

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIKU I HEMIJU

Jasmina B. Čustebek

**DOBIJANJE LITIJUM HALOGENIDNIH
KLASTERA TIPA Li_nX ($\text{X}=\text{F}, \text{I}$, $n=2-6$)
POMOĆU U KNUDSENOVE PLOŠE
POSTAVLJENE U JONIZACIONU KOMORU
MASENOG SPEKTROMETRA I
ODREĐIVANJE NJIHOVIH SVOJSTAVA**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY FOR PHYSICAL CHEMISTRY

Jasmina B. Ustebek

**FORMATION OF LITHIUM HALIDES
CLUSTERS OF THE TYPE Li_nX ($\text{X}=\text{F},\text{I}$, $n=2-6$)
BY KNUDSEN CELL PLACED INTO
IONIZATION CHAMBER OF MASS
SPECTROMETER AND DETERMINATION OF
THEIR PROPERTIES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

MENTORI:

Prof. dr Jelena Radi -Peri

redovni profesor Fakulteta za fizi ku hemiju

dr Suzana Veli kovi

nau ni saradnik INN,,Vin a”

LANOVI KOMISIJE:

dr Stanka Jerosimi

docent Fakulteta za fizi ku hemiju

dr Miomir Veljkovi

nau ni savetnik INN,,Vin a”

Datum odbrane:

() decembar 2012.

Dobijanje litijum halogenidnih klastera tipa Li_nX ($\text{X}=\text{F}, \text{I}, n=2-6$) pomoću Knudsenove elije postavljene u jonizacionu komoru masenog spektrometra i određivanje njihovih svojstava

Rezime: Heterogeni klasteri litijuma tipa Li_nX (X -halogeni element, $n>2$) ispoljavaju, zbog svoje neobične stehiometrije, kojom krše oktetno pravilo jer sadrže devet ili više elektrona, specifične osobine. Boldirev et al. su izrazili da pomenuti klasteri imaju niže vrednosti energije jonizacije nego metalni atom koji ulazi u njihov sastav (5,39 eV-3,89 eV). Stoga takve klasterne nazivamo “superalkalni”. Pod pojmom “superalkalni” klaster podrazumeva se i potencijalni “gradivni blok” za klasteri-sastavljene materijale sa jedinstvenim elektronskim, optičkim, magnetnim i termodinamičkim osobinama. Relevantne eksperimentalne informacije o klasterima tipa Li_nX su retke i od značaja je pronalaženje mogućnosti za dobijanje ovih vrsta klastera. U ovoj disertaciji, predložena su eksperimentalna i teorijska ispitivanja litijum jodidnih i litijum fluoridnih heterogenih klastera. Ispitivani su uslovi za primenu Knudsenove elije kao hemijskog reaktora za istovremeno dobijanje serije klastera tipa Li_nX ($\text{X}=\text{F}, \text{I}, n > 2$) i određivanje njihovih energija jonizacije. Eksperimentalni uslovi za dobijanje Li_nX klastera su optimizirani podešavanjem eksperimentalnih uslova, sastava probe (smeša soli LiF/LiI) i temperature Knudsenove elije. Klasteri tipa Li_nI i Li_nF ($n=2-6$) su detektovani u masenom spektrometru iz smeše soli LiF/LiI u kojoj je odnos soli iznosio 1:3 and 1:7, respektivno.

Litijum jodidni klasteri tipa Li_nI ($n=4, 5, 6$) su eksperimentalno detektovani prvi put. Njihove energije jonizacije, koje su određene metodom elektronskog udara, iznose (4,69±0,25) eV za Li_2I , (5,14±0,25) eV za Li_3I , (4,86±0,25) eV za Li_4I , (4,62±0,25) eV za Li_5I i (4,96±0,25) eV za Li_6I . Litijum fluoridni klasteri Li_5F i Li_6F su eksperimentalno detektovani prvi put i određene su im energije jonizacije, čije vrednosti iznose (4,29±0,25) eV, (4,24±0,25) eV, respektivno. Prikazane vrednosti energija jonizacije predstavljaju eksperimentalnu potvrdu da klasteri tipa Li_nX ($\text{X}=\text{F}, \text{I}, n=2-6$) pripadaju grupi “superalkala”.

Prema našem saznanju u literaturi do sada nisu bili poznati podaci koji se odnose na strukturu klastera tipa Li_nI a nema ni podataka o njihovim energijama jonizacije tako da su prvi teorijski podaci o energiji jonizacije i strukturi Li_nI klastera predstavljeni u ovom radu. Ustanovljeno je dobro slaganje između vrednosti teorijski i eksperimentalno dobijenih energija jonizacije ispitivanih klastera u okviru ove teze.

Možemo da zaključimo da modifikovana metoda Masene spektrometrije sa Knudsenovom elijom, u kojoj se Knudsenova elija postavlja u jonizacionu komoru samog masenog spektrometra, a koja je predstavljena i korišćena prvi put u ovom radu, omogućava mnogo efikasniju detekciju neutralnih i jonskih komponenti klastera tipa Li_nI i Li_nF ($n=2-6$) ali generalno i svih drugih molekulskih oblika koji bi mogli biti sintetisani u Knudsenovoj eliji. Gotovo istovremeno dok se sinteza i detekcija klastera a promenom temperature Knudsenove elije i pravilnim izborom smeše soli litijum jodida i litijum fluorida dobijaju se optimalni uslovi za sintezu različitih klastera. Savremena nauka smatra da su potencijali za korišćenje ovakvih klastera kao gradivnih jedinica nekih novih materijala, veliki a vreme će pokazati koliko će se to zaista i ostvariti.

Cljučne reči: masena spektrometrija, energija jonizacije, klasteri, litijum jodid, litijum fluorid

Naučna oblast: Prirodno-matematičke nauke

Uža naučna oblast: Fizička hemija

UDK broj:

Formation of lithium halides clusters of the type Li_nX (X= F and I, n= 2-6) by Knudsen cell placed into ionization chamber of mass spectrometer and determination their properties

Resume:

The small heterogeneous clusters of the type Li_nX (X - halogen element, $n>2$) are of particular importance because these can exhibit unusual stoichiometries, which violate stoichiometry based on the octet rule since they have nine or more valence electrons. Boldirev et al. have calculated that these clusters exhibit lower ionization potentials than those of alkali metal atoms (5,39-3,89 eV); hence they have named “superalkali”. The “superalkali” clusters represent potential “building block” for the cluster-assembly materials with unique structural, electronic, optical, magnetic, and thermodynamic properties. However, relevant experimental information on Li_nX species is rather scarce, and finding a possibility for obtaining these types of clusters should be important. In this work, we report a combined experimental and theoretical investigation of small heterogeneous clusters lithium iodide and lithium fluoride. It has been investigated conditions for the applicability of Knudsen cell as chemical reactor for simultaneous production of series of clusters of the type Li_nX (X-F, I, $n > 2$) and determination of their ionization energies.

Experimental conditions for producing of the Li_nX clusters were optimized by adjustments of the experimental setup, the composition of the sample (the mixture LiF/LiI) and temperatures of the Knudsen cell. The clusters of the type Li_nI and Li_nF ($n=2-6$) were detected in a cluster beam which was generated using the 1:3 and 7:1 mixture of LiF and LiI, respectively.

The clusters Li_nI ($n = 4, 5$ and 6) were detected experimentally for the first time. Their ionization energies determined by the electron impact ionization mass spectrometry were $(4,69\pm 0,25)$ eV for Li_2I , $(5,14\pm 0,25)$ eV for Li_3I , $(4,86\pm 0,25)$ eV for Li_4I , $(4,62\pm 0,25)$ eV for Li_5I and $(4,96\pm 0,25)$ eV for Li_6I . Also, the clusters Li_5F and Li_6F were detected experimentally for the first time with their ionization energies of $(4,29\pm 0,25)$ eV, and $(4,24\pm 0,25)$ eV, respectively. These results represent experimental confirmation that clusters Li_nX (X -F and I, $n = 2 - 6$) belong in the class “superalkali” species.

The first theoretical data of the ionization energy and structure of the Li_nI clusters are presented

in this work. The good agreement between the results of calculations and experimental data of the ionization energies of these clusters confirms geometrical structure proposed in this work.

It has been concluded that the apparatus based on magnetic sector instrument, where Knudsen cell was placed into ionization chamber, provides an efficient and simple way for detection of both the ionic and neutral components of Li_nI and Li_nF ($n=2-6$) clusters. The simultaneous production and mass spectrometric detection of the ionic of clusters provide information on the conditions of formation and the stability of these ion species and increasingly contributes toward the development of clusters for practical applications.

Key words: mass spectrometry, ionization energy, clusters, lithium iodide, lithium fluoride

Scientific field: Natural Sciences and Mathematics

Specific scientific field (Scientific discipline): Physical Chemistry

UDK number:

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Opšti deo sa pregledom literature	
2.1. Klasteri	3
2.1.1. Definicija i značaj	3
2.1.2. Eksperimentalno dobijanje klastera	7
3. Klasteri litijuma	12
3.1. Stehiometrijski i nestehiometrijski heterogeni klasteri litijuma	13
3.2. Heterogeni klasteri litijuma sa halogenim elementima tipa Li_nX	18
3.2.1 Litijum jodidni klasteri	18
3.2.2 Litijum fluoridni klasteri	19
4. Fuleren C_{70}	21
5. Masena spektrometrija sa efuzionom Knudsenovom elijom	24
5.1. Princip Knudsenove efuzione elije	25
5.2. Princip primene visoko temperaturne masene spektrometrije	26
6. Teorijske osnove kvantno-hemijskih izračunavanja	30
6.1. Šredingerova jednačina	31
6.2. Hartri-Fokova jednačina	33
6.3. Teorija funkcionala gustine (DFT)	36
6.4. Bazisni setovi	39
7. Cilj rada	42
8. Eksperimentalni deo	43
8.1. Masena spektrometrija	43
8.1.1. Maseni spektrometar sa više tehnika rada (MS-1-MT)	43
8.1.2. Jonski izvor sa udarom elektrona	45
8.1.3. Površinska jonizacija	48

8.1.4. Maseni analizator	50
8.1.5. Detekcioni sistem	53
8.1.6. Vakuum sistem	54
8.1.7. Maseni spektar	54
9. Rezultati i diskusija	55
9.1. Teorijski prora uni	55
9.2. Eksperimentalni rezultati	61
9.2.1. Litijum jodidni klasteri Li_nI (n=2-6)	64
9.2.2. Maseni spektri klastera Li_nI (n=2-6)	64
9.2.3. Temperaturska zavisnost litijum jodidnih klastera Li_nI (n=2-6)	70
9.2.4. Odre ivanje energije jonizacije litijum jodidnih klastera Li_nI (n=2-6)	75
9.2.5. Litijum fluoridni klasteri Li_nF (n=2-6)	83
9.2.6. Maseni spektri klastera Li_nF (n=2-6)	84
9.2.7. Odre ivanje energije jonizacije litijum fluoridnih klastera Li_nF (n=2-6)	87
10. Zaklju ak	91
11. Literatura	93

1. UVOD

Izu avanje klastera predstavlja interdisciplinarnu oblast koja je interesantna kako sa akademskog stanovišta tako i sa stanovišta tehnološke primene. Eksperimentalno ispitivanje atomskih klastera u gasnoj fazi zapo inje krajem sedamdesetih i po etkom osamdesetih godina. *Smalley*-eva tehnika (lasersko isparavanje uzorka u supersoni nom ekspanzionom izvoru povezanim sa TOF masenim spektrometrom) [videti referencu 112 u radu] dala je veliki impuls u ovoj oblasti.

Sinteza klastera definisane veli ine i sastava pruža mogu nost stvaranja materijala koriste i klastera kao elementarne komponente. Pošto osobine klastera zavise od veli ine, sastava i oblika, smatra se da je upotrebom odgovaraju eg klastera, mogu e dobiti materijale sa unapred definisanim osobinama. Ova mogu nost dobijanja klusterskih materijala zasniva se na formiranju stabilnih klastera koji bi, pored toga što bi imali ta no odre ene osobine, morali da budu nereaktivni da bi se razmatrali kao gradivna jedinica materijala.

Oponašanje hemijskih osobina atoma periodnog sistema jedna je od zna ajnijih osobina stabilnih klastera. Otkriveno je da stabilni klasteri mogu da formiraju skupine ili jedinjenja u kombinaciji sa drugim atomima, pri tom zadržavaju i svoje osnovne osobine, na sli an na in kao i obi ni atomi.

Mali heterogeni klasteri tipa Li_nX , interesantni su zbog svoje neobi ne stehiometrije koja ne podleže oktetnom pravilu. Ova vrsta klastera, sa više od osam valentnih elektrona, u literaturi se esto naziva hipervalentni molekuli ili klasteri. Do danas, eksperimentalno je potvr ena teorijska pretpostavka da ovaj tip hipervalentnih molekula pripada grupi "superalkala", jer imaju vrednosti energije jonizacije niže od vrednosti energije jonizacije odgovaraju eg alkalnog metala. Sa fundamentalne strane, odre ivanje energije jonizacije superalkalnih klastera prakti no predstavlja ispitivanje na temu koja je donja granica vrednosti energija jonizacije jedinjenja. Tako e, važnost superalkalnih klastera se vidi u tome da mogu da oponašaju atome, u smislu da mogu da se jedine sa drugim atomima, a da zadrže svoj strukturni i elektronski identitet. Iz tog razloga smatra se da „superalkalne“ vrste predstavljaju gradivnu jedinicu za potencijalno nove tzv. klusterski sastavljene materijale.

Brojna pitanja koja se odnose na svojstva klastera i mehanizme njihovog formiranja ostala su i do danas otvorena.

Masena spektrometrija je odigrala bitnu ulogu od otkrića klastera do danas, kako u detekciji, tako i u izučavanju mehanizma formiranja i osobina najvećeg broja klastera.

Eksperimentalni podaci o dobijanju litijum halogenidnih klastera Li_nX ($X=F, I$) ($n=2-6$) kao i njihovim energijama jonizacije su vrlo oskudni. Navedeni klasteri do sada nisu izolovani u sobnim uslovima, oni pokazuju stabilnost samo u uslovima visoke temperature i visokog vakuuma. Uzevši to u obzir, bilo je neophodno razviti nove eksperimentalne metode za dobijanje pomenutih klastera kao i optimizovati uslove za određivanje njihovih energija jonizacije.

U ovom radu, ispitivali smo mogućnost formiranja Li_nX ($X=F, I$) ($n=2-6$) klastera pomoću Knudsenove ćelije maseno spektrometrijskom metodom. Prema našem saznanju, ovaj sistem nije bio izučavan ovom metodom. Ovaj sistem je interesantan kako sa stanovišta izučavanja fundamentalnih karakteristika klastera tako i sa stanovišta procesa koji se odvijaju u Knudsenovoj ćeliji.

Ova doktorska disertacija podeljena je u četiri celine: Opšti deo sa pregledom literature, Eksperimentalni deo, Teorijski proračuni i Rezultati i Diskusija.

Opšti deo sa pregledom literature daje kratak osvrt na osnovne pojmove vezane za klasterne i opis prvih izvora za dobijanje klastera. Prikazan je detaljan pregled literature na temu stehiometrijskih klastera Li_nX ($X=F, I; n=2-6$) i nestehiometrijskih klastera Li_nF_{n-1} ($n=2-6$). Izneti su i podaci o fullerenu C_{70} koji je od značaja za ovaj rad. Zatim, dati su osnovni podaci o standardnom načinu korišćenja Knudsenove ćelije u masenom spektrometru, kao metodi koja pruža velike mogućnosti u sintezi novih molekula i klastera.

U eksperimentalnom delu predstavljen je novi metod korišćenja Knudsenove ćelije, kao hemijskog reaktora za dobijanje heterogenih klastera litijuma i halogenidnih elemenata, sa magnetnim masenim spektrometrom.

U delu Teorijski proračuni prikazali smo prve podatke, po našem saznanju, o strukturi klastera Li_nI ($n=2-5$), koje smo izračunali korišćenjem programskog paketa MOLPRO [videti referencu 155 u radu].

Rezultati i Diskusija sadrže prikaz eksperimentalnih rezultata sa odgovarajućom diskusijom u skladu sa postojećim podacima u literaturi.

2. Opšti deo sa pregledom literature

2.1. Klasteri

2.1.1 Definicija i značaj

U hemiji i fizici pod pojmom klaster podrazumeva se grupa konstituenata (atoma, molekula) koji su međusobno povezani vezama različite jačine. Opseg jačine hemijske veze kreće se od veoma slabih *van der Waals* interakcija do jakih jonskih veza, karakterističnim za određenu vrstu klastera [1].

Klasteri pokazuju osobine koje nisu karakteristične ni za atomsko (molekulsko) stanje ni za vrsto stanje. Od molekula se razlikuju po sledećim osobinama: molekuli najčešće nastaju u prirodi, pod atmosferskim uslovima, i stabilni su, sa druge strane klasteri se dobijaju u laboratoriji i često su nestabilni. Primećeno je da se klasteri teže međusobno sjedinjuju kada se nalaze na malom rastojanju i često reaguju sa okolnim gasovima. Dobro je poznato da molekuli imaju specifičnu stehiometriju, međutim sastav klastera se menja promenom uslova nastajanja. Specifična stehiometrija molekula daje jasno definisanu geometriju u prostoru, dok klasteri obično imaju više izomera za određeni sastav. Klasteri se razlikuju od vrstog stanja, pre svega, po broju konstituenata. U klasterima je znatno manji broj konstituenata nego u vrstom stanju, tako da klasteri predstavljaju prelaz između gasne i vrste faze.

Proučavanje klastera, kao zasebne oblasti, počelo je ranih šezdesetih godina [2-4]. Jedan od fokusa istraživanja u ovoj oblasti je određivanje tzv. magičnih brojeva klastera. Zaključeno je da klasteri sa magičnim brojevima ispoljavaju veću stabilnost nego klasteri koji nemaju magične brojeve. Posebno je važno istaći da klasteri jedne veličine mogu znatno da se razlikuju po stabilnosti od klastera susedne veličine. Eksperimentalnim putem ova pojava je ispitivana pomoću masene spektrometrije. Pokazano je da u masenom spektru, stabilniji klasteri, sa određenim brojem atoma, imaju i pikove većeg intenziteta. Na osnovu navedene činjenice može se smatrati da magični brojevi predstavljaju broj konstituenata u klasteru koji daje najintenzivnije pikove u masenom spektru. Prvi magični brojevi otkriveni su u masenom spektru malih klastera natrijuma [5]. Eksperimentalno je utvrđeno da klasteri koji sadrže 2, 8, 18, 20, 34, 40.. atoma imaju veću intenzitete u odnosu na susedne veličine klastera. Teorijski

ova pojava može se objasniti “jellium“ modelom [6]. Prema ovom modelu, raspodela naelektrisanja je sfernosimetrična. Magični brojevi odgovaraju popunjenim elektronskim ljuskama.

Istraživanja su pokazala da mehaničke, elektronske, optičke i druge osobine, takođe, zavise od broja konstituenata, ali i od prirode hemijske veze u klasterima [7].

Klasteri se prema vrsti hemijske veze dele na:

- van der Waals-ove klasterne (klasterne plemenitih metala) npr. Ar_n
- Klasterne vezane vodonikom vezom npr. $(NH_3)_n$
- Metalne klasterne (klasterne metala) npr. Li_n
- Kovalentne klasterne npr. Si_n, Ge_n, C_n
- Jonske klasterne npr. $(H_2O)_{20}H_3O^+$

U tabelama 2.1.1 i 2.1.2 prikazane su podele klastera na osnovu jačine hemijske veze i broja konstituenata.

Tabela 2.1.1 Klasifikacija klastera po jačini hemijske veze

Jonski klasteri	$(NaCl)_n, Na_nF_{n-1}$	Jonska veza jaka veza	$\sim 2 - 4 \text{ eV}$
Kovalentni klasteri	C_{60}, S_n	Kovalentna veza jaka veza	$\sim 1 - 4 \text{ eV}$
Metalni klasteri	Na_n, Al_n, Ag_n	Metalna veza umerena do jaka	$\sim 0,5 - 3 \text{ eV}$
van der Waals	klasteri plemenitih gasova Ar_n, Xe_n	Polarizacioni efekti slaba veza	$\sim < 0,3 \text{ eV}$

Tabela 2.1.2 Klasifikacija klastera prema broju atoma

	Veoma mali klasteri	Mali klasteri	Veliki klasteri
Broj klastera (N)	$2 < N < 20$	$20 < N < 500$	$500 < N < 10^7$
Dijametar	$D < 1 \text{ nm}$	$1 \text{ nm} \leq d < 3 \text{ nm}$	$3 \text{ nm} \leq d < 100 \text{ nm}$

Razvojem laserske tehnike proučavani su metalni i poluprovodni klasteri gasne faze [8]. Klasteri imaju jedinstvene fizičke osobine i iz tih razloga se primenjuju u više oblasti [9]. Pogodan su model za proučavanje procesa nukleacije i rasta kristalnog stanja [10, 11]. Takođe predstavljaju funkcionalne jedinice u kvantnim kompjuterima [12] i interesantni su za proučavanje u oblasti razvoja katalizatora [13, 14].

Osnovne veličine koje određuju makroskopske osobine klastera su energija jonizacije, elektronski afinitet, energija disocijacije, reaktivnost, razmak između najviše zasednutog nivoa (HOMO) i najnižeg slobodnog nivoa (LUMO). Značajno je i ustanoviti funkcionalnu vezu između svojstava klastera i njihove veličine i sastava [15-18].

Suštinski, klasteri mogu da se posmatraju kao „veštački molekuli“ koji su najčešće metastabilni i čije osobine zavise od broja i vrste atoma od kojih se sastoje. Međutim, u velikom broju slučajeva klasteri mogu biti i stabilni [19-21] i tada predstavljaju moguće gradivnu jedinicu za formiranje novih materijala. Druga, važna osobina za primenu klastera kao gradivne jedinice jeste njegova reaktivnost/nereaktivnost. Na primer, do danas najpoznatiji klusterski materijal je fuleren, sastavljen od klastera C_{60} . U masenom spektru klastera ugljenika identifikovani su brojni stabilni klasteri sa magičnim brojem većim i manjim od 60, međutim oni nisu bili pogodni za formiranje klusterskog materijala [22-24]. Relativna stabilnost i reaktivnost klastera može se eksperimentalno proučavati reakcijom klastera sa različitim reaktivnim gasovima, pri tome se prati uticaj reaktivnog gasa na intenzitet pikova u masenom spektru.

Otkriveno je da metalni klasteri nakon formiranja teže da se deformišu, rastu i gube svoj identitet. Za razliku od njih, kovalentni klasteri, koji poseduju magični broj elektrona, nakon formiranja zadržavaju svoje osobine.

Najnovija istraživanja pokazuju da su homogeni i heterogeni metalni klasteri osnova budućih novih materijala. Osnovna ideja pri sintezi klusterskih materijala jeste da se prvo sintetišu klasteri određene veličine i sastava, samim tim i određeni osobina. Takvi klasteri predstavljaju elementarne komponente klusterskih materijala. Ovaj materijal ima u startu definisane osobine. Na ovaj način bi se dobijali klusterski materijali sa tzv. "skrojenim" tj. željenim osobinama.

Sledeće veliko otkriće u oblasti metalnih klastera, bio je razvoj koncepta "superatoma", originalno nazvan "ujedinjeni atom". *Khanna* i *Jenna* su pokazali u seriji

radova [25,26,27-37] da metalni klasteri mogu da ispoljavaju svojstva različitih elemenata periodnog sistema zavisno od naelektrisanja, sastava i veličine (broja konstituenata). Konkretno, proučavali su reaktivnosti klastera aluminijuma. Određene veličine klastera aluminijuma bile su posebno interesantne. Otkriveno je da klaster Al_{13}^- pokazuje značajnu stabilnost i inertnost. Klaster Al_7^- poseduje osobine koje odgovaraju atomima sa više valentnih stanja (+2, +4). Ovaj klaster se stoga može nazvati više valentni superatom. Dalje, pokazano je da klaster Al_{14} , u kombinaciji sa atomima joda, poseduje osobine zemnoalkalnih atoma i stoga, ovaj klaster se može posmatrati kao superzemnoalkalni atom. Tako je identifikovan je mešoviti klaster Al_7C^- i teorijski je dokazana njegova stabilnost i inertnost a kako navedeni klaster ima zatvorenu ljusku smatra se da on manifestuje osobine inertnih atoma [38].

Posebno je interesantno da neki klasteri ispoljavaju karakteristike koje odgovaraju halogenim elementima tj. imaju visoke vrednosti elektronskog afiniteta, stoga su nazvani "superhalogeni" klasteri [39]. Teorijska studija je pokazala da Al_{13} klaster odlikuje visoka energija veze i veliki afinitet prema elektronu koji može da se uporedi sa afinitetom koji imaju halogeni elementi. Klasteri sa ovakvim osobinama mogu da, u kombinaciji sa odgovarajućim katjonom, formiraju jonske molekule, a zatim i određene materijale [40,41].

Za razliku od superhalogena, Boldirev i saradnici otkrili su da alkalni oksidi, X_3O ($X=Li, Na, K$) imaju energije jonizacije niže od vrednosti energije jonizacije alkalnih atoma koji ulaze u njihov sastav, i zato su nazivani "superalkalni" klasteri [42-44]. Proučavanje mogući formiranja klastera Al_{13} sa alkalnim metalima (Li-Cs) nije dalo željene rezultate zbog male veličine katjona alkalnih metala u odnosu na veličinu klusterske jedinice Al_{13} . Bilo je potrebno da se između klusterskih jedinica Al_{13} nalaze katjoni alkalnih metala. Međutim, ovi katjoni zbog svoje veličine, nisu mogli da spreče direktan kontakt između klusterskih jedinica Al_{13} . Korišćenjem velikih katjona, npr. K_3O , prevazilazi se ovaj problem.

Teorijski je pokazano da se kombinovanjem "superhalogena" sa "superalkalima" mogu formirati "superatomi", koji bi imali ta određene energije jonizacije, koje su iznenađujuće niske i koji bi predstavljali gradivnu jedinicu materijala [45-48]. U radovima Jenna et al. i Broyer et al. pokazano je da za građenje klusterskih materijala potrebno da klusterska jedinica, pored stabilnosti, ima energiju veze veće od kohezivne

energije u vrstom stanju [49, 50]. Sumarno, može se reći, gradivna jedinica može da bude klaster sa magi nimal brojem elektrona, da ima zatvorene atomske ili elektronske ljuske i da je nereaktivna.

Klusterski sastavljeni materijali mogu da se posmatraju i kao kvazi kristalna vrsta tela. Kristalna vrsta tela su ona u kojima su gradivni atomi grupisani u ure enoj strukturi kao kod metala ili poluprovodnika. U idealnom kristalu, svaki atom je na odre enom mestu i postoji veza dugog dometa. U klusterski sastavljenim materijalima, postoje veze kratkog dometa u klusterskoj jedinici i to se ponavlja u svakoj ta ki rešetke što dovodi do stvaranja veze dugog dometa. Koegzistencija dve veze razli itog dometa ini klusterske materijale komplikovanim kako za teorijsko tako i za eksperimentalno prou avanje i zbog toga predstavlja veliki izazov za istraživa e [51].

2.1.2. Eksperimentalne tehnike dobijanja klastera

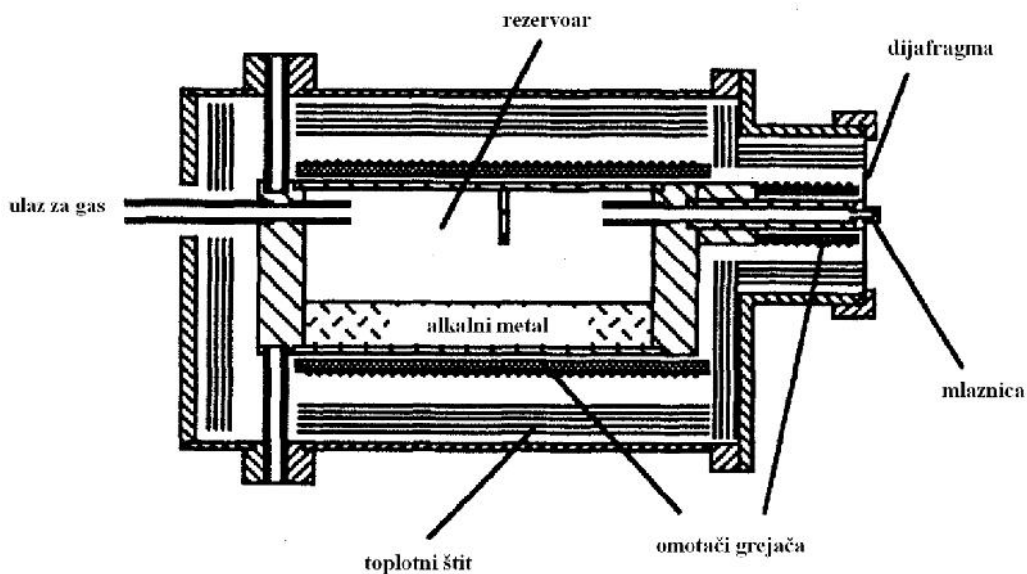
Eksperimentalno dobijanje klastera usko je povezano sa metodama istraživanja koje se standardno koriste u atomskim i molekulskim studijama. Za dobijanje i detekciju klastera koriste se atomski i molekulski snopovi. Prednost u dobijanju i detekciji metalnih klastera iz molekulskog snopa je u tome što se klasteri prou avaju u okruženju bez interakcije.

Dobijanje klastera iz molekulskog snopa se odvija u klusterskom izvoru koji se menja u zavisnosti od potreba eksperimenta. Postoje raznovrsni izvori, a naj eš e koriš eni su izvor sa supersoni nim raspršiva em, izvor sa gasnom agregacijom, laserski isparljivi izvor, pulsni izvor, raspršavaju i izvor i izvor te no-metalnih jona [52].

Izvor sa supersoni nim raspršiva em

Tipič an izvor ovog tipa se koristi za metale ija ta ka topljenja iznosi oko 1300K. Koriš enjem odgovaraju ih legura i indirektnim zagrevanjem, može se postić i temperatura izvora i do 1500 K (Slika 2.1.1). Izvor se sastoji od rezervoara i cevi koja se na svom zadnjem kraju završava sa mlaznicom, dijametra oko 100 μm . U ovom izvoru pod visokom temperaturom, metal isparava. Metalne pare se mešaju sa inertnim gasom pod odre enim pritiskom. Vrednost pritiska se menja u intervalu 10-100 mbar.

Smeša metal/gas se ubacuje u vakuum, kroz mali otvor, proizvode i supersoni ni molekularni snop. U vakuumu dolazi do adijabatskog širenja što dovodi do hlađenja smeše. Ohlađena metalna para postaje prezasićena pa se kondenzuje u obliku klastera. Nastajanje klastera se nastavlja sve dok ne dođe do smanjenja gustine metalnih para i gustine inertnog gasa potrebnih za stvaranje klastera. Eksperimentalno je utvrđeno da nose i gas veće mase dovodi do boljeg stvaranja klastera. Izvor sa supersoničnim raspršivačem je najefikasniji izvor. Veličina klastera koja se njime dobija iznosi oko 100 atoma po klasteru mada se uz optimalne uslove mogu dobiti i klasteri alkalnih metala čija veličina iznosi i do nekoliko hiljada atoma po klasteru. Treba napomenuti da je moguće dobijanje klastera i bez korišćenja nosećeg gasa. Dobijaju se samo mali klasteri, i to po desetak atoma po klasteru.

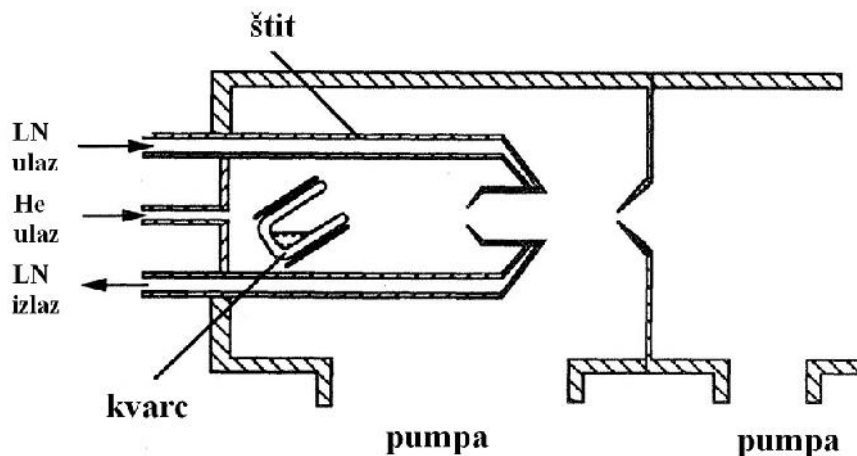


Slika 2.1.1 Izvor sa supersoničnim raspršivačem [53].

Izvor sa gasnom agregacijom

Ovaj izvor je kontinuiranog tipa, u kome metal isparava i uvodi se u tok hladnog inertnog gasa (Slika 2.1.2). To dovodi do prezasićenosti metalnih para. Zbog niske temperature inertnog gasa, formiranje klastera zavisi prvenstveno od stepena agregacije

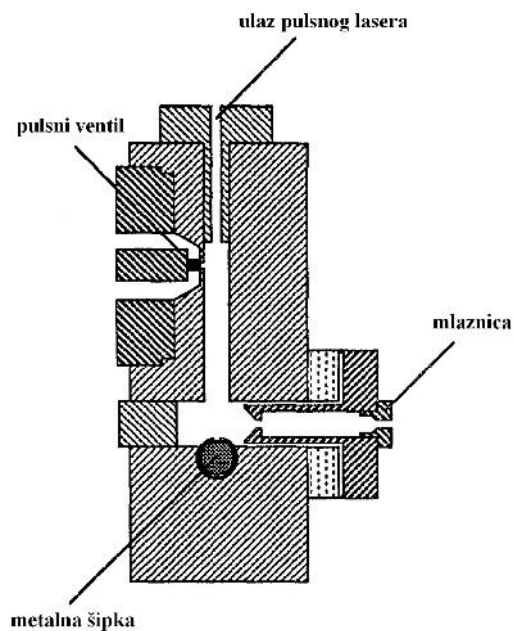
pojedina nih atoma. Raspodela klastera po veli ini zavisi od parametara izvora, kao što su gustina metalnih para, brzina protoka gasa i dimenzija drugih komponenti izvora. Temperature na kojima nastaju klasteri kao i njihova obilnost su niži nego u izvoru sa supersoni nim raspršiva em. Ovaj izvor se obi no koristi za dobijanje kontinuiranog snopa klastera alkalnih metala i drugih refraktornih metala (npr. plemenitih metala).



Slika 2.1.2 Izvor sa gasnom agregacijom [54].

Lasersko isparljivi izvor

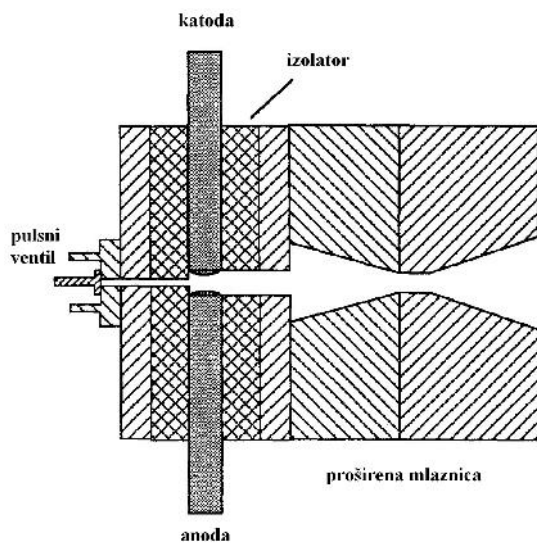
Ova vrsta izvora je pulsno tipa i koristi se za dobijanje malih klastera bilo kog metala. U izvoru, (Slika 2.1.3) laserskom ablacijom šipke odre enog materijala nastaje metalna para. Ona se dalje usmerava u hladni helijumski gas koji hladi metalnu paru, što vodi do formiranja klastera na sli an na in kao kod ve opisanih izvora. Ovaj izvor predstavlja, na neki na in, kombinaciju izvora sa gasnom agregacijom i supersoni nog izvora sa raspršiva em. Formiranje klastera i inicijalno hla enje se dešava kao kod izvora sa gasnom agregacijom dok adijabatsko supersoni no širenje odgovara izvoru sa supersoni nim širenjem. Raspodela klastera po veli inama je u intervalu od nekoliko stotina atoma do nekoliko hiljada atoma po klasteru.



Slika 2.1.3 Lasersko isparljivi izvor [55].

Pulsni klusterski izvor (PACIS)

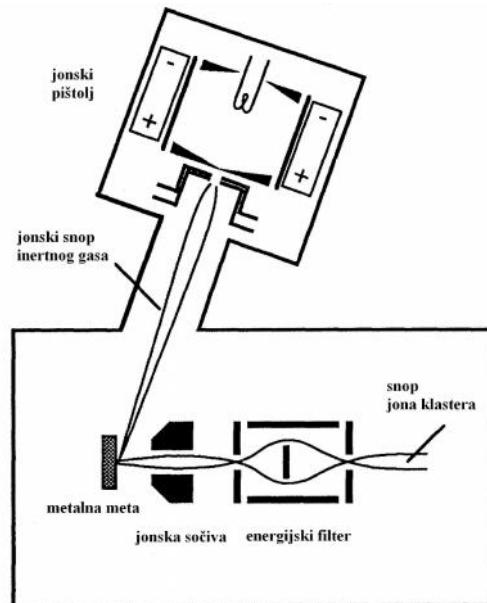
Pulsni luk visokog napona se uspostavlja između dvije električno izolovane elektrode (Slika 2.1.4). U struji nosive gasa, nastala metalna plazma se hladi, što dovodi do značajne agregacije.



Slika 2.1.4 Pulsni klusterski izvor [56].

Izvor za raspršivanje

Joni klastera se dobijaju bombardovanjem metalne površine jonima inertnog gasa visoke energije (Slika 2.1.5). Za razliku od prethodno opisanih izvora, u ovom izvoru ne dolazi do kondenzacije inertnog gasa. Klasteri su sastavljeni od oko 100 atoma po klasteru. Intenziteti dobijenih klusterskih jona su eksponencijalna opadaju a funkcija veli ine klastera. Klasteri se najbolje dobijaju koriš enjem inertnih gasova (Kr, Xe), bombardovanjem površine laserom energije od 10-20 keV uz ja inu struje od 10 mA. Stoga, dobijanje ovih klastera zahteva jak izvor inertnog gasa kao i pažljivo odabranu jonsku optiku. Inicijalna klaster-jon temperatura je visoka i klasteri se hlade isparavanjem u letu. Energija dobijenih klastera iznosi oko 10 eV ili više.

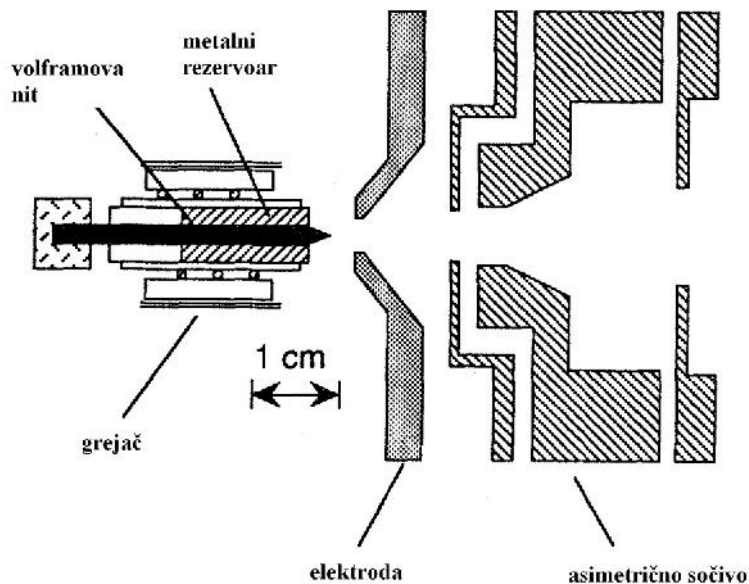


Slika 2.1.5 Izvor za raspršavanje [57].

Izvor te no-metalnih jona

Izvori ovog tipa se koriste za dobijanje klastera metala, koji imaju nisku ta ku topljenja i višestruko su naelektrisani (Slika 2.1.6). Na iglu se nanosi metal koji se zagreva na temperaturu iznad ta ke topljenja metala i zatim se na iglu dovodi jako elektri no polje. To polje izaziva pojavu malih kapi na vrhu igle. Ove kapljice, koje su obi no višestruko

naelektrisane i jako zagrejane, hlade se i stvaraju male klasterne. Ova vrsta izvora se koristi u eksperimentima koji ukljuuju višestruko naelektrisane male klasterne.



Slika 2.1.6 Izvor tečno metalnih jona [58].

3. Klasteri litijuma

Klasteri litijuma predstavljaju dobar model za teorijski opis metalnih klastera pošto litijum ima samo jedan delokalizovani elektron. Može se očekivati da litijum oponaša slobodni elektronski gas. Prvobitni DFT proračuni klastera litijuma bili su zasnovani na aproksimaciji slobodnog elektronskog gasa [59]. Iako teorijski modeli dobro objašnjavaju s-valentne metalne klasterne [60-62], eksperimentalno [63, 64] i teorijsko [65] proučavanje ukazuje da su svojstva Li klastera na složen način uslovljena njihovom geometrijom, elektronskom strukturom i veličinom. Metalni klasteri, uopšte, pokazuju kako eksperiment i teorija vrlo dobro nadopunjuju jedna drugu [66]. Postoji veliki broj eksperimentalnih tehnika koje su se koristile za ispitivanje Li klastera. Neke od njih su elektron-spin rezonanca (ESR) [67], jonizacija fotonom [68,69], masena

spektrometrija [70]. Treba napomenuti da se ve ina radova iz literature odnosi na klasterne litijuma ija veli ina iznosi $N < 20$. Ovi klasteri su interesantni za prou avanje jer se smatra da predstavljaju vezu izme u molekuskog stanja i makroskopske skale.

3.1. Stehiometrijski i nestehiometrijski heterogeni klasteri litijuma

Litijum ima osobinu da gradi heterogene klasterne sa razli itim elementima. Navedeni klasteri grubo se mogu podeliti na stehiometrijske i nestehiometrijske. Stehiometrijski klasteri opšte formule $(LiX)_n$ su tipini jonski klasteri. U po etku smatrano je da postoje samo kao mali klasteri gde je $n = 2, 3, 4$. Najnovija istraživanja su pokazala da veli ina klastera može biti i do 36 atoma kao i da klasteri mogu formirati nanotube. Te nanotube su stabilne strukture koje u svom popre nom preseku imaju razli ite prostorne forme (kubi ne, heksagonalne) i stabilniji su od jonskih kristala (LiF) [71].

Osnovna osobina nestehiometrijskih klastera tipa Li_nX i Li_nX_{n-m} je da u valentnoj ljusci imaju više od 8 elektrona i kao takvi pripadaju grupi pomenutih hipervalentnih jedinjenja.

Istorijski gledano, u neorganskoj hemiji pod pojmom “hipervalentni“ molekuli podrazumevaju se molekuli koji su formirani od atoma iz V–VIII grupe periodnog sistema, sa valencama koje su razli ite od onih u stabilnom stanju, na primer PCl_5 , SF_6 , PO_4^{3-} , ClF_3 . “Hipervalentni“ molekuli koji u svom sastavu imaju metalni atom otkriveni su sredinom prošlog veka.

P.v.R. Schleyer [72] prvi je dao teorijsko objašnjenje elektronske strukture hipervalentnih molekula/klastera tipa M_nX gde je M-metal, X-nemetal. Molekulsko-orbitalno izra unavanje koje je izvršio *Schleyer* ukazali su na postojanje stabilnih hipervalentnih molekula sa devet ili više valentnih elektrona koji su termodinami ki stabilniji od odgovaraju ih molekula sa osam valentnih elektrona. Prva teorijska potvrda postojanja odnosila se na Li_3O molekul [73]. Pokazano je da zamenom atoma vodonika atomima litijuma u hidriranim molekulima se dobijaju stabilni molekuli sa devet ili više valentnih elektrona; na primer, Li_3S i Li_4P sa devet valentnih elektrona ili Li_6C , Li_4S , Li_4O sa deset valentnih elektrona.

P.v.R. Schleyer je "hipervalentne" molekule koji u svom sastavu imaju alkalni atom nazvao hiperalkali, pa se po analogiji "hiperalkalni" molekul koji u svom sastavu ima litijum naziva hiperlitirani molekul i tako redom. "Hiperalkalna" jedinjenja su u literaturi poslužila kao primer u objašnjenju prirode hemijske veze kod litijumskih klastera. U heterogenim klasterima oblika Li_nA ($\text{A}=\text{C}, \text{O}, \text{S}, \text{P}$), M_2CN ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), $\text{Li}_2\text{F}_{n-1}$ ($n=2-4$) i $\text{Li}_n(\text{OH})_{n-1}$ ($n=2-5$) „višak“ elektrona nije povezan sa elektronegativnim C, O, S, P, F atomima kao i CN i OH grupama. Stoga, elektronegativni atomi zadržavaju oktetni sastav. "Višak" elektrona smešten je iznad litijumovih atoma doprinose i formiranju litijumskog kaveza ($\text{Li}_n^{\text{m}+}$) sa Li-Li vezom. "Hiperlitirani" klasteri su stabilni zbog elektrostatičkog privlačenja katjona ($\text{Li}_n^{\text{m}+}$) i anjona ($\text{C}^-, \text{O}^-, \text{S}^-, \text{F}^-, \text{CN}^-, \text{OH}^-$). Delokalizacija viška elektrona je važna osobina „hipervalentnih“ klastera. Prostorna distribucija odnosno oblik SOMO (orbitala sa jednim elektronom) i HOMO (najviša popunjena orbitala) u koje je smešten „višak“ elektrona, ima važnu ulogu u određivanju stabilnosti molekula. U sistemu $\text{Li}_n(\text{OH})_{n-1}$ ($n=2-5$), SOMO je rasprostranjena preko celog molekula daju i "hiperlitiranu" strukturu za male vrednosti n (n -broj atoma litijuma). Povećanjem broja (n), lokalizacija je ograničena na određena mesta što dovodi do tzv. "segregacije" konfiguracije.

Proučavanjem klastera Li_3O , utvrđeno je postojanje dve strukture D_{3h} i C_{2v} . Nabrojane strukture imaju sličnu stabilnost, ali se razlikuju u lokalizaciji SOMO. U strukturi D_{3h} javlja se potpuna delokalizacija SOMO i formiranje litijumskog kaveza, od sva tri atoma litijuma, slično kao i kod drugih „hiperlitiranih klastera“. Kod strukture C_{2v} , lokalizacija SOMO ograničena je na samo dva atoma formiraju i vezu Li-Li. Odnosno, dolazi do „segregacije“ na metalni katjon Li_2^+ i anjon LiO^- . Postojanje ovakvih izomera sa različitom lokalizacijom SOMO predvideo je *P.v.R. Schleyer* i nazvao ih elektronomeri. Struktura molekula Li_3O je zbog svog oblika dobila naziv flopi (*floppy*).

Situacija je mnogo složenija za binarne sisteme koji se sastoje od više metalnih atoma koji su kombinovani sa elektronegativnim elementima i nagrađuju nestehiometrijske klastere tipa M_nX_{n-m} .

Kod nestehiometrijskih klastera predviđa se podela na jonski i metalni deo. Elektronska lokalizacija je jedan od najvažnijih aspekata podele na jonski i metalni deo. Značaj nestehiometrijskih klastera, sa jednim ili više elektrona preko standardnih 8

valentnih, je u tome što oni predstavljaju prototip za proučavanje moguće veze između metala i izolatora (delokalizacija–lokalizacija) sa promenom veličine klastera ili promenom hemijskog sastava.

Predložena su dva teorijska objašnjenja nestehiometrijskih alkalnih klastera M_nX_{n-1} , $n > 2$. Honea i saradnici predložili su klasifikaciju datih klastera na osnovu vrednosti njihove energije jonizacije, intenziteta pikova u masenom spektru i strukture datih klastera dobivene teorijskim izračunavanjima. Na osnovu toga, razlikuju se tri grupe klastera: kubni, klasteri F-centar i nekubni [74].

Kubni klasteri imaju malu obilnost, popunjenu kubnu rešetku i slabo vezan višak elektrona. Energija jonizacije ima niske vrednosti (oko 1,8 eV).

F-centar klaster karakteriše velika obilnost, visoka energija veze elektrona, skoro popunjena kubna rešetka sa elektronima lokalizovanim na mestima anjonskih šupljina. U ovu skupinu pripadaju klasteri čija energija veze elektrona iznosi 2,8-3,6 eV, oni su najobilniji klasteri i relativno stabilni.

Nekubni klasteri poseduju najmanje u energiju veze elektrona i malu obilnost. Elektron koji je u višku se vezuje za jedan metalni jon. Povećava se mogućnost disocijacije. Energija jonizacije za ovu vrstu klastera iznosi preko 5 eV.

Drugo objašnjenje dali su Landman, Scharf i Jortner koji su ispitivali lokalizaciju elektrona u jonskim klasterima. Ovi klasteri sadrže jone nM^+ i mX^- i višak elektrona smešten je na različite načine [75].

Postoje tri načina lokalizovanosti elektrona:

- Višak elektrona lokalizovan je unutar anjonske šupljine, kao u slučaju defekta F-centra u kristalima alkalnih halogenida.
- Ne postoji određeno mesto za lokalizovanje viška elektrona.
- Elektron se vezuje za metalni jon, koji se na ovaj način neutrališe.

Hebant i Pikard su dali nešto malo izmenjen pristup klasterima tipa Li_nX [76]. Oni su proučavali dilitijumhalogenide Li_2X ($X=F, Cl, Br, I$). U njihovom radu predstavljena je geometrijska struktura Li_2X i izračunate su dužine veza Li-Li, Li-X kao i vrednost ugla Li-X-Li. Pokazano je da dužina veze Li-X raste od fluora do joda, ali da istovremeno ugao Li-X-Li opada. Utvrđeno je da toplota formiranja raste od fluora do joda za atom litijuma. Zaključeno je da molekuli Li_2X pripadaju C_{2v} grupi simetrije. Navedeni molekuli nazvani su alkalni subhalogenidi.

Pored klastera litijum halogenida, postoje još neki primeri nestehiometrijskih klastera i sa drugim elementima. Na primer, Li_nC ($n=2-10$), Li_nH_m^+ [$m=1-6$, $n<22$, $(n-m)>3$], Cs_mO_n ($0<m<n$, $n=3-14$) i $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ [77, 78].

Energija jonizacije je koristan pokazatelj u ispitivanju elektronske strukture klastera pošto stabilnost najviše okupirane molekulske orbitale (HOMO) jako zavisi od karaktera lokalizacije.

Jedan od važnih pristupa klasterima tipa Li_nX , koji je pomenut u prethodnom poglavlju, jeste teorijski rad A. Boldirev -a, iz sredine osamdesetih godina, koji je uveo pojam „superalkala“. Pod ovim pojmom podrazumevaju se alkalni metalni klasteri i hiperalkalni klasteri ija je energija jonizacije niža od energije jonizacije metalnog atoma koji ulazi u njen sastav [79]. Teorijskim ispitivanjem različitih superalkalnih klastera (Li_2F , Li_3O , Li_3S , Li_4N , Li_4P , Na_3O) nađeno je da su termodinamički stabilni u odnosu na gubitak atoma alkalnog metala. Svi navedeni superalkalni klasteri poseduju nisku energiju jonizacije, nižu i od atoma cezijuma. Ova osobina se povezuje sa nevezujućim karakterom veze između centralnog atoma i atoma metala kao i sa elektrostatičkom stabilizacijom odgovarajućih katjona. Struktura superalkalnih klastera određena je, uglavnom, vezom metal-metal u HOMO odgovarajućih klastera. Uočeno je da katjoni superalkalnih klastera (Li_3O^+ , Na_3O^+ , Li_4N^+) poseduju visoku simetričnu geometriju dok neutrali (Li_2F , Li_4P , Li_3S , Na_2Cl) poseduju nižu simetriju u odnosu na katjone. Razlike u geometriji su rezultat odličnih energija kada se dostigne optimalno rastojanje između atoma metala ($\text{Li}\dots\text{Li}$ 2,9 Å). Ovo rastojanje skoro je optimalno dostignuto u geometriji Li_3O i Na_3O , dok niže simetrije se javljaju kod Li_2F , Li_3S , Li_4P , Na_2Cl [80].

U svojim najnovijim radovima, A. Boldirev proširio je pojam aromatičnosti na metalne klasterne tipa Li_3^+ , i heterogene klasterne kao što je Li_3Cl [81]. U aromatičnom molekulu, Li_3^+ , elektroni se slobodno kružno kreću u stvarajući konjugovani prsten. Takvi molekuli pokazuju veću stabilnost nego što bi se očekivalo kao posledica same konjugacije. To se takođe smatra manifestacijom ciklične delokalizacije i rezonancije [82-84]. Prema teoriji aromatičnosti, Li_3Cl klaster je vrlo stabilan u gasnoj fazi zbog toga što sadrži aromatičan metalni katjon (Li_3^+) i Cl^- anjon, pri tome je aromatičan anion samo malo izmenjen u odnosu na istu vezu koja se javlja kod Li_3^+ katjona.

Prvo eksperimentalno proučavanje prirode veze u hipervalentnim molekulima izveli su *Kudo, Wu i Ihle* 1978. godine pomoću Knudsenove efuzione masene spektrometrije [85]. Detektovan je molekul Li_3O u ravnoteži para iznad Li_2O kristala na povišenoj temperaturi. Ovaj molekul sadrži devet elektrona u valentnoj ljusci i formalno je termodinamički stabilan u odnosu na odgovarajuće i oktetni molekul Li_2O . U molekulskom sistemu sa kovalentnom vezom, oktetno pravilo podrazumeva da se stabilni molekul formira kada su osam elektrona zajednički u valentnoj ljusci.

Kudo-ova grupa je eksperimentalno ustanovila prisustvo još jednog tipa hipervalentnih molekula, Li_2CN . Ovo je prvi detektovani hipervalentni molekul koji je imao više od jednog elektronegativnog atoma. Molekul je detektovan u ravnoteži para iznad smeše metalnog litijuma i NaCN pomoću Knudsenove efuzione masene spektrometrije. Eksperimentalno i teorijski određena im je energija jonizacije i energija disocijacije. Pored Li_2CN molekula, eksperimentalno su pronađeni i hipervalentni Na_2CN i K_2CN koji takođe sadrže više od jednog elektronegativnog atoma [86].

Detektovani su i drugi hipervalentni molekuli Li_nX (X-nemetal) kao što su Li_4O , Li_6C , Li_3S , Li_4S , Li_4P . Iako ovi klasteri imaju drugačiju stehiometriju, stabilni su u odnosu na disocijaciju [87-90].

Razvojem novih tehnika masene spektrometrije, kao što su metoda vremena preleta (TOF MS) ili reflektorska TOF MS u kombinaciji sa laserskom ablacijom, moguće je detektovati klustere litijuma sa nekoliko desetina atoma. Detektovani su klasteri Li_nO ($n=2-70$), Li_nC ($n=2-10$), Li_nGe ($n=1-7$) i određene su njihove energije jonizacije [91-93]. *P. Lievens* i *P. Thoen* su metodom fotojonizacije u kombinaciji sa laserskim izvorom detektovali klustere $(\text{Li}_2\text{O})\text{Li}_n$ [94]. Otkriveno je da se vrednost energije jonizacije menja na određeni način inama klastera, dok kod malih klastera, kada je $n < 10$, nema jasno definisanog trenda promene energije jonizacije sa brojem metalnih atoma.

3.2. Heterogeni klasteri litijuma sa halogenim elementima tipa Li_nX

U ovom delu bi e prikazani podaci koji postoje u literaturi, a odnose se na klasterne litijuma sa jodom i fluorom.

3.2.1. Litijum jodidni klasteri

Prva prouavanja litijum jodidnih klastera (LiI) vršena su masenom spektrometrijom sa Knudsenovom efuzionom elijom. Dobijeni su termodinamički podaci o toploti disocijacije i toploti sublimacije [95-97]. Energiju jonizacije i elektronski afinitet LiI odredili su *Friedman* i *Platel*, korišćenjem metode udara elektrona [98].

Ekperimentalni podaci o klasterima iz grupe litijum jodida u literaturi su vrlo oskudni. Joni Li_2I i Li_3I su masenospektrometrijski, metodom termalne jonizacije, detektovani iz soli litijum jodida i određena im je energija jonizacije [99]. Izvršena su termodinamička ispitivanja LiI u Knudsenovoj eliji na temperaturama $850\text{ }^\circ\text{C}$ - $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Načeno je da isparavanjem LiI , pored monomera, nastaju dimeri (Li_2I_2), trimeri (Li_3I_3) i tetrameri (Li_4I_4). Ekperimentalno i teorijski određene su njihove energije jonizacije i pojavni potencijal [100].

Postoji ograničeni broj teorijskih podataka u literaturi koji se odnose na klasterne litijum jodida. Primenom određenih matematičkih modela bilo je moguće izračunavanje energije formiranja dimera, trimera i tetramera (Li_4I_4). Iz ovih prouavanja dobijeni su i podaci o dužini i uglu veze u Li_2I^+ [101]. Prouavanjem alkalnih halogenida, pokazano je da postoje dve konfiguracije molekula. To su simetrična savijena (*bent*) i nesimetrična linearna konfiguracija. Ustanovljeno je da Li_2I^+ ima stabilnu savijenu konfiguraciju. Litijum jodid se koristi kao vrsta elektrolit u elektrohemijским merenjima [102].

3.2.2. Litijum fluoridni klasteri

Najpoznatije ispitivano jedinjenje litijum fluorida je Li_2F . Ovo je tipičan hipervalentni tj. hiperlitirani molekul. Prvi put eksperimentalno je dobijen u gasnoj fazi, korišćenjem dve tehnike masene spektrometrije i to tehnike fotojonizacije i tehnike neutralizacije-rejonizacije [103]. Daljim eksperimentalnim proučavanjem, određena je energija jonizacije Li_2F . Postoje brojni teorijski radovi o dilitijum fluoridu [104-108] pri čemu su korišćene brojne *ab initio* tehnike za određivanje njegove strukture odnosno za tumačenje njegove stabilnosti.

Kao što je opisano u prethodnom delu, stabilnost klastera Li_2F je posledica elektrostatičkog privlačenja između pozitivnog dela i negativnog halogenog elementa (aniona F^- ili Γ). Teorijski je pokazano da molekul Li_2F ima dva strukturna izomera simetrije C_{2v} i C_v . Stabilniji izomer ima simetriju C_{2v} , dok je postojanje izomera C_v simetrije predviđeno samo teorijski. Eksperimentalno određene vrednosti energije jonizacije Li_2F ($3,78 \pm 0,2$ eV; $3,80 \pm 0,2$ eV) su u dobroj saglasnosti sa teorijski izračunatim vrednostima adijabatske energije jonizacije [109]. Na osnovu ovih vrednosti, zaključeno je da Li_2F pripada grupi "superalkalnih" vrsta pošto su vrednosti eksperimentalno i teorijski određene energije jonizacije manje od vrednosti energije jonizacije atoma litijuma.

Struktura i stabilnost Li_3F molekula teorijski je predviđena, ali do sada ima malo eksperimentalnih podataka o ovom molekulu. Ivanić je pretpostavio da su kod Li_3F molekula tri litijumova atoma tako raspoređena da, kada se povežu, formiraju geometrijsku sliku trougla (atomi litijuma leže u temenima tog trougla) Unutar ovog trougla smešta se atom fluora [110]. Pomenuti klaster sadrži metalni deo, kojeg čini delokalizovana Li–Li veza, i jonski deo, kojeg čini Li–F veza. Stabilni izomer Li_3F ima piramidalnu C_{3v} simetriju.

Postojanje klastera Li_4F teorijski je predvideo *P.v.R. Schleyer* [111]. Teorijska studija je pokazala da je klaster Li_4F termodinamički stabilan i da ima C_{2v} grupu simetrije. Eksperimentalno određene energije jonizacije za Li_3F i Li_4F klastere ($4,0 \pm 0,2$ eV za Li_3F i $3,9 \pm 0,2$ eV za Li_4F) dobijene su tehnikom površinske jonizacije sa tritonim izvorom. Ove vrednosti su u dobroj saglasnosti sa *ab initio* izračunatim

vrednostima za Li_3F ($\text{IE}_v = 5,15 \text{ eV}$, $\text{IE}_a = 4,65 \text{ eV}$) i za Li_4F ($\text{IE}_v = 4,40 \text{ eV}$, $\text{IE}_a = 4,00 \text{ eV}$) [112].

Nestehiometrijski klasteri litijum fluorida Li_3F_2 , Li_4F_3 i Li_6F_5 pripadaju grupi klastera sa F-centrom [113]. *Haketa* je teorijski predvideo da e svaki $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}$ ($n=3, 4$) klaster imati nekoliko strukturnih izomera, i da je mogu e odrediti vertikalnu (IE_v) i adijabatsku energiju jonizacije (IE_a) za svaki izomer [114].

Klaster Li_3F_2 ima tri strukturna izomera. Najstabilniji je planarni C_{2v} izomer kod kojeg postoji podela na metalni Li_2^+ i jonski FLiF^- deo. Vrednosti teorijski izra unate energije jonizacije iznose: $\text{IE}_v = 5,26 \text{ eV}$ i $\text{IE}_a = 3,78 \text{ eV}$. Slede i stabilni izomer ima takvu strukturu u kojoj je litijum povezan sa $(\text{LiF})_2$ dimerom [115]. Vrednosti teorijski izra unate energije jonizacije iznose: $\text{IE}_v = 4,51 \text{ eV}$, $\text{IE}_a = 4,15 \text{ eV}$. Kod tre eg izomera javljaju se jednake vrednosti vertikalne i adijabatske vrednosti energije jonizacije ($3,78 \text{ eV}$). Eksperimentalno odre ene energije jonizacije dobijene su masenom spektrometrijom, metodama fotojonizacije i površinske jonizacije ($4,32 \pm 0,2 \text{ eV}$; $4,20 \pm 0,2 \text{ eV}$) [116].

Klaster Li_4F_3 ima tako e tri stabilana izomera. Ovaj klaster ima strukturu F-centra. Najstabilniji izomer ima C_{3v} simetriju. Neparni elektron lokalizovan je oko upražnjenog mesta na kome treba da se nalazi fluor (vakancija). Ovaj izomer ima elektronsku strukturu podeljenu na metalni (Li_3^{2+}) i jonski (LiF_3^{2-}) deo. Vrednosti teorijski izra unate energije jonizacije iznose: $\text{IE}_v = 4,26 \text{ eV}$, $\text{IE}_a = 3,61 \text{ eV}$. Drugi stabilni izomer ima planarnu strukturu. Vrednosti teorijski izra unate energije jonizacije iznose: $\text{IE}_v = 4,53 \text{ eV}$, $\text{IE}_a = 4,06 \text{ eV}$. Tre i izomer ima strukturu otvorenog osmougaoanog prstena sa vakancijom na mestu fluora. Neparni elektron lokalizovan je izme u dva krajnja atoma litijuma. Elektronska struktura je podeljena na metalni (Li_2^+) deo i jonski (Li_2F_3^-) deo. Vrednosti teorijski izra unate vrednosti energije jonizacije iznose: $\text{IE}_v = 5,58 \text{ eV}$ i $\text{IE}_a = 3,87 \text{ eV}$. Eksperimentalno odre ene energije jonizacije dobijene su masenom spektrometrijom, metodama fotojonizacije i površinske jonizacije ($4,30 \pm 0,2 \text{ eV}$; $4,30 \pm 0,2 \text{ eV}$) [117].

Najstabilniji izomer nanokubi nog klastera Li_5F_4 ima C_{3v} simetriju; neparni elektron je lokalizovan oko krajnjeg atoma litijuma. Prvi put je eksperimentalno otkriven metodom površinske jonizacije, zbog male obilnosti nije bilo mogu e odrediti energiju jonizacije [118].

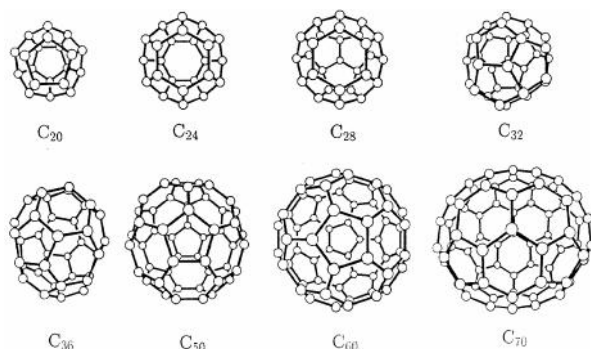
Klaster Li_6F_5 ima strukturu F-centra. Eksperimentalne vrednosti energije jonizacije iznose ($4,0\pm 0,2$ eV, $4,10\pm 0,1$ eV), teorijski izra unata adijabatska energija jonizacije iznosi $IE_a=3,9$ eV [119].

Površinska jonizacija sa trinitnim izvorom je koriš ena kao metoda za dobijanje stehiometrijskih i nestehiometrijskih klastera litijum fluorida kao i za odre ivanje njihovih energija jonizacije. Me utim, ovom metodom dobijeni su klasteri Li_nX gde je $n=2$ i 3, ve e klastera nije bilo mogu e detektovati. Postoje odre eni nedostaci površinske jonizacije, kao što su gubitak probe zbog geometrije niti, mala reproduktivnost, niti se ru no nameštaju [120]. Usled toga, umesto površinske jonizacije sa trinitnim izvorom, potrebno je na i nova tehni ka rešenja za koriš enje masene spektrometrije u cilju dobijanja nestehiometrijskih klastera.

4. Fuleren C_{70}

Fuleren predstavlja alotropsku modifikaciju ugljenika pored grafita, dijamanta i nanotuba. *Robert F. Curl, Harold W. Kroto* i *Richard E. Smalley* su za otkri e fulerena 1996. godine dobili Nobelovu nagradu [121]. Izgled ovog molekula podse ao je na gra evinu *Backminster Fuller*-a po kome su fuleren C_{60} nazvali *Buckminsterfulleren*. Fulereni su dobijeni kondenzacijom gasovitog ugljenika u atmosferi inertnog gasa. Laserskim isparavanjem grafita dobijen je gasoviti ugljenik. Helijum je koriš en kao inertni gas. Masenospektrometrijski analizator na bazi vremena preleta jona (TOF) koriš en je za detekciju klastera fulerena.

Fulereni su sferoidalne, zatvorene, kavezaste strukture ugljenika opšte formule C_{20+2m} (m-broj heksagona) koje se sastoje od 12 pentagona i razli itog broja heksagona ($m=0,1, 2$). Na slici 4.1. prikazane su razli ite strukture fulerena.



Slika4.1. Razli ite strukture fulerena [122]

Molekul C_{70} ima D_{5h} simetriju, sadrži 25 heksagona i 12 pentagona. Strukturno se malo razlikuje od C_{60} molekula (20 heksagona i 12 pentagona). C_{70} se rastvara u nepolarnim rastvara ima. Tipi ni rastvara i za C_{70} su benzen, toluol i ugljendisulfid. U rastvoru benzena C_{70} ima crveno braon boju. Nerastvorljiv je u vodi. Fulereni su jedina alotropska modifikacija ugljenika koja je rastvorljiva u rastvara ima na sobnim temperaturama.

Fuleren ima dve vrste hemijske veze. Prva je duža veza (izme u dva heksagona) i kra a veza (izme u heksagona i pentagona). Dužine veza iznose 0,146 nm i 0,137 nm, respektivno. Fuleren C_{70} se ponaša kao elektron akceptor. Svaki atom ugljenika je vezan sa tri druga C atoma jednom dvostrukom i sa dve jednostruke veze (sp^2 hibridizacija, ta nije usled zakrivljenosti strukture izme u sp^2 i sp^3 hibridizacije). Dvostruke veze se nalaze izme u dva susedna heksagona, a jednostruke veze izme u heksagona i pentagona (pentagon ne sadrži dvostruke veze-“siromašan elektronima”).

Kroto je razmatraju i strukturu fulerena došao do “pravila izolovanih pentagona” (ISP-“isolation pentagon role”)-izolovanje pentagona heksagonima koliko je god mogu e, da se izbegne spajanje pentagona [122]. Poznato je da su nezasi eni molekuli sa susednim pentagonima ekstremno nestabilni [123]. Po evši od fulerena C_{20} koji sadrži 12 pentagona a od toga 5 spojenih (najmanje stabilan), fuleren C_{28} ima najmanji kavez ime se izbegava formiranje 4 spojena pentagona, fuleren C_{50} sadrži najmanji kavez kojim se može izbe i formiranje 3 spojena pentagona, fuleren C_{60} je najmanji kavez kod koga su pentagoni potpuno izolovani, fuleren C_{70} je prvi slede i kod koga su pentagoni izolovani. Fuleren C_{70} uvek prati fuleren C_{60} u masenom sprektu.

Pravilo izolovanih pentagona (ISP), zatvorene elektronske ljuske i veliki HOMO-LUMO razmak prihva eni su kao osobine stabilnih fulerena.

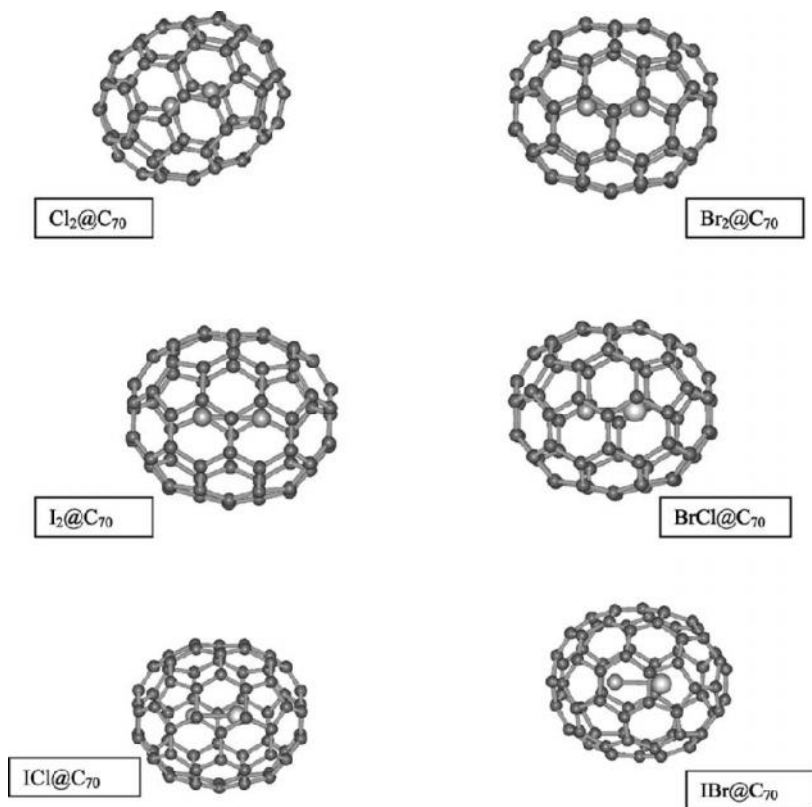
Izra unato je da sa pove anjem broja heksagona u fulerenu raste energija veze po ugljenikovom atomu. Fulereni C_{60} i C_{70} pokazuju samo lokalnu ve u stabilnost u odnosu na susedne fulerene. Vezuju a energija ne može da objasni ve u obilnost fulerena C_{60} u odnosu na fuleren C_{70} , jer fuleren C_{70} ima ak ve u vezuju u energiju u odnosu na fuleren C_{60} . Generalno, sa pove anjem broja heksagona opada HOMO-LUMO razmak, opada energija jonizacije, a raste elektronski afinitet i hemijska reaktivnost. Prema tome, fuleren C_{60} ima ve i HOMO-LUMO razmak i ve u simetriju u

odnosu na fuleren C_{70} , što objašnjava njegovu veću stabilnost i obilnost u odnosu na fuleren C_{70} i uopšte na druge fulerene.

Ekperimentalno određena energija jonizacije fulerena C_{70} iznosi 7,48 eV, određena tehnikom fotojonizacije (PI) [124].

Fuleren C_{70} hemijski je stabilan na visokim temperaturama i pritisku. Strukturna geometrija fulerena ostaje nepromijenjena prilikom reakcije sa drugim molekulima. Ove osobine fulerena daju mogućnost sinteze velikog broja derivata fulerena. Fuleren poseduje tri moguća mesta za vezivanje: unutar molekula (endohedralni fulereni), sa spoljne strane fulerena (egzohedralni fulereni) i supstitucijom ugljenika u samom kavezu fulerena (heterohedralni fulereni). Reaktivnost fulerena se može povećati vezivanjem aktivnih grupa na njegovu površinu.

U reakciji sa halogenim elementima nastaju brojni, do danas poznati, derivati fulerena kao što su $C_{70}F_{38}$, $C_{70}F_{40}$, $C_{70}F_{52}$; $C_{70}Br_8$, $C_{70}Br_{24}$ [125]. Na slici 4.2. su prikazane optimizovane strukture fulerena C_{70} u reakciji sa halogenim elementima (Cl, Br, I) [126].



Slika 4.2. Endohedralni derivati fulerena C_{70} [126]

5. Masena spektrometrija sa Knudsenovom efuzionom elijom

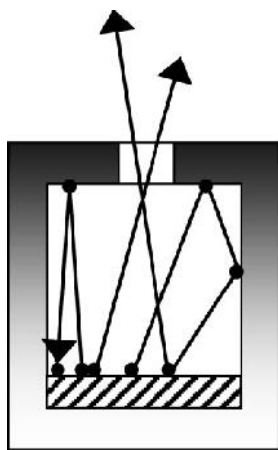
Visokotemperaturna masena spektrometrija sa Knudsenovom efuzionom elijom (KCMS) je moćna eksperimentalna metoda za ispitivanje stabilnosti gasnih molekula i termodinamike kondenzovane faze. Knudsenova elija je veoma koristan hemijski reaktor, prvi put je predložena 1904. godine, dok je 1954. godine, dakle pola veka kasnije, Knudsenova elija prvi put korišćena u sprezi (kuplovana) sa masenim spektrometrom [127]. Uopšteno može se reći da je KCMS pogodna metoda za ispitivanje procesa isparavanja [128-137]. Do sada ova tehnika je primenjena u oblasti istraživanja termodinamike molekula u gasovitom stanju u oko 5000 publikacija. Pri korišćenju KCMS potrebno je voditi računa o tri glavna uslova koja moraju biti zadovoljena pri korišćenju Knudsenove elije (samim tim na te parametre treba uticati u cilju obezbeđivanja veštosti merenja) i ona su [138]:

- Knudsenova elija i grejač elije treba da obezbede da parna faza i kondenzovana budu u ravnoteži [139].
- “Restriktivno kolimisanje uređaja” - ovaj postupak podrazumeva stvaranje takvih uslova da snop molekula koji napušta eliju reprezentuje gasnu fazu (odnosno njen sastav) u samoj eliji bez tzv. parazitskog snopa; to znači da je molekulski snop nezavisan od izvora isparavanja i konstantna jonizaciona zapremina može biti održavana za svaki izvor isparavanja; ovaj uslov se postiže određenim odnosom otvora elije i površine poklopca elije [140].
- Određivanje osetljivosti instrumenta je važan parametar koji se prevazilazi uvođenjem više Knudsenovih elija u sistem tako da se standard nalazi u jednoj nezavisnoj eliji [141, 142].

5.1. Princip rada Knudsenove efuzione elije

Knudsenova efuziona elija predstavlja zatvorenu komoru sa otvorom čija je površina mnogo puta manja od površine unutrašnjeg poprečnog preseka elije. Mora da se istakne da je za molekule koji su isparili verovatno da napuštaju eliju mnogo puta manja od verovatnoće udara o zidove suda. Za procese isparavanja, elija je zatvoreni sistem tj. tok iz elije je zanemarljivo mali. Tako je, Knudsenova elija predstavlja hemijski reaktor u kome se formira molekulski snop, pri tome treba istaći i da navedeni snop molekula nastaje skoro bez procesa međumolekulskih sudara. Skraćeno se može koristiti kada govorimo o masenoj spektrometriji sa efuzionom elijom (postoji i naziv masena spektrometrija molekulskog snopa) [127, 138, 143].

Visokotemperaturna masena spektrometrija koristi se za analizu reaktivnih vrsta koje se formiraju u parnoj fazi i ekstrahovane su iz Knudsenove elije procesom efuzije. Nastali snop se posle jonizacije uvodi u maseni analizator. Dimenzije otvora Knudsenove elije su male u poređenju sa površinom poklopca elije što omogućava primenu napona pare gasovitih vrsta, nastalih u eliji, koje su u ravnoteži sa kondenzovanom fazom. Proces efuzije prikazan je na slici 5.1.1.



Slika 5.1.1. Šema efuzione elije. Iscrtni deo predstavlja uzorak. U ravnotežnom stanju uspostavljenom u eliji, nije neophodno da uzorak i otvor budu u liniji masenog spektrometra; otvor može da bude na bilo kojem zidu elije [144].

Distribucija molekula ili atoma koji efunduju kroz otvor efuzione elije, (otvor ima idealnu debljinu zidova) odgovara kosinusnoj distribuciji molekula, koji udaraju u istu površinu zida, razređenog gasa u ravnoteži u velikom sudu (pod izotropnim uslovima). Distribucija efuzionih molekula se dobija primenom kinetičke teorije gasova [144-147] uz uslov da je srednji slobodni put molekula (to je put molekula između dva sudara), veći od veličine otvora elije. U praktičnoj primeni ako je odnos površine otvora elije i površine poprečnog preseka elije 1:100, smatra se da su ispunjeni uslovi za efuziju.

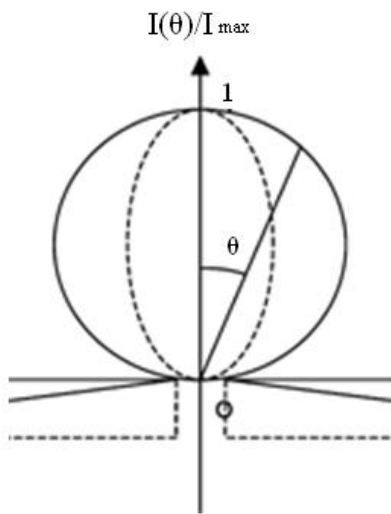
Ukupan broj molekula dN/dt , (mol/s), koji efunduju kroz otvor površine, s , dat je poznatom jedna inom *Hertz-Knudsen-a*:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{ps}{\sqrt{2fMRT}} \quad (5.1.1.)$$

gde je p -pritisak, M -molarna masa efundovane gasne vrste, R -gasna konstanta, T -temperatura elije ili suda, C -*Clausing*-ova konstanta. Ova relacija se može proširiti, i to *Clausing*-ovim koeficijentom koji bi sadržavao realne otvore elije (verovatno a ukupne transmisije se odnosi na idealno tanki otvor):

$$\frac{dN}{dt} = \frac{psC}{\sqrt{2fMRT}} \quad (5.1.2.)$$

Prime eno je da *Clausing*-ov koeficijent C je dobijen integracijom preko celog ugla distribucije molekulskog snopa kada se uzimaju u obzir oblici efuzionih otvora (Slika 5.1.2.) i stoga, ovaj koeficijent se primenjuje za ukupne efuzione protoke.



Slika 5.1.2 Šema normalizovane distribucije efuzionog toka iz idealnog otvora i cilindri nog otvora [148].

Za idealni otvor, distribucija intenziteta se odvija po kosinusnom zakonu ($I=I_0 \cos \theta$) i dobijena je primenom kineti ke teorije gasova. Sa cilindri nim otvorom, ugaona distribucija intenziteta je fokusiran duž ose otvora. Ukupnu verovatno u transmisije u odnosu na idealno tanke otvore i ugaonu distribuciju, izra unao je *Clausing* za cilindri ne otvore.

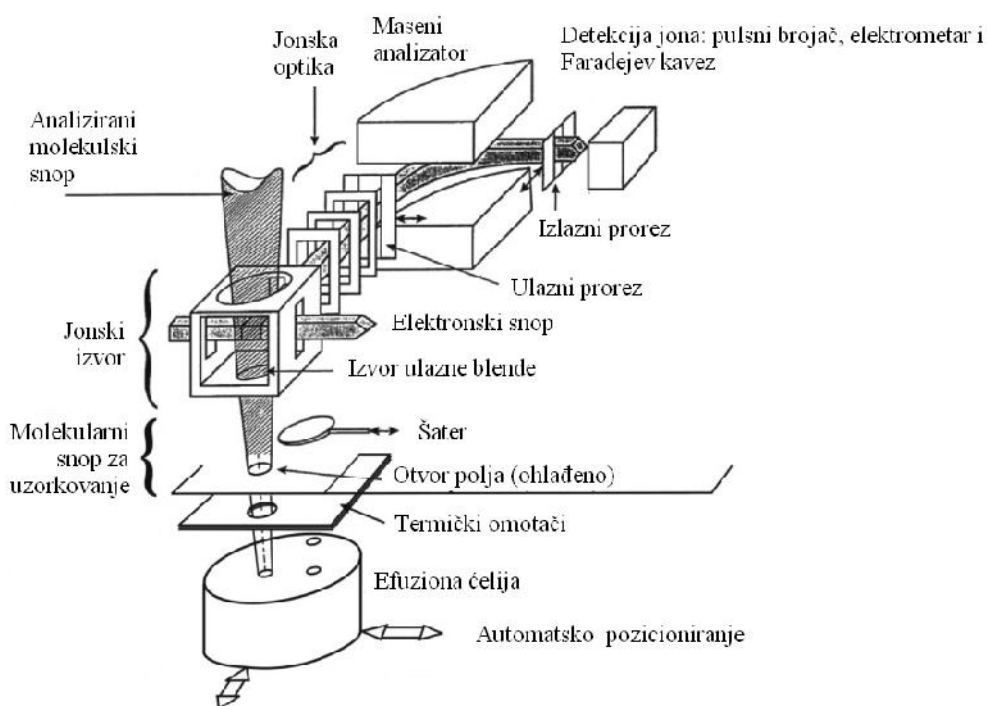
5.2. Princip primene visoko temperaturne masene spektrometrije

Molekulski snop (pritisak $<10^{-5}$ bar) koji je efundovao iz Knudsenove elije uvodi se u jonizacionu komoru masenog spektrometra (Slika 5.2.1.). Ceo sistem tj. jonizaciona komora i maseni analizator, se nalazi u vrlo visokom vakuumu (UHV). Izme u

jonizacione komore i Knudsenove elije nalazi se zastor (šater). Uloga zastora je da spre i jonizaciju onih molekulskih vrsta koje ne pripadaju uzorku. Molekulski snop neutrala jonizovan je snopom elektrona što dovodi do stvaranja pozitivnih jona prema opštoj reakciji:



Dobijeni joni, izlaze iz jonizacione komore, zatim se ubrzavaju elektri nim poljem i razdvajaju prema njihovom odnosu mase i naelektrisanja (m/e) pomo u magnetnog polja (radijus magnetnog polja 30,5 cm, pod uglom 90^0). Tako razdvojeni joni se zatim sakupljaju u Faradajevom kavezu ili na sekundarnom elektronskom multiplikatoru koji radi u pulsnom režimu.

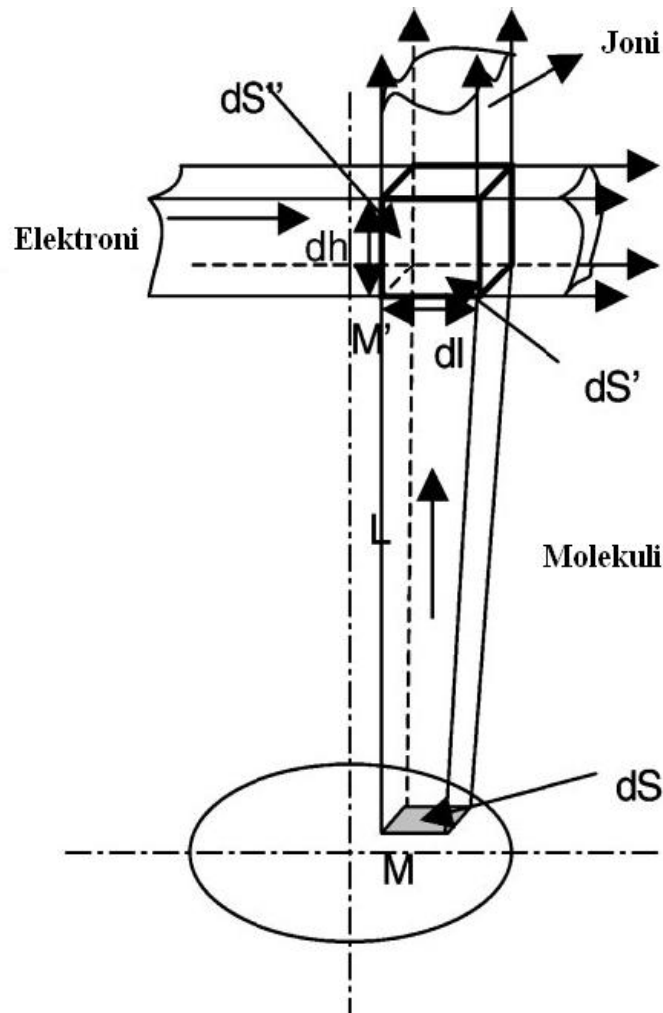


Slika 5.2.1 Maseni spektrometar sa Knudsenovom elijom [148].

U jonizacionoj komori, primenom Lamber-Berovog zakona na apsorpciju elektrona iz razre enog gasa (neutralne estica koje su nastale u Knudsenovoj eliji), dolazi se do osnovne jedna ine masene spektrometrije:

$$p_i S_i = I_i T \quad (5.2.1.)$$

gde je p_i parcijalni pritisak, S_i osetljivost, I_i izmereni intenzitet tj. jonska struja i -tog jona i T je temperatura Knudsenove elije u momentu isparavanja. Prikaz procesa jonizacije molekulskog snopa neutrala (koji su efundovali iz Knudsenove elije) elektronima dat je na Slici 5.2.2. u cilju dobijanja izraza koji detaljno opisuje ukupnu struju jona koja se dobija u ovom slu aju.



Slika 5.2.2 Princip dobijanja jona metodom elektronskog udara [148].

dS je deo površine poprečnog preseka efuzionog otvora Knudsenove elije, kroz koji prolazi snop neutralnih molekula i obeležen je sa M , u jonizacionoj komori, u tački M' , dolazi do ukrštanja snopa elektrona koji prolaze kroz poprečni presek dS'' i snopa neutralnih molekula koji u jonizacionoj komori prolaze kroz poprečni presek dS' .

Posmatra se element zapremine dV ($dS'dh$) u jonizacionoj komori-zoni koja je definisana ukrštanjem malog dela molekulskog snopa ($dS'dh$) i malog dela elektronskog snopa ($dS''dl$) u tački M' .

Tok molekula u elementarnom molekulskom snopu je obeležen sa d i lokalni intenzitet elektrona $i_{(M')}$ (Slika 5.2.2).

$$dW = \frac{nc}{4f} d\Omega = \frac{nc}{4f} \frac{dS \cos \theta_1 dS' \cos \theta_2}{L^2} \quad (5.2.3.)$$

gde je n broj molekula po jedinici zapremine gasa u reaktorskoj eliji pre efuzije kroz elementarnu površinu dS idealnog efuzionog otvora; θ_1 i θ_2 su uglovi između normala na površinama dS i dS' i pravca MM' ; \bar{c} je srednja brzina molekula:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \quad (5.2.4.)$$

Iz Lamber-Berovog zakona, broj proizvedenih jona $i_{(M')}^+$ u elementarnoj zapremini dV je:

$$i_{(M')}^+ dV = i_{(M')}^- \dots \dagger dldS'' \quad (5.2.5)$$

gde je ϵ broj molekula po jedinici zapremine gasa u elementarnom molekulskom snopu u jonskom izvoru, a σ jonizacioni efikasni presek molekula. Broj detektovanih jona iznosi:

$$dI_{(M')}^+ = i_{(M')}^+ dV \epsilon \sigma_{(M')} f \quad (5.2.6.)$$

gde je ϵ efikasnost jonskog detektora, f je izotopska obilnost i $\sigma_{(M')}$ je efikasnost ekstrakcije i transmisije proizvedenih jona u jonizacionoj komori. Pošto je:

$$d\Phi = \dots c dS' = \dots c \frac{dI dS''}{dh} \quad (5.2.7.)$$

i uzimaju i u obzir zakon idealnog gasnog stanja ($n=p/kT$, $V=1$), elementarna jonska struja data je izrazom:

$$dI_{(M')}^+ = i_{(M')}^- \frac{p}{4fkT} \cdot \frac{dS \cos \omega dS' \cos \theta'''}{L^2} \dagger \chi f y_{(M')} dh \quad (5.2.8.)$$

Ukupna struja dobija se sumiranjem tj. integraljenjem po itavom podru ju molekulske emisije i za itavu zapreminu gde se dešavaju jonizacioni procesi:

$$I^{+T} = p \frac{\dagger \chi}{4fkT} \int_A \int_V i_{(M')}^- y_{(M')} \cdot \frac{dS \cos \omega dS' \cos \theta'''}{L^2} \quad (5.2.9.)$$

Formula (5.2.9.) je eksplicitna forma jedna ine (5.2.1). Ovo je vrlo zna ajna jedna ina jer povezuje intenzitet jona, kao merljive veli ine u masenoj spektrometriji, sa parcijalnim pritiskom gasa uzorka na odre enoj temperaturi. Nije mogu e direktno odre ivanje osetljivosti S jer gustina (distribucija fluksa elektrinskog snopa) elektrona $i_{(M')}^-$, efikasnost ekstrakcije $y_{(M')}$ i zapremina jonizacije nisu poznati. Stoga je neophodno pre po etka eksperimenta izvršiti kalibraciju masenog spektrometra u cilju odre ivanja osetljivosti.

6. Teorijske osnove kvantno-hemijskih izra unavanja

Ra unarske metode mogu se svrstati u dve široke kategorije: molekulske mehanike i kvantno mehanike. Molekulska mehanika primenjuje zakone klasi ne fizike na molekule, bez eksplicitnog razmatranja elektrona. Kvantna mehanika se oslanja na Šredingerovu jedna inu i eksplicitno tretira elektronsku strukturu. Ove metode mogu se podeliti na tri klase: *ab initio*, metode funkcionala gustine i semiempirijske metode.

Kombinacija metode i bazisnog skupa konstituše teorijski model ili prostije model. Metode bez bazisnog skupa i metode sa nepromenljivim bazisnim skupom su same po sebi modeli. Svaki teorijski model treba da ispunjava odre ene uslove. Najvažniji uslov je da za zadate podatke o vrsti i rasporedu jezgra, ukupnom broju elektrona i broju nesparenih

elektrona, određeni teorijski model treba da da jedinstvenu vrednost za energiju. Takođe, važno je da model bude "size consistent", tj. da je veličina greške za izračunatu energiju približno proporcionalna veličini molekula. Jedino od "size consistent" modela se može očekivati da će ispravno opisati reakcione energije.

6.1. Šredingerova jednačina

Kvantna mehanika posmatra molekule kroz interakciju jezgara i elektrona, a molekulska geometrija kao takav raspored jezgara kome odgovara minimalna energija [149, 150]. Sve kvantno mehaničke metode zasnivaju se obično na rešavanju stacionarne Šredingerove jednačine:

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r})\psi = E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (6.1.1)$$

U jednačini (6.1.1) je Hamiltonov operator (hamiltonijan), koji sadrži sve operatore koji opisuju kinetiku i potencijalnu energiju određene molekule, $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ je talasna funkcija svih jezgara i svih elektrona, E je energija stanja koje opisuje talasna funkcija. Talasna funkcija je funkcija položaja svih jezgara i svih elektrona, koji su obeleženi sa \mathbf{R} i \mathbf{r} . Treba imati na umu da su \mathbf{R} i \mathbf{r} skraćene oznake za skupove vektora koji opisuju položaje svih čestica. Za položaje određene jezgra ili određene elektrona koriste se simboli R_I i r_i .

Na čestice čija brzina se približava brzini svetlosti, neophodno je primeniti zakone relativističke mehanike. Kod molekula sa teškim jezgrima unutrašnji elektroni mogu da dostignu takve brzine, te je za tačan opis gustine elektrona kod ovakvih atoma potreban relativistički pristup. Međutim, kod mnogih molekula, relativistički pristup nije neophodan. Nerelativistički hamiltonijan za molekul koji se sastoji od n elektrona i N jezgara sastoji se od članova koji opisuju kinetiku i potencijalnu energiju:

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\sum_I \frac{\nabla_I^2}{m_I} + \sum_i \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{\Delta r_{Ii}} + \sum_{J \geq I} \sum \frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta r_{IJ}} + \sum_{j \geq i} \frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) \quad (6.1.2)$$

$$= T + V$$

U jednačini (6.1.2) mala slova (n i indeksi) odnose se na elektrone; velika (N i indeksi) na jezgra. Z -atomski broj atoma, e -elementarno naelektrisanje, m_e -masa elektrona, m_I -masa

jezgra I , r - rastojanje izme u estica odre enih indeksom uz r . ϵ_0 -oznava permitivnost vakuuma, h - Plankova kostanta, ∇^2 je Laplasov operator koji je definisan slede im izrazom:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (6.1.3)$$

Prvi član u jedna ini (6.1.2) opisuje kineti ku energiju jezgara i elektrona. U članu koji se odnosi na potencijalnu energiju prvi član u zagradi uzima u obzir privla enje izme u jezgara i elektrona, drugi odbijanje izme u jezgara, a tre i odbijanje izme u elektrona. Treba naglasiti da se elektroni tretiraju individualno, dok se jezgra tretiraju kao agregati sa injeni od nukleona.

Aproksimacije za rešavanje Šredingerove jedna ine

Šredingerova jedna ina može se ta no rešiti samo u sluaju jednoelektronskih sistema, kao što je vodonikov atom. Za sve druge atome i molekule, Šredingerova jedna ina ne može se analiti ki egzaktno rešiti. Zato se uvode razli ite aproksimacije koje vode do razli itih prakti nih metoda.

Born-Openhajmerova aproksimacija je prva u nizu aproksimacija koja vodi do uproš avanja Šredingerove jedna ine, tako što razdvaja kretanja jezgara od kretanja elektrona [151].

Može se re i da raspodela elektrona zavisi od položaja, a ne od brzine jezgara, tj. da se elektroni kre u u polju fiksiranih jezgara. Stoga je, za dati raspored jezgara, dozvoljeno razdvajanje nuklearnih promenljivih od elektronskih promenljivih:

$$(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = (\mathbf{R}) (\mathbf{r}) \quad (6.1.4)$$

Ako su jezgra fiksirana u prostoru, njihova kineti ka energija jednaka je nuli, a potencijalna energija koja poti e iz odbijanja izme u jezgara je konstantna. Na ovaj na in, puni hamiltonijan molekuskog sistema dat jedna inom (6.1.2) redukuje se do elektronskog hamiltonijana (u atomskim jedinicama):

$$H^{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{\Delta r_{Ii}} + \sum_{ji}^n \frac{1}{\Delta r_{ij}} \quad (6.1.5)$$

Rešenje Šredingerove jedna ine u kojoj figuriše ψ^{el} je elektronska talasna funkcija ψ^{el} i elektronska energija E^{el} . ψ^{el} zavisi od položaja elektrona, dok koordinate jezgara

figurišu samo kao parametri. Kostantni član koji se odnosi na odbijanje izmeđ u jezgara koja se nalaze u datom fiksiranom položaju dat je izrazom:

$$V^{\text{nuk}} = \sum_{J>1}^N \frac{Z_I Z_J}{\Delta r_{IJ}} \quad (6.1.6)$$

Sada se Šredingerova jednačina može predstaviti sledećim izrazom:

$$\nabla^2 \psi^{\text{el}}(\mathbf{r}) = E^{\text{el}} \psi^{\text{el}}(\mathbf{r}) \quad (6.1.7)$$

gde je ukupna energija E jednaka zbiru:

$$E = E^{\text{el}} + V^{\text{nuk}} \quad (6.1.8)$$

Born-Openhajmerova aproksimacija predstavlja dobru polaznu osnovu za tretiranje molekula. Njena valjanost dovodi se u pitanje u slučajevima kada energetska razlika između različitih elektronskih stanja nije mnogo veća od energetskih razlika vibracionih nivoa.

6.2. Hartri-Fokova aproksimacija

Višeelektronska talasna funkcija $\psi(r)$ zavisi od koordinata svih elektrona u molekulu. Hartri je predložio da se višeelektronska talasna funkcija predstavi kao proizvod jednoelektronskih funkcija (molekulskih orbitala):

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n) \quad (6.2.1)$$

Talasna funkcija predstavljena jednačinom (6.2.1) naziva se Hartrijevi proizvod [154]. Ova jednačina pretpostavlja da se u svakoj molekularnoj orbitali nalazi samo jedan elektron. Međutim, prostorna molekularna orbitala sadrži dva elektrona suprotnih spinova. Zato je Fok predložio da se u izraz za talasnu funkciju uvede spinska funkcija (s) , $\psi = \psi(r) \psi(s)$. Proizvod između prostorne orbitale $\psi_i(r_i)$ i jedne od dve moguće spinske funkcije je jednoelektronska funkcija $\psi_i(x_i)$, koja se naziva spin-orbitala:

$$\psi_i(x_i) = \psi_i(r_i) \psi(s), \quad \psi = \psi(r) \psi(s) \quad (6.2.2)$$

Jednačina (6.2.2) pokazuje da postoje dve spin orbitale $\psi_i(x_i)$: $\psi_i(r_i) \psi_+(s)$ i $\psi_i(r_i) \psi_-(s)$, što znači da se prostornoj orbitali $\psi_i(r_i)$ mogu pridružiti dva elektrona suprotnih spinova.

Množenje molekulske orbitale spinskom funkcijom vodi do toga da je spin elektrona uključen u ukupnu elektronsku talasnu funkciju. Sada se višeelektronska talasna funkcija može predstaviti u vidu Slejterove determinante. Svaki red u Slejterovoj determinanti je formiran tako što je svaki elektron dodeljen svim spin orbitalama. Slejterova determinanta kombinuje sve moguće proizvode orbitala svih elektrona u molekulskom sistemu i na taj način formira ukupnu talasnu funkciju.

$$\psi(r, s) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \dots & \psi_n(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_i) & \psi_2(x_i) & \dots & \psi_n(x_i) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_n) & \psi_2(x_n) & \dots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (6.2.3)$$

Posle određivanja oblika talasne funkcije, pitanje je koja je najbolja Slejterova determinanta. Hartri-Fokova teorija koristi varijacioni princip. Po ovom principu, energija izražena pomoću egzaktne talasne funkcije služi kao donja granica za energiju izraženu pomoću bilo koje druge normirane antisimetrične funkcije. Dakle, problem se svodi na pronalaženje one (r, s) koja proizvodi najnižu energiju. Postupak pronalaženja molekulske orbitale se naziva (*Self Consistent Field-SCF*) metoda samousaglašenog polja.

Može se pokazati da je energija Slejterove determinante minimizirana kada su molekulske orbitale rešenja sledećih jednačina svojstvenih vrednosti:

$$F \psi_i(r_i) = \epsilon_i \psi_i(r_i), \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (6.2.4)$$

$\psi_i(r_i)$ – svojstvene funkcije, ϵ_i – svojstvene vrednosti Fokovog operatora F .

Fokov operator je jednoelektronski operator i definisan je na sledeći način:

$$F_j = -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_I \frac{Z_I}{\Delta r_{Ij}} + V_j^{ef} \quad (6.2.5)$$

U jednačini (6.2.5) prva dva člana opisuju kinetičku energiju elektrona i potencijalnu energiju koja je rezultat privlačne sile između elektrona i jezgra. V_j^{ef} naziva se efektivni ili Hartri-Fokov potencijal. On se sastoji iz dve komponente:

$$V^{ef} = \sum_{i=1}^{n/2} (2J_i - K_i) \quad (6.2.6)$$

Kulonov operator, J , predstavlja prose ni odbojni potencijal koji ose a jedan elektron od preostalih $n-1$ elektrona. Operator je predstavljen slede om jedna inom:

$$J_i(r_1) \quad k(r_1) = \left[\int \{\chi_i^*(r_2) \frac{1}{\Delta r_{12}} \chi_k(r_2) dr_2 \right] \chi_k(r_1) \quad (6.2.7)$$

Operator izmene, K , definisan je kao:

$$K_i(r_1) \quad k(r_1) = \left[\int \{\chi_i^*(r_2) \frac{1}{\Delta r_{12}} \chi_k(r_2) dr_2 \right] \chi_i(r_1) \quad (6.2.8)$$

Slejtterova determinanta je egzaktna talasna funkcija za n estica izme u kojih ne postoje interakcije, a koje se kre u u polju efektivnog potencijala V^{ef} .

Kod talasne funkcije za zatvorenu ljusku važi da se u svakoj molekulskoj orbitali nalazi par elektrona suprotnih spinova. Ovakav tip talasne funkcije naziva se ograni ena talasna funkcija jer su parovi elektrona ograni eni na iste prostorne orbitale, što dovodi do ograni ene (*restricted*) Harti-Fokove metode (RHF). Za sisteme sa otvorenom ljuskom potrebna je neograni ena (*unrestricted*) metoda, koja može da tretira neparan broj elektrona (UHF) [154].

LCAO aproksimacija

Molekulska orbitala može da se predstavi pomo u izraza u kome figurišu atomske orbitale atoma od kojih se molekul sastoji [3]:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \psi_{\mu} \quad (6.2.9)$$

Molekulska orbitala ψ_i predstavljena je kao zbir L atomskih orbitala ψ_{μ} pomnoženih molekulske orbitalnim koeficijentom $c_{\mu i}$. Izraz (6.2.9) naziva se linearna kombinacija atomskih orbitala (*LCAO=Linear Combination of Atomic Orbitals*). U praksi, za konstrukciju molekulskih orbitala ne koriste se atomske orbitale ve bazisne funkcije.

Rothan-Holove jedna ina

Uzimaju i u obzir LCAO aproksimaciju, Rothan (*Roothan*) i Hol (*Hall*) su razvili proceduru koja vodi rešenju Hartri-Fokovovih jedna ina [154]. Procedura se zasniva na zameni jedna ine (6.2.9) u jedna inu (12) i daljoj transformaciji pri emu se dobija:

$$\sum_{v=1}^L (F_{-\epsilon} - v_i S_{-\epsilon}) c_{vi} = 0 \quad \mu=1, 2, \dots, L \quad (6.2.10)$$

Jedna ina (6.2.10) se može napisati u matri nom obliku:

$$FC = SC \quad (6.2.11)$$

F je Fokova matrica, koja je ustvari aproksimacija hamiltonovog operatora, S je matrica preklapanja, koja odre uje u kolikoj meri bazisne funkcije “vide jedna drugu“:

$$S_{-\epsilon} = \int y_{-\epsilon}(r_1) y_v(r_1) dr_1 \quad (6.2.12)$$

Ova jedna ina se rešava pomo u procedure koja se naziva metoda samousaglašenog polja (*Self Consistent Field-SCF*).

6.3. Teorija funkcionalne gustine (DFT)

Interpretacija raspodele verovatno e talasne funkcije povezana je direktno sa gustinom verovatno e, $\rho(r)$. Me utim, gustina elektrona je uobi ajeni naziv [152]. Gustina elektrona definisana je slede im izrazom:

$$\rho(r) = n \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (6.3.1)$$

$\rho(r)$ predstavljena je talasnom funkcijom odre uje verovatno u nalaženja nekog elektrona proizvoljnog spina u elementu zapremine dr_1 , dok preostalih $n-1$ elektrona imaju proizvoljne položaje. Višestruki integral u jedna ini (6.3.1) predstavlja verovatno u da se jedan odre eni elektron nalazi u elementu zapremine dr_1 . Pošto se elektroni ne mogu razlikovati, verovatno a nalaženja bilo kog elektrona u ovom položaju jednaka je verovatno i za ovaj odre eni elektron pomnožen sa n . Pošto je gustina elektrona jednostavnija od talasne funkcije, može poslužiti za dobijanje energije

na direktniji način. Ova prepostavka je potvrđena Hohenberg-Konovom teoremom. “Postoji jedinstveni funkcional za koji važi:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E \quad (6.3.2)$$

gde E predstavlja egzaktnu elektronsku energiju“ [152, 154]. Hohenberg i Kon su tako i dokazali da se gustina elektrona pokorava varijacionom principu. Ove dve teoreme čine osnovu teorije funkcionala gustine (*Density Functional Theory - DFT*).

Kon i Šam su predložili oblik funkcionala:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e(\rho) + V_{Ne}(\rho) + V_{ee}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (6.3.3)$$

gde $T_e(\rho)$ predstavlja kinetičku energiju koja potiče iz kretanja elektrona, nuklearno-elektronski član $V_{Ne}(\rho)$ predstavlja potencijalnu energiju koja potiče iz privlačenja jezgara i elektrona, član $V_{ee}(\rho)$ predstavlja potencijalnu energiju koja potiče iz odbijanja između elektrona, član izmene (korekcije) $E_{xc}(\rho)$ obuhvata sve ostale interakcije između elektrona. Svi članovi jednačine (6.3.3) su funkcije gustine elektrona.

Kon-Šamova procedura svodi se na rešavanje jednačine:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\sum_j^n \int \frac{|\xi_j(r_2)|^2}{\Delta r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) - \sum_I^N \frac{Z_I}{\Delta r_{II}} \right] \right) \xi_i = \epsilon_i \xi_i \quad (6.3.4)$$

gde V_{xc} predstavlja potencijal koji zavisi od energije izmene (korelacija) E_{xc} . Definiše se kao izvod energije izmene (korelacije) po gustini elektrona:

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \quad (6.3.5)$$

Jednačina (6.3.4.) može se jednostavnije napisati, članovi u zagradi se definišu kao Kon-Šamov jednoelektronski operator:

$$F_{KS}^i = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\sum_j^n \int \frac{|\xi_j(r_2)|^2}{\Delta r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) - \sum_I^N \frac{Z_I}{\Delta r_{II}} \right] \right) \xi_i = \epsilon_i \xi_i \quad (6.3.6)$$

Primenom LCAO metode i Rothan-Holove jedna ine, predhodni izraz se transformiše u oblik:

$$F^{KS} C = SC \quad (6.3.7)$$

gde S predstavlja matricu preklapanja, C -matrica ekspanzionih vektora, ϵ -matrica orbitalnih energija.

Ako se Kon-Šamov operator izrazi pomo u njegovih komponenti, pojavljuju se formule gotovo identi ne onima koje figurišu u Hartri-Fokovoj metodi. Razlika postoji u delu koji se odnosi na izmenu (korelaciju). Kod Kon-Šama, lan izmene (korelacije) predstavljen je integralom:

$$V_{-\epsilon}^{xc} = \int y_{-\epsilon}(r_1) V_{xc}(r_1) y_{\epsilon}(r_1) dr_1 \quad (6.3.8)$$

Pošto ne postoji na in da se lan izmene (korelacije) izvede, predložen je niz razli itih funkcionala, što je dovelo do mnoštva DFT metoda. Iako se forma funkcionala konstantno unapre uje, do danas ne postoji sistemati an na in da se funkcional poboljša tako da dostigne odre en nivo ta nosti. Modeli funkcionala gustine mogu se rutinski primeniti za odre ivanje ravnotežnih geometrija i geometrija prelaznih stanja kao i za ra unanje vibracionih frekvencija. Ovi modeli se mogu primeniti na molekule koje sadrže od 50 do 100 atoma.

Hibridni funkcionali

Ta an izraz za funkcional izmene je preduslov za dobijanje zna ajnijih rezultata iz teorije funkcionala gustine. Beke (Becke) je formulisao funkcionalne kod kojih se doprinos od izmene zasniva na mešavini Hartr-Fokove i DFT teorije. To se predstavlja slede im izrazom:

$$E_{XC}^{hibrid} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{XC}^{DFT} \quad (6.3.9)$$

gde c_{HF} i c_{DFT} predstavljaju konstante. Npr. funkcional *B3LYP*, definisan je slede im izrazom:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{B88} - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{LYP} - E_C^{VWN}) \quad (6.3.10)$$

U akronimu *B3LYP*, *B* (*B88*) poti e od Bekeovog funkcionala izmene, 3 od tri empirijska parametra (a_0 , a_X i a_C), *LYP* od funkcionala korelacije Lija, Janga i Para. *LDA*-funkcional izmene (aproksimacija lokalne gustine); *VWN*-funkcional korelacije (razvili su ga Vosko, Wilk i Nusair). *B3LYP* je jedna od najpopularnijih metoda.

6.4. Bazisni setovi

Bazisni set je skup analiti kih funkcija (bazisna funkcija) ili linearna kombinacija analiti kih funkcija. Ove funkcije su izabrane tako da što više li e na atomske orbitale koje se ne mogu dobiti direktnim rešavanjem Šredingerove jedna ine [152].

Izbor bazisa je važan korak u konkretnim ra unanjima. Zbog toga, izbor bazisa odre uju dva glavna faktora: brzina kojom orbitale, razvijene u izabranom bazisu, konvergiraju ka svojoj optimalnoj formi i lako a ra unanja neophodnih integrala u koje ulaze te bazisne funkcije. Ova dva faktora nisu nezavisna jedan od drugog.

U bazisnim setovima koriste se Slejterove (STO) i Gausove (GTO) atomske orbitale. Minimalni bazisni set ima jednu Slejterovu bazisnu funkciju za svako formalno popunjenu ili polupopunjenu orbitalu u atomu. To se naziva još i jednostruki zeta (*Single-Zeta*=*SZ*) bazisni set. Pokazalo se da kada je minimalni bazisni set, u jednom molekulskom ra unu, sa injen samo od po jedne STO za svaku popunjenu ljusku u svakom od atoma koji ulaze u sastav molekula, to vodi do neta nih numerikih rezultata. Bitan nedostatak Slejterovih funkcija je taj što ra unanje integrala nad Slejterovim funkcijama zahteva relativno puno vremena. Iz tog razloga, STO funkcije su postepeno zamenjene u *ab initio* ra unu sa Gausovim funkcijama koje omogu avaju brže ra unanje. Nedostaci minimalnog bazisnog seta, rešavaju se tako da se udvostru i (*Double-Zeta*=*DZ*) ili utrostru i (*Triple-Zeta*=*TZ*) bazisni set.

Popl je razvio valentne (*split-valence*) bazisne setove radi fokusiranja na valentne elektrone kod ve ine problema u ra unanju. Sa primenom ovog bazisnog seta, valentni elektroni se tretiraju pomo u višestrukog skupa bazisnih funkcija dok se unutrašnji elektroni tretiraju minimalnim bazisnim skupom.

Uvode se dodatne bazisne funkcije, polarizacione funkcije, koje omogu avaju bolji pristup u rešavanju problema raspodele elektrona tako što se dodaju orbitale iji je orbitalni kvantni broj ve i za jedan od onog koji je potreban za opis atoma u osnovnom stanju. Obeležavanje polarizacione funkcije je na dva na ina. Dodavanjem zvezdice na bazisni set ili dodavanjem oznake -p.

Interakcija konfiguracija

Interakcija konfiguracija (*Configuration Interaction - CI*) je metoda koja se zasniva na interakciji Hartri-Fokove talasne funkcije osnovnog stanja sa talasnim funkcijama ekscitovanih stanja [5]. Smatra se da e promocija jednog ili više elektrona iz popunjenih molekulskih orbitala, omogu iti da se elektroni lakše izbegavaju te e energija odbijanja biti manja od energije dobijene iz Hartri-Fokove metode. Naj eš e koriš ene CI metode su CID (talasne funkcije svih dvostrukih ekscitacija) i CISD (talasne funkcije jednostrukih i dvostrukih ekscitacija). QCISD metoda zasniva se na kvadratnoj interakciji konfiguracija i koriguje greške CISD metode.

Meler-Plesetove metode

Meler-Plesetova (*Møller-Plesset*) teorija koriguje Hartri-Fokov metod tako što uvodi efekte korelacije elektrona pomo u skupa aproksimacija [153]. Pretpostavimo da postoji operator koji se može podeliti na dva dela:

$$= \psi_0 + \hat{U} \quad (6.4.1)$$

\hat{U} -perturbacioni operator, λ -perturbacioni parametar, ψ_0 -Hartri-Fokov hamiltonijan
Talasna funkcija i energija mogu se predstaviti slede im izrazima:

$$\Psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots \quad (6.4.2)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (6.4.3)$$

Eksponenti u jedna inama (6.4.2) i (6.4.3) označavaju red perturbacione teorije. Uvrštavanjem izraza (6.4.1)-(6.4.3) u Šredingerovu jedna inu, dobija se sledeća jedna ina:

$$(\hat{H}_0 + \hat{U})(\psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + E^{(1)} + \dots)(\psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \dots) \quad (6.4.4)$$

Da bi jedna ina (6.4.4.) bila ta na za sve vrednosti ψ , vrednosti koeficijenta uz svaki stepen od ψ moraju biti međusobno jednake na obe strane jedna ine. Uvođenjem ovog zahteva, dobijaju se jedna ine koje prikazuju sukcesivno povećanje reda perturbacije. Može se pokazati da je zbir Meler-Plesetovih energija nultog i prvog reda jednak Hartri-Fokovoj energiji:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = E_0 \quad (6.4.5)$$

Onda se korelaciona energija može pisati u sledećem obliku:

$$E_{\text{kor}} = E^{(2)} + E^{(3)} + E^{(4)} + \dots \quad (6.4.6)$$

U jedna ini (6.4.3) zbir prva dva sabirka jednak je Hartri-Fokovoj energiji [jedna ina (6.4.5)]; treći sabirak ($E^{(2)}$) se smanjivati energiju i to je ono što se otkazuje od korekcije.

Meler-Plesetova metoda koja se zasniva na konfiguracijama dvostrukih ekscitacija naziva se korekcija drugog reda (MP2). Formulirani su i Meler-Plesetovi modeli višeg reda (MP3, MP4, MP5 i MP6). Glavna prednost Meler-Plesetove metoda je ta što su manje zahtevne od metoda interakcije konfiguracija.

Teorija spregnutih klastera

Teorija spregnutih klastera (*Coupled Cluster Theory = CCT*) opisuje talasnu funkciju na sledeći način:

$$\psi = e^{\hat{O}} \psi_0 \quad (6.4.7)$$

pri čemu je operator \hat{O} jednak:

$$\hat{O} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2 + \dots + \hat{O}_n \quad (6.4.8)$$

operator \hat{O} generiše sve konfiguracije elektrona [153]. Aproksimacija $\hat{O} = \hat{O}_2$ vodi do CCD metode (*Coupled Cluster Doubles*). Uključivanje operatora \hat{O}_1 vodi do metode

CCSD (*Coupled Cluster Singles and Doubles*) koja je zahtevnija od CCD metode. Zato je CCSD tipa metoda koja proizlazi iz teorije spregnutih klastera.

7. CILJ RADA

Cilj ove doktorske disertacije je dobijanje litijum halogenidnih klastera tipa Li_nX ($\text{X}=\text{F}, \text{I}$, $n=2-6$) pomoću Knudsenove cijelije postavljene u jonizacionu komoru masenog spektrometra i određivanje njihovih svojstava.

Masena spektrometrija je važna metoda u dobijanju, analizi i karakterisanju kako homogenih tako i heterogenih metalnih klastera. U tom cilju predložena su, u okviru ove disertacije, nova tehnička rešenja za korišćenje Knudsenove cijelije kao hemijskog reaktora za dobijanja heterogenih klastera litijuma sa halogenim elementima u magnetnom masenom spektrometru.

Eksperimentalni podaci o dobijanju klastera Li_nX ($\text{X} = \text{F}, \text{I}$) ($n=2-6$) su vrlo oskudni. Najveći broj podataka u literaturi postoji o Li_2F klasteru [78, 79] koji je tipičan predstavnik malih heterogenih klastera. Do sada je, iz grupe klastera Li_nI ($n=2-6$) potvrđeno postojanje samo Li_2I i određena je njihova energija jonizacije [93]. Svrha ovog rada je dobijanje što većeg broja eksperimentalnih podataka o načinu dobijanja ovih klastera što bi upotpunilo oskudne i često različite podatke iz literature.

Energija jonizacije, kao važna veličina, daje podatke o broju i vrsti hemijskih veza koja se formiraju između atoma. Cilj rada je bio ostvarivanje pogodnih uslova za eksperimentalno i teorijsko određivanje energije jonizacije klastera Li_nX ($\text{X} = \text{F}, \text{I}$) ($n=2-6$) kao i strukture heterogenih klastera Li_nI ($n=2-6$).

8. EKSPERIMENTALNI DEO

8.1. MASENA SPEKTROMETRIJA

Masena spektrometrija je metoda razdvajanja jona u gasnoj fazi na osnovu odnosa mase i naelektrisanja (m/ze , m je masa a z broj elementarnih naelektrisanja e).

Maseni spektrometar je ure aj koji proizvodi mlaz jona ispitivane supstance, razdvaja jone prema njihovom odnosu mase i naelektrisanja (m/ze) pomo u magnetnog analizatora i daje izlazne mlazeve iz kojih se mogu odrediti mase i intenziteti svih detektovanih jona. Prvi takav ure aj je konstruisao *Thomson* 1907. godine, a usavršili *Aston* i *Dampster*.

Savremeni maseni spektrometri imaju razli ite primene i razlikuju se jedan od drugog, pre svega, prema vrsti jonizacije i tipu masenog analizatora. Osnovne komponente masenog spektrometra su jonski izvor, maseni analizator i detektor jona. Ceo sistem se nalazi u visokom vakuumu. Joni se mogu dobiti na razli ite na ine i zato se kaže da postoje razli iti tipovi jonskih izvora. Neki od naj eš ih na ina jonizacije su: jonizacija elektronima (EI), površinska/termalna jonizacija (TI), elektrosprej jonizacija (ESI), jonizacija i desorpcija laserom (LD), jonizacija u induktivno spregnutoj plazmi (ICP), laserska desorpcija i jonizacija pomo u matriksa (MALDI), hemijska jonizacija (CI), jonizacija ubrzanim atomima ili jonima (FAB/FIB (SIMS)), jonizacija i desorpcija u elektri nom polju (FD/FI), jonizacija u varnici (SS). Namena jonskog izvora je da stvori jonski mlaz iji sastav odgovara supstanci od koje je uzorak na injen. Najpogodniji izvor za jonizaciju zavisi od prirode uzorka i podataka koji se žele dobiti.

Ekperimentalni rezultati u ovom radu dobijeni su na magnetnom masenom spektrometru MS-1-MT (*Mass Spectrometer-1-Multy Technic*). Ure aj je napravljen u Laboratoriji za fizi ku hemiju Instituta za nuklearne nauke “Vin a”.

8.1.1. Maseni spektrometar sa više tehnika rada (MS-1-MT)

Maseni spektrometar MS-1-MT ima magnetni maseni analizator sa jednostrukim fokusiranjem, ugao skretanja jonskog snopa 90^0 , radijus krivine je 12-in ni. Detektor je

elektronski kanalski multiplikator, pojačanje 10^8 . Radi u oblasti vakuuma (10^{-5} Pa). Visoki vakuum postiže se pomoću dve mehaničke i dve difuzione pumpe.

Osnovni delovi masenog spektrometra MS-1-MT su jonski izvor, izvor elektrona, kolektor jona, uvodnik gasa, mehanička pumpa, Knudsenova elija, difuziona pumpa, balansni balon, manometri, elektrometar, pisač.

Tehnike rada koje poseduje MS-1-MT su:

1. Udar elektrona (koristi se za jonizaciju direktno uvedenog gasa ili jonizaciju neutrala).
2. Termalna jonizacija (metalne niti koje služe za jonizaciju smeštene su u jonizacionoj komori)
3. Visoko temperaturna masena spektrometrija (ispitivanje hemijskih procesa u heterogenim sistemima, interakcija gas-vrsta faza na visokim temperaturama; ispitivanja se vrše pomoću Knudsenove efuzione elije, Langmirove elije za slobodno isparavanje ili pirolitičke elije koje se koriste kao izvor neutrala koji se dalje jonizuju udarom elektrona).
4. Lasersko otparavanje mete (prati se laserska desorpcija sa površine ili otparavanje mete; stvoreni gasoviti proizvodi tj. neutrali nalaze se u komori za jonizaciju gde se direktno jonizuju udarom elektrona)
5. Kriogena masena spektrometrija (ispitivanje procesa na niskim temperaturama, što omogućava stvaranje klastera; prehladivanje gasova se vrši do temperature te nog azota uz adijabatsku ekspanziju u rasponu pritisaka od 10^5 do 10^{-3} Pa).

Navedene metode mogu se menjati prema potrebama eksperimenta. Tako sistem za površinsku jonizaciju možemo ukloniti iz jonizacionog izvora i staviti neki od izvora neutrala ili pak posmatrati samo jonizaciju udarom elektrona. Prednost ovog masenog spektrometra u odnosu na ostale je mogućnost istovremenog korišćenja više tipova jonizacije što proširuje njegove mogućnosti u istraživačkom radu.

Dobar jonski izvor u masenom spektrometru mora davati stabilnu jonsku struju u opsegu od 10^{-10} do 10^{-19} A. Pri tome, obrazovana jonska struja mora imati što manju raspodelu po energijama. Verovatnoća da joni različitih masa dospeju do analizatora mora biti ista (odsustvo masene diskriminacije u izvoru). To su osnovni zahtevi za savremeni jonski izvor. Oni se razlikuju na osnovu principa jonizacije. Visokotemperaturna masena spektrometrija koristi jonizaciju elektronskim udarom,

fotojonizaciju i površinsku jonizaciju. Ukratko e biti izložene dve osnove metode jonizacije koje se koriste u ovom radu: jonizacija elektronima i termalna (površinska) jonizacija.

8.1.2. Jonski izvor sa udarom elektrona

Pri sudaru neutralnih molekula N sa elektronima (energija elektrona ima vrednosti od 0 do 100 eV), mogu nastati razli iti procesi jonizacije sa obrazovanjem pozitivnih, negativnih i višestruko naelektrisanih jona. Jonska struja koja nastaje u izvoru može biti predstavljena kao:

$$i = \beta n_0 Q S i_e \quad (8.1.1.)$$

i -jonska struja, i_e - elektronska struja, Q - efikasni presek za jonizaciju, S -dužina puta elektrona u jonizacionoj komori, n_0 - gustina gasa u jonizacionoj komori, β -efektivnost izvla enja jona.

Tipi ne vrednosti:

$$i_e = 10^{-3} \text{ A}$$

$$n_0 = 2,5 \cdot 10^{16} \text{ molekula/cm}^3$$

$$\beta = 2-100 \%$$

$$i = 10^{-10} \text{ A}$$

Osetljivost izvora dozvoljava ispitivanje uzoraka koji sadrže od 10^5 do 10^7 molekula. Jonski izvor sa udarom elektrona, koji je koriš en u ovom radu, bazira se na modelu koji je usavršio Nier. Za jonizaciju snopa neutrala koriste se elektroni koji se stvaraju termoelektronskom emisijom zagrejane niti koja se nalazi van jonizacione komore. Nit za termoelektronsku emisiju naj eš e je od renijuma ili volframa. Stvoreni elektroni se usmeravaju (kolimišu) i ubrzavaju elektrodama koje se nalaze izme u niti i jonizacione komore. Elektroni sti u kineti ku energiju saopštenu razlikom potencijala izme u niti i jonizacione komore i stižu u komoru za jonizaciju. Energijska širina elektronskog snopa kre e se od 0,4 do 1,2 eV. Ova vrednost odgovara širini na poluvisini drugog izvoda krive jonizacione efikasnosti helijumovih jona (He^+). Širina elektronskog snopa u eksperimentim prikazanim u ovom radu je 0,5 eV, polovina od date vrednosti je greška u odre ivanju energije jonizacije ispitivanog klastera.

U cilju sužavanja elektronskog snopa i povećanja dužine puta elektrona u jonizacionoj komori primenjuje se pomoćno magnetno polje koje su linije sile paralelne sa elektronskim snopom (aksijalno polje), što izaziva kretanje elektrona po spirali oko polja.

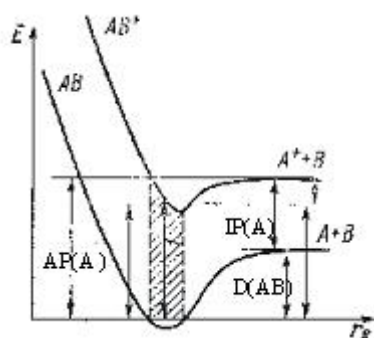
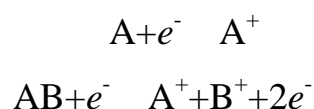
Elektroni koji prođu kroz jonizacionu komoru skupljaju se na posebnoj elektrodi, anodi ili trapu. Elektroni stvoreni na opisani način vrše jonizaciju neutrala.

Nastali joni se izvlače na dva načina iz jonizacione komore i usmeravaju prema analizatoru: potiskuju se potiskujućom elektrodom (na engleskom: ripeler) ili se izvlače ubrzavajućim naponom kroz izlazni procep na komori. Stvorene jone dalje zahvata fokusirajuće polje stvoreno razlikom potencijala između jonizacione komore i elektrode. Na taj način se oblikuje jonski snop. Ubrzanje stvorenih jona vrši se između elektroda. Konačno kolimisanje vrši se između elektroda nakon čega jonski snop biva ubačen u analizator.

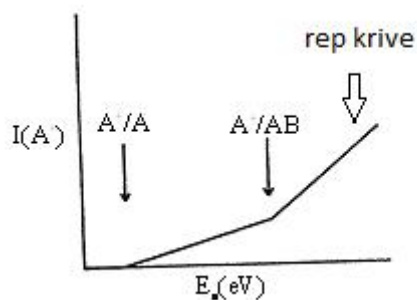
Energija jonizacije određena metodom elektronskog udara

Zavisnost struje jona (I_j) od energije elektrona (E_e) naziva se kriva jonizacione efikasnosti [$I_j=f(E_e)$]. Minimalna E_e potrebna za pojavljivanje jona naziva se pojavni potencijal AP (na engleskom: appearance potential).

Fina struktura krive jonizacione efikasnosti (postojanje preloma na krivoj jonizacione efikasnosti) potiče od formiranja jona od različitih vrsta čestica (npr. formiranje A^+ iz A i AB) ili od stvaranja jona iz atoma ili molekula u različitim elektronskim stanjima (npr. formiranje A^+ iz A u različitim elektronskim stanjima A^* , A^{**}).



Slika 8.1.1. Formiranje A^+ iz AB.



Slika 8.1.2. Energetska raspodela elektrona na krivoj jonizacione efikasnosti

Zbog energijske nehomogenosti (kona ne energetske širine) elektronskog snopa nastale usled: Maxwell-ove raspodele elektrona po energijama emitovanih sa usijane katode, efekta prostornog naelektrisanja, efekta površinskog naelektrisanja (usled adsorpcije estica na zidovima komore), prodora elektri nog polja izvla e ih elektroda i elektri nog polja potiskuju e elektrode, javlja se “rep” na krivoj jonizacione efikasnosti.

Za ta no odre ivanje energije jonizacije koriste se standardni uzorci poznatog pojavnog potencijala i slede e metode:

1. Metoda iš ezavaju e jonske struje – pojavni potencijal, AP je jednak energiji elektrona, E_e na kojoj iš ezavaju struje I_j uzorka i standarda.
2. Metoda linearne ekstrapolacije – ekstrapolacija linearnih delova krivih jonizacione efikasnosti uzorka i standarda do nulte struje I_j .
3. Metoda ekstrapolisane razlike – mere se razlike energije elektrona E_e za razli ite vrednosti struja I_j uzorka i standarda, a zatim se kriva $E_e=f(I_j)$ ekstrapoliše do nulte vrednosti I_j . E_e na $I_j=0$ uzima se kao razlika pojavnih otencijala AP uzorka i standarda.
4. Semilogaritamska metoda – iz krivih $\ln I_j = f(E_e)$ uzorka i standarda odre uju se njihov pojavni potencijali.
5. Metoda drugog izvoda – za AP uzorka i standarda uzima se E_e na kojoj drugi izvod krive jonizacione efikasnosti ima maksimum.

8.1.3. Površinska jonizacija

Metodom površinske jonizacije (SI) mogu se analizirati uzorci u sva tri agregatna stanja i mogu se dobiti pozitivni (PSI-Positive Surface Ionization) i negativni (Negative Surface Ionization) joni.

Prednosti izvora za površinsku jonizaciju su:

1. Jone obrazuje samo analizirana supstanca nanescna na nit, drugi joni mogu nastati samo u sekundarnim procesima, što smanjuje fon.
2. Efikasnost izvora za površinsku jonizaciju iznosi 10-50 %, dok je efikasnost izvora sa udarom elektrona oko 0,1 %.
3. Joni emitovani iz izvora za površinsku jonizaciju su energijski mnogo homogeniji.
4. U izvorima za površinsku jonizaciju se obi no ne formiraju višestruko jonizovani joni.

Nedostaci metode površinske jonizacije:

1. Ograni enost izbora elemenata koji se mogu analizirati (elementi sa niskom energijom jonizacije i visokim elektronskim afinitetom).
2. Izmena probe zahteva dosta vremena.
3. Reproductivnost rezultata je dosta mala.

Energija jonizacije klastera odre uje se Saha-Langmuir-ovom jedna inom, iz koli nika intenziteta struje referentnog i ispitivanog jona. Ovakav na in koriš enja Saha-Langmuir-ove jedna ine predložio je Ionov [26]. Izmerena struja jona, I^+ (I^-) je proporcionalna fluksu jona emitovanih sa površine, n^+ (n^-):

$$I^+ \propto n^+ = NS^+ = N \frac{\Gamma^+}{\Gamma^+ + 1} \quad I^- \propto n^- = NS^- = N \frac{\Gamma^-}{\Gamma^- + 1} \quad (8.1.2.)$$

– stepen jonizacije, $\Gamma = \frac{n_M^+}{n_M}$

– keoficijent jonizacije, $S = \frac{n_M^+}{N_M}$

N_M - broj neutralnih estica koji pada na jedinicu jonizuju e površine u jedini vremena,

n_M - broj atoma neutralnih estica koji isparavaju sa površine, n_M^+ - broj pozitivnih jona

Kada je fluks čestica N koje padaju na površinu konstantan ($N=\text{const}$) i kada je $\ll 1$ struja jona data je Saha- Langmirovom jednačinom:

$$I^+ = A^+ e^{\frac{w-EI}{kT}} \quad (8.1.3.)$$

I^+ , I^- - struja jona koja se meri u masenom spektrometru, A -konstanta, w - izlazni rad metalne površine, EA - elektronski afinitet atoma, EI - energija jonizacije, Ove jednačine važe samo kada dolazi do jonizacije čestica iz neutrala:



SI - površinska jonizacija, M - atom, molekul, radikal.

U slučaju kada joni nastaju kao posledica različitih reakcija na površini, situacija je mnogo komplikovanija i ne postoji generalno izraz za struju ovih jona. Često je vrlo teško egzaktno odrediti mehanizam nastanka ovih jona.

Saha-Langmuir-ova jednačina za posmatrani jon klastera može se napisati u sledećem obliku:

$$I_{jon}^+ = A e^{\frac{w-EI_{jon}}{kT}} \quad (8.1.4.)$$

w - izlazni rad niti (eV), E_{jon} - energija jonizacije jona klastera (eV), A -konstanta, I_{jon}^+ - intenzitet pozitivnih jona).

Na isti način može da se napiše i Saha-Langmuir-ova jednačina za referentni jon:

$$I_{ref}^+ = A e^{\frac{w-EI_{ref}}{kT}} \quad (8.1.5.)$$

w - izlazni rad niti (eV), E_{ref} - energija jonizacije referentnog jona (eV), A -konstanta, I_{ref}^+ - intenzitet referentnih jona).

Referentni jon je jon alkalnog metala koji ulazi u sastav ispitivanog klastera. Merenjima količina jonskih struja uzorka i referentnog metala (čija energija jonizacije je poznata) u funkciji temperature možemo odrediti energiju jonizacije. Deljenjem Saha-Langmuir-ovih jednačina za ispitivani jon i za referentni jon dobija se jednačina Ionova koja se može napisati u obliku:

$$\ln \frac{I(\text{ref}^+)}{I(\text{jon}^+)} = \ln A + \left(\frac{EI(\text{jon}^+) - EI(\text{ref}^+)}{kT} \right) \quad (8.1.6.)$$

gde su $I(\text{ref}^+)$ – intenzitet struje referentnog jona; $I(\text{jon}^+)$ – intenzitet struje jona klastera
ija se energija jonizacije odre uje; T – temperatura jonizacije (K).

Iz zavisnosti $\ln \frac{I(\text{ref}^+)}{I(\text{jon}^+)} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ odre uje se koeficijent pravca i na osnovu poznate
vrednosti energije jonizacije referentnog alkalnog metala izra una se vrednost energije
jonizacije odgovaraju eg klastera.

8.1.4. Maseni analizator

Maseni analizator ostvaruje primarnu funkciju masene analize, a to je
razdvajanje jona iz jonskog izvora prema masama i omogu ava merenje njihovih
intenziteta. U prakti noj primeni postoji veliki broj razli itih masenih analizatora. Širu
primenu našli su slede i tipovi: magnetni maseni analizator sa jednostrukim
fokusiranjem, magnetni maseni analizator sa dvostrukim fokusiranjem, maseni
analizator sa vremenom preleta (TOF), kvadrupolni maseni analizator (QMS).

Danas se razvijaju maseni spektrometri koje kombinuju jonski izvor sa više
masenih analizatora što proširuje mogu nosti primene masene spektrometrije (tandem
masena spektrometrija MS/MS).

Magnetni maseni analizator

Maseni analizator je deo masenog spektrometra, njegov osnovni zadatak je
razdvajanje jona mase m od jona bliske mase $m + \Delta m$ na osnovu odnosa m/ze i zatim
fokusiranje odvojenih jonskih snopova. Ulogu masenog analizatora u masenom
spektrometru MS-1-MT ima sektrosko magnetno polje, ugao sektora iznosi 90° , što
odgovara i uglu skretanja jona, polupre nik krivine kod MS-1-MT iznosi 32 cm. U
ovom radu je koriš en jednostruko fokusiraju i magnetni maseni analizator. Magnetno
polje postavljeno je tako da su jonski izvor i detektor na istom rastojanju od magneta sa

različitih strana. Ovakav raspored obezbeđuje da se jonski izvor i detektor ne nalaze pod diskriminirajućim dejstvom magnetnog polja.

Joni pod pravim uglom ulaze u magnetno polje tako da vektor magnetne indukcije (\vec{B}) normalan je na vektor brzine jona (\vec{v}), zato joni imaju samo centripetalno ubrzanje (F_C). Magnetno polje deluje na jone Lorentz-ovom silom (F_L) koja je data izrazom:

$$\vec{F}_L = ze(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (8.1.7.)$$

\vec{v} i \vec{B} označavaju vektore brzine jona i magnetne indukcije; Kako su ovi vektori međusobno normalni, jednačina (8) se može napisati u skalarnom obliku:

$$F_L = ze v \cdot B \quad (8.1.8.)$$

Pod dejstvom Lorencove sile joni se kreću po krugu poluprečnika r sa centripetalnim ubrzanjem koje iznosi $\frac{v^2}{r}$. Poluprečnik kruga može se odrediti kada se izjednače intenziteti centrifugalne sile F_C :

$$F_C = \frac{mv^2}{r} \quad (8.1.9)$$

i Lorencove F_L pa sledi je:

$$\frac{mv^2}{r} = ze v \cdot B \Rightarrow \frac{mv}{r} = ze B \quad (8.1.10.)$$

Na osnovu poslednjeg izraza vidimo da magnetno polje vrši disperziju po momentima impulsa, a ne po masama. Da bi se izvršilo razlaganje po masama potrebno je da joni imaju istu kinetičku energiju jer tada joni različite mase imaju različite impulse. Pozitivni joni, stvoreni u jonskom izvoru, istu energiju dobijaju prolaskom kroz razliku potencijala (U):

$$\frac{mv^2}{2} = zeU \quad (8.1.11.)$$

gde je m -masa jona, v -brzina jona, z -naboj jona. Kombinovanjem jednačina (8.1.10) i (8.1.11) dobija se krajnji izraz:

$$\frac{m}{ze} = \frac{r^2 B^2}{2U} \quad (8.1.12.)$$

Pošto je (r) konstantno, i ako (U) u inimo konstantnim, onda promenom vrednosti magnetne indukcije razli ite vrednosti m/ze se detektuje i dobija maseni spektar (intenzitet jona u funkciji m/ze).

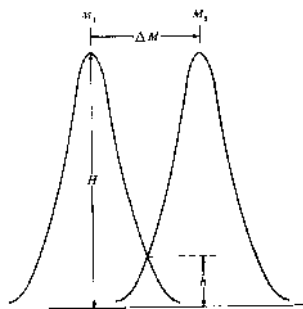
Važne karakteristike svakog masenog spektrometra su apsolutna granica detekcije, mo razlaganja (rezolucija) i osetljivost.

Apsolutna granica detekcije je najmanja koli ina (koncentracija) nekog elementa ili jedinjenja koja se može detektovati pod datim uslovima. Na granicu detekcije uti u: “šum” instrumenta (elektri ni signal na detektoru koji ne poti e od dolaska jona na detektor) i fon (maseni spektar koji ne poti e od uzorka).

Rezolucija (R) se definiše kao najve a masa M na kojoj instrument može razložiti dve susedne mase ($M=M_1-M_2$) prema odre enom kriterijumu:

$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

Naj eš e se koristi kriterijum “10 % doline”, prema kome je rezolucija jednaka najve oj masi M na kojoj dva susedna pika M i $M+1$, istih visina imaju izme u sebe dolinu koja iznosi 10 % njihove visine.



Slika 8.1.3. Na in odre ivanja rezolucije - kriterijum “10 % doline”, M_1 i M_2 susedne mase ije se mase razlikuju za M , H -visina pika, h - 10 % od visine pika.

U najširem smislu osetljivost možemo definisati kao odnos intenziteta izlaznog signala (struje jona) i broja neutrala unetih u jonizacioni izvor (broj neutrala može se odrediti iz pritiska u jonskom izvoru, fluksa probe, težina uzorka utrošena u jedinici vremena itd).

Osetljivost se uvek izražava za određenu jonsku vrstu zbog različite efikasnosti jonizacije, različite transmisije jona u analizatoru itd. Osetljivost i rezolucija su obrnuto proporcionalni, zbog čega se rezolucija definiše za datu osetljivost i obrnuto. Npr. kod magnetnog spektrometra rezolucija je jednaka:

$$R = \frac{r}{S_i + S_u + S}$$

gde su r -poluprečnik krivine analizatora, S_u -ulazni razrez, S_i -izlazni razrez, S -konstanta. Povećanjem S_i i S_u povećava se broj jona koji stižu na detektor tj osetljivost, ali se smanjuje rezolucija.

8.1.5. Detekcioni sistem

Sistem za detekciju sastoji se od supresora, konverzione dinode, elektronskog multiplikatora i kolektora. Supresor kolimiše snop jona koji dolazi iz analizatorske cevi. Joni udaraju u konverzionu dinodu iz koje izbijaju sekundarne elektrone. Sekundarni elektroni ulaze u elektronski multiplikator gde se umnožavaju (pojačanje je 10^8 puta) i stižu do kolektora. Kolektor je povezan sa visokoomskim otpornikom, tako da stvorena jonska struja izaziva pad napona na tom otporniku. Kod masenog spektrometra koji se koristi u ovom radu postoji mogućnost izbora otpornika od 10^5 , 10^7 i 10^9 . Ovaj pad napona srazmeran je struji jona stvorenih u jonskom izvoru, što je proporcionalno intenzitetu pika u jednom masenom spektru.

Važno mesto u detekcionom sistemu masenih spektrometara ima pojačanje tj. elektronski multiplikator. Razlog je činjenica da u jonskom izvoru približno jedan od 10^4 molekula prelazi u jonsko stanje. Oblast jonske struje koju treba detektovati je reda 10^{-16} do 10^{-8} A. Elektronski multiplikatori kanalskog tipa tj. *Channeltron*, pokazali su se kao vrlo efikasni za tu svrhu. *Channeltron* je varijanta elektronskog multiplikatora, gde su diskretne dinode zamenjene kontinualnim dinodama. Kod elektronskih multiplikatora faktor pojačanja zavisi od prirode jona (mase, naelektrisanja, strukture) i energije jona. Elektronski multiplikator kanalskog tipa je zakrivljena staklena cev čiji je zid sa unutrašnje strane presvučen tankim slojem poluprovodničkog materijala (SnO) tretiranog posebnim postupkom. Pri postavljanju razlike potencijala na krajeve cevi (3 kV), otporna površina stvara kontinualnu dinodu.

8.1.6. Vakuum sistem

Radni vakuum postiže se pomoću dve mehaničke i dve difuzionne pumpe. Mehaničke pumpe (MP) služe za postizanje predvakuuma u jonizacionoj komori (JK) i u difuzionim pumpama (DP), ali naravno ne istovremeno. Postupak postizanja radnog vakuuma je sledeći. Mehaničke pumpe, preko kontinualnih ventila (KV), postiže se vakuum od 10^{-3} mbara u jonizacionoj komori. Zatim se zatvore kontinualni ventili (KV) i otvore ventili SV da bi se pomoću mehaničkih pumpi ostvario predvakuum u difuzionim pumpama. Posle postizanja predvakuuma (10^{-3} mbara) otvaraju se veliki ventili (VV) u cilju postizanja radnog vakuuma u jonizacionoj komori od 10^{-7} mbar-a.

8.1.7. Maseni spektar

Maseni spektar je analitički prikaz rezultata masenospektrometrijskog merenja, koji daje intenzitet pojedinih jona u funkciji m/z . Pad napona na visokom otporniku, pomenutom u predhodnom poglavlju, srazmeran je struji stvorenih jona u jonskom izvoru, što je proporcionalno intenzitetu pika u masenom spektru. Maseni spektar dobija se u grafičkom obliku na odgovarajućem registratoru, iz koga se normalizovanjem relativnih intenziteta svih pikova u odnosu na najintenzivniji pik priprema spektar u linijskom obliku ili u obliku tablice.

Postoje sledeće vrste jona: molekulski, fragmentni, metastabilni, preuređeni, izotopi, višestruko naelektrisani i negativni.

9. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovoj disertaciji prikazujemo rezultate eksperimentalnih i teorijskih ispitivanja klastera tipa Li_nX , ($\text{X}=\text{F}, \text{I}$, $n=2-6$). U cilju jednostavnijeg prikaza dobijenih rezultata prvo ćemo prikazati rezultate teorijskih izračunavanja, a u drugom delu će biti predstavljeni eksperimentalno dobijeni podaci. Prikazat ćemo analizu i diskusiju eksperimentalno dobijenih podataka koje smo zatim uporedili sa odgovarajućim teorijski izračunatim podacima kao i rezultatima iz literature koji se odnose na ovaj tip klastera.

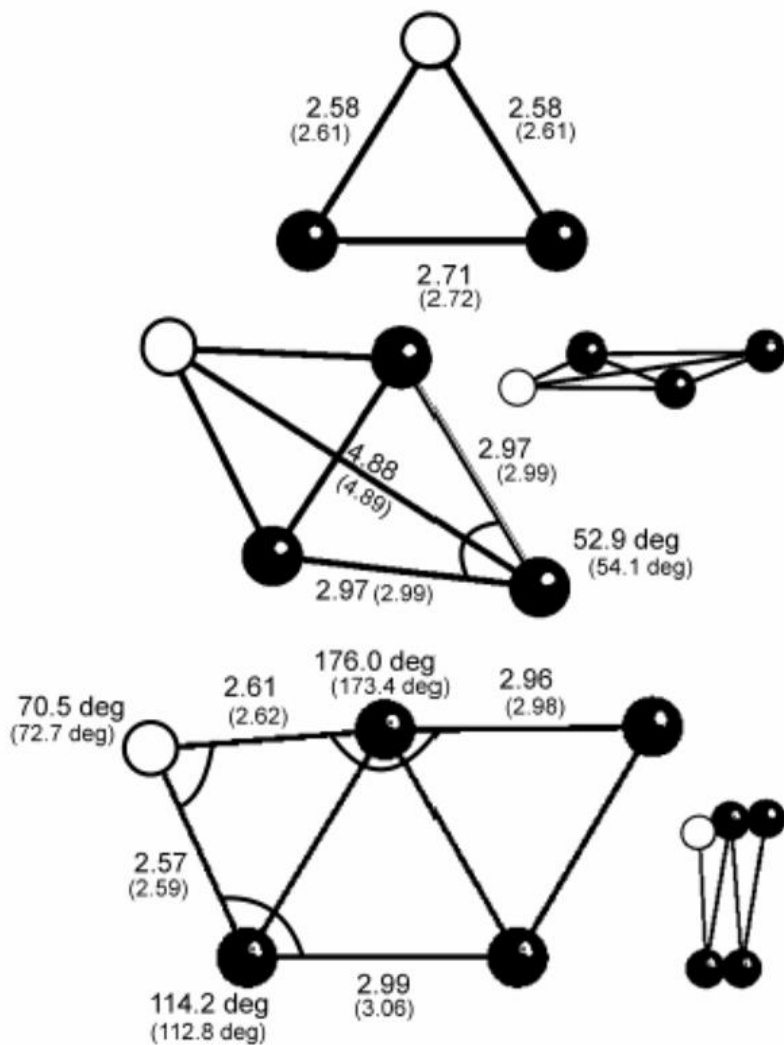
9.1. Teorijski proračuni

Teorijski proračuni su izvedeni korišćenjem MOLPRO 2006.1 programskog paketa za kvantno hemijska izračunavanja [155]. Geometrije osnovnog elektronskog stanja Li_nI (2, 3, 4) vrsta optimizovane su korišćenjem B3LYP funkcionala u cc-pVQZ, bazisnom setu za litijum i korišćenjem proširenog cc-pVQZ-PP bazisnog seta za jod [156].

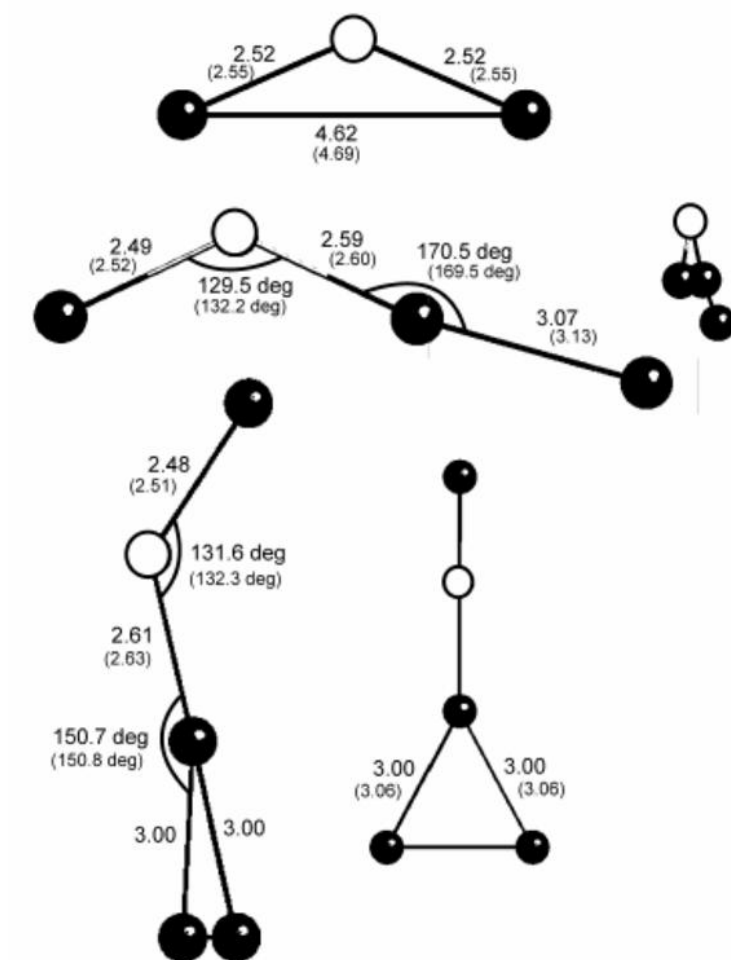
Aug-cc-pVQZ-PP je relativistički pseudopotencijal za mala jezgra u korelaciono konzistentnom bazisnom setu koji se sastoji od [7s, 6p, 5d, 3f, 2g] kontrahovanog skupa funkcija sa dodatkom jezgarnog i spin-orbitnog potencijala. Takođe, urađena je optimizacija sa RHF-MP2, RHF-RCCSD(T) i RHF-RQCISD(T) metodama u trostrukom-zeta (cc-pVTZ) bazisnom setu za litijum i cc-pVTZ-PP bazisnom setu za jod, u cilju dobijanja rezultata za energiju jonizacije za nekoliko nivoa teorije.

Harmonijske frekvencije, nulta energija vibracije (*ZPVE*), adijabatska energija jonizacije (*aEI*) i vertikalna energija jonizacije (*vEI*) izračunate su na B3LYP/cc-pVQZ(Li), aug-cc-pVQZ-PP(I) i *ab initio* RQCISD(T)/cc-pVTZ(Li), cc-pVTZ-PP(I) nivoima teorije. Izračunate su energije veze za nekoliko različitih reakcija. Rezultati za RHF-RQCISD(T) harmonijske frekvencije, *ZPVE*, *aEI* i *vEI* skoro su iste vrednosti kao i odgovarajućim RHF-RCCSD(T). RQCISD(T) u kvadrupol-zeta bazisnom setu ne poboljšava značajno rezultate, npr., (*aEI*) za Li_2I odgovara vrednosti 4.41 eV u cc-pVTZ bazi i 4.42 eV u cc-pVQZ bazisnom setu.

Na slikama 9.1.1. i 9.1.2. prikazane su teorijski izra unate geometrijske strukture osnovnog stanja Li_nI ($n=2-4$) klastera. U tabelama 9.1.1, 9.1.2 i 9.1.3 navedene su vrednosti teorijskog izra unavanja za Li_nI ($n= 2, 3, 4$).



Slika 9.1.1 Geometrijska struktura osnovnog elektronskog stanja neutralnih Li_nI ($n=2-4$) klastera teorijski izra unata koriš enjem UB3LYP/cc-pVQZ(Li), aug-cc-pVQZ-PP(I). U zagradama se nalaze vrednosti ravnotežne dužine veze i uglova izme u veza izra unate pomo u RQCISD(T)/cc-pVTZ(Li), cc-pVTZ-PP(I) metode. Dužina veze je izražena u angstromima (Å), vrednost uglova izražena je u stepenima.



Slika 9.1.2 Geometrijska struktura osnovnog elektronskog stanja pozitivno naelektrisanih Li_nI ($n=2-4$) klastera teorijski izra unata pomo u UB3LYP/cc-pVQZ(Li), aug-cc-pVQZ-PP(I). U zagradama se nalaze vrednosti ravnotežne dužine veze i uglova izme u veza izra unate pomo u RQCISD(T)/cc-pVTZ(Li), cc-pVTZ-PP(I) metode. Dužina veze je izražena u angstromima (Å), vrednost uglova izražena je u stepenima.

Tabela 9.1.1 Rezultati *ab initio* izra unavanja u 1^2A_1 i 1^1A_1 osnovnog elektronskog stanja Li_2I i Li_2I^+ , redom.

	$1^2A_1 (Li_2I)$		$1^1A_1 (Li_2I^+)$	
aEI / (eV)	4.53 ^{a)}		4.41 ^{b)}	
vEI / (eV)	5.26 ^{a)}		5.19 ^{b)}	
Harmonijska frekvencija (cm^{-1})	1 = 232 ^{a)} 253 ^{b)} 2 = 309 ^{a)} 315 ^{b)} 3 = 388 ^{a)} 393 ^{b)}		1 = 66 ^{a)} 62 ^{b)} 2 = 393 ^{a)} 387 ^{b)} 3 = 397 ^{a)} 392 ^{b)}	
ZPVE / ($kJmol^{-1}$)	5.555 ^{a)} 5.748 ^{b)}		4.723 ^{a)} 4.662 ^{b)}	
Energija disocijacije ($kJmol^{-1}$)	84.538	za reakciju	Li_2I	$Li + LiI$
	1166.002	za reakciju	Li_2I	$Li_2 + I$

^{a)} UB3LYP/Li=cc-pVQZ,I=aug-cc-pVQZ-PP

^{b)} RQCISD(T)/Li=cc-pVTZ,I=cc-pVTZ-PP

Tabela 9.1.2. Rezultati *ab initio* izra unavanja u 1^1A_1 i $1^2A'$ osnovnog elektronskog stanja Li_3I i Li_3I^+ , redom.

	$1^1A_1 (Li_3I)$	$1^2A' (Li_3I^+)$
aEI / (eV)	5.07 ^{a)}	5.09 ^{b)}
vEI / (eV)	5.56 ^{a)}	5.61 ^{b)}
Harmonijska frekvencija (cm^{-1})	$1 = 106^a) 108^b)$ $2 = 188^a) 192^b)$ $3 = 196^a) 195^b)$ $4 = 319^a) 316^b)$ $5 = 320^a) 327^b)$ $6 = 404^a) 405^b)$	$1 = 37^a) 36^b)$ $2 = 55^a) 51^b)$ $3 = 75^a) 69^b)$ $4 = 158^a) 163^b)$ $5 = 388^a) 397^b)$ $6 = 418^a) 413^b)$
ZPVE / ($kJmol^{-1}$)	8.540 ^{a)} 8.579 ^{b)}	5.764 ^{a)} 5.820 ^{b)}
Energija disocijacije ($kJmol^{-1}$)	125.110 za reakciju	$Li_3I \quad Li + Li_2I$
	124.147 za reakciju	$Li_3I \quad Li_2 + LiI$

^{a)} UB3LYP/Li=cc-pVQZ,I=aug-cc-pVQZ-PP

^{b)} RQCISD(T)/Li=cc-pVTZ,I=cc-pVTZ-PP

Tabela 9.1.3. Rezultati *ab initio* izra unavanja u 1^1A_1 i $1^2A'$ osnovnog elektronskog stanja Li_4I i Li_4I^+ , redom.

	$1^2A'$ (Li_4I)		$1^1A'$ (Li_4I^+)	
aEI / (eV)	4.40 ^{a)}		4.37 ^{b)}	
vEI / (eV)	4.83 ^{a)}		4.78 ^{b)}	
Harmonijska frekvencija (cm ⁻¹)	1 = 68 ^{a)}	71 ^{b)}	1 = 10 ^{a)}	4 ^{b)}
	2 = 100 ^{a)}	96 ^{b)}	2 = 38 ^{a)}	36 ^{b)}
	3 = 130 ^{a)}	124 ^{b)}	3 = 40 ^{a)}	38 ^{b)}
	4 = 147 ^{a)}	148 ^{b)}	4 = 81 ^{a)}	76 ^{b)}
	5 = 177 ^{a)}	177 ^{b)}	5 = 130 ^{a)}	128 ^{b)}
	6 = 249 ^{a)}	249 ^{b)}	6 = 232 ^{a)}	221 ^{b)}
	7 = 277 ^{a)}	277 ^{b)}	7 = 305 ^{a)}	299 ^{b)}
	8 = 352 ^{a)}	360 ^{b)}	8 = 386 ^{a)}	393 ^{b)}
	9 = 395 ^{a)}	403 ^{b)}	9 = 423 ^{a)}	419 ^{b)}
ZPVE / (kJmol ⁻¹)	8.674 ^{a)}	8.770 ^{b)}	8.048 ^{a)}	7.966 ^{b)}
Energija disocijacije (kJmol ⁻¹)	64.031	za reakciju Li_4I	$Li + Li_3I$	
	103.639	za reakciju Li_4I	$Li_2 + Li_2I$	

^{a)} UB3LYP/Li=cc-pVQZ,I=aug-cc-pVQZ-PP

^{b)} RQCISD(T)/Li=cc-pVTZ,I=cc-pVTZ-PP

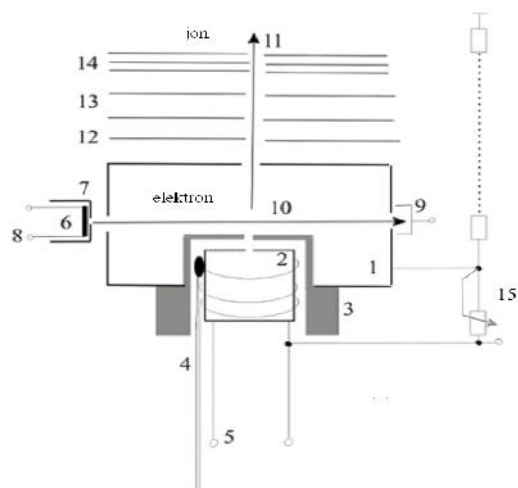
9.2. Eksperimentalni rezultati

Eksperimentalni deo ove teze sastoji se iz dva dela. U prvom delu smo istraživali optimalne eksperimentalne uslove za stvaranje klastera. U drugom delu eksperimenta, smo, korišćenjem dvaju metoda: metode elektronskog udara i metode površinske jonizacije odredili energije jonizacije dobijenih klastera Li_nI ($n=2-6$) i Li_nF ($n=2-6$).

Optimalni eksperimentalni uslovi za stvaranje klastera Li_nI ($n=2-6$) i Li_nF ($n=2-6$) su dobijeni modifikacijom aparature, sastava uzorka i temperature elije.

Kod standardnog masenog spektrometra sa Knudsenovom elijom (KCMS) podrazumeva se da je elija smeštena na određenom rastojanju izvan jonizacione komore. Između jonizacione komore i Knudsenove elije nalazi se zastor (šater) koji služi da se napravi razlika između jona stvorenih u Knudsenovoj eliji i fona. Zbog udaljenosti jonizacione komore i Knudsenove elije i zbog radijalne distribucije intenziteta snopa molekula iz Knudsenove elije, dolazi do gubitka određene količine neutralnih molekula stvorenih u Knudsenovoj eliji. Detaljan opis standardne KCMS data je u poglavlju 5, slika 5.2.1.

U ovom radu Knudsenova elija je smeštena u jonizacionu komoru sa ciljem efikasnije detekcije stvorenih vrsta. Efikasnost se povećava jer se radijalna distribucija intenziteta može zanemariti kao i gubitak neutralnih molekula usled preenog puta između Knudsenove elije i jonizacione komore. Modifikovana aparatura prikazana je na Slici 9.2.1.



Slika 9.2.1. Jonski izvor sa Knudsenovom elijom. Osnovni delovi jonskog izvora: 1. Jonizaciona komora; 2. Knudsenova elija; 3. Kerami ke obloge; 4. Termopar; 5. Greja elije; 6. Užarena renijumska katoda; 7. Veneltov cilindar; 8. Greja katode; 9. Elektronski trap; 10. Elektronski snop; 11. Jonski snop; 12. Fokusravaju a so ivo; 13. Ubrzavaju a so ivo; 14. Deflektori elektrona; 15. Ripeler jona, potencijal.

Aparatura prikazana na slici 9.2.1 može da se koristi za dobijanje odre enih neutralnih vrsta i za direktno dobijanje jona. Neutralne vrste koji se formiraju u Knudsenovoj eliji jonizuju se spoljnim elektronima. Energija spoljnih elektrona može biti od 0 eV do 100 eV. Spoljni elektroni su dobijeni iz renijumske katode unutar Velnetovog cilindra i katoda je smeštena van jonizacione komore. Snop spoljnih elektrona i snop neutralnih vrsta ukrštaju se pod pravim uglom. Rastojanje izme u otvora Knudsenova elija i elektronskog snopa je 2 mm. Knudsenova elija je bila na jednakom potencijalu kao i jonizaciona komora. Važno je naglasiti da pokazana apartura omogu ava i direktnu identifikaciju pozitivnih jona koji nastaju u eliji. U tom slu aju, Knudsenova elija je na pozitivnom potencijalu od 30 V u odnosu na jonizacionu komoru. Pozitivni joni se stvaraju u procesu površinske (termalne) jonizacije na unutrašnjoj metalnoj površini Knudsenove elije.

Još jednom da naglasimo da je u ovom radu Knudsenova elija koriš ena kao hemijski reaktor za dobijanje odgovaraju ih klastera iz smeše soli litijumjodida i litijumfluorida.

Konkretno za dobijanje klastera Li_nI ($n=2-6$) i Li_nF ($n=2-6$) korišćena je Knudsenova elija od nikla. Treba napomenuti da nikl reaguje sa atomom fluora stvaraju i nikelfluorid na površini elije [157]. Posle toga, površina Knudsenove elije postaje inertna za reakcije sa fluorom. Pretpostavljamo da tako fluor iz litijumfluorida direktno ulazi u reakciju sa litijumjodidom.

Visina elije je 7 mm, spoljni dijametar je 6 mm i otvor dijametara 0.1 mm. Knudsenova elija je zagrevana grejačem sa volframovom niti. Grejač je bio obložen omotačem od keramičkog materijala. Temperaturu smo merili Pt-Pt/Rh termoparom koji je bio smešten na spoljni zid elije. Greška merenja temperature elije bila je $\pm 10^0$. Maseni spektri su snimani u uslovima visokog vakuma ($P=10^{-5}$ Pa), napon na multiplikatoru iznosio je 3 kV, optimalna temperatura bila je 700°C . Snop neutrala dobijen isparavanjem iz Knudsenove elije, koja je bila smeštena u jonizacionoj komori, jonizovan je elektronima energije od 40 eV.

Uzorak je bila smeša vrstih soli LiI i LiF. Optimalna količina uzorka iznosila je 0,089 g. Eksperimente smo izvodili menjajući molske odnose soli LiI i LiF a u nekim eksperimentima dodavali smo i malu količinu fulerena C_{70} ($6,19 \times 10^{-6}$ molova) sa ciljem da odredimo optimalne uslove za sintezu klastera. Uzorak smo u Knudsenovu eliju unosili na atmosferskom pritisku. Posle smeštanja uzorka u eliju, radi otklanjanja vlage iz uzorka, elija sa uzorkom se greje u masenom spektrometru na temperaturi od 150°C nekoliko sati.

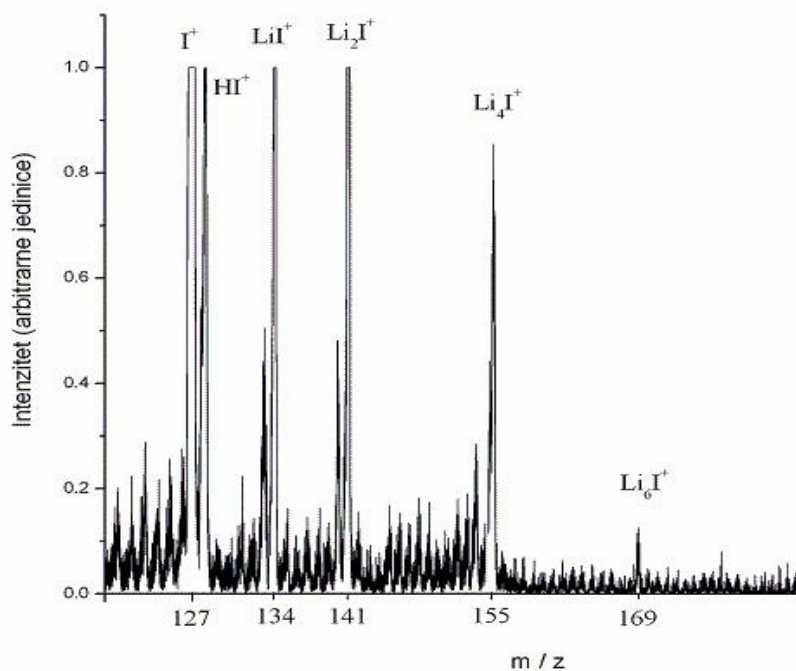
Urađene su dve serije eksperimenata. U prvoj seriji eksperimenata dobijeni su klasteri Li_nI ($n=2-6$) i to prvo Li_nI ($n=2, 4, 6$), a zatim i Li_nI ($n=3, 5$) klasteri. U drugoj seriji eksperimenata dobijeni su klasteri Li_nF ($n=2-6$).

Identifikaciju jona uradili smo na osnovu odnosa mase i naelektrisanja i izotopskog sastava. Posle identifikacije, prva je promena intenziteta jona Li_nI^+ ($n=2-6$) u funkciji temperature elije da bismo odredili optimalne uslove za dobijanje pomenutih klastera. Zavisnost intenziteta dobijenih jona od temperature Knudsenove elije prikazana je na odgovarajućem grafiku. Promena intenziteta jona Li_nF^+ ($n=2-6$) u funkciji temperature nam govori o uslovima nastajanja navedenih klastera kao i o ponašanju samih jona u zavisnosti od temperature.

9.2.1. Litijum jodidini klasteri Li_nI ($n = 2-6$)

9.2.2. Maseni spektri klastera Li_nI ($n = 2-6$)

Maseni spektar dobijenih gasnih vrsta u prvoj seriji merenja, kada je sastav probe smeša litijum jodida i litijum fluorida u odnosu 1:3, prikazan je na Slici 9.2.2.



Slika 9.2.2. Maseni spektar gasnih vrsta koje su dobijene zagrevanjem smeše LiF/LiI u Knudsenovoj eliji i jonizovane elektronima energije 40 eV.

Snimljeni maseni spektar sadrži intenzivne pikove na m/z 127, 128, 134, 141, 155 i 169 koji odgovaraju slede im jonima: I^+ , HI^+ , LiI^+ , Li_nI^+ ($n=2, 4, 6$). Po etna identifikacija pikova izvršena je na osnovu uvek prisutnih pikova u spektru koji odgovaraju jonima litijuma, joda i jodovodonika. Na Slici 9.2.2. dat je maseni spektar u opsegu m/z od 127 do 170 tako da pikovi koji potiču od jona litijuma nisu predstavljeni radi preglednosti.

Me utim treba naglasiti da je intenzitet jona litijuma veći od intenziteta od prikazanih jona. Dalja analiza dobijenih jona vršena je na osnovu izotopskog sastava joda i litijuma. Jod je monoizotopni element (^{127}I , 100 %), dok litijum ima dva izotopa m/z ^6Li (8,2 %) i ^7Li (100 %). U masenom spektru pikovi na m/z 139, 140 i 141

odgovaraju izra unatom izotopskom sastavu Li_2I^+ jon što je dokaz da se neutralni klasteri grade u Knudsenovoj eliji. Tako e, u masenom spektru, detektovan su pikovi na m/z 152, 153, 154, 155 što dokazuje prisustvo Li_4I^+ jon u sistemu, kao i pikovi na $m/z=165, 166, 167, 168$ i 169 koji odgovaraju Li_6I^+ jonima. Izra unati izotopski sastavi za klastere Li_nI^+ ($n=2, 4, 6$) dati su u tabelama 9.2.1, 9.2.2 i 9.2.3.

Tabela 9.2.1 Izra unati izotopski sastav klastera Li_2I

Li_2I (m/z)	Intenzitet (%)	
139	0,6	${}^6\text{Li}_2\text{}^{127}\text{I}$
140	16	${}^6\text{Li}\text{}^7\text{Li}\text{}^{127}\text{I}$
141	100	${}^7\text{Li}_2\text{}^{127}\text{I}$

Tabela 9.2.2 Izra unati izotopski sastav klastera Li_4I

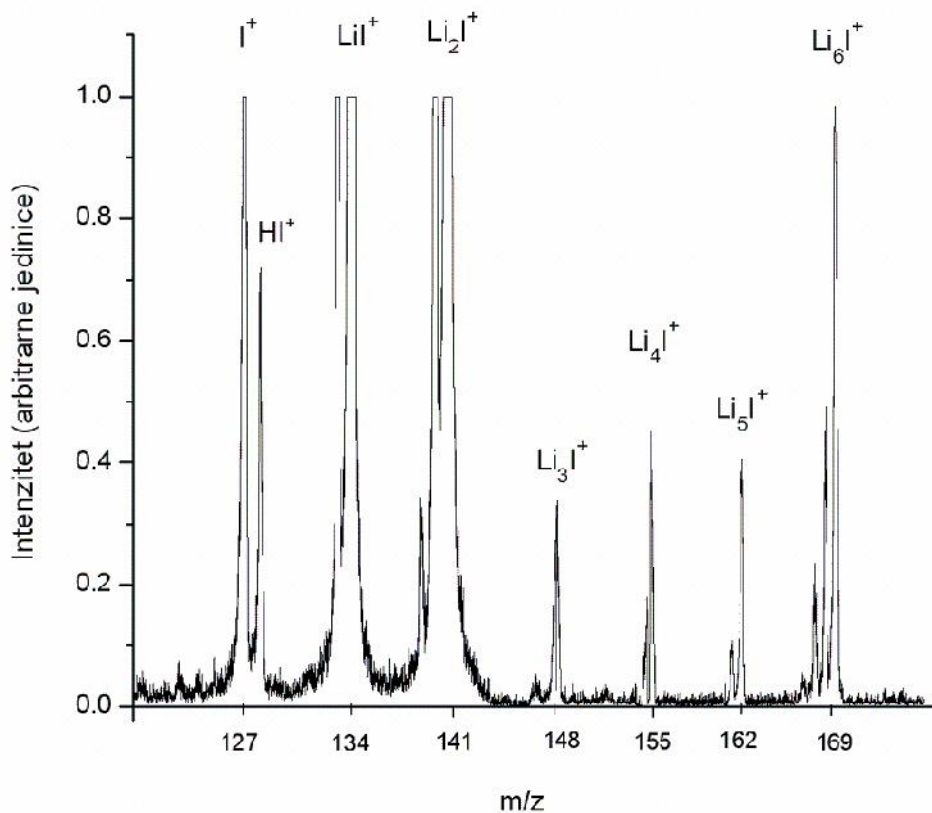
Li_4I (m/z)	Intenzitet (%)	
152	0,2	${}^6\text{Li}_3\text{}^7\text{Li}\text{}^{127}\text{I}$
153	3,9	${}^6\text{Li}_2\text{}^7\text{Li}_2\text{}^{127}\text{I}$
154	32,1	${}^7\text{Li}_3\text{}^6\text{Li}\text{}^{127}\text{I}$
155	100	${}^7\text{Li}_4\text{}^{127}\text{I}$

Tabela 9.2.3 Izra unati izotopski sastav klastera Li₆I

Li₆I (m/z)	Intenzitet (%)	
165	0,1	⁷ Li ₂ ⁶ Li ₄ ¹²⁷ I
166	1	⁷ Li ₃ ⁶ Li ₃ ¹²⁷ I
167	9,6	⁷ Li ₄ ⁶ Li ₂ ¹²⁷ I
168	48,1	⁶ Li ⁷ Li ₅ ¹²⁷ I
169	100	⁷ Li ₆ ¹²⁷ I

Iz masenog spektra (Slika 9.2.2.) može se zaključiti da je Li₂I⁺ jon najintenzivniji, joni Li₄I⁺ klastera imaju nešto niži intenzitet, dok je intenzitet jona Li₆I⁺ znatno niži od prethodna dva klastera. Treba ista i da su joni klastera Li₂I⁺ dobijeni u prethodnim eksperimentima termalnom jonizacijom me utim u ovom radu su prvi put dobijeni neutralni klasteri Li₂I, Li₄I i Li₆I zagrevanjem smeše LiI/LiF u Knudsenovoj eliji. Tako e treba naglasiti da standardna eksperimentalna postavka Knudsenove elije kombinovane sa masenim analizatorom variranjem sastava probe LiI/LiF ne omogu ava detekciju klastera Li₄I i Li₆I [100].

U drugoj seriji merenja, smeši litijum jodida i litijum fluorida dodan je fuleren C₇₀. Prime eno je da prisustvo fulerena u smeši omogu ava dobijanje zajedno parnih i neparnih klastera litijum jodida Li_nI (n=2-6). Maseni spektar dobijenih gasnih vrsta dat je na slici 9.2.3.



Slika 9.2.3. Maseni spektar klastera Li_nI ($n=2-6$) dobijen iz smeše LiF/Li/C_{70} . Dobijeni neutrali u Knudsenovoj eliji jonizovani su elektronima energije 40 eV.

Maseni spektar sadrži pikove koji prema odnosu mase i naelektrisanja odgovaraju slede im jonima I^+ , LiI^+ , Li_2I^+ , Li_3I^+ , Li_4I^+ , Li_5I^+ i Li_6I^+ . Pikovi na m/z 134, 141, 148, 155, 162 i 169 odgovaraju Li_nI^+ ($n=1, 2, 3, 4, 5, 6$) jonima. Identifikacija navedenih klastera koji su dobijeni u Knudsenovoj eliji, izvršena je na osnovu njihovog odnosa mase i naelektrisanja, kao i izotopskog sastava.

Na osnovu masenog spektra, na Slici 9.2.3, može se videti da najintenzivniji pikovi pripadaju LiI^+ i Li_2I^+ dok su, u odnosu na njih, pikovi koji odgovaraju Li_3I^+ , Li_4I^+ and Li_5I^+ jonima dva puta manjeg intenziteta. Joni Li_6I^+ i I^+ imaju slične intenzitete dok je jon HI^+ , u odnosu na njih, manje intenzivan. U ovom radu neutralni klasteri Li_nI ($n=2-6$) dobijeni su prvi put istovremeno iz smeše Li/LiF/C_{70} koja je zagrevana u Knudsenovoj eliji. Treba istaći i da je klaster Li_5I prvi put detektovan na ovaj način. U masenom spektru, grupa pikova m/z 145, 146, 147 i 148 i pikovi na m/z 159, 160, 161 i

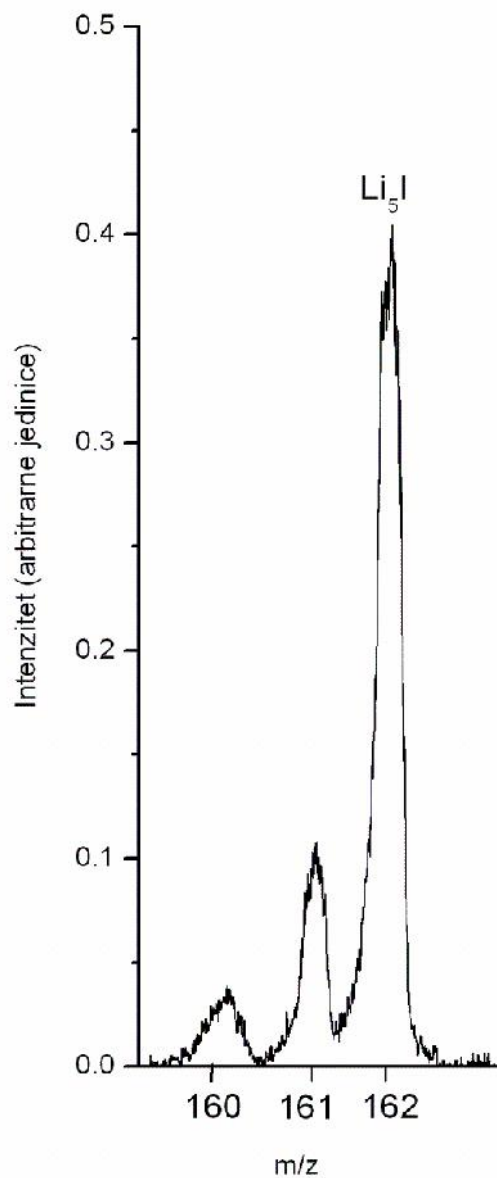
162 dokazuju da se u Knudsenovoj eliji iz smeše LiI/LiF/C₇₀ formiraju Li₃I i Li₅I klasteri, pored parnih klastera Li_nI (n=2, 4, 6). U Tabelama 9.2.4. i 9.2.5. navedeni su teorijski izra unati izotopski sastavi za Li₃I i Li₅I. Radi preglednosti, maseni spektar Li₅I prikazan je na Slici 9.2.4.

Tabela 9.2.4 Izra unati izotopski sastav klastera Li₃I

Li₃I (m/z)	Intenzitet (%)	
145	0,1	⁶ Li ₃ ¹²⁷ I
146	1,9	⁶ Li ₂ ⁷ Li ¹²⁷ I
147	24	⁷ Li ₂ ⁶ Li ¹²⁷ I
148	100	⁷ Li ₃ ¹²⁷ I

Tabela 9.2.5 Izra unati izotopski sastav klastera Li₅I

Li₅I m/z	Intenzitet (%)	
159	0,5	⁶ Li ₃ ⁷ Li ₂ ¹²⁷ I
160	6,4	⁷ Li ₃ ⁶ Li ₂ ¹²⁷ I
161	40,1	⁷ Li ₄ ⁶ Li ¹²⁷ I
162	100	⁷ Li ₅ ¹²⁷ I



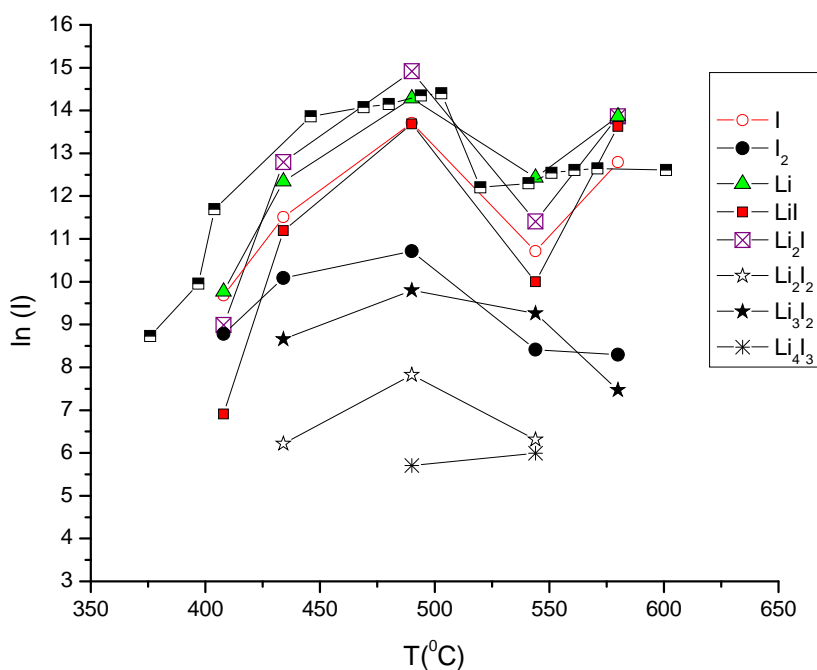
Slika 9.2.4 Maseni spektar Li_5I .

Pošto su klasteri dobijeni u jednom setu merenja, to omogućava istovremeno praćenje promene njihovih intenziteta sa promenom temperature sistema, što je predstavljeno u narednim poglavljima.

9.2.3. Temperaturska zavisnost litijum jodidnih klastera Li_nI ($n=2-6$)

U ovom delu rada, ispitivana je promena intenziteta klastera sa promenom sastava probe i promenom temperature Knudsenove elije što istovremeno predstavlja ispitivanje optimalnih temperaturskih intervala za dobijanje neutrala i jona klastera Li_nI ($n=2-6$).

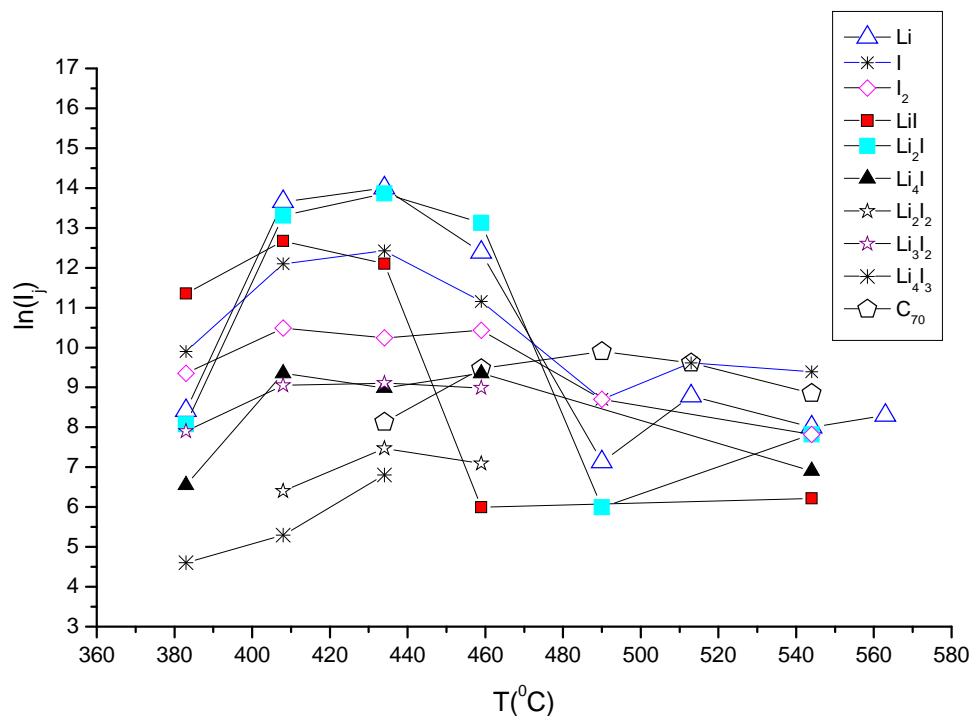
U prvoj seriji merenja, prva je promena sastava probe sa promenom temperature, kada je ispitivani uzorak bila LiI . Na slici 9.2.5. prikazan je grafik zavisnosti promene intenziteta gasnih vrsta nastalih u Knudsenovoj eliji sa promenom temperature.



Slika 9.2.5 Zavisnost intenziteta klastera koje se dobijaju isparavanjem soli LiI u Knudsenovoj eliji od temperature Knudsenove elije.

Isparavanje litijum jodidnih klastera iz Knudsenove elije ispitivano je i ranije [100], pri tome su detektovani Li_2I_2 , Li_2I i Li_3I_2 klasteri. U našim eksperimentalnim uslovima, pored navedenih klastera, detektovan je i nestehiometrijski Li_4I_3 klaster u vrlo uskom temperaturskom intervalu. Interesantno je primetiti da se LiI i sam atom litijuma oba detektuju od 400°C .

U drugoj seriji merenja ispitivan je uticaj fulerena C_{70} , na proces stvaranja gasnih vrsta u Knudsenovoj eliji, pri istim temperaturskim uslovima. Na slici 9.2.6. prikazan je grafik zavisnosti promene intenziteta klastera sa promenim temperature.

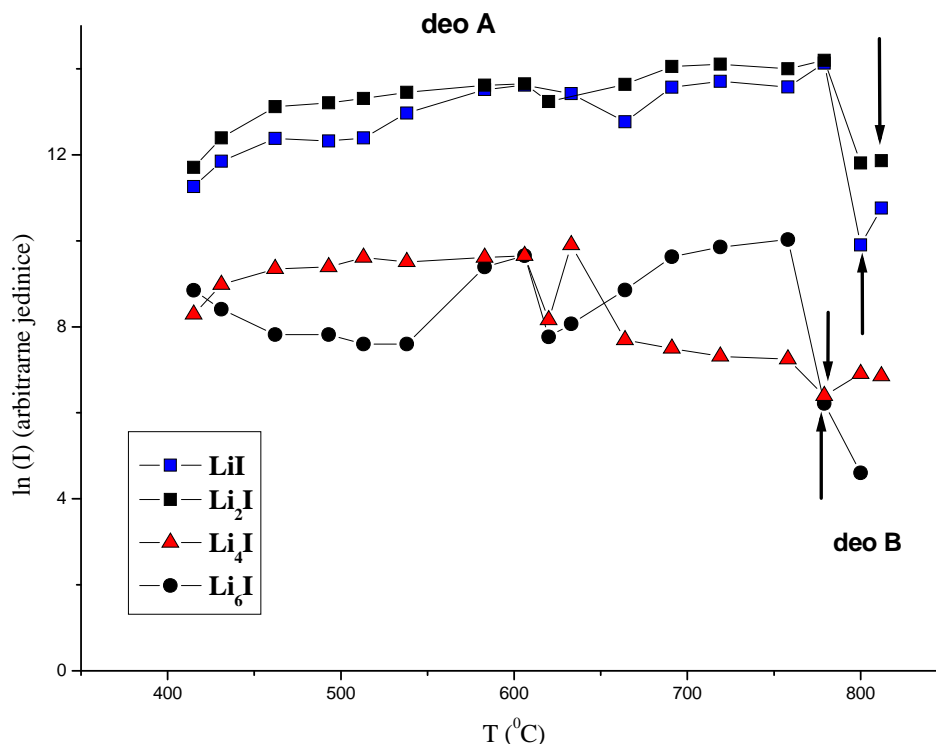


Slika 9.2.6 Zavisnost intenziteta neutralnih gasnih vrsta stvorenih u Knudsenovoj eliji isparavanjem smeše LiI/C₇₀, od temperature elije.

U temperaturskom intervalu 380 °C-570 °C zapaženo je dobijanje različitih vrsta litijumjodidinih klastera. Može se primetiti da je primenom LiI/C₇₀ smeše moguće nastajanje nestehiometrijskih klastera Li₃I₂ i Li₄I₃ kao i dimera Li₂I₂. Nabrojane vrste klastera su stabilne samo u uskom temperaturskom intervalu 380 °C-460 °C. Neutralni LiI i Li oblici su detektovani u istom temperaturskom intervalu. Neutralni C₇₀ molekuli prisutni su u eliji u intervalu od 440 °C do 560 °C. Ovde treba naglasiti da prisustvo C₇₀ obezbeđuje pored Li₂I i stvaranje Li₄I klastera, koji su stabilni u istom temperaturskom intervalu merenja.

U trećoj seriji merenja, promenjen je sastav uzorka. Koristili smo smešu soli LiF i LiI u temperaturskom intervalu 400-800 °C. Grafik zavisnosti intenziteta klastera od

temperature Knudsenove elije prikazan je na Slici 5. U delu **A** klasteri su detektovani jonizacijom elektrona-elektronski mod. U **B** delu klasteri su u Knudsenovoj eliji dobijeni kao joni-termalni mod.



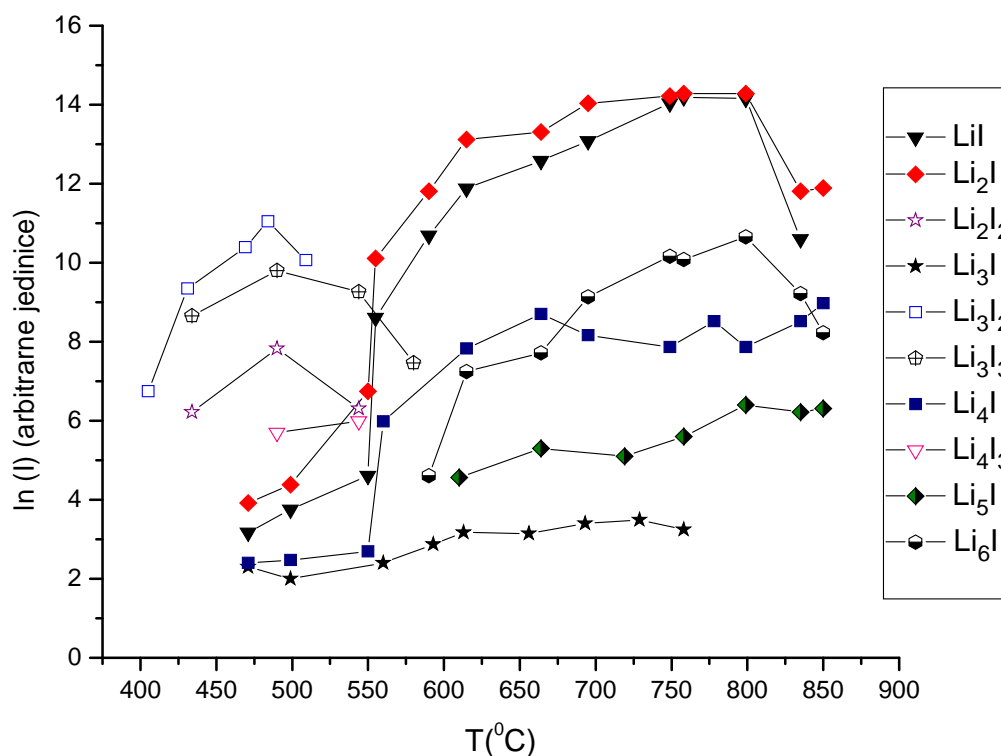
Slika 9.2.7 Intenzitet neutralnih klastera Li_nI ($n=2, 4, 6$) u zavisnosti od temperature Knudsenove elije.

U intervalu temperature 400-780 °C uo eno je da se u Knudsenovoj elije stvaraju neutralni Li_nI ($n=2, 4, 6$) klasteri. Intenziteti dobijenih klastera u intervalu od 400 do 650 °C idu slede im redom: $\text{Li}_2\text{I} > \text{Li}_4\text{I} > \text{Li}_6\text{I}$. U intervalu temperature 650-760 °C intenziteti klastera su $\text{Li}_2\text{I} > \text{Li}_6\text{I} > \text{Li}_4\text{I}$.

Na temperaturama oko 800 °C, javlja se pad intenziteta dobijenih klastera jer dolazi do prelaza iz elektronskog u termalni mod rada instrumenta. U termalnom modu, zbog pove anja temperature u Knudsenovoj eliji, mogu e je direktno dobijanje pozitivno naelektrisanih jona. Ustanovili smo da stvaranje klastera Li_nI po inje oko

temperature topljenja LiI. Blizu ta ke topljenja soli LiF po inje stvaranje pozitivnih jona Li_nI klastera.

U drugoj seriji merenja, u probu je pored soli LiF i LiI dodan i fuleren C_{70} . Pratili smo, tako e, intenzitet jonske struje litijum jodidnih klastera u funkciji temperature Knudsenove elije. Ova zavisnost grafi ki je prikazana kao logaritam jonske struje u funkciji temperature Knudsenove elije. Jonske struje pomenutih klastera izmerene su u temperaturnom intervalu od 400-850 $^{\circ}C$. Dobijeni rezultati prikazani su na Slici 9.2.8.



Slika 9.2.8 Intenzitet gasnih vrsta stvorenih u Knudsenove elije kada je uzorak $LiF/LiI/C_{70}$, u zavisnosti od temperature elije.

U ovom slu aju, za razliku od prethodnog (slika 9.2.7), možemo da razlikujemo tri temperaturska intervala. U prvoj temperaturskoj oblasti: 425-550 $^{\circ}C$, intenziteti dobijenih gasnih vrsta imaju slede i redosled: $Li_3I_3 > Li_2I_2 > Li_4I_3 > Li_2I > LiI > Li_4I > Li_3I$. Dimer (Li_2I_2) i trimer (Li_3I_3) su dobijeni na temperaturama ispod 600 $^{\circ}C$. Tako e

su na temperaturi ispod $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ detektovani i nestehiometrijski klasteri Li_3I_2 i Li_4I_3 . Navedeni klasteri detektovani su u vrlo kratkom vremenskom intervalu tako da u ovim uslovima nije bilo mogu e izmeriti njihove energije jonizacije. Mogli bismo, me utim, pretpostaviti da bi se pomenuti klasteri mogli formirati u Knudsenovoj eliji i u nekoj drugoj temperaturskoj oblasti kada bismo primenili uzorak nekog druga lijeg sastava i/ili isparljivosti.

Na temperaturama od 550 do $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, drugi temperaturski interval, najintenzivniji su oni pikovi koji poti u od Li_2I klastera isparavanjem soli LiI . Intenzitet klastera Li_4I raste od 550 - $675\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ve i je od intenziteta Li_6I klastera. Od 675 - $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ intenzitet Li_6I raste i postaje ve i od intenziteta Li_4I klastera. Klasteri Li_5I se stvaraju u temperaturskom intervalu 600 - $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ i imaju nizak intenzitet. Najniži intenzitet imaju Li_3I klasteri koji se stvaraju na temperaturama 470 - $770\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na temperaturama iznad $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, tre a oblast, detektuju se pozitivni joni klastera Li_2I^+ , Li_4I^+ , Li_5I^+ , Li_6I^+ . Na osnovu izmerenih intenziteta dobijenih jona, možemo zaklju iti da je jon Li_2I^+ najintenzivniji, zatim slede joni Li_4I^+ i Li_6I^+ dok je jon Li_5I^+ najmanje intenzivan.

Pore enjem intenziteta neutralnih klastera Li_nI ($n=2$ - 6) dobijenih u prisustvu fullerena C_{70} u smeši LiF/LiI i neutralnih klastera Li_nI ($n=2, 4, 6$) dobijenih bez fullerena C_{70} , možemo da zaklju imo da prisustvo fullerena omogu ava dobijanje i klastera Li_3I i Li_5I . Intenziteti nagra enih klastera Li_nI ($n=2, 4, 6$) ve i su u slu aju kada je sastav probe LiF/LiI , me utim prisustvo fullerena C_{70} omogu ava stvaranje više vrsta klastera.

Na osnovu prikazanih rezultata, vidimo da je teško jasno definisati uticaj pojedinih komponenti (misli se na LiF i C_{70}) u procesu stvaranja navedenih klastera. Me utim mogu se napraviti odre ene pretpostavke, na osnovu osnovnih osobina komponenata.

Poznavanjem temperatura topljenja LiF ($845\text{ }^{\circ}\text{C}$), LiI ($469\text{ }^{\circ}\text{C}$) i C_{70} ($280\text{ }^{\circ}\text{C}$), vidimo da e se, u jednom intervalu vremena, u parnoj fazi nalaziti istopljeni fuleren C_{70} , LiI i LiF . Poznato je da fuleren C_{70} na temperaturi oko $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ reaguje sa fluorom i pravi jedinjenje fullerena i fluora [118]. Ovo može da se predstavi kao na in sakupljanja viška fluora u sistemu. Pri tome ostaje slobodan jon litijuma Li^+ koji dalje reaguje sa litijumjodidom. Zbog nepovoljnog odnosa HOMO-LUMO kod joda i fullerena C_{70} , ne dolazi do prelaza elektrona izme u njihovih elektronskih nivoa pa se samim tim ne o ekuje ni stvaranje veze izme u fullerena C_{70} i joda.

Na temperaturama iznad $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, dolazi do stvaranja direktno jona u samoj Knudsenovoj eliji, tzv. termalni mod. Ova temperatura je bliska temperaturi topljenja LiF i stvaranja jona litijuma površinskom jonizacijom. Prisustvo Li^+ jona u višku mogu i je razlog stvaranja jona klastera Li_nI . Iznad navedene temperature, pod nešto izmenjenim uslovima, detektuju se litijumfluoridni klasteri o kojima e više biti re i dalje u tekstu.

Stoga, samo na osnovu iznetih eksperimentalnih podataka za reakcije u gasnoj smeši, ne možemo da objasnimo injenicu da se klasteri Li_5I i Li_6I ne mogu detektovati na temperaturama ispod $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ kao i da intenziteti manjih klastera ne rastu sa porastom temperature.

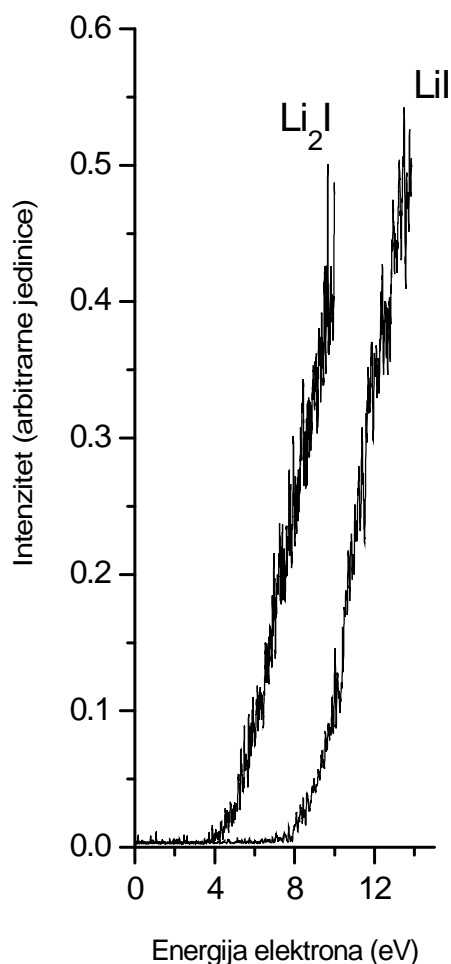
9.2.4. Odre ivanje energija jonizacije litijum jodidnih klastera Li_nI ($n=2-6$)

U elektronskom modu odre ivanje energije jonizacije vršeno je pomo u tzv. krive jonizacione efikasnosti (*IEC*). Merene su jonske struje ispitivanih klastera i referentnog jona kao funkcija energije elektrona. Krive jonizacione efikasnosti za posmatrane klastera i referentni jon imaju jasan linearani rast što omogu ava primenu metode linearne ekstrapolacije. Ovom metodom energija jonizacije posmatranog klastera je dobijena iz preseka tangente linearnog rasta krive i bazne linije grafika.

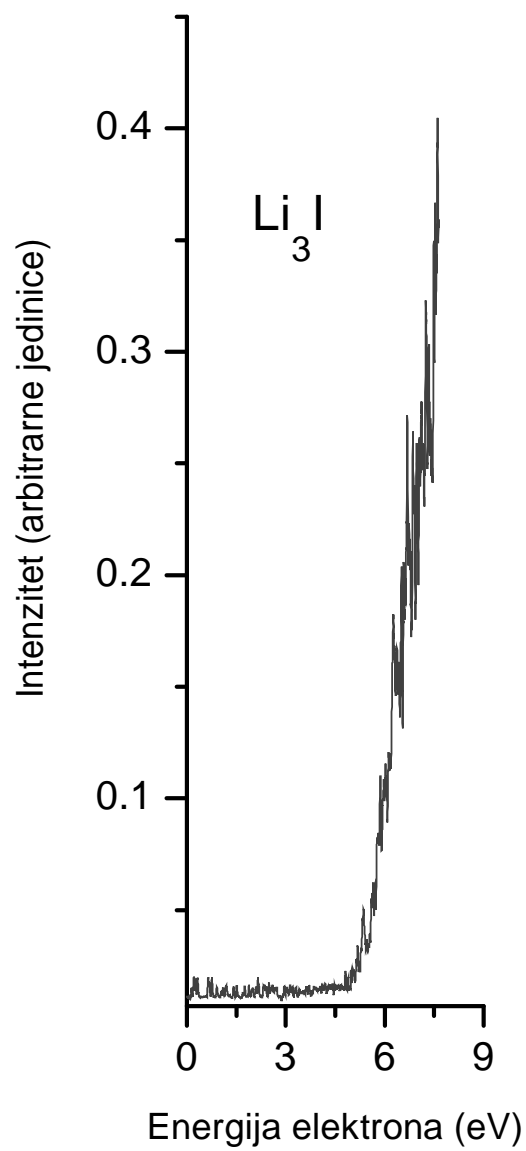
Energija jonizacije LiI^+ je koriš ena kao kalibrant za skalu energije elektrona. Referentna vrednost za energiju jonizacije LiI^+ je $8,55\text{ eV}$. Izmerena vrednost energije jonizacije LiI^+ u našem eksperimentu bila je $7,94\text{ eV}$. Razlika navedene dve vrednosti predstavlja korekciju za skalu energiju elektrona koja u ovom slu aju iznosi $E=0,61\text{ eV}$, a odre ivana je za svaki eksperiment posebno.

Greška u odre ivanju energije jonizacije poti e od energijske širine elektrona koji se koriste za jonizaciju. Energijska širina elektrona u jonizacionoj komori ne meri se direktno. Ova veli ina odre uje se na osnovu krive efikasnosti helijuma (helijum je izabran zato što ima veliki raspon izme u prve i druge energije jonizacije). Greška odgovara polovini širine vrednosti energije elektrona koja se o itava na poluvisini maksimuma drugog izvoda krive jonizacione efikasnosti helijuma.

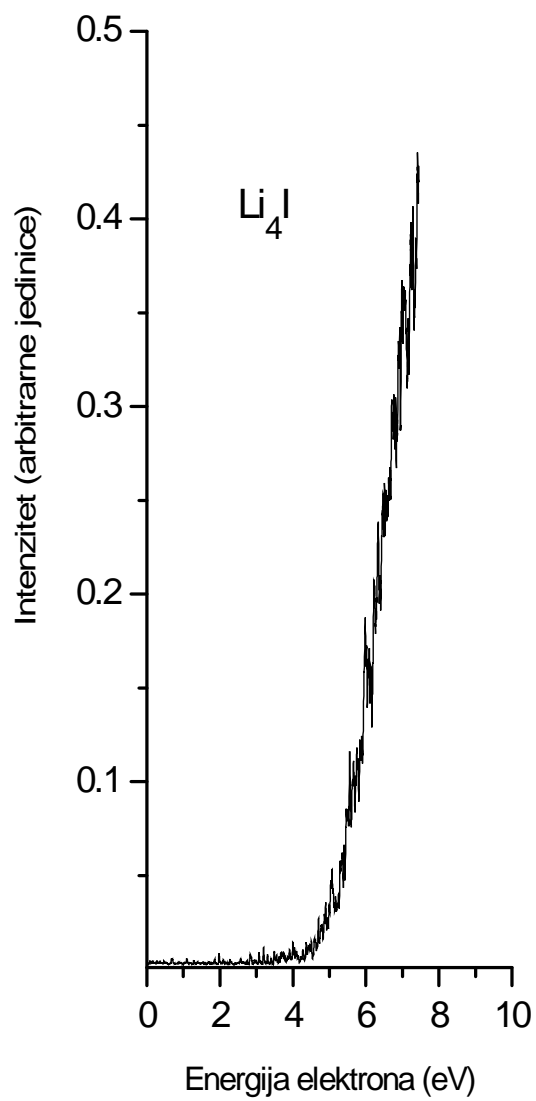
Snimana je zavisnost jonske struje za LiI, Li₂I, Li₃I, Li₄I, Li₅I i Li₆I klastere u funkciji energije elektrona. Na slikama 9.2.9-9.2.13. prikazane su krive jonizacijske efikasnosti za neutralne klastere Li_nI (n=2-6). Na slici 9.2.9. prikazan je molekul Li₂I zajedno sa kalibrantom. U ovom radu, dobijanje molekula Li₂I predstavlja kontrolni eksperiment. Energija jonizacije klastera Li₂I ranije je određena [99], vrednost energije jonizacije iznosi (4,00±0,10) eV. Eksperimentalno dobijena vrednost energije jonizacije u ovom radu pokazala je dobro slaganje sa ranije dobijenim rezultatom.



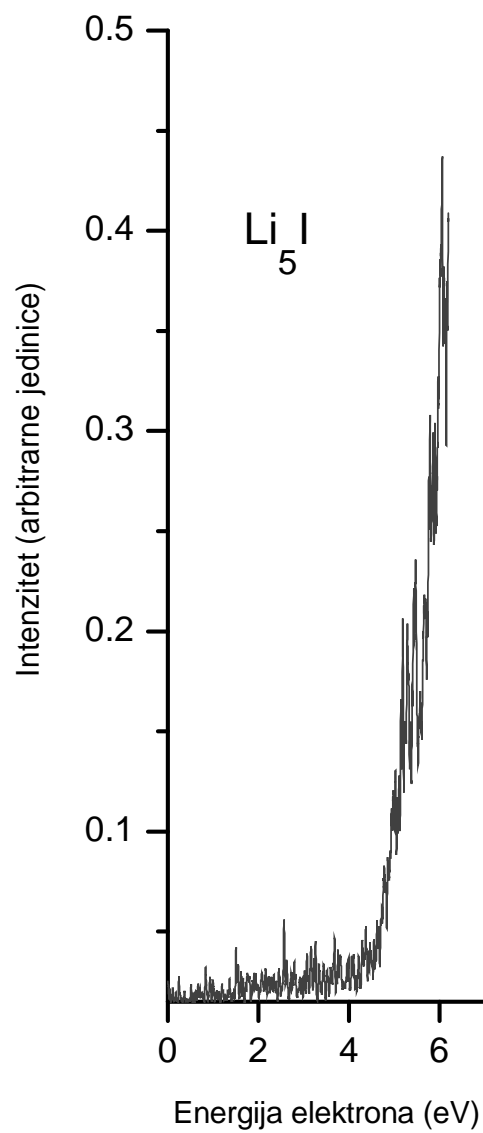
Slika 9.2.9 Krive jonizacijske efikasnosti LiI i Li₂I (zavisnost intenziteta jona od energije elektrona). LiI je kalibrant.



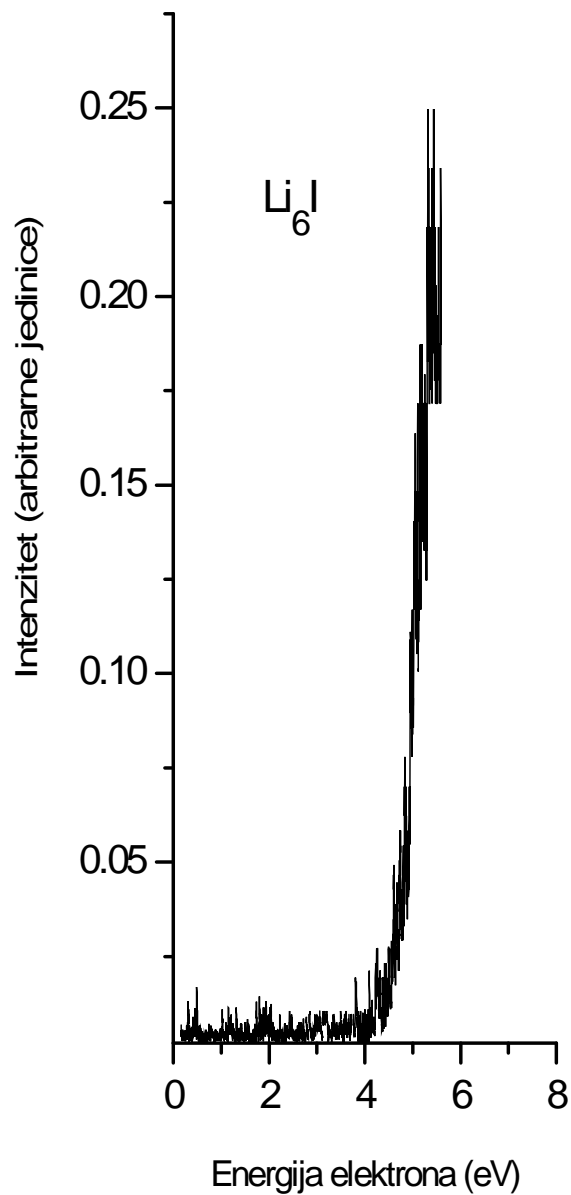
Slika 9.2.10 Kriva jonizacione efikasnosti Li_3I (zavisnost intenziteta jona od energije elektrona).



Slika 9.2.11 Kriva jonizacione efikasnosti klastera Li_4I (zavisnost intenziteta jona od energije elektrona).



Slika 9.2.12 Kriva jonizacione efikasnosti klastera Li_5I (zavisnost intenziteta jona od energije elektrona).



Slika 9.2.13 Kriva jonizacione efikasnosti klastera Li_6I (zavisnost intenziteta jona od energije elektrona).

U tabeli 9.2.1 prikazane su vrednosti eksperimentalno dobijenih energija jonizacije klastera Li_nI ($n=2-6$) i vrednosti energije jonizacije Li_n i Li_nH klastera ($n=2-6$) dobijene tehnikom fotojonizacije.

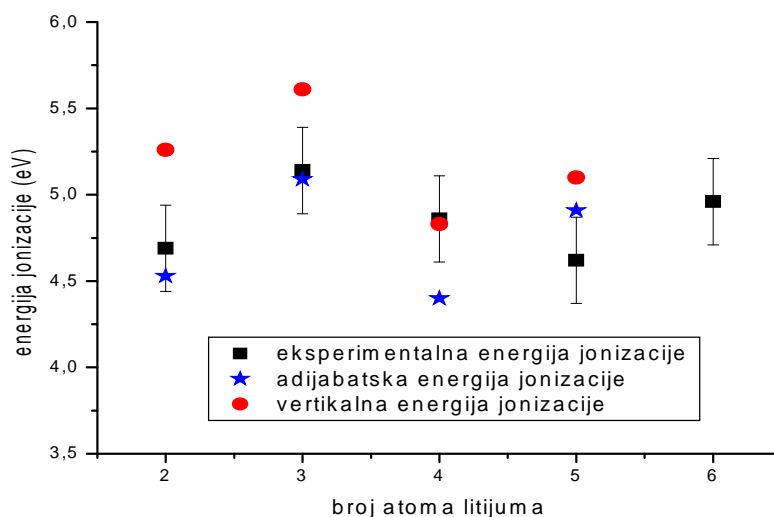
Tabela 9.2.1 Eksperimentalno određene vrednosti energije jonizacije Li_nI ($n=2, 4, 6$) dobijene u prvoj i drugoj seriji merenja. Vrednosti energije jonizacije Li_n i Li_nH određene su fotojonizacijom [158, 159]

Klasteri	Energija jonizacije (eV) Li_n [158]	Klasteri	Energija jonizacije (eV) Li_nH [159]	Klasteri	Energija jonizacije (eV) Li_nI
Li_2	$4,86 \pm 0,25$	Li_2H	$4,10 \pm 0,05$	Li_2I	$4,69 \pm 0,25$
Li_3	$4,35 \pm 0,10$	Li_3H	$4,67 \pm 0,06$	Li_3I	$5,14 \pm 0,25$
Li_4	$4,69 \pm 0,25$	Li_4H	$4,10 \pm 0,06$	Li_4I	$4,86 \pm 0,25$
Li_5	$4,02 \pm 0,10$	Li_5H	$4,12 \pm 0,06$	Li_5I	$4,62 \pm 0,25$
Li_6	$4,20 \pm 0,25$	Li_6H	$4,08 \pm 0,06$	Li_6I	$4,96 \pm 0,25$

Eksperimentalno određene vrednosti energije jonizacije za niz Li_nI ($n=2-6$) znatno su niže u poređenju sa vrednostima energije jonizacije atoma Li (5.39eV). Klasterizacija je energija jonizacije niža od energije jonizacije atoma metala nazivaju se superalkali. To nas navodi na zaključak da klasteri Li_nI ($n=2,4,6$) mogu da pripadaju grupi “superalkalnih” vrsta. Uočava se da su energije jonizacije za Li_nI ($n=3, 5$) veće od energije jonizacije za odgovarajuće metalne klasterne Li_n ($n=3, 5$). Takvo ponašanje ne pokazuju ostali klasteri Li_nI ($n=2, 4, 6$). Takođe, uočeno je da klaster Li_5I ima najnižu energiju jonizacije dok Li_3I ima najvišu energiju jonizacije u nizu litijum jodidnih klastera. Eksperimentalno određene vrednosti energije jonizacije litijum jodida Li_nI

($n=2-6$) osciluju sa porastom broja litijumovih atoma. Ne može ta no da se uo i definisan trend rasta energije jonizacije.

Promene energije jonizacije kod Li_n i Li_nI ($n=2-6$) sa porastom broja litijumovih atoma je razli ita. Energija jonizacije kod Li_n opada sa porastom broja atoma litijuma, što nije slu aj kod Li_nI klastera. Me utim, prisustvo atoma joda u klasterima litijuma izaziva promenu energije jonizacije u rasponu od 0,17 eV do 0,79 eV, pri tome najve i uticaj uo en je kod klastera Li_3 , Li_5 i Li_6 . Pore enjem ovih vrednosti sa vrednostima energije jonizacije klastera Li_nH ($n=2-6$), uo avamo da su više vrednosti energije jonizacije Li_nI klastera ($n=2-6$). Možemo da zaklju imo, da ve i uticaj na energiju jonizacije klastera litijuma imaju atomi joda od atoma vodonika. Razlog može da bude razlika u elektronegativnosti ili u veli ini atoma. Pore enjem ovih vrednosti sa vrednostima energije jonizacije klastera Li_nH ($n=2-6$), uo avamo da su više vrednosti energije jonizacije Li_nI klastera ($n=2-6$). Promene energije jonizacije kod Li_n i Li_nI ($n=2-6$) sa porastom broja litijumovih atoma je razli ita. Sumarno, iako postoji razlika u elektronegativnosti vodonika i joda, to ne uti e u znatnoj meri na energiju jonizacije klastera Li_nH i Li_nI ($n=2-6$). Na slici 9.2.14. prikazana je zavisnost eksperimentalno i teorijski odre ene energije jonizacije od broja litijumovih atoma.



Slika 9.2.14 Zavisnost eksperimentalno i teorijski odre ene energije jonizacije od broja litijumovih atoma (n), ($n=2-6$).

Sa slike 9.2.14 može da se uo i da su eksperimentalno određene energije jonizacije (EI) Li_3I klastera u dobroj saglasnosti sa teorijski izračunatim vrednostima adijabatske energije jonizacije (aEI). Odstupanja se javljaju kod Li_2I , Li_4I i Li_5I klastera. Razlika u vrednostima varira od 0,16-0,28 eV (kod Li_2I), 0,46-0,49 eV (kod Li_4I), 0,13-0,17 eV (kod Li_5I). Izračunate vrednosti vertikalne energije jonizacije (vEI) pokazuju odstupanja kod skoro svih eksperimentalno određenih vrednosti izuzev kod Li_4I klastera kod kojeg postoji dobro slaganje vrednosti. Razlika u vrednostima iznosi od 0,5-0,57 eV (kod Li_2I), 0,42-0,47 eV (kod Li_3I), 0,34-0,47 eV (kod Li_5I).

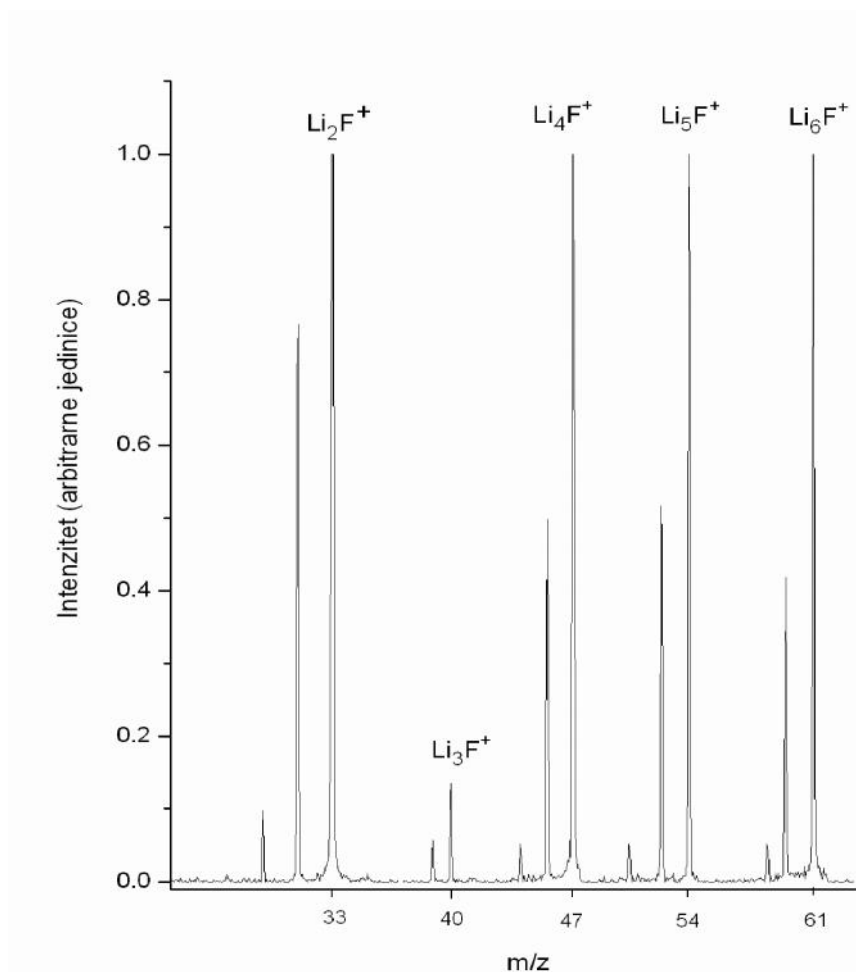
Primećene razlike su otkrivane s obzirom na činjenicu da se eksperimentalne vrednosti dobijaju na višim temperaturama koje teorijski rad ne razmatra. Generalno, eksperimentalna metoda linearne ekstrapolacije daje manje vrednosti energije jonizacije u odnosu na teorijski izračunate vrednosti vertikalne energije jonizacije.

9.2.5. Litijum fluoridni klasteri Li_nF (n=2-6)

Mali heterogeni klasteri Li_nF (n=2-6) dobijeni su iz jedne serije merenja, metodom površinske (termalne) jonizacije. U ovom eksperimentu, osnovna ideja je da LiI predstavlja dodatni izvor jona litijuma. Iz literature je poznato da LiI ima najnižu vrednost energije veze od svih litijum halogenidnih jedinjenja ($D_{\text{LiI}}=3,75$ eV) [69]. Stoga, Li^+ jon iz LiI formira klaster u reakciji sa LiF na visokim temperaturama. U ovom radu prvi put su dobijeni klasteri Li_nF (n=5, 6) i određene su njihove energije jonizacije. Naglasimo da ovi klasteri nisu dobijeni u EI modu. Jedan od mogućih razloga je proces fluorovanja nikelne cijelije, koji je prisutan na nižim temperaturama, što kao rezultat daje manji broj molekula LiF u cijeliji i samim tim ne dolazi do stvaranja neutrala klastera Li_nF . Na višim temperaturama proces fluorovanja je završen, pod tim uslovima proces površinske jonizacije je dominantan. Ovde treba imati na umu da su energije jonizacije klastera tipa Li_nF niže od atoma litijuma tako da je navedene klastera lakše dobiti u obliku pozitivnih jona, a ne neutralnih klastera.

9.2.6. Maseni spektar klastera Li_nF ($n = 2-6$)

Maseni spektar gasnih vrsta koje su dobijene zagrevanjem smeše smeša litijum fluorida i litijum jodida u molskom odnosu 7:1 u Knudsenovoj eliji predstavljen je na slici 9.2.15.



Slika 9.2.15 Maseni spektar klastera Li_nF ($n=2-6$) dobijen iz smeše LiF/LiI metodom površinske jonizacije.

U masenom spektru su prisutne karakteristične mase m/z 33, 40, 47, 54 i 61 odgovaraju jonima Li_nF^+ ($n=2, 3, 4, 5, 6$). Maseni spektar je dobijen na temperaturi 650°C . Identifikacija pikova vršena je na osnovu uvek prisutnih pikova u spektru kao što su joni alkalnih metala, u ovom slučaju litijuma. Izotopski sastav Li_nF^+ ($n=2-6$)

klastera se slaže sa izotopskim udelom litijuma (100 % ^7Li i 8 % ^6Li) i fluora (100 % ^{19}F).

U masenom spektru detektovani su pikovi m/z 51, 52, 53 i 54 što dokazuje prisustvo Li_5F^+ jona. Izra unati izotopski sastav dat je u tabeli ispod gde m/z 51 (0,5 %) odgovara izotopskom sastavu $^6\text{Li}_3\ ^7\text{Li}_2\ ^{19}\text{F}$, m/z 52 (6,4 %) odgovara $^6\text{Li}_2\ ^7\text{Li}_3\ ^{19}\text{F}$, m/z 53 (40,1 %) odgovara $^6\text{Li}_1\ ^7\text{Li}_4\ ^{19}\text{F}$, m/z 54 (100 %) odgovara $^7\text{Li}_5\ ^{19}\text{F}$. Na slici 9.2.16 prikazan je maseni spektar Li_5F^+ jona; u tabeli 9.2.2. prikazan je izotopski sastav.

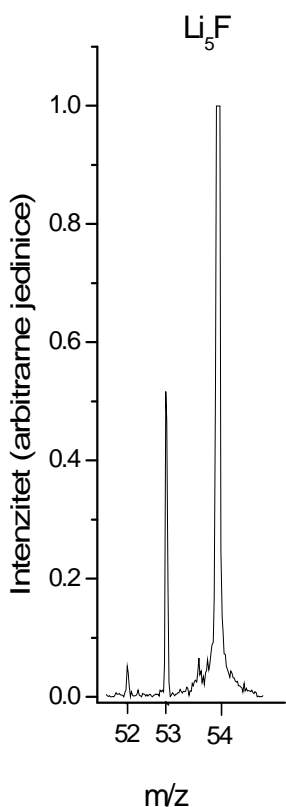


Tabela 9.2.2 Izotopski sastav Li_5F

Li_5F (m/e)	Intenzitet (%)	
51	0,5	$^6\text{Li}_3\ ^7\text{Li}_2\ ^{19}\text{F}$
52	6,4	$^6\text{Li}_2\ ^7\text{Li}_3\ ^{19}\text{F}$
53	40,1	$^6\text{Li}_1\ ^7\text{Li}_4\ ^{19}\text{F}$
54	100	$^7\text{Li}_5\ ^{19}\text{F}$

Slika 9.2.16 Maseni spektar Li_5F .

Maseni pikovi detektovani na m/z 58, 59, 60 i 61 u masenom spektru ukazuje na prisustvo Li_6F^+ jona. Izra unati izotopski sastav dat je u tabeli ispod gde m/z 57 (0,1 %) odgovara $^6\text{Li}_4\ ^7\text{Li}_2\ ^{19}\text{F}$, m/z 58 (1 %) odgovara $^6\text{Li}_3\ ^7\text{Li}_3\ ^{19}\text{F}$, m/z 59 (9,6 %) odgovara $^6\text{Li}_2\ ^7\text{Li}_4\ ^{19}\text{F}$, m/z 60 (48,1 %) odgovara $^6\text{Li}_1\ ^7\text{Li}_5\ ^{19}\text{F}$, m/z 61 (100 %) odgovara izotopskom

sastavu ${}^7\text{Li}_6{}^{19}\text{F}$. Na slici 9.2.17. prikazan je maseni spektar Li_6F^+ jona; u tabeli 9.2.3. prikazan je izotopski sastav.

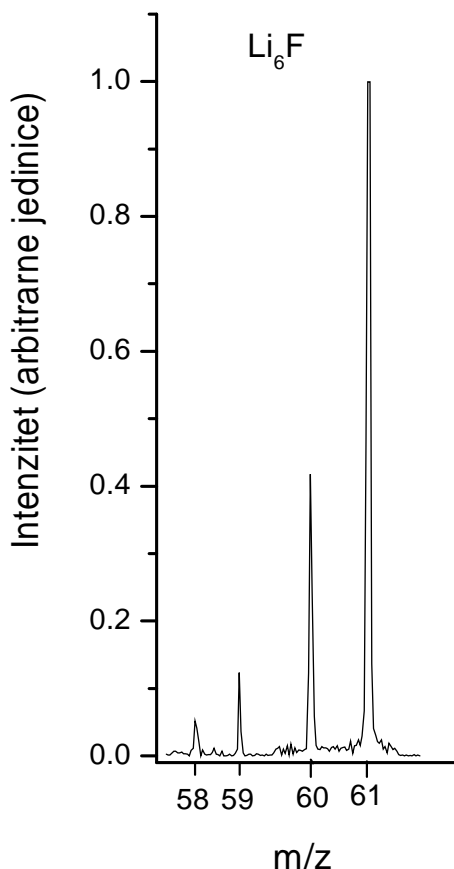


Tabela 9.2.3 Izotopski sastav Li_6F

Li_6F (m/e)	Intenzitet (%)	
57	0.1	${}^6\text{Li}_4{}^7\text{Li}_2{}^{19}\text{F}$
58	1	${}^6\text{Li}_3{}^7\text{Li}_3{}^{19}\text{F}$
59	9,6	${}^6\text{Li}_2{}^7\text{Li}_4{}^{19}\text{F}$
60	48,1	${}^6\text{Li}^7\text{Li}_5{}^{19}\text{F}$
61	100	${}^7\text{Li}_6{}^{19}\text{F}$

Slika 9.2.17 Maseni spektar Li_6F .

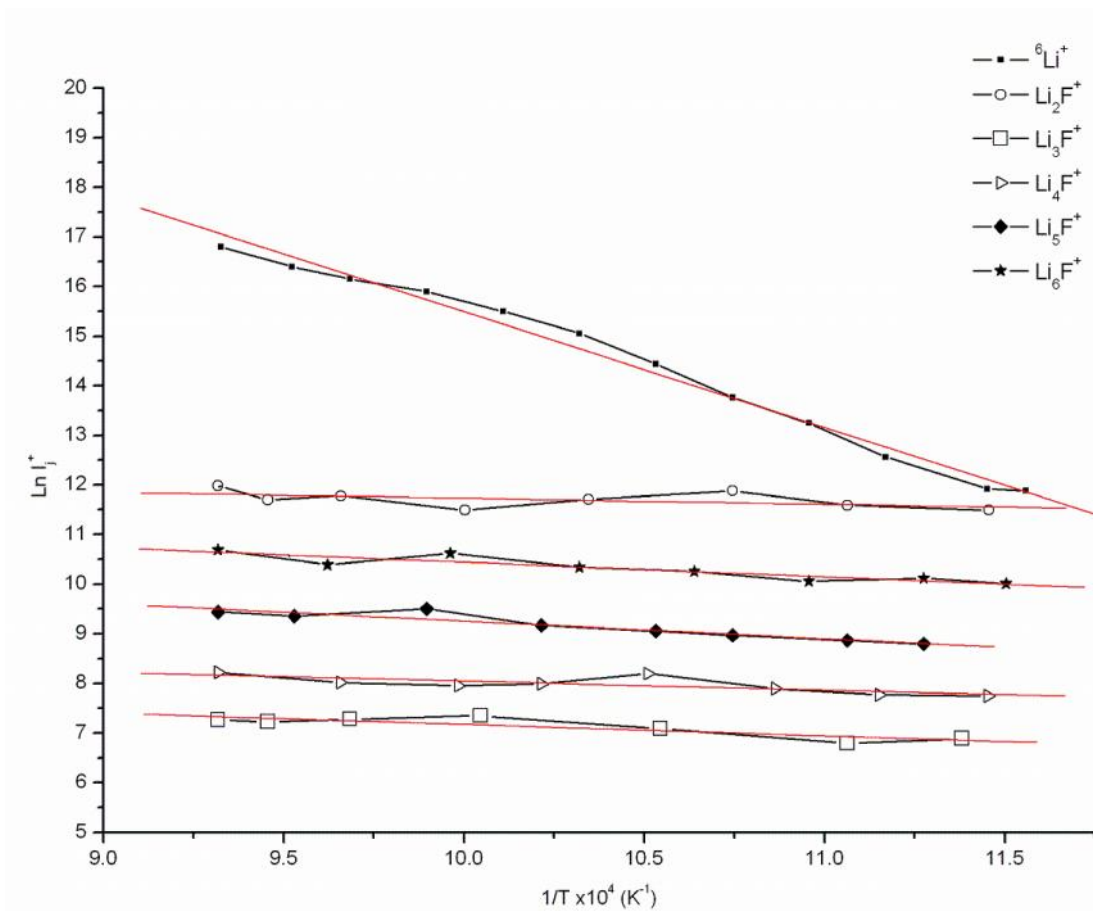
Pod ovim eksperimentalnim uslovima, Knudsenova elija je smeštena u jonizacionu komoru što omogucava detekciju katjona Li_nF ($n=2-6$) klastera. U ovom eksperimentu, Li_5F i Li_6F klasteri dobijeni su prvi put. Kao što se vidi na slici 9.2.15, u masenom spektru Li_2F^+ pik ima najveći, dok pik Li_3F^+ ima najmanji intenzitet. Pikovi jona Li_6F^+ i Li_4F^+ su nešto intenzivniji od pika Li_5F^+ . Na osnovu pokazanih rezultata možemo zaključiti da je opisana metoda pogodna za dobijanje pozitivnih jona litijum fluoridnih klastera. Rezultati u okviru ovog rada pokazuju da maseni spektrometar u kome je

Knudsenova elija smeštena u jonizacionu komoru predstavlja pogodnu metodu za dobijanje neutrala i pozitivnih jona Li_nI i $\text{Li}_n\text{I}_{n-1}$ ($n=2-6$) klastera dok klasteri Li_nF ($n=2-6$) se dobijaju samo kao pozitivni joni. Zbog toga energiju jonizacije Li_nF ($n=2-6$) klastera nije bilo moguće odrediti metodom elektronskog udara nego je korišćena metoda Saha-Langmuir-a.

9.2.7. Određivanje energije jonizacije litijum fluoridnih klastera Li_nF ($n=2-6$)

Energija jonizacije je određena iz grafika zavisnosti intenziteta jonske struje u funkciji temperature, $[\ln I(\text{Li}_n\text{F}^+)] = f(1/T)$, ($n=2-6$). Kao referentni jon korišćen je jon litijuma (${}^6\text{Li}^+$). Kao što je rečeno, vrednosti energije jonizacije dobijene su korišćenjem Saha-Langmirove jednačine. Strogo govoreći, Saha-Langmirova jednačina primenjuje se u površinskoj jonizaciji koja podrazumeva da se neutral molekula/klastera/atoma jonizuje na površini ugrijane niti. U ovom radu, nismo u mogućnosti da odredimo gde se tačno vrši jonizacija klastera koji se formiraju unutar Knudsenove elije. Jonizacija nastalih klastera može da se vrši na zidovima elije ili na poklopcu elije ija temperatura nije merena. Takođe ne treba odbaciti mogućnost nastanka jona klastera pomoću neke jon-molekulske reakcije ili reakcije disocijacije. Međutim, Saha-Langmirova jednačina može biti primenjena i za određivanje nekih drugih fizičko-hemijskih veličina kao što su energija disocijacije ili energija aktivacije datog procesa, naravno pod uslovom da se mehanizam formiranja posmatranog jona dobro poznaje.

U okviru ovog eksperimenta teško je pretpostaviti mehanizam stvaranja klastera, međutim dobijena je dobra linearna zavisnost intenziteta jona u funkciji temperature, pri tome je interesantno da se klasteri litijum fluorida dobijaju u istom intervalu temperatura, što znači da se oni formiraju istovremeno zagrevanjem smeše LiF/LiI . Iz navedenih razloga, primenjena je Saha-Langmirova jednačina i rezultati su prikazani u okviru ovog rada. Na slici 9.2.18 data je eksperimentalno određena zavisnost intenziteta jonske struje od temperature, $[\ln I(\text{Li}_n\text{F}^+)] = f(1/T)$, ($n=2-6$).



Slika 9.2.18 Zavisnost $[\ln I(\text{Li}_n\text{F}^+)]= f(1/T)$, ($n= 2-6$).

U tabeli 9.2.4 prikazane su eksperimentalno dobijene vrednosti energije jonizacije. U istoj tabeli prikazane su i teorijske vrednosti energije jonizacije klastera Li_n i Li_nH ($n=2-6$).

Tabela 9.2.4 Eksperimentalno određene vrednosti energije jonizacije za klasterne Li_nF ($n=2-6$), vrednosti energije jonizacije klastera Li_nH ($n=2-6$) dobijene fotojonizacijom [158] i teorijski izračunate vrednosti energije jonizacije klastera litijuma Li_n ($n=2-6$) [159]

Klasteri	Energija jonizacije Li_n (eV) [158]	Klasteri	Energija jonizacije Li_nH (eV) [159]	Klasteri	Eksperimentalno određene energije jonizacije Li_nF (eV)
Li_2	$4,86 \pm 0,10$	Li_2H	$4,10 \pm 0,05$	Li_2F	$4,06 \pm 0,20$
Li_3	$4,35 \pm 0,10$	Li_3H	$4,67 \pm 0,06$	Li_3F	$4,15 \pm 0,20$
Li_4	$4,69 \pm 0,10$	Li_4H	$4,10 \pm 0,06$	Li_4F	$4,10 \pm 0,20$
Li_5	$4,02 \pm 0,10$	Li_5H	$4,12 \pm 0,06$	Li_5F	$4,29 \pm 0,20$
Li_6	$4,20 \pm 0,10$	Li_6H	$4,08 \pm 0,06$	Li_6F	$4,24 \pm 0,20$

Vrednosti eksperimentalno dobijene energije jonizacije za Li_nF ($n=2-6$) su niže nego vrednosti za atom litijuma (5,39 eV). Možemo da zaključimo da klasteri Li_nF ($n=2-6$) pripadaju grupi “superalkalnih” vrsta. Vrednosti energije jonizacije Li_nF ($n=2-6$) klastera su oko 4 eV. Zapaženo je da su energije jonizacije Li_nF ($n=5, 6$) malo veće nego energije jonizacije Li_nF ($n=2-4$). Eksperimentalno određene vrednosti energije jonizacije litijum fluorida Li_nF ($n=2-6$) vrlo malo osciluju sa porastom broja litijumovih atoma, tj. ne može da se definiše trend porasta energije jonizacije.

Poređenjem eksperimentalno dobijenih vrednosti sa teorijskim, vidimo da prisustvo elektronegativnog fluora i elektropozitivnog vodonika ima različit uticaj kod

klastera litijuma Li_n . Uo eno je da postoji znatna razlika u vrednosti energiji jonizacije kod klastera Li_3F i Li_3H . Me utim, razlika u elektronegativnosti ne uti e na vrednosti energije jonizacije kod ostalih klastera. Zajedni ka osobina sve tri vrste klastera Li_n , Li_nH i Li_nF ($n=2-6$) jeste da imaju energije jonizacije niže od atoma litijuma.

10. Zaključak

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivana je mogućnost dobijanja klastera litijum jodida i litijum fluorida metodom modifikovane Masene spektrometrije sa Knudsenovom elijom. Prvi put su dobijeni neutralni i pozitivno naelektrisani klasteri tipa Li_nI ($n=2-6$) i pozitivno naelektrisani klasteri Li_nF ($n=2-6$). Optimalni eksperimentalni uslovi za stvaranje klastera su dobijeni izmenama u konstrukciji aparature, primenom uzoraka različitog sastava i izvođenjem eksperimenta pri različitim temperaturama Knudsenove elije, u opsegu od $400\text{ }^\circ\text{C}$ do $850\text{ }^\circ\text{C}$.

U ovom radu predstavljena je modifikovana maseno spektrometrijska metoda u kojoj je Knudsenova elija smeštena u jonizacionu komoru magnetnog masenog spektrometra. Pokazalo se da predložena metoda predstavlja efikasnije sredstvo za detektovanje neutralnih klastera nego standardna KCMS. Takođe, predložena aparatura ima mogućnost detektovanja pozitivno stvorenih jona klastera, što nije slučaj kod standardne KCMS.

Ispitivane su, takođe, i mogućnosti dobijanja nestehiometrijskih klastera litijum jodida i litijum fluorida kada je sastav probe bio samo LiI , LiI/C_{70} , LiI/LiF ; pri tome je variran odnos soli litijumjodida i litijumfluorida.

Eksperiment je pokazao da su samo u prisustvu litijum jodidne soli LiI detektovane sledeće vrste Li_2I , Li_2I_2 , Li_3I_2 i Li_4I_3 . Otkriveno je prisustvo litijum jodidnih dimera. Modifikovani uslovi eksperimentalne aparature omogućavaju detekciju nestehiometrijskih klastera Li_3I_2 i Li_4I_3 .

Iz smeše sastava LiI/C_{70} dobijaju se vrste Li_2I , Li_2I_2 , Li_3I_2 , Li_4I_3 i Li_4I . Prisustvo fulerena C_{70} utiče na dobijanje klastera Li_4I .

Iz smeše LiI/LiF , metodom elektronskog udara dobijeni su klasteri Li_nI ($n=2-6$) i eksperimentalno su im određene energije jonizacije. Vrednosti iznose:

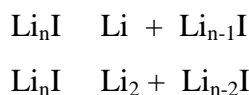
Li_2I	$4,69\pm 0,25\text{ eV}$
Li_3I	$5,14\pm 0,25\text{ eV}$
Li_4I	$4,86\pm 0,25\text{ eV}$
Li_5I	$4,62\pm 0,25\text{ eV}$
Li_6I	$4,96\pm 0,25\text{ eV}$

Iz smeše LiI/LiF, metodom termalne (površinske) jonizacije, dobijeni su klasteri Li_nF ($n=2-6$) i eksperimentalno su im određene energije jonizacije.

Li_2F	$4,06 \pm 0,20$ eV
Li_3F	$4,15 \pm 0,20$ eV
Li_4F	$4,10 \pm 0,20$ eV
Li_5F	$4,29 \pm 0,20$ eV
Li_6F	$4,24 \pm 0,20$ eV

Teorijski proračuni, izneti u ovoj disertaciji, daju prve podatke o strukturi klastera Li_nI ($n=2-4$).

Teorijski su pretpostavljene sledeće reakcije disocijacije:



Teorijski određene adijabatske energije jonizacije iznose:

$4,53^{\text{a)}$	$4,41^{\text{b)}$	Li_2I
$5,07^{\text{a)}$	$5,09^{\text{b)}$	Li_3I
$4,40^{\text{a)}$	$4,37^{\text{b)}$	Li_4I

Teorijski određene vertikalne energije jonizacije iznose:

$5,26^{\text{a)}$	$5,19^{\text{b)}$	Li_2I
$5,56^{\text{a)}$	$5,61^{\text{b)}$	Li_3I
$4,83^{\text{a)}$	$4,78^{\text{b)}$	Li_4I

^{a)} UB3LYP/Li=cc-pVQZ,I=aug-cc-pVQZ-PP

^{b)} RQCISD(T)/Li=cc-pVTZ,I=cc-pVTZ-PP

Treba da istaknemo da su klasteri Li_nF ($n=5$ i 6) i Li_nI ($n=2-6$) eksperimentalno dobijeni prvi put kao i da su im prvi put određene energije jonizacije. Na osnovu toga, možemo da potvrdimo da modifikovana aparatura sastava Knudsenova elija–magnetni maseni spektrometar predstavlja efikasnu i jednostavnu metodu za dobijanje neutrala i katjona litijum halogenih klastera.

Dobijene vrednosti energije jonizacije litijum halogenih klastera su niže od energije jonizacije litijumovog atoma, što je eksperimentalni dokaz da pripadaju grupi “superalkalnih“ klastera i samim tim mogu da se iskoriste kao gradivna jedinica novih klusterskih materijala.

11. Literatura

- [1] T.G.Dietz, M.A.Duncan, D.E.Powers, R.E.Smalley; *J.Chem.Phys.* 74 (1981) 6511.
- [2] T.D. Mark, A.W. Castelman, Jr.; *Adv.Atomic. Mol.Phys.* 20 (1985) 65.
- [3] A.W. Castelman, Jr., R.G. Keesee; *Chem.Rev.* 86 (1986) 589.
- [4] A.W. Castelman, Jr., K.H. Bowen; *J.Phys. Chem.* 100 (1996) 12911.
- [5] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. deHeer, W.A. Saunders, M.Z. Chou, M.L. Cohen; *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2141.
- [6] N. D. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev.B* vol. 1, 4555 (1970).
- [7] P. G. Reinhard, E. Suraud, *Introduction to Cluster Dynamics*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2004).
- [8] M.D. Morse; *Chem. Rev.* 86 (1986) 1049.
- [9] Y. Oshima, K. Takayanagi; *Z. Phys. D: At.Mol. Clusters* 27 (1993) 287.
- [10] J. Bernholc, J. C. Phillips; *Phys. Rev. B* 33 (1986) 7395.
- [11] *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystal*, edited by P. Jena, S.N. Khanna, B. K. Rao, Kluwer Academic, Boston, Vols. 1 and 2, 1992.
- [12] N. Hamada, in *Microclusters*, edited by S. Sugano, Y. Nishina, S. Ohnishi, Springer-Verlag, Berlin, p.180,1987.
- [13] D. N. Belton, S. J. Schmieg; *Surf. Sci.* 202 (1988) 238.
- [14] J. Haggin; *Chem.Eng. News* 65 (1987) 9.
- [15] G.H. Lee, S.T. Arnold, J.G. Eaton, H.W. Sarkas, K.H. Bowen, C. Ludewigt, H. Haberland; *Z. Phys. D.* 20 (1991) 9.
- [16] L.S. Wang, B. Niu, Y.T. Lee, D. A. Shierly, K. Balasubramanian; *J.Chem.Phys.*92 (1990) 899.
- [17] D.W. Arnold, S. E. Bradforth, T.N. Kitsopoulos, D. M. Neumark; *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 8753.
- [18] G. Ganteför; in *Quantum Phenomena in Clusters and Nanostructures*, eds. S.N. Khanna, A.W. Castelman, Jr., Springer, Berlin, p. 29, 2003.
- [19] G. Schmid; ed. *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, Weinheim, New York, 1994.

- [20] K. Meiwes-Broer; *Metal Clusters at Surface: Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry* (Springer, Berlin), 2000.
- [21] M.A. Duncan; ed. *Metal Ion Solvation and Metal-Ligand Interactions* (Elsevier Science, Amsterdam), 2001.
- [22] *Small Particles and Inorganic Clusters*, ed. H.H. Anderson (Springer, New York) 1997.
- [23] W.D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M.Y. Chou, M. L. Cohen; *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2141.
- [24] S. Saito, S. Ohnishi; *Phys. Rev. Lett.* 59 (1980) 190.
- [25] S.N.Khanna, P. Jena; *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992)1664.
- [26] S.N.Khanna, P. Jena; *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 13705.
- [27] S.N.Khanna, P. Jena; *Chem. Phys. Lett.* 219 (1994) 479.
- [28] F. Liu, M. Mostoller, T. Kaplan, S.N.Khanna, P. Jena; *Chem. Phys. Lett.* 248 (1996) 213.
- [29] P. Jena, S.N.Khanna, B.K. Rao; *Surf. Rev. Lett.* 3 (1996) 993.
- [30] C. Ashman, S.N. Khanna, F. Liu, P. Jena, T. Kaplan, M. Mostoller; *Phys. Rev. B.*55 (1997) 15868.
- [31] B.K. Rao, S.N. Khanna, P. Jena; *J. Cust. Science* 10 (1999) 477.
- [32] B.K. Rao, S.N. Khanna, P. Jena; *Phys. Rev.* 62 (2000) 4666.
- [33] C. Ashman, S.N. Khanna, M.R. Pederson; *Chem. Phys. Lett.* 324 (2000) 137.
- [34] C. Ashman, S.N. Khanna, M.R. Pederson, J. Kortus; *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 16956.
- [35] B. K. Rao, S.N.Khanna, P. Jena; *Phys. Rev. B.* 65 (2002) 125105.
- [36] C. Ashman, S.N. Khanna, M.R. Pederson; *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 193408.
- [37] T.P. Martin, T. Bergmann, H. Gohlich, T. Lange; *Chem. Phys. Lett.*172 (1990) 209.
- [38] D.E.Bergeron, A.W. Castleman Jr., T. Morisato, S. N. Khanna; *Science* 304 (2004) 84.
- [39] D.E.Bergeron, J.P. Roach, A.W.Castleman Jr., N.O. Jones, S.N. Khanna; *Science* 307 (2005) 231.
- [40] S.N. Khanna, P. Jena; *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 13705.

- [41] D.E.Bergeron, A.W. Castleman Jr., N. O. Jones, S.N. Khanna; *Nano Lett.* 4 (2004) 261.
- [42] P. D. Dao, K.I. Peterson, A.W. Castleman Jr.; *J. Chem. Phys.*80 (1984) 563.
- [43] E. Rehm, A. Boldyrev, P.v. R. Schleyer; *Inorg. Chem.* 31(1992) 4834.
- [44] A. Goldbach, F. Hensel, K. Rademann; *Int.J. Mass Spectrom. Ion Processes* 148 (1995) 5.
- [45] S.A. Claridge, A.W. Castelman, S.N. Khanna, C.B. Murray, Ayusman Sen, P.S.Weiss; *ACS Nano* 3 (2009) 244.
- [46] A. W. Castelman, S.N. Khanna; *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 2664.
- [47] M. Qian, A. C. Reber, A. Ugrinov, N.K. Chaki, S. Mandal, H. M. Saavedra, Khanna, S. N.Khanna, A. Sen, P. S.Weiss; *ACS NANO* 4 (2010) 235.
- [48] N.K. Chaki, S. Mandal, A. C. Reber, M. Qian, H. M. Saavedra, P. S.Weiss, S. N. Khanna, A. Sen; *ACS NANO* 4 (2010) 5813.
- [49] P. Jena, S.N. Behera, *Clusters and Nanostructured Materials*. Nova Science Publishers,1996.
- [50] D. Rayane, A. Benamar, P. Melinon, B. Tribollet, M. Broyer; *Z. Phys. D.*19 (1991) 191.
- [51] Klaus Sattler (editor) *Cluster assembled materials*. Materials Science Forum, Trans. Tech. Publications, Vol. 232, 1996.
- [52] W.A. de Heer; *Rev. Mod.Phys.*65 (1993) 611.
- [53] W.A. de Heer, W.D. Knight, M.Y. Chou, M.L. Cohen; *Solid State Physics*, ed. H. Ehrenreich and D. Turnbull, Academic New York, Vol 40, p. 93, 1987.
- [54] K.Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel; *Phys.Rev.Lett.*45 (1980) 821.
- [55] P.Milani, W.A. der Heer; *Phys. Rev.B.* 44 (1991) 8346.
- [56] H.R. Siekmann, C. Lauder, J. Fachrmann, H.O. Lutz, K.H. Meiwes-Broer; *Z.Phys.D.*20 (1991) 417.
- [57] P.Fayet, J.P. Wolf, L. Wöste; *Phys.Rev. B.* 33 (1986) 6792.
- [58] W.A. Saunders, S. Fredrigo; *Chem.Phys. Lett.* 156 (1989) 14.
- [59] P. Hohenberg, W. Kohn; *Phys. Rev.* 136 (1984) 864.
- [60] W. Ekardt; *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 1925.
- [61] D. E. Beck; *Phys. Rev. B.* 30 (1984) 6935.
- [62] M. Brack; *Rev. Mod.Phys.* 65 (1993) 677.

- [63] H.W. Sarkas, S.T. Arnold, J.H. Hendricks, K.H. Bowen; *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 2653.
- [64] B.K. Rao, P. Jena, A.K. Ray; *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2878.
- [65] H. Haberland; eds. *Clusters of Atoms and molecules. I*; Springer-Berlin, 1984.
- [66] V. Bona i -Koutecký, P. Fantucci, J. Koutecký; *J.Chem.Rev.* 91 (1991) 1035.
- [67] J.A. Howard, H.A. Joly, R. Jones, P.P. Edwards, R.J. Singer, D.E. Logan; *Chem.Phys.Lett.* 204 (1993) 128.
- [68] D.A. Garland, D.M. Lindsay; *J.Chem.Phys.* 78 (1993) 2813.
- [69] Ph. Dugourd, J. Chevaleyre, M. Broyer, J.P. Wolf, L.Wöste; *Chem.Phys. Lett.* 175 (1990) 555.
- [70] C.H. Wu; *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 546.
- [71] F.A. Fernandez-Lima, A. V. Henkes, E.F. da Silveira, M.A. Chaer Nascimento; *J.Phys.Chem.C.* 116 (2012) 4965.
- [72] P.v. R. Schleyer, *New Horizons of Quantum Chemistry* ed. P.O. Löwdin, B. Pullman, Reidel Publ., Dordrecht 95, 1983.
- [73] P.v.R. Schleyer, E.U. Würthwein, E. Kaufmann, T. Clark, J.A. Pople; *J.Am.Chem.Soc.* 105 (1983) 5930.
- [74] E. Honea, M. Homer, P. Labastie, R. Whetten; *Phys.Rev. Lett.* 63 (1989) 394.
- [75] E. Honea, M. Homer, P. Labastie, R. Whetten; *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 7480.
- [76] P. Hebant, G. S. Picard; *J. Molecul. Struct.(Theochem)* 390 (1997) 121.
- [77] P.Lievens, P. Thoen, S. Bouckaert, W. Bouwen, F. Wanhoutte, H. Weidele, R.E. Silverans; *Chem. Phys. Lett.* 302 (1999) 571.
- [78] R. Antoine, Ph. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, B. Vezin, M. Broyer; *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 2264.
- [79] G. Gutsev, Boldyrev; *Chem. Phys. Lett.* 92 (1982) 262.
- [80] E. Rehm, A. Boldyrev, P.v. R. Schleyer; *Inorg. Chem.* 31(1992) 4834.
- [81] A.N. Alexandrova, A.I. Boldyrev; *J. Phys.Chem. A.* 107 (2003) 554.
- [82] P. v. R.Schleyer; *Chem. Rev.* 101 (2001) 1115.
- [83] A. T. Balaban, P. v. R. Schleyer, H. S. Rzepa; *Chem. Rev.* 105 (2005) 3436.
- [84] P. v. R.Schleyer; *Chem. Rev.* 105 (2005) 3433.
- [85] H. Kudo, C.H. Wu, H.R. Ihle; *J.Nucl. Mater.* 78 (1978) 380.

- [86] H. Kudo, M. Hashimoto, H. Tanaka, K. Yokoyama; *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 47 (1999) 2.
- [87] H. Kudo, M. Hashimoto, K. Yokoyama, C.H. Wu, A.E. Dorigo, F.M. Bickelhaupt, P.v. R. Schleyer; *J. Chem. Phys.* 99 (1995) 6477.
- [88] M. Hashimoto, K. Yokoyama, H. Kudo, C.H. Wu, P.v. R. Schleyer; *J. Chem. Phys.* 100 (1996) 15770.
- [89] H. Kudo, K. Yokoyama; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 69 (1996) 1459.
- [90] H. Kudo; *Nature* 355 (1992) 432.
- [91] P. Dugourd, D. Rayane, P. Labastie, B. Vezin, J. Chevalere, M. Broyer; *Chem. Phys. Lett.* 197 (1992) 433.
- [92] P. Lievens, P. Thoen, S. Bouckaert, W. Bouwen, F. Vanhoutte, H. Weidele, R.E. Silverans, A. Navarro-Vázquez, P.v.R. Schleyer; *Eur. Phys. J. D* 9 (1999) 289.
- [93] V. T. Ngan, J. Haeck, H. T. Le, G. Gopakumar, P. Lievens, M. T. Nguyen; *J. Phys. Chem. A.* 113 (2009) 9080.
- [94] P. Lievens, P. Thoen, S. Bouckaert, W. Bouwen, F. Vanhoutte, H. Weidele, R.E. Silverans; *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 10316.
- [95] L. Friedman; *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 477.
- [96] L.N. Gorokhov; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* 142 (1962) 113.
- [97] J. Berkowitz, H.A. Tasman, W.A. Chupka; *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 2170.
- [98] G. Platel; *J. Chim. Phys.* 62 (1965) 1176.
- [99] S. Veljković, V. Orvić, J. Cvetić, J. Ustebek, M. Veljković, O. Nešković; *Rapid Comm. Mass. Spect.* 20 (2006) 3151.
- [100] A. Popović, L. Bence, A. Lesar; *Rapid Comm. Mass. Spect.* 12 (1998) 917.
- [101] J. Berkowitz, C.H. Batson, G.L. Goodman; *J. Chim. Phys.* 77 (1980) 631.
- [102] R.A. Guidotti, P. Masset; *J. Pow. Source.* 161 (2006) 1443.
- [103] M.J. Polce, C. Wesdemiotis; *Int. J. Mass. Spectrom.* 182/183 (1999) 45.
- [104] M. Lintuluoto; *J. Molecul. Struct. (Theochem)* 540 (2001) 177.
- [105] D. Sengupta, A.K. Chandra; *J. Mol. Struct. (Theochem)* 492 (1999) 29.
- [106] Z. Cao, H. Xian, W. Wu, Q. Zhang; *Chem. Phys.* 243 (1999) 209.
- [107] M. Butman, L. Kudin, A. Smirnov, Z. Munir; *J. Mater. Synth. Process.*
- [108] L. Green, J. Leppinen; *Anal. Chem.* 60 (1988) 34.

- [109] S.R.Veli kovi , V.J.Koteski, J.B. avor, V.R. or evi , J.M.Cveti anin, J. B. ustebek, M. V.Veljkovi , O. M.Neškovi ; *Chem.Phys.Lett.* 448 (2007) 151.
- [110] K. Yokoyama, N. Haketa, H. Tanaka, K. Furukawa, H. Kudo; *Chem. Phys. Lett.* 330 (2000) 339.
- [111] P.v.R. Schleyer, E.U. Würthwein, J.A. Pople; *J.Am.Chem.Soc.* 104 (1982) 5839.
- [112] H. Tanaka, K.Yokoyama, H.Kudo; *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 1821.
- [113] K. Yokoyama, N. Haketa, H. Tanaka, K. Furukawa, H. Kudo; *Chem. Phys. Lett.* 330 (2000) 339.
- [114] N. Haketa, K.Yokoyama, H. Tanaka, H.Kudo; *J. Molecul. Struct.(Theochem)* 577 (2002) 55.
- [115] K.Yokoyama, H. Tanaka, H. Kudo, *J. Phys. Chem. A.* 105 (2001) 4312.
- [116] K.Yokoyama, N.Haketa, M. Hashimoto, K. Furukawa, H. Tanaka, H.Kudo; *Chem. Phys. Lett.* 320 (2000) 645.
- [117] H. Tanaka, K.Yokoyama, H. Kudo; *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 152.
- [118] Lievens, *Chem. Phys. Lett.* 302 1999,571
- [119] H.Kudo,M.Hashimoto,K.Yokoyama,C.H.Wu,P.v.R.Schleyer;*Thermochim.Acta* 299 (1997) 113.
- [120] C.E. Rechsteiner, R.P.Buck, L.Pedersen; *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 1659.
- [121] H.Kroto, J.Heath, S.Obrien, R.Curl, R.Smalley; *Nature* 318 (1985) 162.
- [122] S. Saito, A. Oshiyama; *Phys. Rev.B.* 44 (1991) 11532.
- [123] O.Boltalina, I.Ioffe, L.Sidorov, G.Seifert, K.Vietze; *J.Am.Chem.Soc.* 122 (2000) 9745.
- [124] O. Boltalina, A. Borschevskii, L. Sidorov, J. Street, R. Taylor; *Chem. Commun.* (1996) 529.
- [125] O.V. Boltalina, A.A. Goryunkov, V.Yu. Markov, I. N. Ioffe, L.N.Sidorov; *Int. J. Mass Spectrom.* 228 (2003) 807.
- [126] L. Türker; *J. Mol.Struct.(Theochem).* 619 (2002) 107.
- [127] M. Heyrman, C. Chatillon, H. Collas, J.L. Chemin; *Rapid Commun. Mass Spec.* 18 (2004) 163.
- [128] M.G.Inghram, J. Drowart; in *High Temperature Technology*, McGraw-Hill: New York, 219, 1959.

- [129] J.Drowart, in *Condensation and Evaporation of Solids*, E. Rutner, P.Goldfinger P. Hirth (eds). Gordon and Breach: NewYork, 255, 1964.
- [130] J.Drowart, P. Goldfinger; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* 6 (1967) 581.
- [131] L.N. Gorokhov, G.A. Semenov; *Adv. Mass Spectrom.* 5 (1971) 349.
- [132] K.A.Gingerich; Molecular species in high temperature vaporization. in *Current Topics in Materials Science*, E.Kaldis (ed). North Holland Pub., 345, 1980.
- [133] K. Hilpert; Chemistry of inorganic vapors. in *Structure and Bonding*, Springer-Verlag: Berlin, 97, 1990.
- [134] V.L.Stolyarova, G.A.Semenov; in *Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems*, J.H. Beynon (ed). John Wiley: New York, 1994.
- [135] C. Chatillon, J. Drowart, A. Pattoret; *High Temp. High Press.* 7(1975) 119.
- [136] E.J. Kato; *Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 41 (1993) 297.
- [137] K. Hilpert; *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 5 (1991) 175.
- [138] C. Chatillon C. La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux, (1998) 1077.
- [139] C. Chatillon, M. Allibert, R. Moracchioli, A. J. Pattoret; *Appl. Phys.* 47 (1976) 1690.
- [140] P. Morland, C. Chatillon, P. Rocabois; *High Temp.Mat. Sci.* 37 (1997) 167.
- [141] C. Bergman, J.P. Bros, M. Carbonel, M. Gambino, M. Lafitte; *Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract. Fr.* 8 (1971) 205.
- [142] C. Chatillon, C. Senillou, M. Allibert, A. Pattoret; *Rev. Sci.Instrum.* 47 (1976) 334.
- [143] R.L. Grimley; Mass Spectrometry. in *The Characterization of High Temperature Vapors*, J.L. Margrave (ed). John Wiley: New York, 1967; 195.
- [144] E.D.Cater; The efussion method at age 69: current state of the art. In *Characterization of High Temperature Vapors and Gases*, ed. J.W. Hastie. National Institute for Standards and Technology: Gaithersburg, Maryland, USA, Special Publication 561/1, 1979, vol.3, p.39.
- [145] C. Chatillon, J. Massies; *Mat.Sci. Forum* 59/60 (1990) 229.
- [146] K.D. Carlson; *The Knudsen effusion method*. In *The Characterization of High temperature Vapors*, ed. J.L. Margrave, John Willey: New York, 1967; p.115.
- [147] S. Dushman; *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, John Willey, New York, 1958, p.94.

- [148] P. Clausing; *J.Vac. Sci. Technol.*8 (1971) 636.
- [149] W.J.Hehre, J.Yu, P.E. Klunzinger, L.Lou *A brief guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations*, Wavefunctions, Inc. Irvine, 1998.
- [150] D.C. Young *Computational chemistry:A practical guide*, John Wiley Chichester, 2002.
- [151] F.Jensen *Introduction to computational chemistry*, John Wiley (1999) Chichester.
- [152] M. Peri *Strukture i spektri*, SANU Beograd, 2009.
- [153] E. Lewars *Computational chemistry:Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics* Kluwer Academic Publishers New York, 2003.
- [154] W.Koch, M.C. Holthausen *A chemist's guide to density functional theory* Second edition, Wiley-VCH 2001.
- [155] MOLPRO, version 2006.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, and others, <http://www.molpro.net>.
- [156] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg; *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 11113.
- [157] H.F. Priest; *Anhydrous Metal Fluorides* Inorganic Synthesis, McGraw-Hill: New York, Vol 3, p. 171, 1950.
- [158] E. Benichou, A. R. Allouche, M. Aubert-Frecon, R.Antoine, M. Broyer, Ph. Dugourd, D. Rayane. *Chem. Phys. Lett.* 290 (1998) 171.
- [159] C. H. Wu, R. O. Jones. *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 5128.

Biografija:

Jasmina B. Ustebek, rođena je 13. 07. 1976. godine u Sisku, Republika Hrvatska. Diplomirala je na Fakultetu za fiziku hemiju Univerziteta u Beogradu 2005. godine sa temom "Modeliranje molekularskih veza" i stekla zvanje diplomiranog fizikohemikara.

Doktorske studije na Fakultetu za fiziku hemiju Univerziteta u Beogradu, upisala je 2007. godine.

Od aprila 2005. godine do danas zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke "Vinča", Laboratorija za fiziku hemiju i ima zvanje istraživača-saradnik. Od početka profesionalnog rada angažovana je u grupi za masenu spektrometriju na ispitivanju mogućnosti formiranja i karakterizaciji hipervalentnih molekula.

U predhodnom periodu bila je angažovana na dva naučno istraživačka projekta koje je finansiralo Ministarstvo nauke Republike Srbije:

1. "Spektroskopska i izotopska istraživanja sistema (eko-, bio-, tehnološki)" (br. projekta 1995), Institut za nuklearne nauke Vinča.

2. "Hemija jona u gasnoj fazi, fulereni i atomski klasteri" (br. projekta 142001), Institut za nuklearne nauke Vinča.

i na dva međunarodna projekta:

1. "MALDI TOF i Knudsenova efuziona masena spektrometrija u ispitivanju derivata fulerena" (projekat između Srbije i Crne Gore i Republike Slovenije, Arkadije Popović, Institut "Jožef Štefan", Ljubljana i Olivera Nešković, Institut za nuklearne nauke "Vinča").

2. COST Action P12 ("Structuring of Polymers", akcija 79, Self-assembling Polymeric Nanostructures, Vinča Institute of Nuclear Sciences, Mass spectrometry Group).

U tekućem periodu angažovana je na naučno-istraživačkom projektu "Efekti dejstva laserskog zračenja i plazme na savremene materijale pri njihovoj sintezi, modifikaciji i analizi" (br. projekta 172019), Institut za nuklearne nauke Vinča.

Član je Društva fizikohemikara Srbije i Srpskog hemijskog društva.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Јасмина Ђустебек

број уписа 323/07

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Добијање литијум халогенидних кластера типа Li_nX ($n=F, I, n=2-6$) помоћу Кнудсенове ћелије постављене у јонизациону комору масеног спектрометра и одређивање њихових својстава

- 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, 13.11.2012

Јасмина Ђустебек

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора Јасмина Ђустебек

Број уписа 323/07

Студијски програм Физичка хемија

Наслов рада **Добијање литијум халогенидних кластера типа Li_nX ($n=F, I, n=2-6$)
помоћу Кнудсенове ћелије постављене у јонизациону комору
масеног спектрометра и одређивање њихових својстава**

Ментори Др. Јелена Радић-Перић, Др Сузана Величковић

Потписани Јасмина Ђустебек

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.

У Београду, 13.11.2012.

Потпис докторанда

Јасмина Ђустебек

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Добијање литијум халогенидних кластера типа Li_nX ($n=F, I, n=2-6$) помоћу Кнудсенове ћелије постављене у јонизациону комору масеног спектрометра и одређивање њихових својстава

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).

У Београду, 13.11.2012

Потпис докторанда

Јасмина Ђурић-Бек

