Testing, Rudower Chaussee 5, 2000.
170. **Albinati, A. and Willis, B.T.M.** The Rietveld method. [book auth.] E. Prince. *International Tables for Crystallography: Mathematical, physical and chemical tables.* 3rd Edition. Dodrecht : The International Union of Crystallography by Kluwer academic publishers, 2004, Vol. C, 8.6., pp. 710–712. doi: 10.1107/97809553602060000103.
171. *LSUCRI.* **Garvey, R.G.** 1986, Powder Diffraction, Vol. B1, pp. 114-116.
172. *Hf dopants in γ' -Ni₃Al alloy.* **Ivanovski, V.N., Cekić, B., Umicevic, A., Belosevic-Cavor, J., Schumacher, G., Koteski, V., and Barudzija, T.** 6, 2013, Journal of Applied Physics, Vol. 114, pp. 063712-1-5. doi: 10.1063/1.4818317.
173. *Site preference of Hf dopant in Ni₃Al alloys: A perturbed angular correlation study.* **Ivanovski, V.N., Cekić, B., Umicevic, A., Barudzija, T., Schumacher, G., Madjarevic, I., and Koteski, V.** 2 15, 2015, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 622, pp. 541-547. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.10.132. 0925-8388.
174. *Lattice parameters of Ni(γ), Ni₃Al(γ') and Ni₃Ga(γ') solid solutions with additions of transition and B–subgroup elements.* **Mishima, Y., Ochiai, S., and Suzuki, T.** 6, June 1985, Acta metallurgica, Vol. 33, pp. 1161–1169. doi:10.1016/0001-6160(85)90211-1.
175. **Pearson, W.B. and Raynor, G.V.** *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys.* Oxford : Pergamon, 1967. ISBN: 978-1-4832-1318-7.
176. **Blaħa, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., and Luitz, J.** *WIEN2k an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties.* [software] Vienna, Austria : Vienna University of Technology, 2001.
177. *Cohesive properties of metallic compounds: Augmented-spherical-wave calculations.* **Williams, A.R., Kubler, J., and Gelatt Jr., C.D.** 12, 6 1979, Physical Review B, Vol. 19, pp. 6094-6118. doi: 10.1103/PhysRevB.19.6094.
178. *Generalized Gradient Approximation Made Simple.* **Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M.** 18, 10 1996, Physical Review Letters, Vol. 77, pp. 3865-3868. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

179. *Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations.* **Bloch, P. E., Jepsen, O. and Andersen, O. K.** 23, Jun 1994, Physical Review B, Vol. 49, pp. 16223-11. 10.1103/PhysRevB.49.16223.
180. *The Compressibility of Media under Extreme Pressures.* **Murnaghan, F. D.** 9, 1944, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. 30, pp. 244–247. 10.1073/pnas.30.9.244.
181. *Magnetism of Ni₃Al and Fe₃Al under extreme pressure and shape deformation: an ab initio study.* **Sob, M., Legut, D., Friák, M., and Fiala, J.** May 2004, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vols. 272–276, pp. E205–E206. doi: 10.1016/j.jmmm.2003.12.598. ISSN 0304-8853.
182. *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set.* **Kresse, G. and Furthmüller, J.** 1, 1996, Computational Materials Science, Vol. 6, pp. 15-50. doi: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
183. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set.* **Kresse, G. and Furthmüller, J.** 1996, Physical Review B, Vol. 54, pp. 11169-11186. doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
184. **Курена, М. В.** *Физика молекула – структура молекула.* прво издање. Београд : Универзитет у Београду, 1996. стр. 51–52. б) стр. 355. в) стр.350. Т. део први. ISBN: 86-81019-08-2.
185. *Nuclear Data Sheets for A = 181.* **Wu, S.C.** 3, November 2005, Nuclear Data Sheets, Vol. 106, p. 414. doi:10.1016/j.nds.2005.11.001.
186. *Comment on: “Mössbauer studies of the 6.2 keV γ -rays of ¹⁸¹Ta in Ta-dichalcogenides”.* **Butz, T. and Lerf, A.** 5, 1983, Physic Letters A, Vol. 97, pp. 217-218. doi: 10.1016/0375-9601(83)90362-6.
187. **Canadell, E., Doublet, M–L., and Iung, C.** *Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids.* Oxford : Oxford University Press, 2012. pp. 19–30. ISBN: 978–0–19–953493–7.
188. *Rietica – A visual Rietveld program.* **Hunter, Brett.** 1998, International Union of Crystallography NEWSLETTER, Vol. 20, p. 21. <http://www.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletters/>.

189. *Solid state phase equilibria in the Ni Al As system.* **Députier, S., Guérin, R., Ballini, Y., and Guivarc'h, A.** 1, 1 15, 1995, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 217, pp. 13-21. doi: 10.1016/0925-8388(94)01296-T.
190. *Criterion for Ferromagnetism from Observations of Magnetic Isotherms.* **Arrott, Anthony.** 6, 12 15, 1957, Physical Review, Vol. 108, pp. 1394-1396. doi: 10.1103/PhysRev.108.1394.
191. **Marder, M. P.** *Condensed Matter Physics.* 2nd Edition. New York : John Wiley and Sons, Inc., 2010. p. 732. ISBN 978-0-470-61798-4.
192. **Coey, J.** Chapter 5 – Ferromagnetism. *Trinity College Dublin.* [Online] February 2007. <https://www.tcd.ie/Physics/Magnetism/Lectures/5006/5006-5.pdf>.
193. **Kittel, Charles.** *Introduction to Solid State Physics.* 7th Edition. New York : John Wiley and Sons, 1996. p. 422. b) 585–607. ISBN–13: 978–0471111818
194. **Gutlich, Philipp.** www.ak-guetlich.chemie.uni-mainz.de/Dateien/Moessbauer_Lectures.pdf. <http://www.chemie.uni-mainz.de/AC/>. [Online] [Cited: January 19, 2015.] www.ak-guetlich.chemie.uni-mainz.de/Dateien/Moessbauer_Lectures.pdf.
195. *An Interpretation of Martensitic Transformation in L1₂-Type Fe₃Pt from Its Electronic Structure.* **Yamamoto, T., Yamamoto, M., Fukuda, T., Kakeshita, T., and Akai, H.** 5, s.l. : The Japan Institute of Metals, 2010, Materials Transactions, Vol. 59, pp. 896–898. doi: 10.2320/matertrans.M2009400.
196. *Mossbauer Study of Invar-Type Iron-Nickel Alloys.* **Nakamura, Y., Shiga, M., and Shikazono, N.** 7, 7 1964, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 19, pp. 1177-1181.
197. *Hyperfine Interaction Parameters in Fe₇₂Al₂₈: ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy and Ab Initio Study.* **Hanc, A., Deniszczyk, J., and Kansy, J.** Poznan, Poland : s.n., 2012. Acta Physica Polonica A. Vol. 121, pp. 1154-1155. Proceedings of the European Conference Physics of Magnetism.
198. *Defects and hyperfine interactions in binary Fe-Al alloys studied by positron annihilation and Mossbauer spectroscopies.* **Deng, W., Sun, X-X., Tan, S-X., Li, Y-X.,**

Xiong, D-K., and Huang, Y-Y. 12, 2013, Chinese Physics C, Vol. 37, pp. 128201-1-5.
doi: 10.1088/1674-1137/37/12/128201.

199. **Универзитет у Београду, Рударско–геолошки факултет.** Универзитет у Београду, Рударско–геолошки факултет. *Предмет, вежба 2, Дијаграм стварних напона.* [Online]
<http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/RO/III%20semestar/Tehnologija%20materijala/Vezbe/vezba%202.pdf>.

200. **Jackson, J.D.** *Classical Electrodynamics.* Third Edition. Hoboken : John Wiley & Sons, Inc., 1998. pp. 429–444. ISBN: 0–471–30932–X.

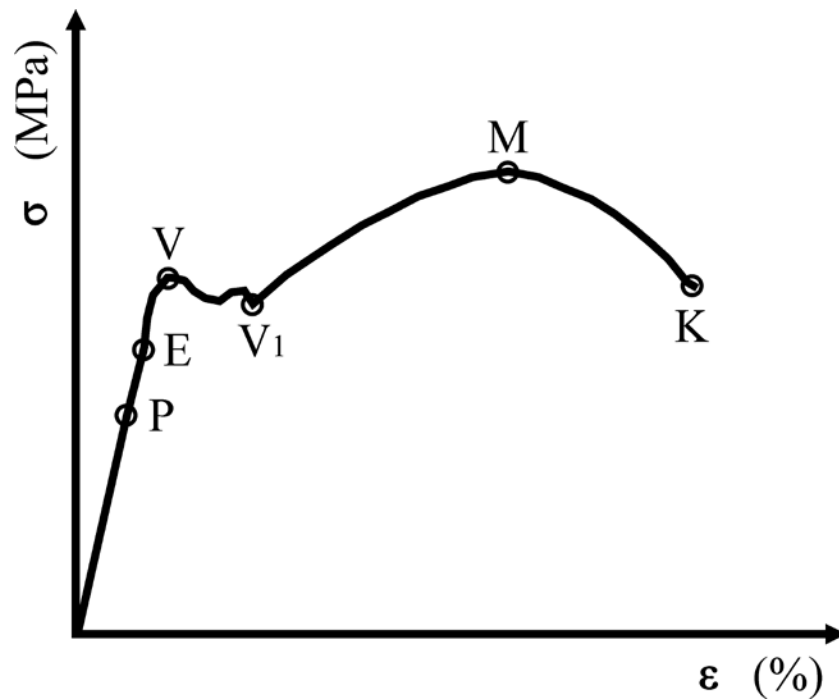
201. **Хербут, Федор.** *Квантна механика – за истраживаче.* Београд : Универзитет у Београду, 1982. стр. 112–149. Т. 1. БУ 06–351/1–82.

202. *The harmonic lattice, recoilless transitions, and the coherent state.* **Bateman, D.S., Bose, S.K., Dutta-Roy, B., and Bhattacharyya, M.** 1992, American Journal of Physics, Vol. 60, pp. 829-832.

203. **Аничин, Иван В.** *Обрада резултата мерења (компендијум физичке пропедевтике).* Београд : Универзитет у Београду, Физички Факултет, 1990. стр. 42.

Прилози

Прилог 1: Дијаграм истезања



Слика П1. 1. Дијаграм истезања (напон (енг. *stress*) – релативно истезање (енг. *strain*)). Тачка P–граница пропорционалности, област важења Хуковог закона; тачка E–граница еластичности; тачка V–горња граница развлачења (енг. *flow stress*); тачка V₁–доња граница развлачења (енг. *yield stress*), прелаз између еластичне и пластичне области је континуиран и ова тачка означава почетак области пластичних деформација; тачка M–затезна чврстоћа (енг. *tensile strength*), максимални напон затезања; тачка K–напон кидања (енг. *fracture point; rupture*). Преузето из референце [199].

Прилог 2: Допринос тензору градијента електричног поља од p и d орбитала

Табела П2. 1. Доприноси V_{zz}^{val} од различитих p - и d -орбитала. Почевши већ од кристалног положаја са највишом кубном симетријом, тачкаста група симетрије O_h код $3d$ -прелазних елемената укида се дегенерација $3d$ -орбитала каква је код слободних јона, цепајући се на двоструко дегенерисане e_g -орбитале и троструко дегенерисане t_{2g} -орбитале. Снижавањем реда симетрије кристалног седишта, какво је осно симетрично седиште карактеристично за хексагоналне и тетраедарске тачкасте групе симетрија долази до додатних укидања дегенерација орбитала. Почевши од ромбичних група симетрије дегенерација се у потпуности укида. Табела је по узору на табеле из референци [106k] и [115p].

Орбитала	Магнетни кв. број m	$\frac{V_{xx}^{val}}{e\langle r^{-3} \rangle}$	$\frac{V_{yy}^{val}}{e\langle r^{-3} \rangle}$	$\frac{V_{zz}^{val}}{e\langle r^{-3} \rangle}$
p_y	-1	+2/5	-4/5	+2/5
p_z	0	+2/5	+2/5	-4/5
p_x	+1	-4/5	+2/5	+2/5
d_{xy}	-2	-2/7	-2/7	+4/7
d_{yz}	-1	+4/7	-2/7	-2/7
d_{z^2}	0	+2/7	+2/7	-4/7
d_{xz}	+1	-2/7	+4/7	-2/7
$d_{x^2-y^2}$	+2	-2/7	-2/7	+4/7

Прилог 3: Дирекциона дистрибуција зрачења

Временски усредњена снага зрачења по јединичном просторном углу је [200]:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{\mu_0 c}{2k^2} \left| \sum_{l,m} \left((-i)^{l+1} (a_E(l,m)) \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \hat{L}Y_l^m(\theta, \phi) \times \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} + a_H(l,m) \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \hat{L}Y_l^m(\theta, \phi) \right) \right|^2 \quad \text{ПЗ. 1}$$

где су $a_E(l,m)$ електрични мултиполни коефицијент и $a_H(l,m)$ магнетни мултиполни коефицијент који зависе од стања језгра, док је оператор $\hat{L} = -i(\hat{r} \times \nabla)$ најлакше користити помоћу компоненти оператора дизања и спуштања. За чисти мултипол реда (l,m) временски усредњена снага зрачења по јединичном просторном углу редукује се изразом:

$$\frac{dP(l,m)}{d\Omega} = \frac{\mu_0 c |a(l,m)|^2}{2k^2 l(l+1)} \left(\frac{\hbar^2}{2} (l-m)(l+m+1) |Y_l^{m+1}|^2 + \frac{\hbar^2}{2} (l+m)(l-m+1) |Y_l^{m-1}|^2 + \hbar^2 m^2 |Y_l^m|^2 \right) \quad \text{ПЗ. 2}$$

Можемо да дефинишемо нормализовану угаону дистрибуцију, односно дирекциону дистрибуцију [139с]:

$$F_l^m(\theta) = \frac{|\hat{L}Y_l^m|^2}{\sum_m |\hat{L}Y_l^m|^2} \quad \text{ПЗ. 3}$$

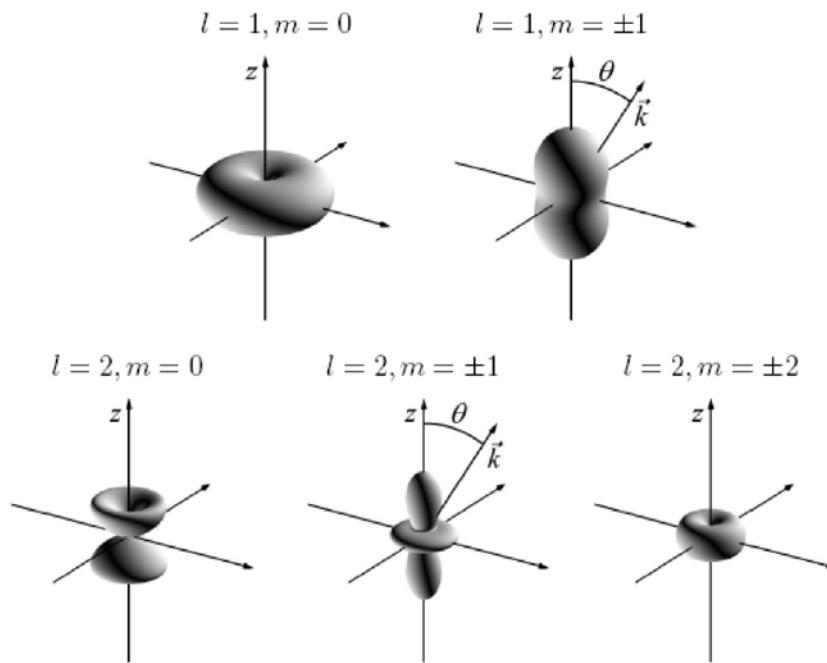
Табела ПЗ. 1. Неке угаоне дистрибуције емитованих γ -зрака: $|\hat{L}Y_l^m|^2$

l	m		
	0	± 1	± 2
1 (дипол)	$\frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$	$\frac{3}{16\pi} (1 + \cos^2 \theta)$	
2 (квадрупол)	$\frac{15}{8\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \theta$	$\frac{5}{16\pi} (1 - 3 \cos^2 \theta + 4 \cos^4 \theta)$	$\frac{5}{16\pi} (1 - \cos^4 \theta)$

Користећи математичке особине сферног хармоника и његов развој у зоналне и тесералне сферне функције (Legendre–ови полиноми) [112б] и прелазећи са C–G коефицијената на 3j–симболе, добија се:

$$|Y(\theta, \phi)|^2 = \sum_k \frac{2l+1}{4\pi} (2k+1) \begin{pmatrix} l & l & k \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} P_k(\cos \theta) \quad \text{ПЗ. 4}$$

Услов да би други 3j–симбол био различит од нуле, намеће да је k парно и да важи $k \leq 2l$. Угаоне дистрибуције емитованих γ –зрака приказане су у табели ПЗ. 1.



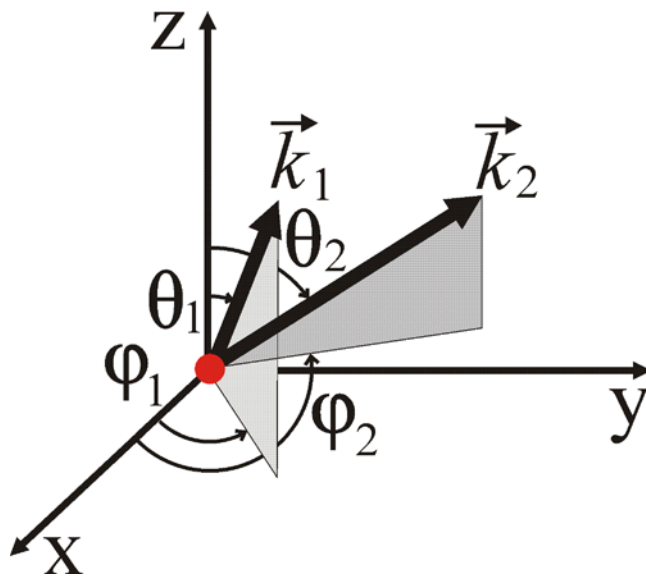
Слика ПЗ. 1. Илустрација нормализоване дирекционе дистрибуције зрачења за чисти мултипол реда (l, m) . Преузето из референце [125].

Прилог 4: Извођење непертурбоване угаоне корелационе функције за γ - γ каскаду

Нека постоји произвољни координатни систем и нека су правци емитованих γ_1 - и γ_2 -зрака, \vec{k}_1 и \vec{k}_2 , слика П4. 1. Амплитуде прелаза за сваки фотон из каскаде дате су $\langle I, m, \vec{k}_1, \sigma_1 | \hat{H}_1 | I_i, m_i \rangle$ и $\langle I_f, m_f, \vec{k}_2, \sigma_2 | \hat{H}_2 | I, m \rangle$, матричним елементима где су \vec{k}, σ и \hat{H} , таласни вектор, поларизација зрака и Хамилтонијан интеракције за емисију γ -зрака, респективно [139]. Ради лакшег руковања можемо да се користимо краћим записом, $\langle m | \hat{H}_1 | m_i \rangle$ и $\langle m_f | \hat{H}_2 | m \rangle$. Тада је непертурбована угаона корелациона функција дата са [111e]:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{m_i, m_f, \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_m \langle m_f | \hat{H}_2 | m \rangle \langle m | \hat{H}_1 | m_i \rangle \right|^2 \quad \text{П4. 1}$$

Како интермедијарно стање m није могуће детектовати, сумирамо његове амплитуде прелаза. На тај начин се у општем случају уводи могућност интерференције. Почетно и коначно стање, као и полризација зрака су



Слика П4. 1. Генерализовани координатни систем у којем описујемо γ - γ угаоне корелације. Сферне координате: θ -висина (латитуда) и φ -азимут (лонгитуда).

опсервабилне па се врши сабирање по њиховим вероватноћама прелаза, и добија се:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{m_f, m, m', m_i, \sigma_1, \sigma_2} \langle m_f | \hat{H}_2 | m \rangle \langle m | \hat{H}_1 | m_i \rangle \cdot \langle m' | \hat{H}_1 | m_i \rangle^* \langle m_f | \hat{H}_2 | m' \rangle^* \quad \text{П4. 2}$$

Статистички оператор или матрица густине $\hat{\rho} = \sum_{n=1}^N |\psi_n\rangle w(n) \langle \psi_n|$ када постоје N различитих чистих стања $|\psi_n\rangle$ са тежином $w(n)$, у потпуности описује стање ансамбла и то ако је у мешаном стању (постоје бар две тежине различите од нула) или у чистом стању (постоји само једна тежина различита од нула). Ако је базис $\{\psi\}$ ортогоналан онда је матрица густине у том базису дијагонална са дијагоналним елементима $w(n)$ који представљају популацију неког чистог стања ψ_n . Препознајући матрице густине, односно статистичке операторе у изразу П4. 2

попут матричних елемената $\langle m | \hat{\rho}(\vec{k}_1) | m' \rangle = \sum_{m_i} \langle m | \hat{H}_1 | m_i \rangle \langle m' | \hat{H}_1 | m_i \rangle^*$ и $\langle m' | \hat{\rho}(\vec{k}_2) | m \rangle = \sum_{m_f} \langle m_f | \hat{H}_2 | m \rangle \langle m_f | \hat{H}_2 | m' \rangle^*$, угаона корелациона ф-ја постаје:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{m, m'} \langle m | \hat{\rho}(\vec{k}_1) | m' \rangle \langle m' | \hat{\rho}(\vec{k}_2) | m \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}(\vec{k}_2) \hat{\rho}(\vec{k}_1, 0)) \quad \text{П4. 3}$$

Како је матрични елемент $\langle m | \hat{H}_1 | m_i \rangle$ само скраћени облик записивања елемента који осим нуклеарног спина носи информације о емитованом зрачењу, правцу \vec{k} и поларизацији σ , подесније је радијацију исказати преко угаоног момента (L, M) и парности π , јер се на тај начин преко закона конзервације, $I_1 - I = L$ и $\pi_1 \cdot \pi = \pi_\gamma$, добијају информације о нуклеарном прелазу [113e]. Веза између опсервираног и траженог матричног елемента дата је изразом:

$$\langle I m \vec{k} \sigma | \hat{H} | I_1 m_i \rangle = \sum_{L, M, \pi} \langle \vec{k} \sigma | LM \pi \rangle \langle I m LM \pi | \hat{H} | I_1 m_i \rangle \quad \text{П4. 4}$$

Није потребно сабирати по π зато што се парност одржава.

Први фактор са десне стране је својствена ф-ја γ -зрака са својственим вредностима оператора угаоног момента, z -компоненте угаоног момента и парности, и може да се напише [113f]:

$$\langle \vec{k} \sigma | LM \pi \rangle = \sum_{\mu} \langle 0 \sigma | L \mu \pi \rangle D_{M\mu}^L * (\vec{z} \rightarrow \vec{k}) \quad \text{П4. 5}$$

где је $D_{M\mu}^L \equiv \langle \mu | D^L | M \rangle$ унитарна матрица ротације са Euler–овим угловима $(\varphi, \theta, \gamma)$ и која описује превођење квантизационе z -осе у правц пропагације γ_1 -зрака ($\theta = 0$), тако да својствена вредност има једноставнији облик.

Други фактор са десне стране је матрични елемент $\langle I m LM \pi | \hat{H} | I_i m_i \rangle$ који кореспондира сабирању вектора $I_i = I + L$, $m_i = m + M$. Ако сада угаони део развијемо по стањима $| I_i m_i \rangle$ [113e]:

$$\langle I m LM \pi | \hat{H} | I_i m_i \rangle = \sum_{I'_i, m'_i} \langle I m LM \pi | I'_i m'_i \rangle \langle I'_i m'_i | L \pi | \hat{H} | I_i m_i \rangle \quad \text{П4. 6}$$

Како је Хамилтонијан инваријантан на ротације по својим физичким особинама, онда ће десна страна бити различита од нуле само ако је $I'_i = I_i$ и $m'_i = m_i$, односно матрични елемент не зависи од магнетног квантног броја m_i , тзв. редуковани матрични елемент.

$$\langle I m LM \pi | \hat{H} | I_i m_i \rangle = \langle I m LM \pi | I_i m_i \rangle \langle I || L \pi || I_i \rangle \quad \text{П4. 7}$$

На тај начин други чинилац је разложен на C–G коефицијент (геометријски фактор) и на редуковани матрични елемент скаларног фактора (нуклеарни фактор). Користећи се Wigner–овим 3j–симболима, коначно се добија:

$$\langle m | \hat{H} | m_i \rangle = \sum_{L, \pi, M, \mu} (-1)^{-I+L-m_i} \begin{pmatrix} I & L & I_i \\ m & M & -m_i \end{pmatrix} \langle 0 \sigma | L \mu \pi \rangle \cdot \langle I || L \pi || I_i \rangle D_{M\mu}^L * (\vec{z} \rightarrow \vec{k}) \quad \text{П4. 8}$$

Како би решили матрични израз $\langle m | \hat{\rho}(\vec{k}) | m' \rangle$ потребно је познавати како се множе матрични елементи ротационе групе [113f]:

$$D_{\mu M}^L D_{\mu' M'}^{L'} = \sum_{k=|L-L'|}^{L+L'} \langle L \mu L' \mu' | k \tau \rangle \langle L M L' M' | k N \rangle D_{\tau N}^k \quad \text{П4. 9}$$

где су $N = M + M'$ и $\tau = \mu + \mu'$. За специјални избор квантних бројева M и μ оператор ротације има једноставнију форму:

$$\begin{aligned}
D_{\mu 0}^L(\varphi\theta\gamma) &= \left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{1/2} Y_L^{\mu*}(\theta\varphi) \\
D_{0M}^L(\varphi\theta\gamma) &= \left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{1/2} Y_L^{-M}(\theta\varphi) \\
D_{00}^L(\varphi\theta\gamma) &= P_L(\cos\theta)
\end{aligned}
\tag{П4. 10}$$

Након замене С–G коефицијената 3j–симболима, добија се [113e]:

$$\begin{aligned}
\langle m | \hat{\rho}(\vec{k}) | m' \rangle &= S \sum_{m_i} \sum_{\substack{LM\mu \\ L'M'\mu'}} \sum_{kN\tau} (-1)^{M'-\mu'} (2k+1) \langle 0\sigma | L\mu\pi \rangle \langle 0\sigma' | L'\mu'\pi' \rangle^* \\
&\cdot \begin{pmatrix} I & L & I_i \\ m & M & -m_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & L' & I_i \\ m' & M' & -m_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & k \\ M & -M' & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & k \\ \mu & -\mu' & \tau \end{pmatrix} \\
&\cdot \langle I || L\pi || I_i \rangle \langle I || L'\pi' || I_i \rangle^* D_{N\tau}^k(\vec{z} \rightarrow \vec{k})
\end{aligned}
\tag{П4. 11}$$

Треба узети у обзир да је $N = M' - M$ и $\tau = \mu' - \mu$, и не треба испустити из вида да су $L - L'$, N , τ , $2I$, $2m_i$ и $I + L + m_i$ цели бројеви. Параметар S је збир по свим неизмереним радијационим варијаблама попут спина и поларизације. Може да се искористи особина Wigner–ових 3j и 6j–симбола [113f]:

$$\begin{aligned}
\sum_{m_4 m_5 m_6} (-1)^{j_4+j_5+j_6+m_4+m_5+m_6} \begin{pmatrix} j_1 & j_5 & j_6 \\ m_1 & m_5 & -m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ -m_4 & m_2 & m_6 \end{pmatrix} \\
\cdot \begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ m_4 & -m_5 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix}
\end{aligned}
\tag{П4. 12}$$

па сабирање прва три умножка 3j–симбола по m_i , M и M' , узимајући $m_i = m + M$, може да се прикаже следећом релацијом [113e]:

$$\begin{aligned}
\langle m | \hat{\rho}(\vec{k}) | m' \rangle &= S \sum_{L\mu L'\mu'} \sum_{kN\tau} (-1)^{2I-I_i+m-\mu'} (2k+1) \langle 0\sigma | L\mu\pi \rangle \langle 0\sigma' | L'\mu'\pi' \rangle^* \\
&\cdot \begin{pmatrix} L & L' & k \\ \mu & -\mu' & \tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I & I & k \\ LL & I_i \end{Bmatrix} \\
&\cdot \langle I || L\pi || I_i \rangle \langle I || L'\pi' || I_i \rangle^* D_{N\tau}^k(\vec{z} \rightarrow \vec{k})
\end{aligned}
\tag{П4. 13}$$

Уводи се Расах–ов радијациони параметар $c_{k\tau}$ који зависи само од особина зрачења:

$$\begin{aligned}
c_{k\tau}(LL') &= S \sum_{\mu\mu'} (-1)^{L-\mu} (2k+1)^{1/2} \begin{pmatrix} L & L' & k \\ \mu & -\mu' & -\tau \end{pmatrix} \\
&\langle 0\sigma | L\mu\pi \rangle^* \langle 0\sigma' | L'\mu'\pi' \rangle
\end{aligned}
\tag{П4. 14}$$

Расаh–ов параметар $c_{k\tau}$ је својствена функција оператора тоталног угловног момента и његове z–компоненте са својственим вредностима k и τ , и задовољава релацију:

$$c_{k\tau}(LL') = (-1)^{L-L'-\tau} c_{k\tau}^*(L'L) \quad \text{П4. 15}$$

Коначно за матрични елеменат добија се израз:

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{\rho}(\vec{k}) | m' \rangle &= \sum_{LL'} \sum_{kN\tau} (-1)^{2I-I_1+m-L'} (2k+1)^{1/2} c_{k\tau}(LL') \\ &\cdot \begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I & I & k \\ L & L' & I_1 \end{Bmatrix} \\ &\cdot \langle I || L\pi || I_i \rangle \langle I || L'\pi' || I_i \rangle^* D_{N\tau}^k(\vec{z} \rightarrow \vec{k}) \end{aligned} \quad \text{П4. 16}$$

Овај израз представља матрични елемент који описује први корак у непертурбованој каскади зрачења $I_i \rightarrow I \rightarrow I_f$, са индексом “1” на одговарајућим местима. Други корак у каскади изражава се на исти начин:

$$\begin{aligned} \langle m' | \hat{\rho}(\vec{k}_2) | m \rangle &= \sum_{L_2L_2'} \sum_{k_2N_2\tau_2} (-1)^{k_2-I_1-m-L_2'} (2k_2+1)^{1/2} c_{k_2\tau_2}^*(L_2L_2') \\ &\cdot \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N_2 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I & I & k_2 \\ L_2 & L_2' & I_f \end{Bmatrix} \\ &\cdot \langle I_f || L_2\pi_2 || I \rangle \langle I_f || L_2'\pi_2' || I \rangle^* D_{N_2\tau_2}^{k_2}(\vec{z} \rightarrow \vec{k}_2) \end{aligned} \quad \text{П4. 17}$$

Користећи се релацијама ортогоналности 3j–симбола, уз $k_1 = k_2 \equiv k$ и $N_1 = N_2 \equiv N$ што омогућава комбиновање две репрезентације D^{k_1} и D^{k_2*} (јед. П4. 9) добија се израз за непертурбовану угаону корелациону функцију:

$$\begin{aligned} W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) &= (-1)^{2I-I_1-I_f} \sum_k \sum_{L_1L_1'L_2L_2'} \sum_{\tau_1\tau_2} (-1)^{k-L_1-L_2'} \begin{Bmatrix} I & I & k \\ L_1 & L_1' & I_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I & I & k \\ L_2 & L_2' & I_f \end{Bmatrix} \\ &\cdot \langle I_f || L_2\pi_2 || I \rangle \langle I_f || L_2'\pi_2' || I \rangle^* \langle I || L_1\pi_1 || I_i \rangle \langle I || L_1'\pi_1' || I_i \rangle^* \\ &\cdot c_{k\tau_1}(L_1L_1') c_{k\tau_2}^*(L_2L_2') D_{\tau_1\tau_2}^k(\vec{k}_2 \rightarrow \vec{k}_1) \end{aligned} \quad \text{П4. 18}$$

Ротација $\vec{k}_2 \rightarrow \vec{k}_1$ доводи координатни систем дефинисан правцем простирања и поларизацијом γ_2 –зрака у поклапање са координатним системом дефинисаним особинама γ_1 –зрака.

Особине бj–симбола намећу селекциона правила за k :

$$0 < k < \text{Min}(2I, L_1 + L_1', L_2 + L_2') \quad \text{П4. 19}$$

ако је зрачење чисте мултиполности:

$$0 < k < \text{Min}(2I, 2L_1, 2L_2)$$

П4. 20

Све док су мерња линеарно поларизованих зрака, k је паран број. У случају да су мерења заснована на кружно поларизованим зрацима, појављују се и непарни бројеви. У експерименту се не мери поларизација зрака, већ се мере правци γ_1 - и γ_2 -зрака. Због тога је угаона корелациона функција независна од трећег Euler-овог угла γ , који описује ротацију око правца простирања зрака. Како су Расах-ови параметри својствене функције оператора $L_z = -i\hbar(\partial/\partial\gamma)$ са својственом вредношћу τ , независност од ротације манифестује се са $\tau = 0$. Вредности $\tau_1 = \tau_2 = 0$ ће свести матрицу ротације из једначина П4. 18 према једначини П4. 10 на Legendre-ове полиноме. Тиме се непертурбована угаона корелациона функција своди на дирекциону корелациону функцију $W(\theta)$, где је θ угао између \vec{k}_1 и \vec{k}_2 :

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\theta) = \sum_{k \in 2\mathbb{N}_0} A'_{kk} P_k(\cos \theta) \quad \text{П4. 21}$$

Коефицијент A'_{kk} је производ два фактора од којих сваки зависи од једног прелаза у каскади:

$$\begin{aligned} A'_{kk} &= A'_k(L_1 L'_1 I_1 I) A'_k(L_2 L'_2 I_2 I_f) \\ A'_k(L_1 L'_1 I_1 I) &= \sum_{L_1 L'_1} (-1)^{L_1} c_{k0}^*(L_1 L'_1) \begin{Bmatrix} I & I & k \\ L_1 & L'_1 & I_1 \end{Bmatrix} \langle I \| L_1 \pi_1 \| I_1 \rangle \langle I \| L'_1 \pi'_1 \| I_1 \rangle^* \\ A'_k(L_2 L'_2 I_2 I_f) &= \sum_{L_2 L'_2} (-1)^{L_2} c_{k0}^*(L_2 L'_2) \begin{Bmatrix} I & I & k \\ L_2 & L'_2 & I_f \end{Bmatrix} \\ &\quad \cdot \langle I \| L_2 \pi_2 \| I_f \rangle^* \langle I \| L'_2 \pi'_2 \| I_f \rangle \end{aligned} \quad \text{П4. 22}$$

Овако дати коефицијент A'_{kk} нису нормализовани. Начин на који може да се изврши нормализација је да се сваки A'_{kk} подели са A'_{00} . За A_{00} узима се вредност 1. Радијациони параметар који је дефинисан једначином П4. 14 може да се повеже са дирекционом дистрибуцијом [113g]:

$$c_{k0}(LL) \propto \sum_{\mu} (-1)^{L-\mu} \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} L & L & k \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} F_L^M(\theta) \quad \text{П4. 23}$$

јер дирекциона дистрибуција зависи од квадрата вероватноће нуклеарног прелаза:

$$F_L^M(\theta) \propto \langle \vec{k} \sigma | LM \pi \rangle \langle \vec{k} \sigma | LM \pi \rangle^* \quad \text{П4. 24}$$

За γ -зраке мешане мултиполности добија се израз:

$$c_{k0}(LL') = (-1)^{L-1} \sqrt{2L+1} \sqrt{2L'+1} \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} L & L' & k \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{П4. 25}$$

где је k парни број.

Ако разматрамо γ - γ каскаду ($I_i \rightarrow I \rightarrow I_f$) у којој су оба γ -зрака чисте мултиполности реда L_1 , односно реда L_2 , добија се [113h]:

$$A_{kk}^{(\text{чиста})} = F_k(L_1 L_1 I_i I) F_k(L_2 L_2 I_f I) \quad \text{П4. 26}$$

при чему је новоуведени F -коэффицијент:

$$F_k(LLI_i I) = \frac{A'_k(LLI_i I)}{A'_0(LLI_i I)} \quad \text{П4. 27}$$

$$= (-1)^{I_i+I-1} (2L+1) \sqrt{2I+1} \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} L & L & k \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & L & k \\ I & I & I_i \end{Bmatrix}$$

F -коэффицијенти могу да се рачунају за било који тражени случај према табелама које су дате у референцама наведеним у референци [113h].

Могуће је да две мултиполне компоненте, L_n и L'_n , доприносе сваком од оба прелаза, па се тако најчешће дешава М1+Е2 (магнетни диполни и електрични квадруполни) прелаз. Дефинишемо амплитуду односа мешања за први прелаз помоћу редукованих матричних елемената:

$$\delta_1(\gamma) \equiv \frac{\langle I \| L'_1 \pi'_1 \| I_i \rangle}{\langle I \| L_1 \pi_1 \| I_i \rangle} \quad \text{П4. 28}$$

На исти начин дефинишемо и амплитуду за други прелаз. Квадрирањем амплитуде, δ^2 , добија се однос укупног интезитета компоненте мултиполности L' према укупном интезитету компоненте мултиполности L . Да би написали дирекциону корелацију за мешане прелазе у погодној форми, генерализују се F -коэффицијенти на следећи начин:

$$F_k(LL'I_i I) = (-1)^{I_i+I-1} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)(2I+1)(2k+1)} \begin{pmatrix} L & L' & k \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & k \\ I & I & I_i \end{Bmatrix} \quad \text{П4. 29}$$

при чему задовољавају услов:

$$F_0(LL'I_i I) = \delta_{LL'} \quad \text{П4. 30}$$

Нормализовани A_{kk} коэффицијенти из развоја дирекционе корелационе функције, једначини П4. 21, могу се онда написати:

$$A_{kk} = A_k (L_1 L_1' I I) A_k (L_2 L_2' I I) \quad \text{П4. 31}$$

при чему је за први прелаз:

$$A_k (L_1 L_1' I I) = \frac{F_k (L_1 L_1' I I) + 2\delta_1(\gamma) F_k (L_1 L_1' I I) + \delta_1^2(\gamma) F_k (L_1 L_1' I I)}{1 + \delta_1^2(\gamma)} \quad \text{П4. 32}$$

такође, образац важи и за други прелаз.

Прилог 5: Извођење пертурбоване угаоне корелационе функције за γ -
 γ каскаду

Интермедијарно стање у каскади има неко коначно време живота τ , у току кога може да дође до измене насељености подстања уколико је језгро изложено спољашњим пољима. Еволуција стања у времену описује се еволуционим оператором. Интегрални вид закона кретања у Schrödinger-овој слици гласи [201]:

$$|\psi(t)\rangle_s = \hat{\Lambda}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle_s \quad \text{П5. 1}$$

$\hat{\Lambda}(t, t_0)$ је еволуциони, унитарни, оператор који мора да задовољи диференцијалну једначину за еволуциони оператор:

$$i\hbar \frac{d\hat{\Lambda}(t, t_0)}{dt} = \hat{H}(t) \hat{\Lambda}(t, t_0), \quad \hat{\Lambda}(0, t_0) = \hat{I} \quad \text{П5. 2}$$

Укупни, пертурбовани Хамилтонијан овог неконзервативног система дат је са:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \quad \text{П5. 3}$$

где је \hat{H}_0 конзервативни Хамилтонијан (и као такав не зависи од времена) непетурбованог система. Својствена стања оператора \hat{H}_0 су стационарна стања система (нуклеарна стања и радијационо поље). Пертурбација \hat{H}' , описује прелазе између својствених стања \hat{H}_0 . Еволуциони оператор који је дефинисан пертурбованим Хамилтонијаном у једначини П5. 2, можемо да разложимо на следећи начин:

$$\hat{\Lambda}(t, t_0) = \hat{\Lambda}_0(t) \hat{\Lambda}'(t, t_0) \quad \text{П5. 4}$$

Непетурбовани Хамилтонијан H_0 дефинише еволуциони оператор Λ_0 , што значи да тада треба да важи диф. једначин:

$$i\hbar \frac{d\hat{\Lambda}_0(t)}{dt} = \hat{H}_0 \hat{\Lambda}_0(t), \quad \hat{\Lambda}_0(0) = \hat{I} \quad \text{П5. 5}$$

Почетни тренутак у аргументима \hat{H}_0 и $\hat{\Lambda}_0$ је с намером изостављен. Из тог разлога решење диференцијалне једначине је једноставно:

$$\hat{\Lambda}_0(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \quad \text{П5. 6}$$

Пертурбациони еволуциони оператор \hat{A}' мора да задовољи диференцијалну једначину:

$$i\hbar \frac{d\hat{A}'(t, t_0)}{dt} = \hat{H}'_1(t) \hat{A}'(t, t_0), \quad \hat{A}'(0, t_0) = \hat{I} \quad \text{П5. 7}$$

где је \hat{H}'_1 пертурбација у интеракционој слици:

$$\hat{H}'_1(t) = \hat{\Lambda}_0^\dagger(t) \hat{H}'(t) \hat{\Lambda}_0(t) = \exp\left(+\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{H}'(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \quad \text{П5. 8}$$

Решење једначине П5. 7 је интегрална једначина која нам даје пертурбациони еволуциони оператор \hat{A}' :

$$\hat{A}'(t, t_0) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}'_1(t') \hat{A}'(t', t_0) dt' \quad \text{П5. 9}$$

Интегрална једначина решава се итеративним методом, где је прва итерација:

$$\hat{A}'(t, t_0) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt \hat{H}'_1(t') + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}'_1(t_1) \hat{H}'_1(t_2) \hat{A}'(t_2, t_0) \quad \text{П5. 10}$$

Ако итерација конвергира, после бесконачно много корака добија се:

$$\hat{A}'(t, t_0) = \hat{I} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}'_1(t_1) \hat{H}'_1(t_2) \dots \hat{H}'_1(t_n) \quad \text{П5. 11}$$

$$t_1 \geq t_2 \geq \dots \geq t_n$$

Дати израз назива се Dyson–овим редом. Ако Dyson–ов ред конвергира и важи комутативност $[\hat{H}'_1(t'), \hat{H}'_1(t)] = 0, \quad \forall t', \quad t \geq t_0$, па временски поредак оператора у подинтегралној функцији више није важан, онда важи:

$$\hat{A}'(t, t_0) = \hat{I} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \frac{\left(\int_{t_0}^t \hat{H}'_1(t') dt'\right)^n}{n!} \quad \text{П5. 12}$$

што није ништа друго, него експоненцијални ред. Коначно, пертурбациони еволуциони оператор у комутативном конвергентном случају неконзервативног поља дат је изразом:

$$\hat{A}'(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}'_1(t') dt'\right) \quad \text{П5. 13}$$

Вектор стања у интеракционој слици, ако познајемо вектор стања у почетном тренутку у Schrödinger–овој слици, дат је изразом:

$$|\psi(t)\rangle_I = \hat{\Lambda}'(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle_S \quad \text{П5. 14}$$

Како стање нашег квантног система које је од интереса зависи од пертурбационог Хамилтонијана, и како користимо интеракциону репрезентацију, у даљем тексту неће бити коришћене ознаке (I) и (S).

Матрица густине у функцији од времена је дата изразом:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_n \hat{\Lambda}(t, t_0) |\psi_n(t_0)\rangle \langle \psi_n(t_0)| \Lambda^\dagger(t, t_0) = \hat{\Lambda}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \Lambda^\dagger(t, t_0) \quad \text{П5. 15}$$

Извод матрице густине по времену уз примену једначина 3.107 и 3.94 постаје:

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} &= \frac{d\hat{\Lambda}}{dt} \hat{\rho}(t_0) \hat{\Lambda}^\dagger + \hat{\Lambda} \hat{\rho}(t_0) \frac{d\hat{\Lambda}^\dagger}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{\Lambda} \hat{\rho}(t_0) \hat{\Lambda}^\dagger + \frac{i}{\hbar} \hat{\Lambda} \hat{\rho}(t_0) \hat{\Lambda}^\dagger \hat{H} \\ &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] \end{aligned} \quad \text{П5. 16}$$

која се назива von Neumann–овом једначином [139d]. Комутатор у овој једначини је „до на знак” исти са комутатором из диференцијалног облика закона кретања у Heisenberg–овој слици.

Интеракција између језгра у интермедијарном стању са спољашњим пољем описана је Хамилтонијаном $\hat{H}' \equiv \hat{H}$ и за њу претпостављамо да траје од тренутка $t_0 = 0$ (емитован први γ –зрак) до тренутка t (емитован други γ –зрак). У току тог временског интервала услед утицаја ван нуклеарне пертурбације долази до промене интермедијарних стања према једначини П5. 14, слика 3.10, те угаона корелациона функција постаје пертурбована:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{m_i, m_f, \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_m \langle m_f | \hat{H}_2 \hat{\Lambda}(t, 0) | m \rangle \langle m | \hat{H}_1 | m_i \rangle \right|^2 \quad \text{П5. 17}$$

Непертурбовани Хамилтонијани \hat{H}_1 и \hat{H}_2 изражавају интеракцију између језгра и радијационог поља. У непертурбованом случају вектори финалних стања након прве радијације, m_a и m'_a , идентична су са векторима почетних стања за другу радијацију, m_b и m'_b . Пертурбована угаона корелациона функција може се представити изразом:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{m_i, m_f, m_a, m'_a, \sigma_1, \sigma_2} \langle m_f | \hat{H}_2 \hat{\Lambda}(t, 0) | m_a \rangle \langle m_a | \hat{H}_1 | m_i \rangle \cdot \langle m_f | \hat{H}_2 \hat{\Lambda}(t, 0) | m'_a \rangle^* \langle m'_a | \hat{H}_1 | m_i \rangle^* \quad \text{П5. 18}$$

У пертурбованом случају стање m_a може прећи у стања m_b [113i].

$$\hat{\Lambda}(t, 0) | m_a \rangle = \sum_{m_b} | m_b \rangle \langle m_b | \hat{\Lambda}(t, 0) | m_a \rangle \quad \text{П5. 19}$$

јер стања m чине комплетан скуп стања. Исто важи и за $\hat{\Lambda}(t, 0) | m'_a \rangle$, па за пертурбовану угаону корелациону функцију можемо да пишемо израз:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{m_i, m_f, m_a, m'_a, m_b, m'_b, \sigma_1, \sigma_2} \langle m_f | \hat{H}_2 | m_b \rangle \langle m_b | \hat{\Lambda}(t, 0) | m_a \rangle \langle m_a | \hat{H}_1 | m_i \rangle \cdot \langle m_f | \hat{H}_2 | m'_b \rangle^* \langle m'_b | \hat{\Lambda}(t, 0) | m'_a \rangle^* \langle m'_a | \hat{H}_1 | m_i \rangle^* \quad \text{П5. 20}$$

Утицај пертурбације на интермедијарно стање у поређењу са непертурбованом угаоном корелационом функцијом (јед. П4. 2) може да се изрази временски зависним матричним елементом:

$$\langle m_a m'_a | \hat{G}(t) | m_b m'_b \rangle = \langle m_b | \hat{\Lambda}(t, 0) | m_a \rangle \langle m'_b | \hat{\Lambda}(t, 0) | m'_a \rangle^* \quad \text{П5. 21}$$

Користећи се матрицама густине (на исти начин како су коришћене за непертурбовану угаону корелациону функцију, једначине П4. 2и П4. 3), добија се:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{m_a, m'_a, m_b, m'_b} \langle m_a | \hat{\rho}(\vec{k}_1) | m'_a \rangle \langle m'_b | \hat{\rho}(\vec{k}_2) | m_b \rangle \cdot \langle m_b | \hat{\Lambda}(t, 0) | m_a \rangle \langle m'_b | \hat{\Lambda}(t, 0) | m'_a \rangle^* \quad \text{П5. 22}$$

Како је еволуција матрице густине дата једначином П5. 15, она се може представити:

$$\hat{\rho}(\vec{k}_1, t) = \hat{\Lambda}(t, 0) \hat{\rho}(\vec{k}_1, 0) \hat{\Lambda}^\dagger(t, 0) \quad \text{П5. 23}$$

Пертурбована угаона корелациона функција дата једначином П5. 20 може да се напише у облику сличном облику за непертурбовану угаону корелациону функцију (јед. П4. 3) коришћењем једначине П5. 23:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = Tr(\hat{\rho}(\vec{k}_2) \hat{\rho}(\vec{k}_1, t)) \quad \text{П5. 24}$$

Да би разматрање утицаја поља чије је порекло изван језгра свели на дирекционе корелације и кружно поларизоване корелације, узимамо да је $\tau_1 = \tau_2 =$

0, што нам омогућава да ротационе матрице $D_{N_0}^k$ изразимо преко сферних хармоника $Y_k^N(\theta, \varphi)$, где су углови дефинисани у односу на главну квантну осу z . Користећи се матрицама густине у форми једначинама П4. 16 и П4. 17 и A_k коефицијентима (јед. П4. 22) за пертурбовану угаону корелациону функцију добија се израз:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) ((2k_1 + 1)(2k_2 + 1))^{-\frac{1}{2}} \cdot Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2) \quad \text{П5. 25}$$

Пертурбациони фактор, који у потпуности описује спољашње утицаје на језгро дат је изразом:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a, m_b} (-1)^{2I + m_a + m_b} \sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m'_a & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m'_b & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b | \hat{\Lambda}(t, 0) | m_a \rangle \langle m'_b | \hat{\Lambda}(t, 0) | m'_a \rangle^* \quad \text{П5. 26}$$

Изрази П5. 25 и П5. 26 описују временски разложене пертурбоване угаоне корелације. То значи да ће другу γ -зрак бити опажен у интервалу $(t, t+dt)$ након емисије првог γ -зрака. Када $t \rightarrow 0$, услед $\hat{\Lambda} \rightarrow \hat{I}$, пертурбована угаона корелација редукује се у нептурбовану дирекциону корелацију.

Прилог 6: Извођење математичког израза за безузмачни фактор

Хармонијске осцилације су важан модел за описивање кретање материје на микроскопској скали. Квантномеханички метод кохерентних стања је врло погодан за описивање појединачних вибрационих стања [1061] Bateman и сарадници израчунали су безузмачни фактор f помоћу кохерентних стања [202]. Хамилтонијан једнодимензионог линеарног хармонијског осцилатора је дат са:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 \quad \text{П6. 1}$$

Ако из координатне репрезентације пређемо у простор друге квантизације, уводимо операторе, анихилације \hat{a} и оператор креације \hat{a}^\dagger дате као:

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \quad \hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \quad \text{П6. 2}$$

Оператори позиције, \hat{x} , и момента импулса, \hat{p} , као функције креационог и анихилационог оператора дати су функцијама:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \quad \hat{p} = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) \quad \text{П6. 3}$$

Оператор броја се дефинише са $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$, па у простору II–квантизације Хамилтонијан за линеарни хармонијски осцилатор (ЛХО) дат је изразом:

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \quad \text{П6. 4}$$

са својственим вредностима:

$$\hat{H} |n\rangle = \epsilon_n |n\rangle \quad \epsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \text{П6. 5}$$

Свако ексцитовано стање $|n\rangle$ може да се генерише из основног стања $|0\rangle$:

$$|n\rangle = \frac{1}{(n!)^{1/2}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \quad \text{П6. 6}$$

где је $n \in \mathbb{N}$ и $\{|n\rangle\}$ и представља потпуни ортонормирани базис. Кохерентно стање представља стање које је следећа линеарна комбинација стања из датог базиса:

$$|\alpha\rangle = e^{-1/2|\alpha|^2} \sum_n \frac{\alpha^n}{(n!)^{1/2}} |n\rangle \quad \alpha \in \mathbb{C} \quad \text{П6. 7}$$

И кохерентно стање се може изразити из основног стања увођењем оператора помераја $\hat{D}(\alpha)$ који се дефинише са:

$$\hat{D}(\alpha) = \exp(\alpha \hat{a}^\dagger - \alpha^* \hat{a}) \quad \text{тако да је } |\alpha\rangle = \hat{D}(\alpha)|0\rangle \quad \text{П6. 8}$$

За кохерентна стања важи:

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad \text{и} \quad \langle\alpha|\hat{a}^\dagger = \langle\alpha|\alpha^* \quad \text{П6. 9}$$

Како оператор креације није Hermite-ов оператор, то потврђује да је α комплексни број. Својствена стања $|\alpha\rangle$ су нормирана, али нису ортогонална. Јединични оператор се дефинише са:

$$\hat{I} = \frac{1}{\pi} \int |\alpha\rangle\langle\alpha| d^2a \quad \text{П6. 10}$$

Оператор густине је у базису кохерентних стања дат са:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\pi} \int p(\alpha) |\alpha\rangle\langle\alpha| d^2a \quad \text{П6. 11}$$

За осцилаторе у термалној равнотежи на температури T важи:

$$p(\alpha) = \frac{1}{\langle n \rangle} \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{\langle n \rangle}\right) \quad \text{где је } \langle n \rangle = \frac{\exp(-\hbar\omega/k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \quad \text{П6. 12}$$

Користећи се са $p(\alpha)$ као отежињеном функцијом, термално усредњавање било које физичке величине може се исказати у базису кохерентних стања.

У складу са конзервацијом импулса, коначно стање атома који слободно врши транслацију је дато са:

$$|f\rangle = e^{-ik\hat{x}} |0\rangle \quad \text{П6. 13}$$

Међутим, ово стање није својствено стање Хамилтонијана за ЛХО. Стога се не може предвидети унапред енергија γ -зрака, већ се може само описати у складу са вероватноћом догађаја. Због тога, коначно стање $|f\rangle$ развијамо по комплетном скупу својствених стања:

$$|f\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | f \rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | e^{-ik\hat{x}} | 0 \rangle \quad \text{П6. 14}$$

Квадрат коефицијента у развоју је вероватноћа да се атом нађе у стању $|n\rangle$ Фактор безумачне емисије Mössbauer-овог ефекта је вероватноћа да се атом нађе у основном стању након емисије γ -зрака:

$$f = \left| \langle 0 | e^{-ik\hat{x}} | 0 \rangle \right|^2 \quad \text{П6. 15}$$

Ако се оператор \hat{x} изрази преко оператора \hat{a} и \hat{a}^\dagger , онда оператор $e^{-ik\hat{x}}$ посматрамо као оператор помераја \hat{D} , тако да је коначно стање $|f\rangle$ кохерентно стање. Користећи се особинама ортогоналности својствених стања Хамилтонијана ЛХО (јед. П6. 7) за фактор безумачне емисије добија се:

$$f = e^{-k^2 \langle \hat{x}^2 \rangle} \quad \text{П6. 16}$$

Ако се користимо теоремом вириале за ЛХО, где је средња кинетичка енергија половина укупне енергије, за основно стање се добија:

$$\frac{1}{2} M \omega^2 \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega \right) \quad \langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M\omega} \quad \text{П6. 17}$$

и коначно се за безумачни фактор добија:

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle} \quad \text{П6. 18}$$

Биографија аутора

Валентин Н. Ивановски је рођен 17. јануара 1971. године у Битољу, Македонија. Основну и средњу школу завршио је у Београду.

Дипломирао је на Физичком факултету, Универзитет у Београду смер: Теоријска експериментална физика дана 19. јануара 2007. године са средњом оценом 8.74 у току студија.

Дипломске академске студије – студије другог степена (мастер) окончао је дана 6. фебруара 2009. године на студијском програму Физичког факултета Универзитета у Београду, смер: Теоријска и експериментална физика, са просечном оценом 8.87 у току студија и постигнутим укупним бројем 300 ЕСП бодова.

Од дана 1. априла 2008. запослен је у Институту за нуклеарне науке „Винча“, Лабораторија за нуклеарну и плазма физику, Група за хиперфине интеракције, и радио је на пројектима финансираним од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије:

Пројекат ОИ141022: „Структурне, динамичке и спектроскопске карактеристике интерметалика и полупроводника”, за период 2006–2010;

Пројекат ОИ171001: „Истраживање интерметалика и полупроводника и могућа примена у обновљивим изворима енергије”, за период 2011–2015;

Руководилац пројеката: др Божидар Цекић.

Пројекат ИИИ45018: „Наноструктурни мултифункционални материјали и нанокомпозити”, за период 2011–2015; Руководилац пројекта: др Зоран Поповић.

Одлуком Научног већа Института за нуклеарне науке „Винча”, дана 18. марта 2010. године стекао је звање: Истраживач сарадник.

Научно-истраживачки рад MSc Валентина Ивановског везан је за примену методе временски разложених пертурбованих угаоних корелација (TDPAC) и методе спектроскопије Mössbauer-овог ефекта у изучавању структура, електронских конфигурација и магнетних особина интерметалика, полупроводника, наноструктурних оксида и феритних спинела.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Валентин Н. Ивановски

број индекса ДЗ/2009 Физички факултет, Универзитет у Београду

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

ИСТРАЖИВАЊЕ СТРУКТУРЕ И ХИПЕРФИНИХ ИНТЕРАКЦИЈА У
ИНТЕРМЕТАЛНОЈ γ' -Ni₃Al ФАЗИ СА ПРИМЕСАМА ХАФНИЈУМА И ГВОЖЂА

- 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, 24. априла 2015.

Валентин Ивановски

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Валентин Ивановски

Број индекса Д3/2009

Студијски програм Физика језгара (докторске студије Физичког факултета)

Наслов рада ИСТРАЖИВАЊЕ СТРУКТУРЕ И ХИПЕРФИНИХ ИНТЕРАКЦИЈА У
ИНТЕРМЕТАЛНОЈ γ -Ni₃Al ФАЗИ СА ПРИМЕСАМА ХАФНИЈУМА И ГВОЖЂА

Ментор др Ана Умићевић

Потписани/а Валентин Н. Ивановски

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, 24. априла 2015.

Валентин Н. Ивановски

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

ИСТРАЖИВАЊЕ СТРУКТУРЕ И ХИПЕРФИНИХ ИНТЕРАКЦИЈА У
ИНТЕРМЕТАЛНОЈ γ' -Ni₃Al ФАЗИ СА ПРИМЕСАМА ХАФНИЈУМА И ГВОЖЂА

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, 24. априла 2015.

Валентин Ивковић

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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.