

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

Predmet: Podobnost teme i kandidata Filipa M. Veljkovića za izradu doktorske disertacije

Odlukom br. 35/178 od 26.06.2014. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata Filipa M. Veljkovića, dipl. inž. tehnologije, za izradu doktorske disertacije i naučne zasnovanosti teme „**Sinteza, karakterizacija i svojstva klastera kalijum-halogenida**“.

Na osnovu materijala priloženog uz Zahtev kandidata, Komisija podnosi sledeći

REFERAT

1. Podaci o kandidatu

1.1. Biografski podaci

Filip M. Veljković je rođen 07.05.1984. u Beogradu, Republika Srbija, gde je završio osnovnu školu i Šestu beogradsku gimnaziju, prirodno-matematički smer. Na Tehnološko-metalurški fakultet upisao se školske 2003/2004 godine. Diplomirao je 07.02.2011. godine na Studijskom programu Hemijsko inženjerstvo, Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, sa prosečnom ocenom 8.14 i odbranjenim diplomskim radom na temu „*Masenospektrometrijsko određivanje energije jonizacije klastera K_2 u halogenidima tipa K_2X* “, sa ocenom 10.

Doktorske studije na Studijskom programu Hemijsko inženjerstvo, Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, upisao je školske 2011/2012. godine. Položio je jedanaest ispita predviđenih planom i programom, uspešno prošao proveru znanja engleskog jezika i odbranio završni ispit. Eksperimentalni deo doktorske teze uradio je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu.

Filip M. Veljković je član Srpskog hemijskog društva i Društva istraživača „Vinča“.

1.2. Stečeno naučnoistraživačko iskustvo

Filip M. Veljković je u februaru 2011. godine počeo volonterski rad u Laboratoriji za fizičku hemiju Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu. Od 01.07.2011. godine je zaposlen kao istraživač pripravnik na projektu 172019 „*Efekti dejstva laserskog zračenja i plazme na savremene materijale pri njihovoj sintezi modifikaciji i analizi*“ Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Zvanje istraživač saradnik stekao je 26.04.2012. godine.

Istraživački rad kandidata podeljen je u tri dela:

- Prvi deo istraživanja usmeren je na modifikovanje magnetnog masenog spektrometra sa Knudsenovom ćelijom i površinskom jonizacijom u cilju pronalaženja konstrukcijskog rešenja za potrebe formiranja heterogenih klastera kalijum-halogenida;
- Drugi deo istraživanja posvećen je ispitivanju optimalnih uslova (temperatura, sastav ispitivane supstance) za dobijanje navedenih klastera, kao i ispitivanju stabilnosti dobijenih klastera u zavisnosti od njihove veličine;
- Treći deo istraživanja odnosi se na određivanje energija jonizacije nastalih klastera kalijum-halogenida.

Kandidat je koautor **6** radova publikovanih u vrhunskim međunarodnim naučnim časopisima (kategorija **M21**) i jednog saopštenja sa međunarodnog skupa štampanog u izvodu (kategorija **M34**).

Položeni ispiti i ostvareni bodovi u okviru doktorskih studija

	ocena	ESPB
1. Hemijska kinetika	10	5
2. Analogije fenomena prenosa	8	5
3. Odabrana poglavlja matematičke analize	9	5
4. Viši kurs termodinamike	10	5
5. Masena spektrometrija	9	4
6. Fizičko-mehanička ispitivanja materijala	10	4
7. Višefazni sistemi	10	5
8. Analiza tragova specifičnih zagađujućih materija	9	4
9. Procesiranje i rast monokristala materijala za elektroniku	10	4
10. Heterogena kataliza	9	4
11. Analiza rada i projektovanje višefaznih hemijskih reaktora	9	5
12. Završni ispit	10	30
Ukupno		80

Spisak objavljenih naučnih radova:

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21)

1. Veličković S., **Veljković F.**, Perić-Grujić A., Radak B., Veljković M.: *Ionization energies of K_2X ($X=F, Cl, Br, I$) clusters*, - Rapid Communications in Mass Spectrometry, Vol 25, No 16, 2011, pp. 2327-2332. IF (2010) 2.846. ISSN 0951-4198.
2. Veličković S., Đustebek J., **Veljković F.**, Radak B., Veljković M.: *Formation and ionization potentials of small chlorine-doped lithium clusters by thermal ionization mass spectrometry*, - Rapid Communications in Mass Spectrometry, Vol 26, No 4, 2012, pp. 443-448. IF (2010) 2.846. ISSN 0951-4198.
3. Veličković S., Đustebek J., **Veljković F.**, Veljković M.: *Mass Spectrometric Investigation of the Conditions Formation of the Positive Cluster Ions $LinBr$ ($n=2-7$) and Determination of*

the Ionization Energies, - Journal of Mass Spectrometry, Vol 47, No 5, 2012, pp. 627-631. IF (2010) 3.289. ISSN 1076-5174.

4. **Veljković F.**, Đustebek J., Veljković M., Veličković S., Perić-Grujić A.: *Production and ionization energies of KnF ($n=2-6$) clusters by thermal ionization mass spectrometry*, - Rapid Communication in Mass Spectrometry, Vol 26, No 16, 2012, pp. 1761-1766. IF (2010) 2.846. ISSN 0951-4198.
5. Đustebek J., Veličković S., **Veljković F.**, Veljković M.: *Production of heterogeneous superalkali clusters LinF ($n=2-6$) by Knudsen cell Mass Spectrometry*, - Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol 7, No 4, 2012, pp. 1365-1372. IF (2010) 2.079. ISSN 1842-3582.
6. **Veljković F.**, Đustebek J., Veljković M., Perić-Grujić A., Veličković S.: *Study of small chlorine-doped potassium clusters by thermal ionization mass spectrometry*, - Journal of Mass Spectrometry, Vol 47, No 11, 2012, pp. 1495-1499. IF (2010) 3.289. ISSN 1076-5174.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

1. **Veljković F.**, Đustebek J., Veljković M., Pajkic B., Veličković S.: *Production of non-stoichiometric "superalkali" clusters $\text{Li}_n\text{Cl}_{n-1}$ by mass spectrometry*, - Proceedings of the 15th annual conference "YUCOMAT 2013", Herceg-Novi 2013, pp. 67.

1.3. Ocena podobnosti kandidata za rad na predloženoj temi

Na osnovu dosadašnjeg rada i pokazanih rezultata tokom doktorskih studija i u okviru naučno-istraživačkog rada na projektu 172019 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, Filip M. Veljković, dipl. inž. tehnologije, pokazao je izrazitu sklonost i sposobnost za bavljenje naučno-istraživačkim radom.

Iz oblasti doktorske disertacije, kandidat je objavio **3** rada u časopisima međunarodnog značaja, kao i još **3** rada iz oblasti alkalnih halogenida što ukazuje na njegov veoma kvalitetan rad, pa tako ispunjava sve potrebne uslove za rad na predloženoj temi doktorske disertacije.

2. Predmet i cilj istraživanja

Izučavanje atomskih klastera predstavlja interdisciplinarnu oblast koja je značajna, kako sa aspekta naučnih istraživanja, tako i sa aspekta primene u praksi [1]. Eksperimentalno ispitivanje atomskih klastera u gasnoj fazi započinje krajem sedamdesetih i početkom osamdesetih godina. *Smalley*-eva tehnika (lasersko isparavanje uzorka u supersoničnom ekspanzionom izvoru povezanim sa TOF masenim spektrometrom) dala je veliki impuls u ovoj oblasti [2]. Sinteza klastera definisane veličine i sastava pruža mogućnost stvaranja materijala koristeći klastere kao elementarne komponente. Pošto osobine klastera zavise od veličine i sastava, smatra se da je upotrebom odgovarajućeg klastera, moguće dobiti materijale sa unapred definisanim osobinama. Ova mogućnost dobijanja klusterskih materijala zasniva se na formiranju stabilnih klastera koji bi, pored toga što bi imali tačno određene osobine, morali da budu nereaktivni da bi se razmatrali kao gradivna jedinica materijala.

Oponašanje hemijskih osobina atoma periodnog sistema jedna je od značajnijih osobina stabilnih klastera. Otkriveno je da stabilni klasteri mogu da se jedine sa drugim atomima, molekulima ili klasterima, a da pri tome zadržavaju svoje osnovne osobine, na sličan način kao i sami atomi [3-6]. Mali heterogeni klasteri tipa K_nX , značajni su zbog svoje neuobičajene stehiometrije koja ne podleže oktetnom pravilu. Ova vrsta klastera, sa više od osam valentnih elektrona, u literaturi se često naziva hipervalentnim molekulima ili klasterima. Do danas, eksperimentalno je potvrđena teorijska pretpostavka da ovaj tip hipervalentnih molekula pripada grupi „superalkala”, jer imaju vrednosti energije jonizacije niže od vrednosti energije jonizacije odgovarajućeg alkalnog metala. Sa fundamentalne strane, određivanje energije jonizacije superalkalnih klastera predstavlja ispitivanje donje granice vrednosti energije jonizacije nekog jedinjenja [7-9]. Najnovija teorijska istraživanja pokazala su da i „superalkalni” klasteri mogu da oponašaju atome, u smislu da mogu da se jedine sa drugim atomima ili molekulima, a da zadrže svoj strukturni i elektronski identitet. Iz tog razloga smatra se da „superalkalne” vrste predstavljaju gradivnu jedinicu za potencijalno nove tzv. klusterske materijale [3-6].

Ključna metoda za dobijanje i karakterizaciju „superalkalnih” klastera je masena spektrometrija [10-15]. Međutim, treba istaći da se u literaturi nalazi daleko veći broj teorijskih nego eksperimentalnih radova [1-6, 16].

Iz tog razloga, ciljevi ove doktorske disertacije su:

- da ponudi konstrukcijsko rešenje, u smislu modifikacije klasičnog magnetnog masenog spektrometra sa Knudsenovom ćelijom i površinskom jonizacijom, za potrebe formiranja kalijum - halogenidnih klastera; u ovom radu izabrana je Knudsenova efuziona ćelija zbog njene primene u oblasti naparavanja tankih filmova, a magnetni maseni analizator standardno se primenjuje za razdvajanje klastera prema veličini;
- da odredi optimalne uslove za dobijanje heterogenih klastera kalijum-halogenida u zavisnosti od hemijskog sastava i količine uzorka i temperature;
- da ispita stabilnost nagrađenih klastera u zavisnosti od njihove veličine, hemijskog sastava i instrumentalnih parametara;
- da odredi energije jonizacije nastalih klastera; energija jonizacije je trenutno jedini eksperimentalni parametar koji ukazuje na prirodu hemijske veze klastera istovremeno služi kao provera teorijskih istraživanja.

Literatura

1. Kumar V., Esfarijan K., Kawazoe Y., (Eds.) : Kawazoe Y., Kondow T., Ohno K., , *Clusters and Nanomaterials*, - Springer Series in Advances in Cluster Physics, 2001.
2. Kroto H., Heath J., O'Brien S., Curl R., Smalley R.: *C₆₀: Buckminsterfullerene*, - Nature, Vol, 318, 1985, pp. 162-163.
3. Claridge S. A., Castleman A. W. J., Khanna S. N., Murray C. B., Sen A., Weiss P. S.: *Cluster-Assembled Materials*, - ACS Nano, Vol 3, No 2, 2009, pp. 244-255.
4. Castleman A. W., Khanna S. N.: *Clusters, Superatoms, and Building Blocks of New Materials*, - Journal of Physical Chemistry C, Vol 113, No 7, 2009, pp. 2664-2675.

5. Reber A. C., Khanna S. N., Castleman A. W. J.: *Superatom Compounds, Clusters, and Assemblies: Ultra Alkali Motifs and Architectures*, - Journal of American Chemical Society, Vol 129, No 33, 2007, pp. 10189-10194.
6. Khanna S. N., Jena P.: *Atomic clusters: Building blocks for a class of solids*, - Physical Review B, Vol 51, No 19, 1995, pp. 13705-13716.
7. Boldyrev A. I., Wang L. S.: *Beyond classical stoichiometry: Experiment and theory*, - Journal of Physical Chemistry A, Vol 105, No 48, 2001, pp. 10759-10775.
8. Gutsev G. L., Boldyrev A. I.: *DVM $X\alpha$ calculations on the electronic structure of "superalkali" cations*, - Chemical Physics Letters, Vol 92, No 3, 1982, pp. 262-266.
9. Rehm E., Boldyrev A. I., Schleyer P. V. R.: *Ab initio study of superalkalis. First ionization potentials and thermodynamic stability*, - Inorganic Chemistry, Vol 31, No 23, 1992, pp. 4834-4842.
10. Dao P. D., Peterson K. I., Castleman A. W.: *The photoionization of oxidized metal clusters*, - Journal of Chemical Physics, Vol 80, 1984, pp. 563.
11. Brechignac C., Cahuzac P.: *Threshold behavior of laser ionization spectra for small potassium clusters*, - Chemical Physics Letters, Vol 117, No 4, 1985, pp. 365-370.
12. Ochsenfeld C., Ahirichs R.: *Excess-electron alkali halide clusters $K_{n+1}Cl_n$ and $Li_{n+1}F_n$: A theoretical study*, - Journal of Chemical Physics, Vol 101, No 7, 1994, pp. 5977.
13. Butman M. F., Smirnov A., Kudin L. S.: *Influence of surface charge and surface structure on the molecular and ionic sublimation of KCl single crystal*, - Applied Surface Science, Vol 126, No 3-4, 1998, pp. 185-197.
14. Butman M. F., Smirnov A. A., Kudin L. S., Munir Z. A.: *Mass-spectrometric study of the kinetics of ionic and molecular sublimation of sodium chloride single crystals*, - Journal of Material Synthesis and Processing, Vol 7, No 6, 1999, pp. 379-385.
15. Wang G. D., Cole R. B.: *Solvation energy and gas-phase stability influences on alkali metal cluster ion formation in electrospray ionization mass spectrometry*, - Analytical Chemistry, Vol 70, No 5, 1998, pp. 873-881.
16. Hebant P., Picard G. S.: *Conformational and thermodynamic studies of alkaline subhalides M_2X ($M=Li, Na, K, Rb$; $X=F, Cl, Br, I$)*, - Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, Vol 390, No 1-3, 1997, pp. 121-126.

3. Polazne hipoteze

Klasteri mogu da se formiraju od nekoliko do više hiljada atoma ili molekula. Oni predstavljaju intermedijer između atoma i čvrstog stanja. Jedna od važnih odlika klastera je da njihove osobine zavise od broja konstituenata i ta zavisnost nikako nije linearna funkcija. Uočeno je da su klasteri određene veličine vrlo reaktivni, dok su klasteri neke druge veličine inertni. Zato je u oblast klastera uveden pojam „magičan broj atoma”, koji bi mogao da se opiše kao broj atoma koji omogućava da određena veličina klastera bude stabilna. Stabilni klasteri primenjuju se u oblasti novih klusterskih materijala.

Klasteri alkalnih halogenida veoma su značajni u poslednjoj deceniji iz dva razloga:

- sa fundamentalne strane, imaju primenu u ispitivanju promena osobina klastera sa veličinom;
- u oblasti materijala najnoviji teorijski proračuni su pokazali da su „superalkali“ potencijalne gradivne jedinice novih nanostrukturnih materijala sa posebnim svojstvima.

Klasteri su izdvojeni u posebnu disciplinu kada su konstruisane posebne aparature za dobijanje klastera i još važnije, kada su stvoreni uslovi za razdvajanje klastera po veličini. Treba naglasiti da razdvajanje klastera po veličini nije značajno samo zbog detaljnog ispitivanja osobina nagrađenih klastera, već pruža mogućnost pronalaženja odgovora na važno pitanje kada osobine skupa čestica preovlađuju nad osobinama pojedinih sastojaka, što pruža mogućnost njihove kasnije primene. Za razdvajanje klastera po veličini korišćeni su analizatori koji se koriste u masenim spektrometrima (kvadrupolni analizatori, jon-ciklotron rezonantni sistemi, analizatori na bazi vremena preleta, jonski trapovi, magnetni i elektro-magnetni analizatori). Treba istaći da su do sada gotovo svi tipovi masenih spektrometara korišćeni za dobijanje homogenih i heterogenih klastera.

U oblasti klastera alkalnih metala broj teorijskih radova je značajno veći od broja eksperimentalnih. Iz tog razloga je od posebnog interesa predložiti metodu dobijanja „superalkalnih“ klastera.

U okviru ove doktorske disertacije biće ispitivane konstrukcijske mogućnosti za primenu Knudsenove ćelije kao potencijalnog generatora klastera. Analiza dobijenih klastera vršiće se primenom sektorskog magnetnog masenog polja. Magnetni maseni spektrometar sa Knudsenovom ćelijom daje mogućnosti ispitivanja optimalnih uslova za stvaranje određene veličine klastera i ispitivanje stabilnosti klastera. Za jonizaciju nastalih klastera biće korišćene dve metode: bombardovanje elektronima i površinska jonizacija. Navedene metode koriste se za određivanje energije jonizacije dobijenih klastera. Detaljan pregled literature potvrđuje činjenicu da klasteri kalijum-halogenida do sada nisu eksperimentalno dobijeni.

4. Naučne metode istraživanja

U postupku realizacije naučnih rezultata (doprinosa), odnosno predmeta i cilja istraživanja, kao i da bi se potvrdile postavljene hipoteze, biće korišćene opšte i posebne naučne metode istraživanja.

- Planirano je da se tokom eksperimentalnog dela rada kao opšte metode koriste jonizacija elektronima i površinska jonizacija (izvor sa tri niti za jonizaciju) u okviru magnetnog masenog spektrometra. Navedene metode pružaju mogućnost praćenja stabilnosti jona u zavisnosti od veličine. Jonizacija elektronima i površinska jonizacija su takođe metode za određivanje energije jonizacije.
- Kao posebna naučna metoda biće korišćena Knudsenova ćelija koja je potencijalni hemijski reaktor za ispitivanje velikog broja jedinjenja (oksidi, rude, fullerene, metalne klastere). Visokotemperaturska masena spektrometrija sa Knudsenovom efuzionom ćelijom je moćna eksperimentalna metoda za dobijanje novih hemijskih vrsta neutrala i jona.

5. Očekivani naučni doprinos

Eksperimentalni podaci o dobijanju kalijum-halogenidnih klastera tipa K_nX i K_nX_{n-1} ($n > 2$) su vrlo oskudni. Navedeni klasteri dobijaju se u nestandardnim uslovima. Oni pokazuju stabilnost samo u uslovima visoke temperature i visokog vakuuma.

Uzevši to u obzir, očekuje se da će rezultati istraživanja u okviru ove doktorske disertacije omogućiti:

- pronalaženje konstrukcijskog rešenja u okviru magnetnog masenog spektrometra sa Knudsenovom ćelijom za jeftino i efikasno dobijanje navedenih klastera;
- optimizaciju hemijskih i instrumentalnih faktora, koji utiču na veličinu i hemijski sastav detektovanih klastera;
- praćenje kako se stabilnost klastera menja sa njihovom veličinom;
- određivanje energije jonizacije dobijenih klastera
- dobijanje stabilne vrste klastera sa mogućnošću njihove dalje primene u oblasti nanomaterijala.

6. Plan istraživanja i struktura rada

Cilj ove doktorske disertacije je dobijanje kalijum-halogenidnih klastera tipa K_nX ($X=F, Cl, Br, I, n=2-6$) korišćenjem magnetnog masenog spektrometra sa Knudsenovom ćelijom, određivanje njihovih svojstava poput stabilnosti i energije jonizacije, kao i dobijanje što većeg broja eksperimentalnih podataka o načinu stvaranja ovih klastera što bi upotpunilo oskudne i često različite podatke iz literature.

U skladu sa predstavljenim planom, doktorska disertacija će sadržati sledeća poglavlja:

1. Uvod
2. Opšti deo sa pregledom literature
3. Cilj rada
4. Eksperimentalni deo
5. Rezultati i diskusija
6. Zaključak
7. Literatura

U okviru pojedinačnih poglavlja biće prikazano sledeće:

1. *Uvodni deo* disertacije daće kratak uvid u klastere kalijuma sa halogenim elementima i njihova svojstva. Takođe, biće prikazan kratak pregled radova koji se bave problematikom masenospektrometrijskog dobijanja klastera;
2. *Opšti deo sa pregledom literature* opisaće eksperimentalne metode za dobijanje klastera metala. Ovo poglavlje sadrži i pregled do sada poznatih stehiometrijskih i nestehiometrijskih

klastera kalijuma. Takođe, biće opisani heterogeni klasteri kalijuma sa halogenim elementima, njihov način dobijanja, detekcije, svojstva, struktura i sl, kao i osnovne postavke procesa efuzije iz Knudsenove ćelije u okviru masenog spektrometra;

3. *Cilj rada* prikazaće problematiku kojom će se baviti ova disertacija;
4. *Eksperimentalni deo* sadržaće opis aparature koja će se koristiti u izradi ove teze, kao i princip rada masenog spektrometra i različite metode jonizacije;
5. *Rezultati i diskusija* prikazaće i komentarisati dobijene rezultate

Ovo poglavlje će između ostalog sadržati:

- opis novog načina korišćenja Knudsenove ćelije u magnetnom masenom spektrometru radi dobijanja kalijum-halogenih klastera;
 - uslove dobijanja kalijum-halogenidnih klastera;
 - prikaz serije masenih spektara kalijum-halogenidnih klastera koji odražavaju promenu stabilnosti navedenih klastera sa promenom njihove veličine;
 - prikaz eksperimentalnih rezultata dobijenih metodom površinske jonizacije.
6. *Zaključak* će sumirati rezultate doktorske disertacije;
 7. *Literatura* će sadržati navode citirane u disertaciji, kao i radove proistekle istraživanjem u okviru ove doktorske disertacije.

7. Zaključak i predlog

Na osnovu iznetih podataka Komisija smatra da kandidat **Filip M. Veljković**, dipl. inž. tehnologije, ispunjava sve potrebne uslove za rad na predloženoj temi doktorske disertacije. Takođe, na osnovu izloženog, Komisija smatra da je tema predložene doktorske disertacije pod naslovom „**Sinteza, karakterizacija i svojstva klastera kalijum-halogenida**“, naučno utemeljena i da će rezultati ovog rada imati značajan naučni doprinos naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo, za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da kandidatu Filipu M. Veljkoviću odobri izradu doktorske disertacije sa navedenim naslovom. Za mentora se predlaže dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 05.09.2014.

ČLANOVI KOMISIJE:

Dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Suzana Veličković, viši naučni saradnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Dr Aleksandar Orlović, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Boris Lončar, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Jasmina Đustebek, naučni saradnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“