

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET
NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU**

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata Filipa M. Veljkovića, dipl. inž. tehnologije

Odlukom br. 35/90 od 03.03.2016. godine, imenovani smo za članove Komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Filipa M. Veljkovića, dipl. inž. tehnologije, pod naslovom

„Sinteza, karakterizacija i svojstva klastera kalijum-halogenida”.

Posle pregleda dostavljene Disertacije i drugih pratećih materijala i razgovora sa Kandidatom Komisija je sačinila sledeći

R E F E R A T

1. UVOD

1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

26.06.2014. Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, prijavljena je tema doktorske disertacije kandidata Filipa M. Veljkovića, dipl. inž. tehnologije, pod naslovom: „Sinteza, karakterizacija i svojstva klastera kalijum-halogenida” i usvojen je sastav Komisije za ocenu zasnovanosti predložene teme (Odluka br. 35/178 od 26.06.2014.).

06.10.2014. Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, doneta je Odluka o odobravanju predloga teme doktorske disertacije kandidata Filipa M. Veljkovića, dipl. inž. tehnologije, pod naslovom: „Sinteza, karakterizacija i svojstva klastera kalijum-halogenida” i imenovan je mentor dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu (Odluka br. 35/257 od 06.10.2014.).

20.10.2014. Na sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu, doneta je Odluka o davanju saglasnosti na predlog teme doktorske disertacije kandidata Filipa M. Veljkovića, dipl. inž. tehnologije, pod naslovom: „Sinteza, karakterizacija i svojstva klastera kalijum-halogenida” (Odluka br. 61206-4602/2-14. od 20.10.2014.).

03.03.2016. Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, doneta je odluka o imenovanju članova Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Filipa M. Veljkovića, dipl. inž. tehnologije, pod naslovom: „Sinteza, karakterizacija i svojstva klastera kalijum-halogenida” (Odluka br. 35/90 od 03.03.2016.).

1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo, uža naučna oblast Hemijsko inženjerstvo, za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Za mentora je imenovana dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, koja je, na osnovu objavljenih publikacija i iskustava, kompetentna da rukovodi izradom ove doktorske disertacije.

1.3. Biografski podaci o kandidatu

Filip M. Veljković rođen je 07.05.1984. u Beogradu, Republika Srbija, gde je završio osnovnu školu i Šestu beogradsku gimnaziju, prirodno-matematički smer. Diplomirao je na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na smeru Hemijsko inženjerstvo 2011. godine sa prosečnom ocenom 8,14 i ocenom 10 na diplomskom radu. Školske 2011/2012. godine upisao je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, Studijski program Hemijsko inženjerstvo i položio je sve ispite predviđene planom i programom, sa prosečnom ocenom 9,42.

Od 01.07.2011. godine zaposlen je na projektu 172019 „Efekti dejstva laserskog zračenja i plazme na savremene materijale pri njihovoj sintezi modifikaciji i analizi“ finansiranom od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, pod rukovodstvom dr Milana Trtice, naučnog savetnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu.

2. OPIS DISERTACIJE

2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija kandidata Filipa M. Veljkovića, dipl. inž. tehnologije, pod naslovom „Sinteza, karakterizacija i svojstva klastera kalijum-halogenida“ napisana je na 154 strana, sa ukupno 65 slika, 11 tabela i 148 literaturnih navoda. Disertacija se sastoji od sledećih celina: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultati i diskusija i Zaključak, i pored toga sadrži odeljke Rezime na srpskom i engleskom jeziku, Zahvalnicu, Spisak slika i tabela, Spisak skraćenica, Sadržaj, Literaturu, Biografiju kandidata i dodatke propisane pravilima Univerziteta o podnošenju doktorskih teza na odobravanje. Po formi i sadržaju, napisana doktorska disertacija zadovoljava propisane standarde Univerziteta u Beogradu.

2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U poglavlju *Uvod* istaknut je značaj klastera usled njihovih specifičnih hemijskih svojstava, kao gradivnih jedinica novih materijala sa unapred definisanim karakteristikama, kao i masene spektrometrije, jedne od ključnih metoda koja se koristi za dobijanje, analizu i karakterizaciju ovih jonskih vrsta. Osim toga, definisani su ciljevi ove doktorske disertacije, obzirom da je

publikovan veliki broj teorijskih radova u oblasti klastera alkalnih metala, odnosno klastera tipa K_nX ($X = F, Cl, Br, I$), pri čemu, do sada, oni nisu eksperimentalno i dobijeni. Problem se javio jer maseni spektrometar sa klasičnom Knudsen-ovom efuzionom ćelijom, usled udaljenosti ćelije od jonizacione komore i radijalne distribucije inteziteta snopa molekula iz ćelije ispoljava veliko rasipanje jona, šum i gubitak određene količine neutrala koji nastaju u samoj ćeliji, što, između ostalog, otežava identifikaciju spektra. Stoga su ciljevi ove doktorske disertacije bili da:

- ponudi konstrukcijsko rešenje, u smislu modifikacije klasičnog magnetnog masenog spektrometra sa Knudsen-ovom efuzionom ćelijom i površinskom ili termalnom jonizacijom, za potrebe formiranja ovog tipa klastera;
- odredi optimalne uslove za njihovo dobijanje u zavisnosti od hemijskog sastava, kao i temperature;
- ispita stabilnost nagrađenih klastera u zavisnosti od njihove veličine, hemijskog sastava i instrumentalnih parametara;
- odredi energije jonizacije nastalih klastera, kao trenutno jedine eksperimentalne parametre za proveru teorijskih istraživanja koji ukazuju na prirodu hemijske veze klastera.

Poglavlje *Teorijski deo* zasniva se na pregledanoj navedenoj literaturi i podeljeno je na dva podpoglavlja. U podpoglavlju *Masena spektrometrija kao tehnika sinteze klastera* dat je kratak istorijat razvoja ove tehnike, opisani su tipovi jonizacije sa posebnim osvrtom na postojeću verziju Knudsen-ove efuzione ćelije, tipovi masenih spektrometara, kao i sistema za detekciju jona. U drugom podpoglavlju prikazani su svi tipovi klastera, a posebno su opisani klasteri alkalnih metala i načini njihovog dobijanja. Najveća pažnja u ovom podpoglavlju posvećena je klasterima kalijum-halogenida.

U poglavlju *Ekperimentalni deo* opisani su materijali, metode i eksperimentalni postupci korišćeni u toku izrade ove doktorske disertacije. Detaljno su opisane karakteristike i specifičnosti masenog spektrometra MS-1-MT, jonskih izvora, masenog analizatora, sistema za detekciju jona i vakuum sistema.

U poglavlju *Rezultati i diskusija*, koje je podeljeno na dva podpoglavlja, prikazano je novo konstrukcijsko rešenje za modifikaciju Knudsen-ove ćelije, opisana su svojstva sintetisanih klastera kalijum-halogenida, kao i aktuelnost dobijenih rezultata. U skladu sa planiranim ciljevima u okviru ove doktorske disertacije, predloženo je i testirano novo konstrukciono rešenje za primenu Knudsen-ove efuzione ćelije, kao i drugačija tehnika jonizacije, čime je omogućena sinteza, karakterizacija i određivanje svojstava klastera kalijum-halogenida. Naime, promenom položaja ćelije u odnosu na jonsku komoru, kao i načina zagrevanja ispitivane supstance, dobijen je stabilan izvor jona klastera čime je omogućeno direktno stvaranje jona, detektovanje klastera niskih jonskih prinosa i određivanje vrednosti njihovih energija jonizacija. Ovako eksperimentalno dobijeni klasteri pokazali su trend nižih energija jonizacije nego što ima sam atom kalijuma, što predstavlja potvrdu hipervalentne elektronske strukture u kojoj je višak elektrona delokalizovan između atoma kalijuma; takođe, potvrđena je ispravnost svrstavanja

ovih jonskih vrsta u grupu „superalkala“. Na osnovu dobijenih rezultata, predloženo konstrukciono rešenje ima višestruku korist, obzirom da je omogućilo rešavanje problema niskog jonskog prinosa, kao i sinteze, karakterizacije i određivanja svojstava određenih vrsta klastera. Sa ekonomske strane, novo konstrukciono rešenje osiguralo je višekratnu upotrebu niti za jonizaciju.

U poglavlju *Zaključak* naglašen je doprinos ove doktorske disertacije, kao i pravci daljeg istraživanja. Upravo sinteza ovako dobijenih klastera koji poseduju prethodno definisanu veličinu i sastav pruža mogućnost sinteze novih materijala u kojima će se klasteri kalijum-halogenida koristiti kao elementarne komponente. Obzirom da osobine klastera zavise od njihove veličine i sastava, upotrebom odgovarajućeg stabilnog klastera, moguće je dobiti nereaktivne, stabilne materijale sa unapred definisanim osobinama.

U poglavlju *Literatura* dat je spisak korišćenih referenci.

Na kraju, priloženi su Biografija autora, Izjava o autorstvu, Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada i Izjava o korišćenju.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1. Savremenost i originalnost

Novija teorijska istraživanja pokazala su da metalni (superalkalni) klasteri mogu da oponašaju atome, da se jedine sa drugim atomima ili molekulima, a da pri tom zadrže svoj strukturni i elektronski identitet. Sinteza, karakterizacija i određivanje svojstava klastera ovog tipa aktuelni su u poslednjoj deceniji, obzirom da je na osnovu njihovih osobina, poput veličine, električne provodljivosti i magnetizma, moguće dobiti materijale sa unapred definisanim svojstvima.

Originalnost ove doktorske disertacije ogleda se u predloženom konstrukcionom rešenju, u smislu modifikacije klasičnog magnetnog masenog spektrometra sa Knudsen-ovom efuzionom ćelijom i površinskom ili termalnom jonizacijom, za potrebe formiranja klastera tipa kalijum-halogenida, koji do sada nisu eksperimentalno dobijeni, a koji mogu poslužiti kao gradivne jedinice novih nanostrukturnih materijala.

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

Tokom izrade doktorske disertacije kandidat Filip M. Veljković, dipl. inž. tehnologije, koristio je udžbenike, priručnike, monografije i radove objavljene u međunarodnim časopisima sa tematikom značajnom za izradu disertacije, u kojima su teorijski i eksperimentalno proučavana i analizirana svojstva, postupci sinteze i karakterizacija klastera, sa posebnim osvrtom na klastere alkalnih metala, kao i metode njihovog dobijanja i ograničenja. Literaturni navodi predstavljaju istraživanja iz navedene problematike mnogih autora, analizu i diskusiju dobijenih rezultata i izvedene zaključke. Na osnovu navedene literature, kandidat je predložio konstrukciono rešenje, u smislu modifikacije klasičnog magnetnog masenog spektrometra sa Knudsen-ovom efuzionom ćelijom i površinskom ili termalnom jonizacijom, za potrebe formiranja klastera tipa kalijum-

halogenida, koji do sada nisu eksperimentalno dobijeni. Takođe, u listi referenci su i radovi kandidata koji su proistekli iz sprovedenih istraživanja u oblasti doktorske disertacije, a objavljeni u časopisima međunarodnog značaja.

Na osnovu pregleda korišćene literature i obrazloženja predložene teme doktorske disertacije, proizilazi da je kandidat adekvatno ovladao predmetnom oblasti istraživanja i da je detaljno upoznat sa aktuelnim stanjem istraživanja u oblasti.

3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

U postupku realizacije naučnih rezultata, odnosno predmeta i cilja istraživanja, kao i da bi se potvrdile postavljene hipoteze, tokom izrade ove doktorske disertacije korišćene su opšte i posebne naučne metode. Za pozicioniranje u opsegu masa korišćena je opšta metoda masene spektrometrije sa elektronskom jonizacijom. Posebna metoda, predložena u ovoj doktorskoj disertaciji, je površinska ili termalna jonizacija unutar Knudsen-ove ćelije čime je omogućena sinteza, karakterizacija i određivanje svojstava klastera kalijum-halogenida o kojima u literaturi postoji veći broj teorijskih nego eksperimentalnih radova. Osim ove modifikacije, navedena metoda podrazumevala je premeštanje Knudsen-ove ćelije u komoru za jonizaciju na visokom naponu, nanošenje ispitivane supstance unutar ćelije na grejač koji je istovremeno i nit za površinsku ili termalnu jonizaciju, smanjenje dijametra efuzionog otvora čime je povećan prinos jona koji zavisi od dužine puta i preseka za jonizaciju, kao i praćenje stabilnosti jona u zavisnosti od veličine i određivanje energije jonizacije nagrađenih vrsta.

3.4. Priljubljenost ostvarenih rezultata

Izučavanje klastera je interdisciplinarna oblast značajna kako sa aspekta fundamentalnih istraživanja, tako i sa stanovišta tehnološkog razvoja i primene. Fundamentalni značaj odnosi se, pre svega na ispitivanja promena osobina jedinjenja sa veličinom klastera; naime, razdvajanje klastera po veličini značajno je zbog detaljnog ispitivanja osobina nagrađenih klastera, i pružanja mogućnosti pronalaženja odgovora na važno pitanje kada osobine skupa čestica preovlađuju nad osobinama pojedinih sastojaka, što pruža mogućnost njihove primene. Obzirom da „superalkalni” klasteri, čije osobine zavise od veličine i sastava, mogu da oponašaju atome, u smislu da mogu da se jedine sa drugim atomima ili molekulima, a da zadrže svoj strukturni i elektronski identitet, upotrebom odgovarajućeg klastera, moguće je dobiti materijale sa unapred definisanim osobinama.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat Filip M. Veljković, dipl. inž. tehnologije, je tokom izrade doktorske disertacije ovladao pronalaženjem i korišćenjem stručne literature; iskazao je izuzetnu stručnost u planiranju i realizaciji eksperimenata; ovladao je korišćenjem različitih tehnika sinteze i karakterizacije materijala, i veoma spremno pristupio sistematizaciji, analizi i tumačenju dobijenih eksperimentalnih rezultata, kao i iznošenju zaključaka. Kandidat poseduje sve kvalitete koji su neophodni za samostalni naučni rad.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

U ovoj doktorskoj disertaciji, maseno spektrometrijskom metodom površinske ili termalne jonizacije pomoću modifikovane Knudsen-ove efuzione ćelije prvi put su eksperimentalno dobijeni klasteri kalijum-halogenida iz njihovih soli.

Naučni doprinos rezultata istraživanja ogleda se u:

- potvrdi postojanja teorijski okarakterisanih klastera sa niskim energijama jonizacije;
- određivanju optimalnih uslova za sintezu, karakterizaciju i određivanje svojstava klastera kalijum-halogenida;
- proširenju baze podataka vrednosti energija jonizacije do sada otkrivenih i sintetisanih metalnih klastera
- predlaganju i konstruisanju novog rešenja za modifikaciju Knudsen-ove efuzione ćelije;
- uspešnoj primeni predloženog konstrukcionog rešenja modifikovane Knudsen-ove efuzione ćelije, kao hemijskog reaktora za sintezu metalnih klastera kalijum-halogenida.

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Ova doktorska disertacija sadrži opis primene masene spektrometrije radi dobijanja klastera kalijum-halogenida, kao i objašnjenje konstrukcije modifikovane Knudsen-ove efuzione ćelije, ali i verifikaciju primene predloženog konstrukcionog rešenja na osnovu sintetisanih klastera. Uspešna sinteza, karakterizacija i određivanje svojstava klastera kalijum-halogenida ukazuju na opravdanost projektovanja, konstruisanja i korišćenja ovako modifikovane Knudsen-ove ćelije.

Dobijeni rezultati otvaraju nove mogućnosti eksperimentalnih istraživanja u pravcu masenospektrometrijskog određivanja termodinamičkih karakteristika nagrađenih klastera i razvoja novih tzv. klusterskih materijala, kao nastavka predmetne problematike. Stoga, ova teza predstavlja sveobuhvatan naučno-istraživački rad.

4.3. Verifikacija naučnih doprinosa

Kandidat Filip M. Veljković, dipl. inž. tehnologije, je u svom istraživačkom radu vezanom za doktorsku disertaciju pod naslovom „Sinteza, karakterizacija i svojstva klastera kalijum-halogenida”, objavio dva rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), jedan rad u međunarodnom časopisu (M23) i jedno saopštenje na međunarodnom skupu (M34).

SPISAK OBJAVLJENIH NAUČNIH RADOVA:

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21)

1. **F. Veljković**, J. Djustebek, M. Veljković, S. Veličković, A. Perić-Grujić. Production and ionization energies of KnF ($n = 2-6$) clusters by thermal ionization mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26 (2012) 1761-1766, IF₂₀₁₀ 2.846. ISSN 0951-4198
2. **F. Veljković**, J. Djustebek, M. Veljković, A. Perić-Grujić, S. Veličković. Study of small chlorine-doped potassium clusters by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 47 (2012) 1495-1499, IF₂₀₁₀ 3.289. ISSN 1076-5174

Rad u međunarodnom časopisu (M23)

1. **F. Veljković**, A. Perić-Grujić, S. Veličković. Mass spectrometric production of heterogeneous metal clusters using Knudsen cell. *Hemijska industrija* (2016) DOI:10.2298/HEMIND150922070V, IF₂₀₁₄ 0.364. ISSN 0367-598X

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

1. **F. Veljković**, J. Djustebek, M. Veljković, B. Pajkić, S. Veličković, Production of non-stoichiometric "superalkali" clusters $\text{Li}_n\text{Cl}_{n-1}$ by mass spectrometry, Fifteenth annual conference "YUCOMAT 2013", September 2 - 6, 2013. Herceg-Novi, Montenegro, The Book of Abstracts p.67

5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Na osnovu svega iznetog, Komisija smatra da je doktorska disertacija Filipa M. Veljkovića, dipl. inž. tehnologije, pod naslovom „Sinteza, karakterizacija i svojstva klastera kalijum-halogenida” predstavlja originalan i značajan naučni doprinos u oblasti Tehnološko inženjerstvo, odnosno užoj naučnoj oblasti Hemijsko inženjerstvo, što je potvrđeno objavljivanjem radova u relevantnim časopisima međunarodnog značaja i saopštenjem na međunarodnoj konferenciji.

Na osnovu kvaliteta, obima i naučnog doprinosa postignutih rezultata, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, da se doktorska disertacija kandidata Filipa M. Veljkovića, dipl. inž. tehnologije, pod naslovom „Sinteza, karakterizacija i svojstva klastera kalijum-halogenida”, prihvati, izloži na uvid javnosti i uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 16.05.2016. godine.

ČLANOVI KOMISIJE

dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Suzana Veličković, viši naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

dr Aleksandar Orlović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Boris Lončar, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet