

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Milan Z. Milovanović

**TEORIJSKA ISTRAŽIVANJA  
GEOMETRIJE, STABILNOSTI I  
HEMIJSKIH VEZA U MALIM  
KLASTERIMA LITIJUMA SA  
HALOGENIMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Milan Z. Milovanović

**THEORETICAL INVESTIGATIONS OF  
GEOMETRY, STABILITY AND  
CHEMICAL BONDS IN SMALL  
CLUSTERS OF LITHIUM WITH  
HALOGENS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

## **Mentori**

Dr Stanka Jerosimić, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

---

Dr Miljenko Perić, profesor emeritus, redovni član SANU  
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

---

## **Članovi komisije**

Dr Miljenko Perić, profesor emeritus, redovni član SANU  
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

---

Dr Stanka Jerosimić, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

---

Dr Miloš Milčić, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet

---

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

---

## Naslov disertacije

Teorijska istraživanja geometrije, stabilnosti i hemijskih veza u malim klasterima litijuma sa halogenima

## Rezime

Klasteri su male stabilne ili metastabilne grupe atoma, koje pokazuju zbirna fizička svojstva različita od atoma koji ulaze u njihov sastav. Po osobinama i veličini klasteri se nalaze između molekula i čvrstih materijala.

U radu su ispitivana osnovna elektronska stanja malih klastera metala pomoću kvantno-hemijskih metoda, kao i njihova geometrija, hemijska veza i stabilnost. Kao prototip su uzeti homogeni i heterogeni klasteri litijuma – oni su kompjutaciono prihvatljivi, a fizički i hemijski dovoljno kompleksni da se na osnovu rezultata njihovog istraživanja može govoriti o opštim osobinama klastera alkalnih metala.

Predstavljeni su rezultati dobijeni pomoću teorije funkcionala gustine (eng. DFT), metode spregnutih klastera [eng. CCSD(T)] i analize vezivnih prirodnih orbitala (eng. NBO). Prikazan je mehanizam rasta ovih klastera, po kojem se formiranje  $\text{Li}_n\text{X}^{(0,+1)}$  klastera najbolje opisuje dodavanjem jednog atoma litijuma na  $\text{Li}_{n-1}\text{X}^{(0,+1)}$  klaster; sa druge strane, rast klastera pri povećanju broja atoma halogena se dobro opisuje formiranjem  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  klastera zamenom atoma litijuma halogenim atomom u  $\text{Li}_{n+1}\text{X}_{m-1}^{(0,+1)}$ . Pokazano je da su vezivne energije po atomu za litijum-halogen klasterne veće u poređenju sa homogenim klasterima litijuma.

Na osnovu dobijenih rezultata smo zaključili da heterogene  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  ( $n = 2-6$ ,  $m = 1-3$ ,  $n \geq m$ ) klasterne možemo podeliti na jonske i hiperlitijumske: a) u  $(\text{LiX})_n^{(0,+1)}$  i katjonskim  $\text{Li}_{n+1}\text{X}_n^+$  ( $n=1,2,3$ ) vrstama svi valentni elektroni su lokalizovani na halogenim atomima, pa se može reći da je u pitanju jonska veza; b) vrste  $\text{Li}_n\text{X}_m$  ( $n \geq 2$ ,  $m = 1-3$ ,  $n > m$ ) i  $\text{Li}_n\text{X}_m^+$  ( $n \geq 3$ ,  $m = 1-3$ ,  $n > m+1$ ) su hiperlitijumski klasteri – kod njih postoji bar jedan elektron u višku, koji potiče od atoma litijuma, a koji nije predat halogenom elementu. Hiperlitijumski klasteri se mogu predstaviti kao vrste sastavljene od  $m$  negativnih halogena  $\text{X}^-$  i pozitivno naelektrisanih  $\text{Li}_n^{(+1,+2)}$  motiva – litijumskih "kaveza". Jonske vrste sa zatvorenom ljuskom imaju najveće vezivne energije, jonske vrste sa otvorenom ljuskom imaju najmanje vezivne energije, dok se hiperlitijumski klasteri, po stabilnosti, nalaze između. Na osnovu NBO analize zaključeno je da je delokalizacija tipa  $3c/2e$  energetski povoljnija od tipičnih  $2c/2e$  veza.

**Ključne reči:** heterogeni litijum-halogen klasteri, geometrijska struktura, vezivna energija, energija jonizacije, elektronska struktura, hiperlitijumski klasteri, B3LYP, RCCSD(T), NBO.

**Naučna oblast:** Fizička hemija

**Uža naučna oblast:** Fizička hemija – kvantna hemija

**UDK:**

## Title

Theoretical investigations of geometry, stability and chemical bonds in small lithium halogen clusters.

## Abstract

Clusters are small stable or metastable groups of atoms, which exhibit collective properties different from those of constituting atoms, and by general properties clusters are between molecules and bulk materials.

The electronic structure of the ground states, geometries, chemical bonds and stability of small metal clusters have been investigated by using methods of quantum chemistry. Homogeneous and heterogeneous clusters of lithium have been taken as the prototype – they are computationally accessible, but physically and chemically complex, enough to make possible the use of obtained results for drawing conclusions about general properties of alkali metal clusters.

Results obtained with density functional theory (DFT), coupled clusters method [CCSD(T)], and natural bond orbital (NBO) analysis are presented. The growth mechanism of those clusters is presented; forming of  $\text{Li}_n\text{X}^{(0,+1)}$  is best described by adding one lithium atom at  $\text{Li}_n\text{X}^{(0,+1)}$  clusters; on the other hand the growth of clusters with increasing number of halogen atom is good described by forming of  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  where the lithium atom is replaced with halogen atom in  $\text{Li}_{n+1}\text{X}_{m-1}^{(0,+1)}$ . It has been shown that binding energies per atom for lithium-halogen clusters are larger than those for homogeneous lithium clusters.

Based on our results, heterogeneous  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  ( $n = 2-6$ ,  $m = 1-3$ ,  $n \geq m$ ) clusters can be classified as ionic or hyperlithiated: a) in  $(\text{LiCl})_n^{(0,+1)}$  and cationic  $\text{Li}_{n+1}\text{X}_n^+$  ( $n=1,2,3$ ) species all valence electrons are localized at halogen atoms, thus ionic bond is present; b)  $\text{Li}_n\text{X}_m$  ( $n \geq 2$ ,  $m = 1-3$ ,  $n > m$ ) and  $\text{Li}_n\text{X}_m^+$  ( $n \geq 3$ ,  $m = 1-3$ ,  $n > m+1$ ) are hyperlithiated clusters – they have at least one excess electron, which originates from the lithium atom, and which is not attracted by halogen. Hyperlithiated clusters can be viewed as species consisting of  $m$  negative  $\text{X}^-$  and positively charged  $\text{Li}_n^{(+1,+2)}$  moieties – lithium "cages". Closed-shell ionic species have the largest binding energies, open shell species have the lowest binding energies, and hyperlithiated clusters are in between by stability. By NBO analysis it was concluded that the delocalization of the type  $3c/2e$  is more energetically favored than the typical  $2c/2e$  bonds.

**Keyword:** heterogeneous lithium-halogen clusters, geometrical structure, binding energy, ionization energy, electronic structure, hyperlithiated clusters, B3LYP, RCCSD(T), NBO.

**Scientific field:** Physical Chemistry

**Field of research:** Physical Chemistry – Quantum Chemistry

**UDC:**

## Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Klasteri – pojam .....	1
1.2. Veličina klastera.....	3
1.3. Homogeni i heterogeni klasteri .....	3
1.4. Veze u klasterima .....	4
1.5. Rast klastera .....	4
1.6. Značaj klastera .....	7
1.7. Klasteri metala .....	9
1.7.1. Definicija metalnih atomskih vrsta.....	9
1.7.2. Model geometrijske strukture klastera metala .....	11
1.7.3. Model elektronske strukture klastera metala - Žele model.....	11
2. Cilj rada .....	14
3. Kompjutacione metode .....	15
3.1. Elektronske strukturne metode.....	15
3.1.1. Hartri-Fokova aproksimacija .....	15
3.1.2. Metoda spregnutih klastera .....	17
3.1.3. Teorija funkcionala gustine.....	20
3.2. <i>Kick</i> procedura za traženje minimuma .....	24
3.3. Detalji izračunavanja .....	26
3.4. O opravdanosti izbora metoda .....	27
4. Definicije veličina i oznaka .....	32
4.1. Stabilnost .....	32
4.2. Analiza prirodnih vezivnih orbitala.....	33
4.3. Oznake na slikama .....	34
5. Klasteri litijuma .....	35



5.1. Homogeni klasteri litijuma .....	35
5.1.1. Pregled literature .....	35
5.1.2. Geometrijske strukture kod $\text{Li}_n^{(0,+1)}$ ( $n = 1-7$ ) .....	37
5.1.3. Stabilnost $\text{Li}_n^{(0,+1)}$ ( $n = 1-7$ ) .....	38
5.2. Heterogeni klasteri litijuma .....	41
5.2.1. Pregled literature .....	41
5.2.2. Geometrijske strukture kod $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$ ( $n = 1-6$ ) .....	43
5.2.3. Geometrijske strukture $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$ ( $n = 1-6, m = 1-3, n > m$ ) .....	48
5.2.4. Eksperimentalno dobijanje $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$ ( $n = 1-6$ ) .....	57
5.2.5. Eksperimentalno dobijanje $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$ ( $n = 1-6, m = 1-3, n \geq m$ ) .....	60
5.2.6. Stabilnost $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$ ( $n = 1-6$ ) .....	61
5.2.6. Stabilnost $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$ ( $n = 1-6, m = 1-3, n \geq m$ ) .....	66
6. Diskusija .....	69
6.1. Geometrijske strukture – mehanizam rasta .....	69
6.2. Elektronska struktura .....	74
7. Zaključak .....	83
Dodatak A. Slejterove determinante .....	85
Dodatak B. Matrice gustine .....	86
B.1. Prirodne spin-orbitale .....	90
8. Literatura .....	91
9. Prilog .....	98
10. Biografija autora .....	101

# 1. Uvod

## 1.1. Klasteri – pojam

Klasteri su male stabilne ili metastabilne grupe atoma, koje pokazuju zbirna fizička svojstva različita od atoma koji ulaze u njihov sastav. Oni, s jedne strane, ne poseduju dobro definisanu geometrijsku strukturu i hemijsku vezu (osobine koje poseduju tipični molekuli), a s druge strane, klasteri ne poseduju periodičnu unutrašnju strukturu i kod njih se ne mogu zanemariti površinski efekti, kao što se može, bar u principu, zanemariti kod bulk materijala\* (materijala u čvrstom stanju). Dakle, po osobinama i veličini klasteri se nalaze između molekula i čvrstih materijala.<sup>[1]</sup>

Kod klastera je karakteristično da se sastav i struktura mogu menjati dodavanjem ili uklanjanjem čestica od kojih su izgrađeni. Takođe, klasteri su konačni sistemi sačinjeni od prebrojivog broja atoma, koji po sastavu, ali ne neophodno po strukturi, čine veoma mali uzorak materijala u čvrstom stanju. Prosečan broj najbližih suseda nekog atoma u klasteru obično ne odgovara njegovoj valenci, ali se razlikuje i od onog u odgovarajućem kristalu.

Do 1980-tih, sintetisani su, s jedne strane, veoma mali klasteri sa najviše desetak atoma, pa nije bilo moguće uočiti određene strukturne pravilnosti – stoga su oni posmatrani kao mali molekuli i ispitivani metodama molekulske fizike i kvantne hemije; s druge strane, sintetisani su mnogo veći klasteri, koji su posmatrani kao delovi bulk metala i opisivani metodama fizike čvrstog stanja.<sup>[2,3]</sup> Napredak je počeo 1983. godine, kada su napravljeni i okarakterisani klasteri alkalnih metala sa oko 100 atoma.<sup>[4]</sup> Ovi relativno veliki klasteri posedovali su veliki stepen strukturne uređenosti, ali njihova elektronska struktura bila je diskretna.

Što se tiče razlika između klastera i molekula, sastav i molekula i klastera je stehiometrijski određen, međutim molekuli uvek imaju više ili manje jasno definisanu geometriju osnovnog elektronskog stanja, što najčešće nije slučaj kod klastera. Takođe, broj struktura, koje su stabilni lokalni minimumi, kod klastera raste veoma brzo sa porastom broja atoma. Izomere molekula posmatramo kao različite hemijske vrste, dok

---

\* U engleskom postoji zgodan izraz "*bulk*" koji možemo prevesti kao "unutrašnjost faze" u smislu da su "*bulk materials*" materijali koji poseduju periodičnu unutrašnju strukturu, čije se fizičko-hemijske osobine razlikuju od onih na površini.

klustere različite strukture ali istog sastava najčešće smatramo jednom hemijskom vrstom. Možemo još reći da se termin klaster odnosi na skup atoma koje se ne može naći u znatnoj količini u gasu u ravnoteži; dok su molekuli, na primer prsten atoma sumpora ( $S_8$ ), ili tetraedar fosfornih atoma ( $P_4$ ) stabilne strukturne jedinice koje postoje u gasovitoj, tečnoj i čvrstoj fazi.

Ukratko opišimo razliku između klastera i čvrstog stanja materije (bulk materijala). Osobine klastera na sub-nano i nano nivou se razlikuju od bulk materijala, jer elektronske, magnetne, optičke, mehaničke, hemijske i druge osobine klastera pokazuju jedinstvenu zavisnost od veličine, geometrije i sastava. Na mnogim primerima kod klastera je pokazana skokovita promena stabilnosti, energije jonizacije, polarizabilnosti i elektronskog afiniteta, pri dodatku izgrađivačkih čestica. Takođe, za razliku od materijala u čvrstom stanju, kod klastera je karakteristična pojava tzv. “magičnih brojeva” atoma. Klasteri sastavljeni od takvog broja atoma poseduju neobične parametre, npr. maksimum vezivne energije atoma, jonizacionog potencijala, elektronskog afiniteta, relativne zastupljenosti, pa se eksperimentalno pojavljuju kao lokalni maksimumi u masenim spektrima. Uzrok leži u tome što magični brojevi odgovaraju zatvorenim elektronskim ili geometrijskim ljuskama – o tome će biti reči u nastavku teksta. Kod materijala u čvrstom stanju kvantna stanja imaju veoma bliske energije i grade tzv. elektronske zone, dok se kod klastera energetske razlike između susednih stanja ne mogu zanemariti, zbog njihove ograničene veličine. Razlika u odnosu na bulk materijale je i ta što klasteri imaju veliki udeo atoma na površini (čak i kod klastera koji su sastavljeni od 1000 atoma četvrtina je na površini), pa su površinski efekti jako izraženi.

Možemo dodati i pojedinačne primere. Izdvojićemo neočekivan fenomen pri topljenju određenih klastera galijuma i kalaja.<sup>[5]</sup> Naime, klasteri kalaja od 10-30 atoma i galijuma od 30-50 atoma imaju više temperature topljenja od čvrstih materijala, uprkos dobro ustanovljenoj fizičkoj slici: ukoliko je veći udeo atoma na površini sistema, koji su mobilniji od unutrašnjih atoma, utoliko je temperatura topljenja niža. Zanimljiva je situacija kod mangana: bulk Mn ima složeno magnetsko ponašanje usled jedinične ćelije sa 58 atoma; nasuprot tome  $Mn_2$  molekul je antiferomagnetik, dok su  $Mn_3$  i  $Mn_4$  klasteri feromagnetici.<sup>[6]</sup> Slično, bulk Rh nema magnetni moment, dok mali  $Rh_n$  klasteri imaju

konačne magnetne momente koji jako variraju sa veličinom, sve do klastera sa oko 100 atoma.<sup>[6]</sup>

## 1.2. Veličina klastera

Klasteri atoma i molekula mogu sadržati od nekoliko atoma (minimum tri) do nekoliko stotina hiljada atoma. Mogu se klasifikovati na male (molekulski), srednje i velike klasteri. Interval veličina ne zavisi samo od prirode samog klastera, već u velikoj meri, i od tehnike formiranja.

Klasteri se smatraju malim, ako se njihove osobine menjaju sa promenom veličine klastera tako da se ne može definisati određena funkcionalna zavisnost osobina od broja izgrađivačkih čestica. Oni sadrže manje od tridesetak atoma i imaju veliku vrednost odnosa broja površinskih atoma i ukupnog broja atoma,  $N$ . Jasno je da uticaj površinskih atoma na osobine sistema opada sa porastom klastera ( $\sim N^{-1/3}$ ).

Ako se osobine klastera menjaju dovoljno sporo sa porastom klastera, ali u toj zavisnosti još postoje efekti koji potiču od malog broja izgrađivačkih čestica, onda se oni smatraju klasterima srednje veličine.

Na kraju, osobine velikih klastera su veoma slične osobinama materijala u čvrstom stanju. Radijus velikih klastera može dostići nekoliko desetina nanometra, i oni se mogu svrstati u nanokristale. U cilju stvaranja ideje o veličini, navodimo sledeći primer: radijus klastera sa sto atoma zlata je oko 1.1 nm.

## 1.3. Homogeni i heterogeni klasteri

Homogeni klasteri su izgrađeni od jednog hemijskog konstituenta, bilo atomskog ili molekulskog (npr.  $\text{Ar}_{14}$  ili  $(\text{NaCl})_4$ ), dok su heterogeni klasteri izgrađeni od različitih vrsta atoma i/ili molekula (npr.  $\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{16}$  ili  $\text{K}_4\text{Rb}_7$ ). Naravno, ovakva klasifikacija nije potpuno određena – nije lako ustanoviti da li je klaster sa  $n$  molekula  $\text{RbI}$ ,  $(\text{RbI})_n$ , homogen ili heterogen. U normalnim uslovima formiraju se elektroneutralni klasteri; međutim pri određenim eksperimentalnim uslovima moguće je dobiti pozitivno ili negativno naelektrisane klasterne. U slučaju  $\text{RbI}$ , klasteri sadrže u višku jedan atom rubidijuma  $(\text{Rb}_{n+1}\text{I}_n)^+$  ili joda  $(\text{Rb}_n\text{I}_{n+1})^-$ . Ove naelektrisane klasterne takođe ne možemo lako svrstati u homogene ili heterogene. Očigledno, pojavu naelektrisanih klastera kod alkalnih halida je lako razumeti, jer se  $\text{RbI}$  u čvrstom stanju

može predstaviti kao da je sastavljen od  $\text{Rb}^+$  i  $\text{I}^-$  jona. Međutim, i druge vrste naelektrisanih klastera su sintetisane i proučavane.

#### 1.4. Veze u klasterima

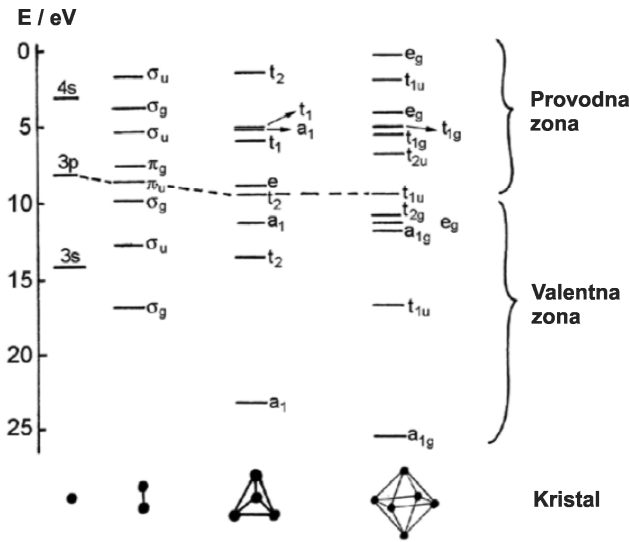
U klasterima postoje jonske veze (npr. u alkalnim halidima), i kovalente veze (npr. kod fullerena). Kod klastera plemenitih gasova i atoma sa zatvorenim elektronskim ljuskama, poput magnezijuma, kalcijuma, barijuma, prisutne su najslabije Van der Valsove elektromagnetne sile. Naposletku, kod velikih klastera metala prisutne su sile koje daju metalnu vezu sa delokalizovanim provodnim elektronima. Treba napomenuti da su u malim klasterima metala sile nalik onima koje se javljaju u sistemima sa kovalentnim vezama.

#### 1.5. Rast klastera

Kao što smo već rekli, klasteri su značajni kao sistemi na prelazu od atoma i molekula do čvrstog stanja. Stoga, važan cilj proučavanja atomskih i molekulskih klastera je opisivanje i razumevanje promena osobina na putu od malih sistema do materijala u čvrstom stanju.

Rast klastera možemo posmatrati kao sukcesivno dodavanje pojedinačnih atoma ili molekula na klaster. Pri tome atomi u klasteru menjaju svoj raspored (kažemo da se klaster rekonstruiše), i u principu, možemo pratiti kako se menja struktura klastera korak po korak pri transformaciji od molekula do kristala. Pri ovom procesu, osim strukture, menjaju se i druge osobine klastera. Na pitanje u kom stupnju izgrađivačkog procesa klasteri dobijaju osobine koje odgovaraju materijalima u čvrstom stanju, dobijamo drugačiji odgovor u zavisnosti od specifične osobine koju razmatramo. Zapravo, za neke osobine je odgovor teško dati usled toga što se jako sporo menjaju sa porastom klastera, pa se prelaz između klastera i čvrstog stanja ne može odrediti.

Posmatrajmo razvoj elektronske strukture: tu dolazi do spajanja diskretnih nivoa u elektronske trake, i pojave rascepa između popunjenih i nepopunjenih nivoa. Na Slici 1.1. prikazan je primer malih klastera silicijuma.

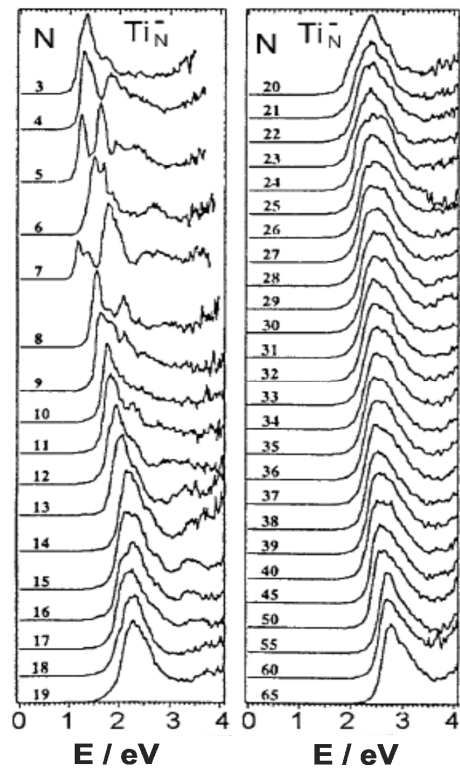


Slika 1.1. Progresivno spajanje diskretnih energetskih nivoa atomskog silicijuma u trake, sa porastom veličine klastera.<sup>[1]</sup>

U slučaju klastera metala postoji promena od lokalizovanih elektrona iz veza u malim klasterima do delokalizovanih, pokretnih elektrona u trakama karakterističnim za metale. Kao primer prikažimo spektre vezivne energije (dobijene kao raspodela kinetičke energije elektrona emitovanih sa površine klastera za određenu energiju fotona) za  $Ti_N^-$  klasterne u funkciji njihove veličine, Slika 1.2.

Za manje klasterne, do  $Ti_7^-$ , uočavaju se osobine diskretnog spektra. Spektri se znatno menjaju sa  $N$  i odražavaju molekulsku prirodu klastera. Počevši od  $Ti_8^-$ , u spektrima se pojavljuju relativno uske trake. Ove trake brzo konvergiraju u jednu traku, centriranu oko 2.7 eV-a, čija širina ima trend porasta sa  $N$ . Uski pikovi niskog inteziteta koji se javljaju u oblasti viših energija su posledica statističkog šuma.

Slika 1.2. Promena energije vezivanja kod jonizovanih  $Ti_N^-$  klastera sa promenom broja atoma, dobijena na osnovu fotoelektronskog spektra.<sup>[7]</sup>



U fotoelektronskom spektru kristala titana javlja se široka traka (širine 2 eV-a) oko Fermijeve energije, koja potiče od  $3d$  elektrona. Kako traka u spektrima klastera dostiže širinu od oko 1 eV, pri intervalu veličina od  $N = 20$  do  $N = 65$ ,\* može se pretpostaviti da će ova traka konačno konvergirati u traku koja se javlja u spektru kristala titana. Dakle,  $3d$  traka karakteristična za kristal, javlja se već kod malih klastera ( $\text{Ti}_8^-$ ).

Ovakvo ponašanje titana je različito od klastera drugih prelaznih metala, kao što su hrom i gvožđe, gde se uočavaju uske, dobro razložene trake čak i za  $N > 20$ . To je posledica kontrakcije  $3d$  atomskih orbitala sa povećanjem naelektrisanja jezgra. Kod titana ove orbitale su jako delokalizovane, preklapaju se kod prvih susednih atoma u klasteru i pokazuju izraziti valentni karakter. Drugi uzrok brze konvergencije elektronske strukture u klasterima titana ka elektronskoj strukturi u kristalnom titanu je predložena ikosaedarna struktura sa visokom efikasnošću pakovanja.

Razmotrimo klastera litijuma. Usled  $p\pi$  komponente u molekulskoj talasnoj funkciji, elektroni imaju veću verovatnoću nalaženja u oblastima između više atoma. Broj ovih oblasti u odnosu na broj elektrona je relativno mali za klaster  $\text{Li}_n$  sa  $n \leq 8$ , zbog malog broja atoma i malih koordinacionih brojeva. S druge strane, atomi u centru  $\text{Li}_{20}$  i  $\text{Li}_{40}$  klastera imaju drugačije lokalno hemijsko okruženje i poseduju koordinacione brojeve 10 ili 12, što ima za posledicu smanjenje lokalizacije elektrona. Nasuprot tome, za atome na površini klastera situacija je slična kao kod manjih klastera. Dakle, površina klastera zadržava veze slične malim vrstama, dok su elektroni u jezgu klastera više delokalizovani. Još uvek klaster ima "energetski jaz" od oko 1 eV, pa se ne može klasifikovati kao metal. Možemo reći da se  $\text{Li}_{20}$  i  $\text{Li}_{40}$  klasteri nalaze između molekula i metala. Unutrašnjost ovih vrsta karakteriše delokalizacija elektrona slična onoj u čvrstim metalima; spoljašnjost ovih vrsta karakterišu veze slične onima u malim klasterima. Ovo možemo shvatiti kao početak metalnog karaktera unutar klastera litijuma.

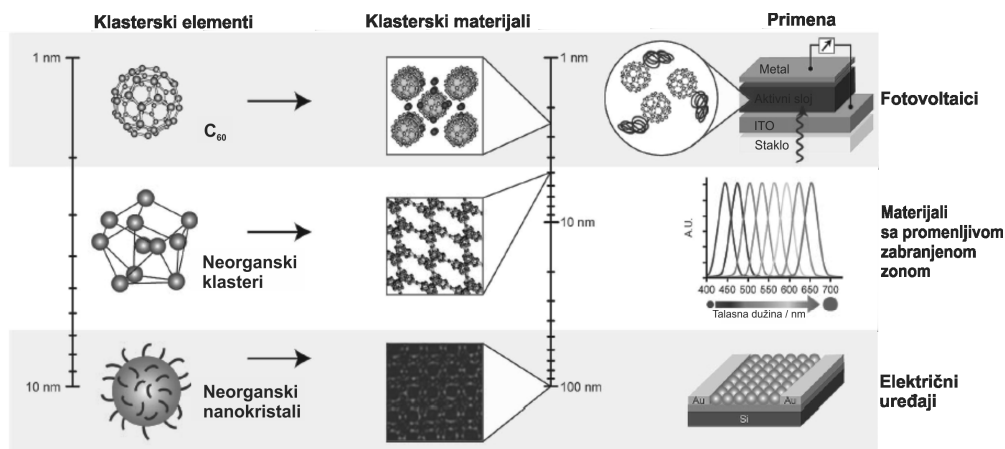
---

\* Odstupanje se javlja kod  $\text{Ti}_{55}^-$ , kod koga je karakteristična traka uža nego kod susednih klastera, jer je  $N = 55$  magični broj za klaster sa ikosaedarnom strukturom, zbog čega ovaj klaster ima visoku simetričnu strukturu povećane stabilnosti. O ovome više u narednom odeljku.

## 1.6. Značaj klastera

Već smo zaključili da se fizičke i hemijske osobine klastera na subnano i nano nivou razlikuju od onih kod bulk materijala i ispoljavaju jedinstvenu zavisnost od veličine, geometrije i sastava. Zapravo, najinteresantniji su baš oni sistemi koji poseduju osobine koje se skokovito menjaju sa brojem atoma i sastavom. Zato je svet nauke o klasterima gde „jedan atom pravi razliku“ postao jako aktivan i interesantan istraživačima.

Veza nauke o klasterima i nauke o nanomaterijalima je značajna: klasteri mogu služiti kao gradivni blokovi za nove materijale čije se osobine mogu prilagođavati izborom veličine i sastava izgrađivačkih klastera. Kao što se može poći od bulk materijala i deljenjem doći do nanomaterijala (postupak “od gore ka dole”), tako, s druge strane, novi nanomaterijali se mogu dobiti korišćenjem klastera kao izgrađivačkih blokova (“od dole ka gore”). Pokazano je da mnogi stabilni klasteri mogu imitirati hemijsko ponašanje elemenata u periodnom sistemu - dakle mogu se posmatrati kao „superatomi“<sup>\*</sup> [6], dajući jedinstvene mogućnosti za pravljenje novih materijala. Izgradnja takvih materijala obuhvata sintezu i karakterizaciju novih klasa superatomskih gradivnih blokova kao i razumevanje pravila koja određuju njihovo spajanje. Danas postoji čitav opseg gradivnih blokova koji se koriste, od fulerena i klastera sa precizno kontrolisanim brojem atoma do mnogo većih, skoro monodisperznih nanočestica, Slika 1.3.



Slika 1.3. Fulereni, atomski klasteri i veći neorganski nanokristali se mogu koristiti kao gradivni elementi za kreiranje materijala sa dirigovanim osobinama.<sup>[8]</sup>

<sup>\*</sup> Možemo reći da je superatom klaster koji se sastoji od više atoma, ali deluje kao stabilna jedinica analogno jednom atomu.<sup>[8]</sup>



Postoji nekoliko razloga zašto bi čvrsti materijali koji su napravljeni od stabilnih klastera ispoljavali drugačije osobine od materijala napravljenih od individualnih atoma. U atomskim čvrstim materijalima postoji samo jedna skala veličina i vrsta veza, dok kod klusterskih čvrstih materijala postoji intra- i interklusterske skale veličine i veze. Slično, elektronske osobine atomskih čvrstih materijala su određene trakama koje su formirane preklapanjem atomskih orbitala, dok kod klusterskih čvrstih materijala energije traka zavise kako od elektronskih stanja pojedinačnih klastera (koja se mogu menjati na tom nivou) tako i od načina njihovog spajanja.

Glavna teškoća u formiranju klusterskih materijala je ta što su klasteri uglavnom metastabilni i u mnogim slučajevima imaju tendenciju da se spajaju. Potencijalne mogućnosti da se zaobiđu ove teškoće su: izolovanje klastera pasiviziranjem sa organskim ligandima, ubacivanje u kaveze zeolita ili deponovanje klastera na površinama. Alternativan način je identifikovanje jako stabilnih i nereaktivih klastera (poput  $C_{60}$  ili  $Al_{13}^-$ ) koji će zadržavati svoj integritet pri sjedinjavanju.

Klasteri mogu poslužiti kao prilagodljivi modeli za rasvetljavanje mehanizama katalitičkih reakcija s jedne strane, i dobijanje značajnih informacija o nanokatalizatorima sa specifičnom reaktivnošću i selektivnošću sa druge strane. U seriji radova Keslmena, Kane (eng. *Castleman, Khanna*) i drugih autora,<sup>[6]</sup> ispitivana je katalitička aktivnost klastera, i pokazano je da se dramatični efekti mogu javiti usled malih strukturnih promena u klasteru. Jedan od primera je reakcija dehidratacije 1,3-butadiena inicirane klasterima vanadijum oksida: pronađeno je da samo  $V_3O_7^+$  i  $V_5O_{12}^+$  utiču na ovu hemijsku transformaciju. Jos izraženiji uticaj postoji u slučaju reakcije klastera vanadijum oksida sa etenom, koja vodi do transfera atoma kiseonika i formiranju etanala: od velikog broja proučavanih klastera samo  $V_2O_5^+$  i  $V_4O_{10}^+$  reaguju na ovaj način.

Dobar primer kontrole osobina klastera na atomskom nivou su reakcije klastera aluminijum-vodonik sa kiseonikom. U ovim eksperimentima, laserskim isparavanjem aluminijumske žice i zatim reakcijom sa vodonikom, dobijeni su klasteri sa četiri Al atoma i različitim brojem H atoma. Kada su ovakvi klasteri reagovali sa kiseonikom, oni sa parnim brojem vodonikovih atoma su sasvim izreagovali, dok su klasteri sa neparnim brojem vodonikovih atoma pokazivali promenljivu, ali smanjenu reaktivnost. Za čist  $Al_4^-$  je poznato da burno reaguje sa kiseonikom, ali dodatak samo jednog H

atoma čini ga, kako je pokazano, otpornim na oksidaciju. Otkriveno je da uzrok smanjene reaktivnosti može biti očuvanje spina: kako je molekulski kiseonik triplet, reakcija sa klasterima koji imaju paran broj valentnih elektrona zahteva spinsku ekscitaciju metala; kada je energija spinske ekscitacije mala, O<sub>2</sub> se jače vezuje, O-O veza se raskida i klaster je reaktivan, i obrnuto. Ovo može imati važne posledice. Na primer, nereaktivni klasteri mogu se napraviti reaktivnim (dodavanjem vodonika) ili ekscitacijom kiseonika u singlet, i s druge strane, reaktivni klasteri se mogu učiniti nereaktivnim kontrolisanjem spinske ekscitacione energije. Na taj način možemo razvijati materijale zasnovane npr. na klasterima aluminijuma koji su pod određenim uslovima otporni na izlaganje kiseoniku.

## 1.7. Klasteri metala

U prethodnom delu smo definisali klasterne i pokušali da im nađemo mesto u hijerarhiji struktura između molekula i čvrstog stanja, ističući sličnosti i razlike sa ova dva krajnja oblika materije. Uveli smo klasifikaciju klastera na osnovu veličine i sastava, dotakli se veza u klasterima i izgrađivačkog procesa. Na kraju smo se osvrnuli na značaj klastera. Sada ćemo ograničiti svoja razmatranja na klasterne metala, daćemo definiciju metalnih vrsta i predstaviti osnovne geometrijske i elektronske modele ovakvih klastera.

### 1.7.1. Definicija metalnih atomskih vrsta

Pri posmatranju materijala glavna osobina po kojoj se razlikuju metali od dielektrika je električna provodljivost. U slučaju vrsta veličine atomskih klastera, pored provodljivosti, i druge osobine povezane sa elektronima se mogu uzeti za definisanje metalnih karakteristika.<sup>[5]</sup> Kod metala\* elektronski spektar se sastoji iz kontinualnih traka. Po zonskom modelu, valentna zona metala je delimično popunjena, pa su elektronski prelazi mogući pri proizvoljno malim energetske ekscitacijama, što za posledicu ima pojavu traka u spektru. S druge strane, klasteri su sistemi sa konačnim (ograničenim) brojem atoma, i njihov spektar postaje diskretan kako zbog malog broja izgrađivačkih atoma tako i zbog granica atomskog reda veličine. Međutim, kada je energetska razlika susednih elektronskih nivoa mala u poređenju sa termalnom

---

\* Pod terminom "metal" podrazumevaju se metali u čvrstom stanju ("bulk metals"), dakle materijali sa osobinama dobre električne i termalne provodljivosti, mogućnošću topljenja i kovanja itd.; ali takođe i atomi elemenata koji se po položaju u periodnom sistemu klasifikuju kao metali.

energijom, spektar se može smatrati efektivno kontinualnim, a klasteri metalnim sistemima.

Atomske vrste se mogu klasifikovati i na osnovu elektronske energije. Uvođenjem Mot-Hubard (Mott-Hubbard) energije,<sup>[9]</sup>  $U = EJ - AE$ , gde je  $EJ$  energija jonizacije, a  $AE$  afinitet prema elektronu, metalni objekti se mogu definisati kao oni objekti za koje važi  $U = 0$ . Ovo je opšta definicija metalnih sistema. Elektroni mogu slobodno putovati u ovakvim sistemima ukoliko su oni dovoljno veliki.

Za atomske klasterne metala, male metalne sisteme, ova definicija se mora dodatno pojasniti. Prvo, napomenimo da relacija  $EJ - EA > 0$  važi za sve atome i dvoatomske molekule. Dakle, na osnovu gornje definicije ovi objekti nisu metalni. Dalje sledi, da neki materijal postaje metalan iznad neke minimalne veličine, tj. broja atoma, i da su mali klasteri striktno govoreći dielektrici. Ukoliko se uvede samousaglašeno polje (SCF – eng. *self-consistent field*) elektrona za dati sistem, svaki elektron možemo “smestiti” u određenu orbitalu. Zatim se može definisati energetska razlika između HOMO (eng. *the highest occupied molecular orbital* – najviša popunjena molekulska orbitala) i LUMO (eng. *the lowest unoccupied molecular orbital* – najniža nepopunjena molekulska orbitala),  $E_{HOMO} - E_{LUMO}$ , tzv. energetski rascep. Kao rezultat, može se utvrditi broj atoma za koji klasteri određenog sastava ispoljavaju metalne osobine, kao broj atoma pri kojem HOMO i LUMO postaju degenerisane.

Posmatrajmo klasterne žive sa ove tačke gledišta. Da bi se odredilo kada klasteri postaju metali prema Mot-Hubardovom kriterijumu, potrebno je da se meri energija odvajanja elektrona iz negativnog klastera  $Hg_n^-$  i nađe vrednost  $n$  za koju je ova energija jednaka energiji jonizacije neutralnog  $Hg_n$  klastera. Tako možemo odrediti vrednost energetskog rascepa za manje klasterne i ekstrapolacijom na veće klasterne videti kada je  $E_{HOMO} - E_{LUMO} = 0$ . Za klasterne žive, ovakav prelaz dielektrik-metal, dešava se za  $n = 400 \pm 30$  atoma.<sup>[10]</sup>

U slučaju atoma sa nepopunjenim elektronskim ljuskama postoji dodatna interakcija nesporenog elektrona sa ostalim elektronima klastera. Stoga, za monovalentne atome, poput alkalnih metala, ovaj prelaz može biti različit za klasterne sa neparnim i parnim brojem atoma. Uprkos tome, Mot-Hubardov kriterijum se može striktno upotrebiti i u ovom slučaju; s tim da se prelaz dielektrik-metal odigrava za različite veličine u klasterima sa neparnim i parnim brojem atoma.

### 1.7.2. Model geometrijske strukture klastera metala

Za mnoge klasterne metala poznate su približne geometrije. Za klasterne srednje veličine, koji sadrže nekoliko desetina i više atoma, postoje jaki eksperimentalni dokazi da su geometrije gusto pakovane sfere. Naročito su česti Mekajevi (*Mackay*) popunjeni ikosaedri. Oni sadrže koncentrične zatvorene ikosaedarne ljuske atoma uz dodatni centralni atom. Ove strukture imaju pentagonalnu simetriju i pojavljuju se na svakih  $n$  atoma, gde je  $n=13, 55, \dots, 1/3(2n+1)(5n^2+5n+3)$ . Da klasteri poseduju ove geometrije pokazano je na različite načine. Na primer, u masenim spektrima klastera metala, koji sadrže i do nekoliko hiljada atoma, javljaju se pojačani intenziteti pikova za klasterne kod kojih broj atoma odgovara popunjenim Mekajevim ikosaedrima – tzv. magični brojevi atoma.

Metalne čestice koje sadrže  $10^4$  do  $10^5$  atoma imaju kristalnu strukturu, i ukoliko je to npr. površinski centrirana kubična rešetka, fcc (eng. *face-centered cubic cell*) poseduju kuboektaedarnu simetriju. S druge strane, kod klastera imamo ikosaedarnu simetriju, pa se ponovo postavlja pitanje gde je granica između klastera i metala. Da bi se našla tačka prelaza moraju se uključiti i kinetički i energetski faktori, jer su npr. kod klastera metala od 100 do 1000 atoma, uočene fluktuirajuće strukture, koje u zavisnosti od temperature, mogu brzo prelaziti između ikosaedarne i kuboektaedarne ili neke druge kristalne strukture.

### 1.7.3. Model elektronske strukture klastera metala - Žele model

U prvoj aproksimaciji, detaljna struktura jonskog jezgra ne određuje strukturnu stabilnost prostih metalnih klastera. Međutim, elektroni se moraju tretirati kao da su slobodni i da se nalaze unutar potencijalne jame. Na osnovu toga, postavljen je jednostavan, efikasan model koji se koristi za opisivanje strukturnih osobina atomskih klastera metala (kada nema  $d$  elektrona): elektroni su delokalizovani oko pozitivnih jona u klasteru, koji su uniformno raspoređeni u sferi veličine klastera. Takav model je nazvan sferni žele model.

I pored uprošćenja u vidu žele modela, ostaje nam komplikovan višečestični problem opisa elektrona. Taj problem se rešava korišćenjem efektivnog jednočestičnog potencijala sa prostom geometrijskom strukturom, kao što je trodimenziona pravougaona jama. Aproksimiranjem potencijala, koji utiče na elektrone, homogenom jamom, gde svaka čestica oseća isto usrednjeno polje, dobijamo degenerisana stanja

nezavisnih elektrona. Na taj način se dobijaju energetske nivoe žele sfere, koji su označeni glavnim ( $n$ ) i orbitnim ( $l$ ) kvantnim brojevima. Nema ograničenja za  $l$  za dato  $n$ , a degeneracija za svako  $l$  je  $2(2l+1)$ . Nivoi se ređaju na sledeći način:  $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^4, 2p^6, 1g^{18}, 2d^{10}, 3s^2, \dots$ . Elektronska konfiguracija klastera se dobija uzastopnim popunjavanjem energetskih nivoa (nazvanim ljuske) sa dostupnim valentnim elektronima. Poslednji elektron koji kompletira degenerisano stanje zatvara elektronsku ljusku. Ovaj uslov odgovara posebno stabilnom stanju sistema u odnosu na konfiguraciju neposrednog suseda. Dakle, izražena stabilnost se javlja za klaster sa konfiguracijom zatvorene ljuske, tj. kada je broj elektrona, 2, 8, 18, 20, 34, 40, ... . Ovi brojevi su nazvani “magični” brojevi elektrona. Stabilizacija se može uočiti u eksperimentalnim merenjima zavisnosti ukupne energije vezivanja, potencijala jonizacije, elektronskog afiniteta i polarizabilnosti od veličine klastera. Potencijal koji se koristi za izračunavanje energetskih nivoa u okviru žele modela može uključiti i eliptičnu distorziju kod klastera sa otvorenim ljuskama.

U ispitivanju reakcije anjona klastera koji se sastoje od aluminijuma, utvrđena je jako izražena zavisnost reaktivnosti od veličine, pri čemu anjoni klastera sa 13, 23 i 37 atoma nisu reagovali sa kiseonikom, dok većina drugih vrsta jeste.<sup>[11]</sup> Kako aluminijum ima tri valentna elektrona, broj slobodnih elektrona u anjonskom klasteru je  $3n+1$ . Stoga, ukupan broj elektrona u nereagujućim vrstama biće 40, 70, 112, što su zapravo magični brojevi na osnovu žele modela. Štaviše, uočeno je da učestalost “magičnih” klastera raste kako reakcija odmiče, što se može pripisati spajanju klastera dok ne dostignu popunjenu ljusku. U sličnim eksperimentima<sup>[12]</sup> sa klasterima aluminijuma uz dodatak Nb, nađeno je u masenom spektru posebno izražen pik za  $Al_4Nb^-$ , vrstu koja sadrži 18 elektrona. Na osnovu ovih i drugih sličnih istraživanja prvo možemo zaključiti da elektronska struktura klastera ne utiče samo na stabilnost već i na hemijske osobine; a drugo da žele model, iako izuzetno uprošćen, sa iznenađujućim uspehom opisuje određene elektronske osobine.

Ovde možemo ukratko približiti koncept “superatoma” pomenutog u delu o značaju klastera. Uzmimo primer klastera  $Al_{13}$  koji ima 39 elektrona. Zamenom jednog Al atoma sa C, dobijamo heterogeni klaster  $Al_{12}C$ , koji ima magičan broj elektrona, 40, i na osnovu žele modela sledeću konfiguraciju:  $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^4 2p^6$ . Teorijska istraživanja<sup>[13]</sup> su pokazala povećanje stabilnosti  $Al_{12}C$  u odnosu na  $Al_{13}$ . Istu

elektronsku konfiguraciju ima i  $\text{Al}_{13}^-$ , za koji smo rekli da je hemijski inertan. Međutim, elektronska konfiguracija nam daje još jednu mogućnost: kako je najviša elektronska ljuska  $p$ -ljuska, možemo povući analogiju sa halogenim atomima. I zaista, na osnovu *ab initio* rezultata<sup>[14]</sup> dobijamo da je vertikalni elektronski afinitet za  $\text{Al}_{13}$  klaster 3.56 eV, što je jako blisko vrednosti od 3.61 eV za Cl. Takođe, pokazano je da u vrsti  $\text{Al}_{13}\text{K}$  postoji jonska veza, slično kao kod KCl. Pronalazak halogene prirode  $\text{Al}_{13}$  i inertnosti  $\text{Al}_{12}\text{C}$ , kao posledice elektronske strukture zatvorene ljuske, doveli su do uvođenja pojma “superatom” kako bi se opisalo imitiranje osobina halogenih elemenata odnosno plemenitih gasova od strane ovih klastera. Otkrivena je i serija stabilnih klastera sastava  $\text{Al}_{14}\text{I}_{2x+1}$  ( $x \geq 1$ ) sve do  $x=4$ , kod kojih je pokazano<sup>[15,16]</sup> da se  $\text{Al}_{14}$  ponaša hemijski poput zemnoalkanih atoma, i tako je proširena slika superatoma i na druge elemente u periodnom sistemu. Takođe, nađeno je da klaster  $\text{Al}_7^-$  koji ima 22 valentna elektrona može da formira stabilna jedinjenja sa atomima kojima treba 4 ili 2 elektrona da popune svoje ljuske, pri čemu će klasteru  $\text{Al}_7^-$  ostati magičan broj elektrona, 18 ili 20. Da zaključimo, klasteri mogu imati različite valence, žele model još jednom dobro opisuje elektronske osobine, različiti metalni klasteri mogu biti superatomi, i ostaje obećavajuća mogućnost formiranja superatoma koji su analogni bilo kom elementu u periodnom sistemu. Zapravo, već su pronađeni klasteri arsena,  $\text{As}_7^{3-}$  i  $\text{As}_{11}^{3-}$ , koji imaju karakteristike atoma fosfora, i mogu se kombinovati sa različitim alkalnim metalima,<sup>[17]</sup> ili na primer klaster  $\text{K}_3\text{O}$  koji imitira karakteristike alkalnih atoma.

Ipak žele model ima svoja ograničenja. On se ne može primeniti na veoma velike i veoma male klasterne. Za klasterne veće od 500 do 3000 atoma, zavisno od vrste klastera i temperature, razmak između nivoa postaje sve manji (nivoi sve više postaju trake), pri čemu se gubi struktura sa ljuskama. Kada se ovo dogodi drugi efekti imaju veći uticaj na stabilnost klastera, naročito kompletiranje Mekajevih ljuska atoma u klasteru. S druge strane, u malim klasterima koji sadrže do nekoliko destina atoma sferna aproksimacija je loša. Za ove klasterne se moraju koristiti precizna kvantnomehanička izračunavanja za dobijanje elektronske strukture. Nas upravo zanimaju mali klasteri, i za opis njihove strukture koristićemo elektronske strukturne metode, predstavljene u trećem poglavlju; međutim nećemo sasvim napustiti jednostavnu fizičku sliku koju daje žele model.

## 2. Cilj rada

U radu su teorijski ispitivane geometrije, elektronska struktura, hemijske veze i stabilnost malih klastera metala pomoću metoda kvantne hemije. Kao prototip su uzeti homogeni i heterogeni klasteri litijuma – oni su u kompjutacionom smislu prihvatljivi objekt proučavanja, dok su sa druge strane fizički i hemijski dovoljno kompleksni da se na osnovu rezultata njihovog istraživanja može govoriti o opštim osobinama klastera alkalnih metala.

Cilj istraživanja heterogenih litijumskih klastera je opis promena u vezivanju i posledično njihovih osobina, od malih klastera do balk metala (gde se heteroatom posmatra kao nečistoća). Takođe, važan preduslov za upotrebu klastera je poznavanje njihove strukture na atomskom nivou, jer je njihova funkcionalnost posledica osobina na ovom nivou. U tom smislu, modelovanje materijala je usmereno ka identifikaciji i karakterizaciji ne samo izomera najniže energije, već i ostalih niskoenergetskih izomera klastera. Predmet ovog rada su mali heterogeni klasteri litijuma sa halogenima –  $\text{Li}_n\text{I}$  i  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$  ( $n = 1-6$ ,  $m = 1-3$ ,  $n \geq m$ ).

Cilj rada je predstaviti energije i geometrije nisko-ležećih strukturnih izomera neutralnih i pozitivno naelektrisanih,  $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$  i  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$ , klastera. Važno je uporediti izomere sa odgovarajućim homogenim klasterima litijuma. Prikazaćemo shematsku sliku rasta klastera. Sistematski će biti ispitana promena stabilnosti i elektronskih osobina sa porastom broja Li atoma i heteroatoma.

### 3. Kompjutacione metode

Primena sofisticiranih elektronskih strukturnih metoda kvantne hemije je važna za dobro opisivanje strukture klastera, međutim njihova primena je ograničena na male sisteme. Stoga postoji opasnost od nemogućnosti detaljnog ispitivanja baš onih klastera koji poseduju jedinstvene osobine – između molekula i čvrstog stanja. Prvi korak je detaljno ispitivanje malih klastera relativno lakih atoma. Detaljni pristup kod ovakvih sistema može poslužiti otkrivanju neophodne metodologije koja se mora zadržati u uprošćenim metodama, kojima je (kompjutaciono) moguće ispitivati veće klastere. Stepem mogućih uprošćenja, naravno zavisi od sistema i prirode fizičkih osobina koje se ispituju. U ovom radu mi smo se zadržali na prvom koraku.

Od elektronskih strukturnih metoda korišćene su metoda funkcionala gustine (eng. *Density Functional Theory* – DFT) i metoda spregnutih klastera (eng. *Coupled Cluster* – CC), dok je za nalaženje minimuma na potencijalnoj površi klastera korišćena kik (eng. *kick*) procedura. Najpre ćemo opisati ove metode, a zatim dati detalje izračunavanja i analizu opravdanosti izbora nivoa teorije.

#### 3.1. Elektronske strukturne metode

##### 3.1.1. Hartri-Fokova aproksimacija

Hartri-Fokova metoda je osnovni postupak za računanje energije i talasnih funkcija atoma i molekula. Ona je važna i zbog toga što je gotovo uvek polazna tačka za postupke koji na tačniji način uzimaju u obzir međusobnu koreliranost kretanja elektrona. Izložimo osnovne koncepte Hartri-Fokove aproksimacije.

Najprostija antisimetrična talasna funkcija koja se može iskoristiti za opis osnovnog stanja N-elektronskog sistema je jedna Slejterova determinanta (Dodatak A):  $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle$ . Po varijacionom principu, najbolja talasna funkcija je ona koja minimizira energiju datu funkcionalom:  $E_0 = \langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle$ , gde je  $H$  elektronski hamiltonijan. Varijaciona fleksibilnost talasne funkcije je u izboru spin-orbitala. Minimiziranjem  $E_0$  u odnosu na izbor spin-orbitala, mogu se izvesti jednačine koje određuje optimalne spin-orbitale. Ove jednačine su nazvana Hartri-Fokove, i imaju oblik svojstvenog problema:

$$f(i)\chi(\bar{x}_i) = \varepsilon\chi(\bar{x}_i) \quad (3.1)$$



gde je  $f(i)$  efektivni jednoelektronski operator, nazvan Fokov operator, sledećeg oblika:

$$f(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (3.2)$$

pri čemu je  $v^{HF}(i)$  usrednjeni potencijal koji oseća  $i$ -ti elektron usled prisustva ostalih elektrona. Suština Hartri-Fokove aproksimacije je zamena postojećeg višeelektronskog problema efektivno jednoelektronskim problemom, u okviru koga se međuelektronske interakcije tretiraju usrednjeno. Potencijal,  $v^{HF}$ , zavisi od spin-orbitala (dakle, Fokov operator zavisi od svojih „svojstvenih funkcija“), pa su Hartri-Fokove jednačine (3.1) pseudosvojstveni problem i moraju se iterativno rešavati. Procedura rešavanja Hartri-Fokovih jednačina se naziva metoda samousaglašenog polja (eng. *self-consistent field - SCF method*). Osnovna ideja SCF metode je sledeća: uzimaju se probne početne spin-orbitale, izračunava usrednjeno polje ( $v^{HF}$ ) i zatim se rešava svojstveni problem (3.1) - tako se dobijaju nove spin-orbitale; korišćenjem ovih novih spin-orbitala dobija se novo polje i procedura se ponavlja do samousaglašavanja (tj. dok se polje više ne menja i dok se spin-orbitale korišćene za konstruisanje Fokovog operatora ne poklope sa njegovim „svojstvenim funkcijama“). Rešavanjem svojstvenog problema (3.1) dobija se skup  $\{\chi_k\}$ , ortonormiranih spin-orbitala sa orbitalnim energijama  $\{\varepsilon_k\}$ .  $N$  spin-orbitala sa najnižom energijom nazivaju se zauzete (okupirane) spin-orbitale. Slejterova determinanta formirana od ovih orbitala je Hartri-Fokova talasna funkcija osnovnog stanja, i predstavlja najbolju varijacionu aproksimaciju talasne funkcije osnovnog stanja u formi jedne determinante. Ostali članovi skupa  $\{\chi_k\}$  se nazivaju neokupirane ili virtuelne spin-orbitale.

U principu, postoji beskonačan broj rešenja Hartri-Fokovih jednačina i beskonačan broj virtuelnih spin-orbitala. U praksi, ove jednačine se rešavaju uvođenjem konačnog skupa prostornih bazisnih funkcija  $\{\phi_\mu(\vec{r}) \mid \mu = 1, 2, \dots, K\}$ . Prostorni delovi spin-orbitala sa  $\alpha$  ili  $\beta$  spinskim delovima se onda mogu razviti po članovima  $\{\phi_\mu\}$ , i zameniti u svojstveni problem (3.1), tako da se dobiju matrični svojstveni problemi za koeficijente razvoja. Ove matrične jednačine se nazivaju Rothanove jednačine. Korišćenjem bazisa sa  $K$  prostornih orbitala dobijamo skup od  $2K$  spin-orbitala. Ovo

vodi skupu od  $N$  okupiranih spin-orbitala (označićemo ih  $\chi_a, \chi_b \dots$ ) i komplementarnom skupu od  $2K - N$  virtuelnih orbitala ( $\chi_r, \chi_s \dots$ ). Što je veći skup bazisnih funkcija  $\{\phi_\mu\}$ , veći je stepen fleksibilnosti koeficijenata razvoja spin-orbitala i niža očekivana vrednost energije  $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$ . Najmanja moguća energija u okviru Hartri-Fokove aproksimacije se dobija za beskonačni bazis i naziva se Hartri-Fokov limit,  $E_0^{HF}$ .

Kao što smo rekli, posledica korišćenja jedne Slejterove determinante kao talasne funkcije je da kretanje elektrona sa suprotnim spinom ostaje nekorelirano. Neekvivalentan opis parova elektrona sa paralelnim i antiparalelnim spinom je osnovni nedostatak Hartri-Fokove metode. Osnovni cilj svih postupaka koji nadograđuju Hartri-Fokovu aproksimaciju je bolje opisivanje korelacije elektrona.

### 3.1.2. Metoda spregnutih klastera

Metoda spregnutih klastera (eng. *Coupled Cluster – CC*) je jednoreferentna metoda koja uspešno rešava problem dinamičke korelacije elektrona. CC metoda je konzistentna (eng. *size-consistent*) i jedna od najpreciznijih metoda u kvantnoj hemiji. Ideja je sledeća: uvodimo referentnu determinantu,  $\Phi_0$  (najčešće Slejterovu determinatnu dobijenu u Hartri-Fokovoj metodi), i egzaktnu talasnu funkciju osnovog stanja pišimo u obliku:

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (3.3)$$

pri čemu je  $e^{\hat{T}}$  talasni operator, a sam  $\hat{T}$  klaster operator. U CC metodi pretpostavlja se intermedijarno normiranje talasne funkcije:  $\langle \Psi | \Phi_0 \rangle = 1$ . Dakle, mi se nadamo da ćemo naći operator  $\hat{T}$ , takav da talasni operator  $e^{\hat{T}}$  od Hartri-Fokovog rešenja pravi egzaktno rešenje Šredingerove jednačine.

Operator,  $\hat{T}$  pišemo kao sumu ekscitacionih operatora (operatora jedne ekscitacije,  $\hat{T}_1$ , dve ekscitacije,  $\hat{T}_2$  itd. u odnosu na referentnu determinantu):

$$\begin{aligned}
\hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_{l_{\max}} \\
\hat{T}_1 &= \sum_r^a t_a^r r^\dagger a \\
\hat{T}_2 &= \frac{1}{4} \sum_{r,s}^{a,b} t_{ab}^{rs} r^\dagger a s^\dagger b \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{3.4}$$

gde simboli  $a, b \dots$  označavaju spin-orbitale koje su popunjene u  $\Phi_0$ ,  $r, s \dots$  nepopunjene orbitale, dok  $t$  predstavlja amplitude – brojeve čije je određivanje cilj CC metode. U nastavku ćemo videti kako možemo dobiti ove brojeve. U CC metodi mi želimo da dobijemo ispravan rezultat uz ograničenje (kompjuciono zahtevano) da je  $l_{\max}$  relativno malo (obično 2-5). Kada je  $l_{\max}$  jednako broju elektrona dobijamo egzaktnu talasnu funkciju.

Ako eksponencijalni operator razvijemo u red, uz grupisanje članova dobija se sledeći izraz:

$$\begin{aligned}
e^{\hat{T}} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots = \\
&1 + \hat{T}_1 + \left( \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 \right) + \left( \hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 \right) + \left( \hat{T}_4 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{1}{2!} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4 \right) + \dots
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Zadržavanjem samo određenih klasa ekscitacije uvodi se hijerarhija aprokismacija. Zadržavanjem samo operatora  $\hat{T}_1$ , imamo spregnute klasterne jednostruke ekscitacije (eng. *coupled-cluster singles* – CCS), zadržavanjem  $\hat{T}_1 + \hat{T}_2$  imamo jednostruke i dvostruke ekscitacije (CCSD), jedno-, dvo- i trostruke ekscitacije (CCSDT) sadrže  $\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$  itd. Prednost korišćenja eksponencijalnog izraza je ta da talasna funkcija sadrži doprinose od svih stanja koja se mogu napraviti ograničenim ekscitacijama iz popunjenih u nepopunjene orbitale. Iz dela izraza (3.5) u prvoj zagradi vidimo da se npr. dvostruke ekscitacije iz Hartri-Fokovog stanja mogu dobiti delovanjem operatora dvostruke ekscitacije  $\hat{T}_2$  ili delovanjem operatora jednostruke ekscitacije  $\hat{T}_1$  dva puta, itd.

Sa CC talasnom funkcijom, Šredingerova jednačina je:

$$\hat{H} e^{\hat{T}} \Phi_0 = E_{CC} e^{\hat{T}} \Phi_0 \tag{3.6}$$

Projektovanjem jednačine (3.6) na referentnu talasnu funkciju dobijamo energiju:

$$\begin{aligned}\langle \Phi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle &= E_{CC} \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \\ \langle \Phi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle &= E_{CC} \langle \Phi_0 | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots) \Phi_0 \rangle \\ E_{CC} &= \langle \Phi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle\end{aligned}\quad (3.7)$$

Jednačine za amplitude se mogu dobiti projektovanjem Šredingerove jednačine (3.6) na prostor jedno-, dvo-, trostrukih itd. ekscitovanih determinanti. Možemo to uraditi kao u jednačini (3.7), ali elegantnija formulacija je moguća korišćenjem transformacije sličnosti hamiltonijana. Pomnožimo jednačinu (3.6) s leva sa  $e^{-\hat{T}}$ :

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \Phi_0 = E_{CC} \Phi_0 \quad (3.8)$$

Kao što je  $e^{\hat{T}}$  operator ekscitacija koji deluje na funkciju desno, tako je  $e^{-\hat{T}}$  operator deekscitacija koji deluje na funkciju levo. Množenje sa  $\langle \Phi_0 |$  s leva i integracija vodi direktno do izraza za energiju:

$$E_{CC} = \langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle \quad (3.9)$$

Ovaj izraz je identičan izrazu (3.7) jer kad deekscitacioni operator deluje na referentnu determinantu daje tu istu determinantu. Jednačine za amplitude se dobijaju množenjem sa ekscitovanim determinantama:

$$\begin{aligned}\langle \Phi_a^r | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle &= 0 \\ \langle \Phi_{ab}^{rs} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle &= 0 \\ \langle \Phi_{abc}^{rsu} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle &= 0 \\ &\vdots\end{aligned}\quad (3.10)$$

Kako smo imali nameru da u opštim crtama predstavimo metodu spregnutih klastera, nećemo detaljnije ulaziti u problematiku eksplicitnog rešavanja postavljenih jednačina za energiju i amplitude. Kao zaključak, recimo da su u primeni CC metode prisutne dve aproksimacije. Prva je korišćenje nekompletnog baznog skupa za konstrukciju referentne determinante,  $\Phi_0$ . Druga je, kao što smo rekli, ograničenje razvoja operatora  $e^{\hat{T}}$  do određene  $l_{\max}$  ekscitacije. Najčešće se u obzir uzimaju samo jednostruke i dvostruke ekscitacije (CCSD), dok se trostruke ekscitacije uključuju perturbativno - CCSD(T) metoda. U našim izračunavanjima elektronskih energija klastera mi smo koristili upravo CCSD(T) metodu.

### 3.1.3. Teorija funkcionala gustine

Druga metoda korišćena u ovom radu je metoda funkcionala gustine – DFT. Činjenica da je pomoću elektronske gustine moguć potpun opis sistema, uzeta je za jednu od dve teoreme koje su postavili Hoenberg i Kon pri formalnom definisanju DFT-a.

#### **Hoenberg-Konove teoreme**

Prva teorema: Postoji uzajamna jednoznačna korespondencija između elektronske gustine  $\rho(\vec{r})$  višeelektronskog stanja sistema i spoljašnjeg potencijala  $V_{ext}$ .<sup>\*</sup> Posledica je da je očekivana vrednost bilo koje opservable  $O$  u osnovnom stanju jedinstveni funkcional egzaktne elektronske gustine osnovnog stanja:

$$\langle \Psi | O | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (3.11)$$

Druga teorema: Ukoliko je  $O$  hamiltonijan, funkcional energije osnovnog stanja ima oblik:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | T + V | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.12)$$

gde je Hoenberg-Kon-ov funkcional  $F_{HK}[\rho]$  univerzalan za sve višeelektronske sisteme. Funkcional  $E_{V_{ext}}[\rho]$  ima minimalnu vrednost (jednaku energiji osnovnog stanja) za elektronsku gustinu osnovnog stanja koja odgovara  $V_{ext}$ .

U daljem tekstu nećemo dokazivati ove teoreme ali ćemo detaljnije objasniti nekoliko pojmova. Prvo jedan-jedan korespondencija gustine osnovnog stanja i spoljašnjeg potencijala. Očigledno je da dati višeelektronski sistem ima jedinstveni spoljašnji potencijal,<sup>†</sup> koji preko Šredingerove jednačine vodi do jedinstvene talasne funkcije osnovnog stanja. Iz ove talasne funkcije lako se nalazi elektronska gustina. Dakle, spoljašnji potencijal određuje na dobro definisan način elektronsku gustinu osnovnog stanja. Intuitivno, izgleda da elektronska gustina sadrži manje informacija od talasne funkcije, iz čega bi sledilo da nije moguće naći jedinstveni spoljašnji potencijal ako je data samo elektronska gustina osnovnog stanja. Prva Hoenberg-Konova teorema

---

<sup>\*</sup> U odsustvu spoljašnjeg električnog ili magnetnog polja, ovaj potencijal potiče od nepokretnih (u Born-Openhajmerovoj aproksimaciji) jezgara, koja preko Kulonove interakcije deluju na elektrone.

<sup>†</sup> Čisto elektronski deo (kinetička energija elektrona i potencijalna energija odbijanja među elektronima) elektronskog hamiltonijana je univerzalan za sve sisteme, dok je član koji opisuje Kulonovu interakciju elektrona sa jezgrom – ovde dat kao spoljašnji potencijal – specifičan za dati sistem jer zavisi od vrste i položaja jezgara.

upravo kaže da je to moguće. Elektronska gustina sadrži sve informacije kao i talasna funkcija (sve što je u principu moguće znati o sistemu), tako da se sve opservabilne veličine mogu dobiti na jedinstveni način iz elektronske gustine, tj. izraziti kao funkcionali gustine. Drugo, univerzalnost  $F_{HK}[\rho]$ . Eksplicitni oblik Hoenberg-Kon-ovog funkcionala  $F_{HK}[\rho]$  u jednačini (3.12) nije poznat. Ali kako  $F_{HK}[\rho]$  ne sadrži informacije o jezgrima i njihovim položajima, on je univerzalan funkcional za sve višeelektronske sisteme. To znači, da u principu izraz za  $F_{HK}[\rho]$  postoji i da se može koristiti za bilo koji atom ili molekul. Poslednje, druga teorema omogućava korišćenje Rejli-Ricovog varijacionog pristupa u nalaženju elektronske gustine osnovnog stanja. Od beskonačno mnogih gustina, ona koja minimizira  $E_{V_{ext}}[\rho]$  je elektronska gustina osnovnog stanja za odgovarajući spoljašnji potencijal. Naravno, ona se može naći samo ako je poznat funkcional  $F_{HK}[\rho]$  (zapravo odgovarajuća aproksimacija). Važno je napomenuti da funkcional  $E_{V_{ext}}[\rho]$  daje energiju osnovnog stanja samo ukoliko se koristi elektronska gustina osnovnog stanja; za bilo koju drugu elektronsku gustinu,  $\rho_i(\vec{r})$ , on nema fizičko značenje.

### **Kon-Šam-ove jednačine**

Kon-Šamove jednačine omogućavaju praktičnu primenu DFT-a. Pomoću njih se dobija elektronska gustina osnovnog stanja. Kako bismo izveli ove jednačine, prvo ćemo napisati eksplicitniji izraz za Hoenberg-Kon-ov funkcional  $F_{HK}[\rho]$ . Energija korelacije predstavlja razliku između egzaktne nerelativističke energije sistema i Hartri-Fokovog limita. Funkcionale ukupne energije,  $E_{exact}[\rho]$  i  $E_{HF}[\rho]$ , koji odgovaraju egzaktnom hamiltonijanu i Harti-Fokovom hamiltonijanu, redom, možemo napisati kao (pri čemu ćemo nadalje izostavljati uglaste zagrade):

$$E_{exact} = T + V \quad (3.13)$$

$$E_{HF} = T_0 + \underbrace{(V_H + V_x)}_V = E_H + V_x \quad (3.14)$$

gde su  $T$  i  $V$  egzaktne funkcionali kinetičke energije i potencijalne energije odbijanja jezgara;  $T_0$  je funkcional kinetičke energije neinteragujućeg elektronskog gasa;  $V_H$  je Hartrijev doprinos; a  $V_x$  doprinos izmene;  $E_H$  predstavlja funkcional ukupne energije ukoliko bi se koristila Hartrijeva aproksimacija (tj. bez uzimanja u obzir Paulijevog

principa i nerazličivosti elektrona). Oduzimanjem (3.13) od (3.14) dobijamo funkcional korelacione energije:  $E_{corr} = T - T_0$ . Doprinos izmene ukupnoj energiji se može definisati kao deo koji je uračunat u Hartri-Fokovo rešenje, a odsutan u Hartrijevom rešenju:  $V_x = V - V_H$ . Sada možemo napisati Hoenberg-Kon-ov funkcional  $F_{HK}[\rho]$  na sledeći način:

$$\begin{aligned}
 F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 = T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{E_{corr}} = \\
 &= T_0 + V + E_{corr} + V_H - V_H = T_0 + V_H + E_{corr} + \underbrace{(V - V_H)}_{V_x} = \\
 &= T_0 + V_H + \underbrace{(V_x + E_{corr})}_{V_{xc}} = T_0 + V_H + V_{xc}
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

Ovde je  $V_{xc}$  funkcional izmene i korelacije. On formalno nije poznat. Međutim ukoliko bi bio poznat (videćemo kasnije kako se aproksimira), mogli bismo eksplicitno napisati funkcional energije u obliku:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \tag{3.16}$$

Sada se, korišćenjem druge Hoenberg-Konove teoreme, može naći elektronska gustina osnovnog stanja. Međutim, tako se pomoću date transformacije ne bi dobilo ništa. Umesto toga, izraz (3.16) se može interpretirati kao funkcional energije klasičnog neinteragujućeg gasa unutar dva spoljašnja potencijala: jedan koji potiče od jezgara i drugi koji se javlja usled efekata izmene i korelacije. Odgovarajući Kon-Šam-ov hamiltonijan, je:

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext} = -\frac{1}{2}\Delta_i + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \tag{3.17}$$

gde je potencijal izmene i korelacije dat izvodom funkcionala:

$$V_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \tag{3.18}$$

Kon-Šam-ova teorema se može formulirati na sledeći način: Egzaktna elektronska gustina osnovnog stanja  $\rho(\vec{r})$  za N-elektronski sistem je:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \tag{3.19}$$

gde su jednočestične talasne funkcije  $\phi_i(\vec{r})$  N rešenja sa najnižom energijom Kon-Šam-ovih jednačina:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \tag{3.20}$$

Sada je puno dobijeno. Da bi se našla elektronska gustina osnovnog stanja, ne mora se više koristiti druga Hoenberg-Konova teorema, već se rešavati jednačine analogne jednočestičnoj Šredingerovoj jednačini za neinteragujući sistem. Važno je istaći da jednočestične talasne funkcije  $\phi_i$  nisu talasne funkcije elektrona; one samo matematički opisuju kvazi-čestice, bez fizičkog značenja. Samo je ukupna gustina ovih kvazi-čestica jednaka stvarnoj elektronskoj gustini. Takođe jednočestične energije,  $\varepsilon_i$ , nisu jednoelektronske energije.

Hartrijev operator  $V_H$  i operator izmene i korelacije  $V_{xc}$  zavise od gustine  $\rho(\vec{r})$ , a ona sama zavisi od  $\phi_i$  koje se traže. Dakle, imamo pseudosvojstveni problem koji se rešava iterativnom procedurom. Kon-Šamove jednačine (3.20) i Hartri-Fokove jednačine (3.1) su matematički veoma slične, pa se za njihovo rešavanje koriste iste tehnike (razvoj talasnih funkcija po određenom bazu i rešavanje matričnog svojstvenog problema) već opisane u delu o Hartri-Fokovoj aproksimaciji.

### **Funkcional izmene i korelacije**

Do sada opisana Kon-Šamova šema je bila egzaktna, naravno u okviru Born-Openhajmerove aproksimacije. Međutim, kao što je rečeno, funkcional izmene i korelacije nije eksplicitno poznat, pa je neophodno koristiti njegovu aproksimaciju.

Najprostija, ali široko korišćena aproksimacija je aproksimacija lokalne gustine (eng. *Local Density Approximation* – LDA). U njoj je postulirana sledeća forma funkcionala izmene i korelacije:

$$V_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.21)$$

Funkcija  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  je numerički poznata, i predstavlja energiju izmene i korelacije za homogeni elektronski gas u zavisnosti od gustine. Dakle, u ovoj aproksimaciji energija izmene i korelacije određene elektronske gustine  $\rho(\vec{r})$  se može naći tako što se materijal podeli na beskonačno male zapremine konstantne gustine. Svaka takva zapremina, doprinosi ukupnoj energiji izmene i korelacije količinom jednakom energiji izmene i korelacije identične zapremine homogenog elektronskog gasa, koji ima istu ukupnu gustinu kao originalni materijal. Od LDA se očekuje da dobro opisuje sisteme kod kojih se gustina sporo menja, ali ona se pokazala veoma tačno i u mnogim drugim realnim slučajevima.



Sledeći logični korak u poboljšanju LDA je razmatranje beskonačno malih zapremina koje ne zavise samo od lokalne gustine u toj zapremini, već i od okolnih gustina. Drugim rečima, posmatra se gradijent gustine. Ovakva aproksimacija se naziva uopštena gradijent aproksimacija (eng. *Generalized Gradient Approximation* – GGA). Iako se u opštem slučaju GGA pokazala boljom od LDA, postoji nekoliko nedostataka. Postoji samo jedan LDA funkcional izmene i korelacije, jer postoji jedinstvena definicija za  $\epsilon_{xc}$ ; s druge strane postoji nekoliko verzija GGA jer postoji određena sloboda u korišćenju gradijenta gustine. U praksi se izabrani GGA funkcional fituje sa (što manje to bolje) nekoliko parametara prema eksperimentalno dobijenim podacima za veliki skup atoma i molekula. Najbolji parametri se onda fiksiraju i funkcional se u tom obliku koristi za rutinska izračunavanja. Striktno govoreći takva GGA izračunavanja nisu *ab initio* računanja jer se koriste eksperimentalne informacije. Međutim postoje i GGA koji nisu parametarski zavisni.

U radu je korišćen hibridni, B3LYP funkcional koji je uveo Beke (A. Becke)<sup>[18,19]</sup> u sledećem obliku:

$$E_{xc}^{hyb} = \alpha E_x^{KS} + (1 - \alpha) E_{xc}^{GGA} \quad (3.22)$$

gde je  $E_x^{KS}$  energija izmene izračunata preko egzaktnih KS talasnih funkcija,  $E_{xc}^{GGA}$  je odgovarajući GGA, i  $\alpha$  je parametar fitovanja.

### 3.2. Kick procedura za traženje minimuma

Kako su mnoge merljive osobine klastera određene njihovom strukturom, poznavanje mogućih izomera i njihovih relativnih energija je od velike važnosti.

Prikazivanjem zavisnosti energije od položaja atoma dobija se površ potencijalne energije. Stabilne strukture odgovaraju minimumima na površi i imaju realne vibracione frekvencije, dok prelazna stanja odgovaraju maksimumima i imaju bar jednu imaginarnu frekvenciju.

Poznato je da su površine potencijalne energije klastera u većini slučajeva gotovo ravne i da postoji mnogo minimuma sličnih energija. Međutim i dinamika klastera, preko efekta fluktuacija može uticati na potencijalnu površ klastera. Ove fluktuacije mogu biti termalne i/ili kvantno-mehaničke, kao što su kretanje na nultoj tački ili tunelovanje za relativno laka jezgra poput litijuma. Pokazano je da klasteri litijuma poseduju značajne kvantne fluktuacije na 10 K, tako da kretanje na nultoj tački

može izazvati promenu dužine veza od oko 5%, dok je tunelovanje zanemarljivo.<sup>[20,21]</sup> Dakle, ovo kretanje je dovoljno jako da ukloni razlike u dužini Li-Li veza, ali ne toliko da dovede do reakcija izomerizacije. Isto važi i za termalne fluktuacije na oko 100 K. Međutim, ova slika više ne važi za klastere na nekoliko stotina kelvina, kada može doći do promena i u strukturi klastera.

Što se tiče elektronske strukture klastera litijuma, nađeno je da ona malo zavisi od tačnog položaja atoma, sve dok se geometrija klastera malo menja. Objašnjenje možemo tražiti u tome što su  $2s$  i  $2p$  atomske orbitale litijuma izuzetno difuzne, sa radijalnim maksimumom na oko  $1.6 \text{ \AA}$  od jezgra. Ovakve difuzne orbitale imaju značajno preklapanje i za velika internuklearna rastojanja, pri čemu je zavisnost od ovog rastojanja slaba. Na primer, preklapanje između dve Li  $2s$  orbitale opada za oko 10 % pri povećanju rastojanja između atoma litijuma od  $2.50 \text{ \AA}$  do  $3.10 \text{ \AA}$ . Slično  $2p$ - $2p$   $\pi$  preklapanje opada za oko 13 % pri istoj promeni rastojanja. Kao posledica, promena u talasnoj funkciji, sa izduživanjem ili skraćivanjem veze, neće biti velika.

Zaključujemo, osobine klastera na niskim temperaturama suštinski potiču od najstabilnijih izomera, uprkos određenoj promeni Li-Li rastojanja, dok se za spektre klastera na višim temperaturama očekuje da potiču od termalne smeše različitih izomera. Elektronske osobine koje se dobijaju iz spektara klastera biće temperaturski zavisne na visokim temperaturama, dok se na dovoljno niskim temperaturama ta zavisnost gubi.

Naši rezultati se odnose na temperaturu od 0 K, tj. na klastere sa tačno određenom strukturom. Različite strukture niskoenergetskih izomera klastera dobijene su pomoću slučajne-kik procedure, koja predstavlja nešto izmenjenu stohastičnu metodu pretrage (eng. *stochastic search method*) koju je prvi predstavio Saunders (*M. Saunders*).<sup>[22]</sup>

U kik proceduri, svaki atom početne strukture sa Dekartovim koordinatama  $(x_i, y_i, z_i)$ , biva izmešten slučajnim pomerajem unutar sfere radijusa  $r$  na novi položaj  $(x_i + dx, y_i + dy, z_i + dz)$ . Dobijene strukture su ulazni podaci za geometrijsku optimizaciju sa elektronskim strukturnim metodama. Kontrolna promenljiva je “pomerajni radijus” atoma,  $r$ . Nedavno je predstavljena modifikovana stohastična metoda pretrage sa visokim procentom uspešnih optimizacija,<sup>[23]</sup> gde su, uz pomerajni radijus, tri dodatne promenljive kontrolisane – rastojanje izmeštenog atoma od centra

strukture (maksimalni radijus molekula,  $R$ ), minimalno rastojanje ( $D_{\min}$ ) i maksimalno rastojanje ( $D_{\max}$ ). Međutim, kako mi očekujemo otvorene strukture sa velikim radijusom, zadržali smo samo  $D_{\min} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$  kao dodatnu promenljivu, što nije značajno uticalo na procenat uspešnih optimizacija. Kao početne uzimane su strukture gde su svi atomi smešteni u koordinatni početak ( $x_i = 0, y_i = 0, z_i = 0$ ). Nakon što su slučajno izmešteni unutar sfera nekoliko različitih radijusa,  $r = 0.5 - 4.0 \text{ \AA}$ , uz  $D_{\min} = 1 \text{ \AA}$ , rezultujuće strukture su geometrijski optimizovane i zatim su izračunate vibracione frekvencije pomoću DFT metoda, korišćenjem B3LYP<sup>[18,19]</sup> funkcionala i malih baza, 3-21G kod  $\text{Li}_n\text{I}$  i cc-pVDZ kod  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$ .

### 3.3. Detalji izračunavanja

Strukture, koje su lokalni minimumi sa ovim malim bazama, su dalje reoptimizovane korišćenjem istog funkcionala: 1) za  $\text{Li}_n\text{I}$  klastere sa trostrukom-zeta bazom, aug-cc-pVTZ (eng. *augmented correlation-consistent polarized valence triple-zeta*) za litijum<sup>[24]</sup> i aug-cc-pVTZ-PP za jod<sup>[25]</sup> [B3LYP/aug-cc-pVTZ(Li), aug-cc-pVTZ-PP(I)]; 2) za  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$  klastere sa četverostrukom-zeta bazom, cc-pVQZ za litijum i hlor [B3LYP/cc-pVQZ(Li,Cl)]. Kod baze aug-cc-pVTZ-PP unutrašnji elektroni joda ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ) su zamenjeni relativističkim pseudopotencijalom koji uključuje i spin-orbitne potencijale, dok su ostali elektroni eksplicitno tretirani, pri čemu se koristi [6s 5p 4d 2f] kontrahovanih funkcija. Energije nulte tačke (eng. *Zero-point Vibrational Energy* – ZPVE) su dobijene računanjem harmonijskih vibracionih frekvencija na istim nivoima teorije.

U cilju ispitivanja promena strukturnih parametara sa bazom, geometrijske optimizacije  $\text{LiI}^{(0,+1)}$  i  $\text{LiCl}^{(0,+1)}$  su izvedene sa trostrukom-zeta [(aug-)cc-pVTZ(-PP)] i četverostrukom-zeta [(aug-)cc-pVQZ(-PP)] bazom pomoću B3LYP, RCCSD i RCCSD(T) metode. RCCSD je skraćenica za ograničenu sa otvorenim-ljuskama (eng. *restricted open-shell*) metodu spregnutih klastera sa jedno- i dvostrukim ekscitacijama i sa ograničenom Hartri-Fokovom talasnom funkcijom kao referentnom.<sup>[26,27]</sup> RCCSD(T) označava istu metodu sa perturbativno uključenim trostrukim ekscitacijama.<sup>[28]</sup> U izračunavanjima sa RCCSD i RCCSD(T) uključena je korelacija svih elektrona. Iste

metode su korišćene u kombinaciji sa (aug-)cc-pwCVXZ (eng. *core-valence correlation-consistent*) bazom za litijum i hlor, i (aug-)cc-pwCVXZ-PP (X=T,Q) za jod.<sup>[29]</sup> U slučaju  $\text{Li}_2\text{I}^{(0,+1)}$  klastera, B3LYP geometrijska optimizacija je dodatno izvedena sa (aug-)cc-pVQZ(-PP) i cc-pwCVTZ(-PP) bazom, i na RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP) nivou. Za  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$  dodatne optimizacije su urađene sa RCCSD(T)/cc-pwCVTZ.

Kako bi se izračunale energije vezivanja, jonizacije i disocijacije litijumskih klastera, izračunate su energije u jednoj tački (eng. *single point* – SP) za B3LYP-optimizovane geometrije. RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(Li,Cl), cc-pwCVTZ-PP(I) energije u jednoj tački (najbolji *ab initio* metod u ovom radu) su izračunate za sve predviđene izomere kod  $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$  do  $n = 4$ . Za  $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$  ( $n = 5,6$ ) i  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$  ( $n \geq m, n=1-6, m = 1-3$ ) vrste, energije osnovnog stanja su izračunate samo za najstabilnije izomere.

Izračunavanja su izvedena korišćenjem MOLPRO 2010.1<sup>[30]</sup> programskog paketa. Geometrijska optimizacija sa B3LYP se izvodi metodom analitičkih gradijenta,<sup>[31]</sup> pri optimizaciji sa RCCSD(T) koriste se numerički gradijenti.<sup>[32]</sup> Za harmonijske vibracione frekvencije, Hesijan matrice su numerički aproksimirane.<sup>[33]</sup> Korišćeni su standardni MOLPRO kriterijumi konvergencije: maksimalna komponenta gradijenta manja od  $3 \cdot 10^{-4}$  a.u. i maksimalna promena energije manja od  $1 \cdot 10^{-6}$  a.u; ili maksimalna komponenta gradijenta manja od  $3 \cdot 10^{-4}$  a.u. i maksimalna komponenta koraka manja od  $3 \cdot 10^{-4}$  a.u. Dodatno, analiza prirodnih vezivnih orbitala je urađena na B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) za  $\text{Li}_n\text{I}$  i B3LYP/cc-pVQZ nivou za  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$  sa NBO softverom<sup>[34]</sup> implementiranim u programskom paketu Gaussian03.<sup>[35]</sup>

### 3.4. O opravdanosti izbora metoda

U ovom delu ćemo uporediti rezultate za geometrijske parametre i vibracione frekvencije, dobijene različitim metodama sa različitim baznim skupovima, i eksperimentalno dostupne podatke, kako bi potvrdili izbor metoda u ovom radu, ali i mogućnost njihovog upošljavanja u nekim sledećim izračunavanjima kod litijumskih klastera dopiranih halogenima.

Svi alkalni halidi su ispitivani mikrotalasnom spektroskopijom, i dostupne su izuzetno precizne ravnotežne dužine veza.<sup>[36,37]</sup> Eksperimentalno dobijena vrednost za LiI je  $(2.39191 \pm 0.00004)$  Å, a za LiCl je  $(2.02067 \pm 0.00006)$  Å. Pored ovih,

eksperimentalni geometrijski parametri su dostupni samo još za vrstu  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$ ,<sup>[38]</sup> i oni su dati u Tabeli 3.3.

Izračunate vrednosti ravnotežnih dužina veza za  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiI}^+$ ,  $\text{LiCl}$  i  $\text{LiCl}^+$ , dobijene na različitim nivoima teorije, prikazane su u Tabelama 3.4.1. i 3.4.2. Možemo videti da, što se tiče rastojanja, metoda spregnutih klastera koja uključuje samo korelaciju valentnih elektrona daje netačne rezultate, za oko 0.2 Å više od eksperimentalnih. Zbog te činjenice, u ovom radu biće predstavljeni samo rezultati dobijeni pomoću metode spregnutih klastera koja uključuje korelaciju svih elektrona (kao u Referenci<sup>[39]</sup> za razliku od CC računa u Referencama<sup>[40,41]</sup>). Sledeće, perturbaciono uključivanje trostrukih ekscitacija u RCCSD ne menja značajno rezultate, pa možemo zaključiti da je postignuta konvergencija što se tiče korelacionih metoda. Posmatrajući jednoelektronski prostor, uticaj proširenja baznih skupova sa difuznim funkcijama i kod neutralnih i kod katjonskih vrsta je zanemarljiv; s druge strane, uključenje funkcija za unutrašnje elektrone, skraćuje veze za oko 0.004 Å ukoliko se koriste trostruke-zeta baze, dok kod četverostrukih-zeta baza gotovo da nema uticaja. Za katjone, valentni bazni skupovi (aug-)cc-pVTZ(-PP) ne konvergiraju pravilno sa CC metodama; dobru konvergenciju sa veličinom baznog skupa daju cc-pwCVXZ(-PP) (X=T,Q) kako sa B3LYP tako i sa metodom spregnutih klastera.

Tabela 3.4.1. Dužine veza  $\text{LiI}^{(0,+1)}$  (u angstromima) izračunate pomoću B3LYP i CC metoda sa različitim baznim skupovima.

	Bazni skup / Metoda	Dužina veze				
		B3LYP	RCCSD	RCCSD(T)	RCCSD <sup>a)</sup>	RCCSD(T) <sup>a)</sup>
LiI	cc-pVTZ(-PP)	2.397	2.400	2.400	2.423	2.424
	cc-pVQZ(-PP)	2.393	2.380	2.381	2.418	2.420
	aug-cc-pVTZ(-PP)	2.397	2.401	2.403	2.426	2.428
	aug-cc-pVQZ(-PP)	2.394	2.397	2.380	2.419	2.421
	cc-pwCVTZ(-PP)	2.393	2.397	2.397	2.419	2.419
	cc-pwCVQZ(-PP)	2.393	2.389	2.390	2.416	2.418
	aug-cc-pwCVTZ(-PP)	2.397	2.397	2.397	2.421	2.423
	aug-cc-pwCVQZ(-PP)	2.394	2.390	2.391	2.417	2.419
	Eksperimentalna			2.39191± 0.00004 <sup>b)</sup>		
LiI <sup>+</sup>	cc-pVTZ(-PP)	2.720	2.720	2.720	2.754	2.755
	cc-pVQZ(-PP)	2.711	2.670	2.670	2.745	2.746
	aug-cc-pVTZ(-PP)	2.720	2.712	2.713	2.755	2.756
	aug-cc-pVQZ(-PP)	2.713	2.665	2.665	2.747	2.748
	cc-pwCVTZ(-PP)	2.720	2.720	2.720	2.749	2.749
	cc-pwCVQZ(-PP)	2.720	2.710	2.709	2.744	2.745
	aug-cc-pwCVTZ(-PP)	2.720	2.720	2.720	2.749	2.751
	aug-cc-pwCVQZ(-PP)	2.720	2.711	2.711	2.745	2.746

<sup>a)</sup> CC metoda koja uključuje samo korelaciju valentnih elektrona; <sup>b)</sup> Ref.<sup>[36]</sup>;

Tabela 3.4.2. Dužine veza  $\text{LiCl}^{(0,+1)}$  (u angstromima) izračunate pomoću B3LYP i CC metoda sa različitim baznim skupovima.

	Bazni skup / Metoda	Dužina veze				
		B3LYP	RCCSD	RCCSD(T)	RCCSD <sup>a)</sup>	RCCSD(T) <sup>a)</sup>
LiCl	cc-pVTZ	2.023	2.029	2.029	2.041	2.043
	cc-pVQZ	2.021	2.021	2.021	2.038	2.040
	aug-cc-pVTZ	2.024	2.026	2.029	2.046	2.049
	aug-cc-pVQZ	2.021	2.018	2.021	2.040	2.043
	cc-pwCVTZ	2.018	2.021	2.021	2.034	2.035
	cc-pwCVQZ	2.021	2.019	2.021	2.035	2.037
	aug-cc-pwCVTZ	2.021	2.026	2.028	2.040	2.043
	aug-cc-pwCVQZ	2.021	2.021	2.023	2.038	2.040
	Eksperimentalna	2.02067 ± 0.00006 <sup>b)</sup>				
LiCl <sup>+</sup>	cc-pVTZ	2.395	2.397	2.398	2.419	2.420
	cc-pVQZ	2.382	2.382	2.382	2.412	2.414
	aug-cc-pVTZ	2.390	2.382	2.382	2.422	2.425
	aug-cc-pVQZ	2.382	2.367	2.368	2.414	2.417
	cc-pwCVTZ	2.382	2.392	2.392	2.413	2.414
	cc-pwCVQZ	2.382	2.382	2.382	2.409	2.411
	aug-cc-pwCVTZ	2.382	2.394	2.396	2.416	2.419
	aug-cc-pwCVQZ	2.382	2.382	2.383	2.412	2.415

<sup>a)</sup> CC metoda koja uključuje samo korelaciju valentnih elektrona; <sup>b)</sup> Ref. [37]

Tabela 3.4.3. Teorijski i eksperimentalni podaci za dužinu veze (u angstromima) i uglove (u stepenima) za  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$ .

	Veza Li–Cl	Veza Cl–Cl	Ugao Cl–Li–Cl
B3LYP/cc-pVTZ	2.202	3.592	109.3
B3LYP/aug-cc-pVTZ	2.201	3.587	109.2
B3LYP/cc-pVQZ	2.198	3.582	109.2
RCCSD(T)/cc-pwCVTZ	2.194	3.564	108.6
Eksperimentalni <sup>a)</sup>	2.23 ± 0.03	3.61 ± 0.03	108 ± 4

<sup>a)</sup> Ref [38]

Kod LiI najbolji rezultat (2.393 Å) dobijen je sa B3LYP/cc-pVQZ(-PP) i B3LYP/cc-pwCVT(Q)Z(-PP) metodama, pri čemu je odstupanje od eksperimentalne vrednosti samo 0.001 Å; sa metodom spregnutih klastera, 2.397 Å i 2.390 Å su najbliže vrednosti eksperimentalnoj [RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP) i RCCSD(T)/cc-pwCVQZ(-PP) metode, redom]. Valentna trostruka-zeta baza [(aug-)cc-pVTZ(-PP)] sa B3LYP metodom, daje samo 0.005 Å dužu vezu za LiI u poređenju sa eksperimentalnom vrednošću i 0.004 Å dužu od B3LYP/cc-pwCVTZ(-PP).

Razmatrajući rezultate za LiCl u Tabeli 3.4.2., vidimo da se B3LYP vrednosti poklapaju sa eksperimentalnim sa svim četverostrukim-zeta bazama, dok su odstupanja kod trostrukih-zeta baza najviše 0.003 Å; slična stvar je i kod CC rezultata, s tim da su odstupanja sa trostrukim-zeta bazama do 0.008 Å. Na osnovu vrednosti geometrijskih parametara za Li<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, datih u Tabeli 3.4.3, možemo reći da se sve teorijske vrednosti slažu sa eksperimentalnim u okviru greške. Takođe možemo uočiti malu promenu geometrijskih parametara pri promeni baze kod B3LYP metode: sa aug-cc-pVTZ i cc-pVQZ dobijaju se isti uglovi, dok se dužine veza razlikuju za 0.003 Å i 0.005 Å.

Kod katjona Li<sup>+</sup> sve trostruke-zeta baze sa B3LYP-om daju istu dužinu veze, dok valentne četverostruke-zeta baze daju nešto kraća rastojanja. Slično kao kod neutrala, LiCl<sup>+</sup> dužine veza za četverostrukom-zeta bazom poklapaju se kod B3LYP i CC metoda, dok su kod trostrukih-zeta baza razlike između 0.003 Å (cc-pVTZ) i 0.014 Å (aug-cc-pwCVTZ).

Kada se uporedi sa vremenski i kompjutaciono zahtevnom *ab initio* RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP) metodom, B3LYP/cc-pVTZ(-PP) daje gotovo identične rezultate. Razmotrimo još primer Li<sub>2</sub>I<sup>(0,+1)</sup>: koristeći našu najbolju RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP) metodu, rezultujuća Li<sub>2</sub>I dužina veze od 2.582 Å, malo se razlikuje od B3LYP vrednosti: 2.588 Å, 2.582 Å, i 2.585 Å sa (aug)cc-pVTZ(-PP), (aug)cc-pVQZ(-PP), i cc-pwCVTZ(-PP) baznim skupom, redom; za katjon Li<sub>2</sub>I<sup>+</sup>, RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP) dužina veze je 2.528 Å, i B3LYP veza sa (aug-)cc-pVTZ(-PP), (aug-)cc-pVQZ(-PP) i cc-pwCVTZ(-PP) baznim skupom je 2.531 Å, 2.523 Å, i 2.527 Å, što je 0.003 Å duža, 0.005 Å i 0.001 Å kraća, redom.

Naš zaključak je da bi za računanje geometrijskih parametara većih klastera, tipa Li<sub>n</sub>I<sub>m</sub> i Li<sub>n</sub>Cl<sub>m</sub>, metoda B3LYP/cc-pVTZ(-PP) (-PP se odnosi na baze sa pseudopotencijalom za atome joda) bila optimalna. Međutim, za klastere litijuma dopirane jodom mi smo koristili bazu sa difuznim funkcijama [aug-cc-pVTZ(-PP)] u cilju poređenja energija neutralnih vrsta sa energijama za anjone pri računanju elektronskog afiniteta, hemijskog potencijala i čvrstine (eng. *hardness*). S druge strane, uz četverostruku-zeta bazu kod LiCl dobijamo rezultate koji se poklapaju sa eksperimentalnim, pa kako se zadržavamo na malim klasterima litijuma sa hlorom, kod kojih povećanje baze od trostruke- do četverostruke-zeta ne produžava mnogo vreme izračunavanja, opredelili smo se za cc-pVQZ bazu. Optimalna CC metoda za geometrije

klastera ovog tipa bi bila RCCSD/cc-pwCVTZ(-PP); za male kastere, npr., u  $\text{Li}_2\text{I}^{(0,+1)}$ , RCCSD i RCCSD(T) rastojanja [sa cc-pwCVTZ(-PP) bazom] su ista.

Tabela 3.4.4. Harmonijske frekvencije (u  $\text{cm}^{-1}$ ) i ZPVE korekcije (u  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) za  $\text{LiI}^{(0,+1)}$ ,  $\text{Li}_2\text{I}$ ,  $\text{Li}_3\text{I}$  i  $\text{LiCl}$  izračunate sa B3LYP i RCCSD(T) metodama i aug-cc-pVTZ(-PP) i cc-pwCVTZ(-PP) baznim skupovima –

	Bazni skup / Metoda	B3LYP		RCCSD(T)		Exp. $\omega$
		$\omega$	ZPVE	$\omega$	ZPVE	
LiI	aug-cc-pVTZ(-PP)	490	2.93			498 <sup>a)</sup>
	cc-pwCVTZ(-PP)	492	2.94	499	2.99	
LiI <sup>+</sup>	aug-cc-pVTZ(-PP)	295	1.76			
	cc-pwCVTZ(-PP)	294	1.76	299	1.79	
Li <sub>2</sub> I	aug-cc-pVTZ(-PP)	235, 315, 382	5.58			
	cc-pwCVTZ(-PP)	234, 309, 386	5.56	256, 320, 397	5.83	
Li <sub>3</sub> I	aug-cc-pVTZ(-PP)	107, 188, 197, 318, 321, 404	9.18			
	cc-pwCVTZ(-PP)	107, 189, 197, 316, 322, 404	9.18	111, 194, 196, 320, 332, 410	9.35	
LiCl	cc-pVQZ	641	3.84			641 <sup>a)</sup>
	cc-pwCVTZ			647	3.87	

<sup>a)</sup> Na osnovu infracrvenog spektra izotopske smeše Ref. <sup>[42]</sup>

U Tabeli 3.4.4. su date harmonijske frekvencije za  $\text{LiI}^{(0,+1)}$ ,  $\text{LiCl}$  i najniže izomere  $\text{Li}_2\text{I}$  i  $\text{Li}_3\text{I}$  vrsta. Znajući eksperimentalne vrednosti samo za LiI ( $498 \text{ cm}^{-1}$  <sup>[42]</sup>) i LiCl ( $641 \text{ cm}^{-1}$  <sup>[42]</sup>), vidimo da se u slučaju LiI, RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP) vrednost od  $499 \text{ cm}^{-1}$  odlično slaže sa eksperimentalnom, i vrednosti dobijene sa B3LYP su manje za  $6\text{-}8 \text{ cm}^{-1}$ ; kod LiCl, B3LYP/cc-pVQZ vrednost se potpuno poklapa sa eksperimentalnom, a RCCSD(T) vrednost odstupa za  $6 \text{ cm}^{-1}$ . Za  $\text{Li}_2\text{I}$ , B3LYP frekvencije su za  $10\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$  niže od frekvencija predviđenih sa RCCSD(T); razlika u ZPVE korekcijama je  $0.25 \text{ kJ mol}^{-1}$ . B3LYP vrednosti za  $\text{Li}_3\text{I}$  vrste su praktično nezavisne od baze; B3LYP i RCCSD(T) ZPVE korekcije se razlikuju za  $0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

U radu smo koristili B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) frekvencije i ZPVE korekcije za sva izračunavanja kod  $\text{Li}_n\text{I}$ , i B3LYP/cc-pVQZ kod  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$ .



## 4. Definicije veličina i oznaka

U ovom odeljku dajemo precizne definicije veličina koje smo u radu koristili za praćenje promene osobina klastera sa porastom broja izgrađivačkih atoma. U njih spadaju: energija vezivanja po atomu, adijabatska i vertikalna energija jonizacije, hemijski potencijal i hemijska čvrstina. Ukratko ćemo predstaviti i NBO analizu, koja će nam poslužiti za opis elektronske strukture klastera. Na kraju odeljka pojašnićemo način označavanja različitih izomera datih klastera.

### 4.1. Stabilnost

Stabilnost klastera iste veličine može se porediti na osnovu relativnih energija različitih izomera u odnosu na energetski najstabilniji izomer. To se obično zove “statička stabilnost”. S druge strane, “dinamička stabilnost” se odnosi na relativnu stabilnost klastera različite veličine. Mera dinamičke stabilnosti mogu biti vezivna energija po atomu (eng. *binding energy per atom* – BE), energija disocijacije ( $D_e$ ), adijabatska (AEJ) i vertikalna energija jonizacije (VEJ), hemijski potencijal ( $\mu$ ) i hemijska čvrstina (eng. *hardness* –  $\eta$ ).

Vezivna energija po atomu je izračunata za najstabilnije homogene i heterogene klasterne litijuma. Ove veličine su eksplicitno definisane za  $Li_n^{(0,+1)}$  (4.1.) i  $Li_nX_m^{(0,+1)}$  ( $X=I$  ili  $Cl$ ) (4.2.), na sledeći način (energije uključuju ZPVE korekcije):

$$E_b(Li_n) = \frac{nE(Li) - E(Li_n)}{n} \quad (4.1)$$
$$E_b(Li_n^+) = \frac{(n-1)E(Li) + E(Li^+) - E(Li_n^+)}{n}$$

$$E_b(Li_nX_m) = \frac{nE(Li) + mE(X) - E(Li_nX_m)}{(n+m)} \quad (4.2)$$
$$E_b(Li_nX_m^+) = \frac{(n-1)E(Li) + E(Li^+) + mE(X) - E(Li_nX_m^+)}{(n+m)}$$

Energije disocijacije ( $D_e$ ) su izračunate kao razlike elektronskih energija (sa ZPVE korekcijama),  $E_{el} + ZPVE$ , produkata i reaktanata za sledeće reakcije:  $Li_nX_m \rightarrow Li_{n-1}X_m + Li$  za neutralne,  $Li_nX_m^+ \rightarrow Li_{n-1}X_m + Li^+$  i  $Li_nX_m^+ \rightarrow Li_{n-1}X_m^+ + Li$  za pozitivno naelektrisanje klastera. Pokazali smo<sup>[41]</sup> da korekcija zbog superpozicije grešaka u baznom skupu (eng. *basis set superposition error* – BSSE), izračunata

metodom protivteže (eng. *counterpoise* – CP),<sup>[43]</sup> smanjuje  $D_e$  za manje od 1 %, pa u ovom radu nije uzimana u obzir.

Adijabatska energija jonizacije (AEJ) se izračunava kao razlika ukupne elektronske energije ( $E_{el} + ZPVE$ ) relaksiranog (geometrijski optimizovanog) pozitivno naelektrisanog i relaksiranog neutralnog najstabilnijeg izomera. Vertikalna energija jonizacije (VEJ) se izračunava kao energetska razlika između katjona sa geometrijom neutrala i relaksiranog neutralnog klastera.

Hemijski potencijal ( $\mu$ ) je jednak prvom izvodu energije nekog hemijskog sistema u odnosu na broj elektrona, i određuje pravac transfera elektrona iz jednog sistema u drugi. Hemijska čvrstina ( $\eta$ ) je proporcionalna drugom izvodu ukupne energije hemijskog sistema u odnosu na promenu broja elektrona pri fiksnom rasporedu jezgara. U suštini, hemijska čvrstina meri otpor promeni elektronske raspodele; dakle veća stabilnost hemijskog sistema je direktno povezana sa većom vrednošću čvrstine. Na osnovu aproksimacije konačnih razlika i Kopmansove teoreme, ove veličine eksplicitno definišemo na sledeći način:<sup>[44]</sup>

$$\mu = -(VEJ - VAE) / 2 \quad (4.3)$$

$$\eta = (VEJ - VAE) / 2 \quad (4.4)$$

Vertikalni afinitet prema elektronu (VAE) izračunava se kao energetska razlika između anjona sa geometrijom neutrala i relaksiranog neutralnog klastera.

## 4.2. Analiza prirodnih vezivnih orbitala

U Dodatku B. smo pokazali da se matrica gustine prvog reda može dijagonalizovati, pri čemu kao svojstvene funkcije dobijamo prirodne orbitale (eng. *natural orbitals* – NO), a kao svojstvene vrednosti njihove okupacione brojeve (eng. *occupation numbers* – ON).

Vejnhold (F. Weinhold) i saradnici,<sup>[45,46]</sup> su razvili program za analizu prirodnih vezivnih orbitala (eng. *Natural Bond Orbital*– NBO), koji će nam pomoći da detaljnije opišemo prirodu veza u klasterima. NBO, su ortonormiran skup lokalizovanih prirodnih orbitala, sa maksimalnim okupacionim brojevima, koje daju precizan opis elektronske gustine, sličan hemijski intuitivnom Levisovom modelu sa usamljenim i vezivnim elektronskim parovima. U standardnoj NBO analizi, traže se varijaciono optimalni načini crtanja dvocentričnih (2c) veza i usamljenih parova (eng. *lone pair* – LP) u

molekulu, uz uslov maksimalne okupiranosti prvih  $N$  prirodnih vezivnih orbitala (najveći procenat ukupne elektronske gustine biva smešten u njih). U radu je uključena i potraga za tricentričnim vezama (3c). Sa dostupnim softverom proširenje na više od 3c veze nije bilo moguće izvesti, međutim zaključci neće zavisti od uključivanja četiri-, pet- ili višecentričnih veza.

### 4.3. Oznake na slikama

Geometrije svih izomera neutralnih i katjonskih klastera do sedam atoma (homogeni  $\text{Li}_{n+1}^{(0,+1)}$ , hetoregeni  $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$  i  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$ ,  $n = 1-6$ ,  $m = 1-3$ ,  $n \geq m$ ) prikazane su na slikama 5.2.1. do 5.2.9. Date su i relativne energije strukturnih izomera, dobijene kao elektronska energija (sa ZPVE korekcijom) datog izomera u odnosu na odgovarajući najstabilniji izomer.

Za heterogene klastere sa jodom, svaka struktura ima oznaku **n.x.y**, pri čemu je **n** broj atoma litijuma, **x** označava naelektrisanje (“n” za neutralne i “c” za katjonske vrste), dok **y** daje oznaku y-tog najnižeg izomera datog klastera. Izomeri su dodatno označeni empirijskom formulom, simetrijom grupe tačke i osnovnim stanjem. Takođe, na slikama su date dužine veza i uglovi.

Za heterogene klastere sa hlorom, svaka struktura ima oznaku **n.m.x.y**, pri čemu je dodat broj heteroatoma, **m**; samo najstabilniji izomeri su dodatno označeni simetrijom grupe tačke i osnovnim stanjem.

## 5. Klasteri litijuma

Kako smo definisali važne pojmove kod klastera i dali osnove teorijskih metoda koje smo koristili u istraživanju, u ovom odeljku predstavljamo rezultate.

Počecemo sa rezultatima za homogene klasterne litijuma, zatim ćemo predstaviti rezultate za heterogene klasterne litijum-halogen, a onda u narednom odeljku diskutovati geometrijsku i elektronsku strukturu ovih klastera.

### 5.1. Homogeni klasteri litijuma

#### 5.1.1. Pregled literature

Počevši od 1980-tih, teorijski su ispitivane geometrije malih klastera alkalnih metala kao i promena elektronskih osobina i stabilnosti klastera sa porastom broja atoma. Među prvima, Kotecki (*J. Koutecky*) i njegova grupa teorijski su ispitivali proces rasta litijumskih klastera na primeru “dimericije”  $\text{Li}_2$  motiva. Rezultati ovih i ostalih istraživanja sistematski su dati u preglednom radu Koteckog i Fantucija (*P. Fantucci*) iz 1986.<sup>[47]</sup> Navešćemo osnovne zaključke koji su tada izvedeni.

Uočeno je da je za objašnjenje rasta klastera jako bitno uključiti  $p$  orbitale, koje su kod atoma Li u osnovnom stanju nepopunjene i nemaju praktičnog značaja za opis osnovnog stanja (u *ab initio* računima ove orbitale se nazivaju polarizacione funkcije). Upečatljiv uticaj  $p$  polarizacionih funkcija na strukturu  $\text{Li}_4$  klastera može se objasniti time da one učestvuju u vezama usled preklapanja sa odgovarajućom linearnom kombinacijom  $s$  orbitala.

Oni su takođe pokazali da najstabilnija struktura tetramera,  $\text{Li}_4$ , nije kompaktna tetraedarska geometrija, već manje kompaktna rombična struktura. Objašnjenje leži u mogućnosti da se što više valentnih elektrona smesti u orbitalu sa jednom čvornom ravni (dva valentna elektrona leže u orbitali bez čvornih ravni). Ovaj zaključak je kvalitativno dobar i za klasterne težih alkalnih metala. Pored toga, Jan-Telerov (*Jahn-Teller*) efekat takođe destabilizuje kompaktnu tetraedarsku strukturu tetramera, a pseudo-Jan-Telerov efekat izaziva dalju deformaciju od kvadratne do rombične geometrije za ove klasterne. Kod klastera  $\text{Li}_4$ ,  $\text{Na}_4$  i  $\text{K}_4$  mala dijagonla je približno jednaka stranici romba, pa se ovi klasteri mogu posmatrati i kao deformisani delovi (111) ravni površinski centrirane ili heksagonalne rešetke.

Na osnovu ispitivanja prirodnih orbitala većih klastera pokazano je da su stabilnije one geometrije klastera kod kojih je okupacioni broj (ON) najviše popunjene prirodne orbitale približno jednak 0 ili 2; kod klastera sa neparnim brojem elektrona ON ne odstupa puno od vrednosti 2, 1 ili 0. Dodatno, kod stabilnih struktura klastera, očekuje se da energetska razlika između osnovnog i prvog pobuđenog stanja sa višom multipletnošću ne bude previše mala. Suprotno, manje stabilne geometrije klastera imaju nekoliko stanja sa energijama bliskim energiji osnovnog stanja. Dakle, osnovna stanja klastera pri optimalnoj geometriji su gotovo uvek singletna za klaster sa parnim brojem elektrona i dubletna za klaster sa neparnim brojem elektrona.

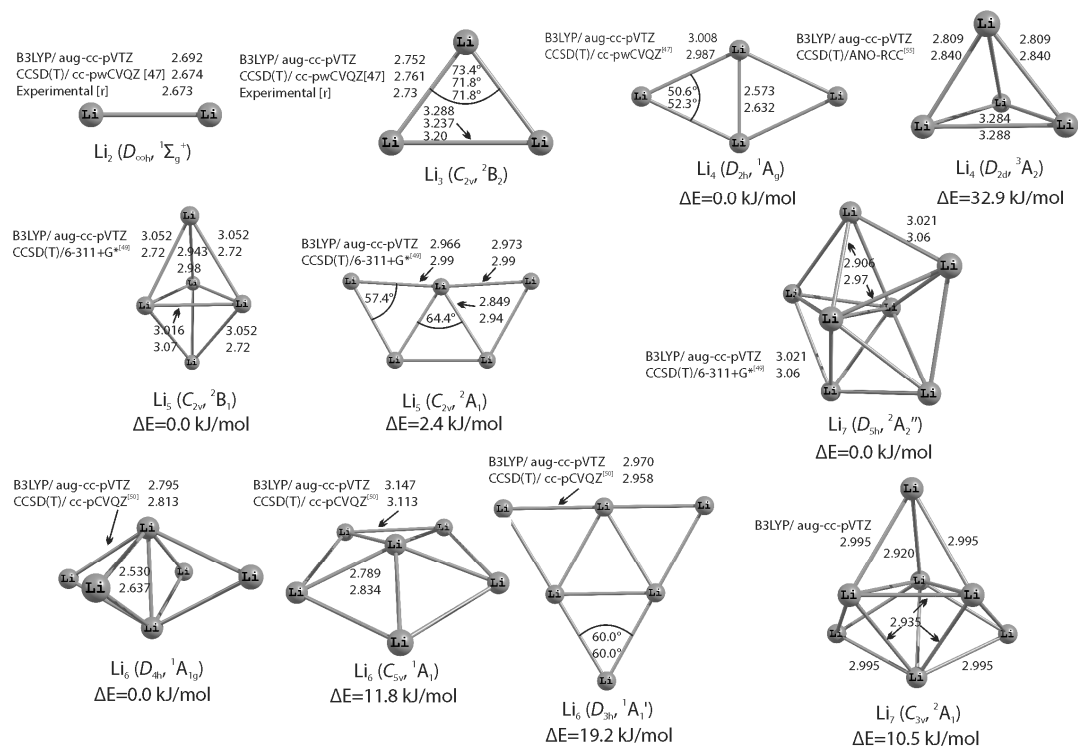
Za kraj, postavljeno je pitanje da li za detaljno kvantnomehaničko ispitivanje klastera alkalni metala vredi utrošiti kompjutaciono vreme. Oni su zaključili da vredi, i da razmatranje elektronske i geometrijske strukture, kako neutralnih tako i naelektrisanih klastera, zajedno sa mogućim putevima rasta klastera (i fragmentacije), može objasniti mnoge osobine klastera, poput eksperimentalno utvrđene povećane stabilnosti klastera određene veličine, ili npr. magnetnih osobina. Informacije o obliku energetske hiperpovrši i promeni energije sa geometrijom mogu pomoći u razumevanju spektroskopskih osobina klastera. Uz sve to, osnovni zaključci izvedeni za klaster alkalnih i ostalih s-p metala, mogu se uzeti kao polazna tačke pri ispitivanju komplikovanijih klastera prelaznih metala.

Nakon njih, i ostali istraživači su mislili da vredi utrošiti vreme na ispitivanje, pa je do sada objavljen veliki broj radova o homogenim klasterima alkalnih metala. Kako će nam homeogeni klasteri litijuma poslužiti za poređenje sa heterogenim, koji su tema ovog rada, navešćemo samo reprezentativne teorijske i eksperimentalne radove u kojima su sistematski ispitivani homogeni klasteri litijuma. Ovi radovi uključuju MP2 i CISD optimizovane geometrije Rao (*B. Rao*) i Jene (*P. Jena*),<sup>[48,49]</sup> MRDCI skalirane geometrije i energije kod Bonačić-Kotecki i ostalih (*V. Bonacic-Koutecky et al.*),<sup>[50,51]</sup> uporednu analizu Roseja (*R. Rousseau*) i Marksa (*D. Marx*),<sup>[52,53]</sup> DFT rezultate,<sup>[54]</sup> i analizu stabilnosti klastera litijuma i drugih alkalnih metala.<sup>[55]</sup> Rezultati na najvišem nivo teorije za  $\text{Li}_n^{(0,+1)}$  ( $n = 1-4$ ) objavili su Veler i ostali (*S. Wheeler et al.*)<sup>[56,57]</sup> na CCSD(T)/cc-pwCVQZ nivou; za  $\text{Li}_n^{(0,+1)}$  ( $n = 5-7$ ) Aleksandrova (*A. Alexandrova*) i Boldirev (*A. Boldyrev*)<sup>[58]</sup> na CCSD(T)/6-311+G(2df) nivou; i za  $\text{Li}_6^{(0,+1)}$  Temelso (*B. Temelso*) i Šeril (*C. Sherrill*)<sup>[59]</sup> na CCSD(T)/cc-pCVQZ nivou. Dalje, Taj i ostali (*T.*

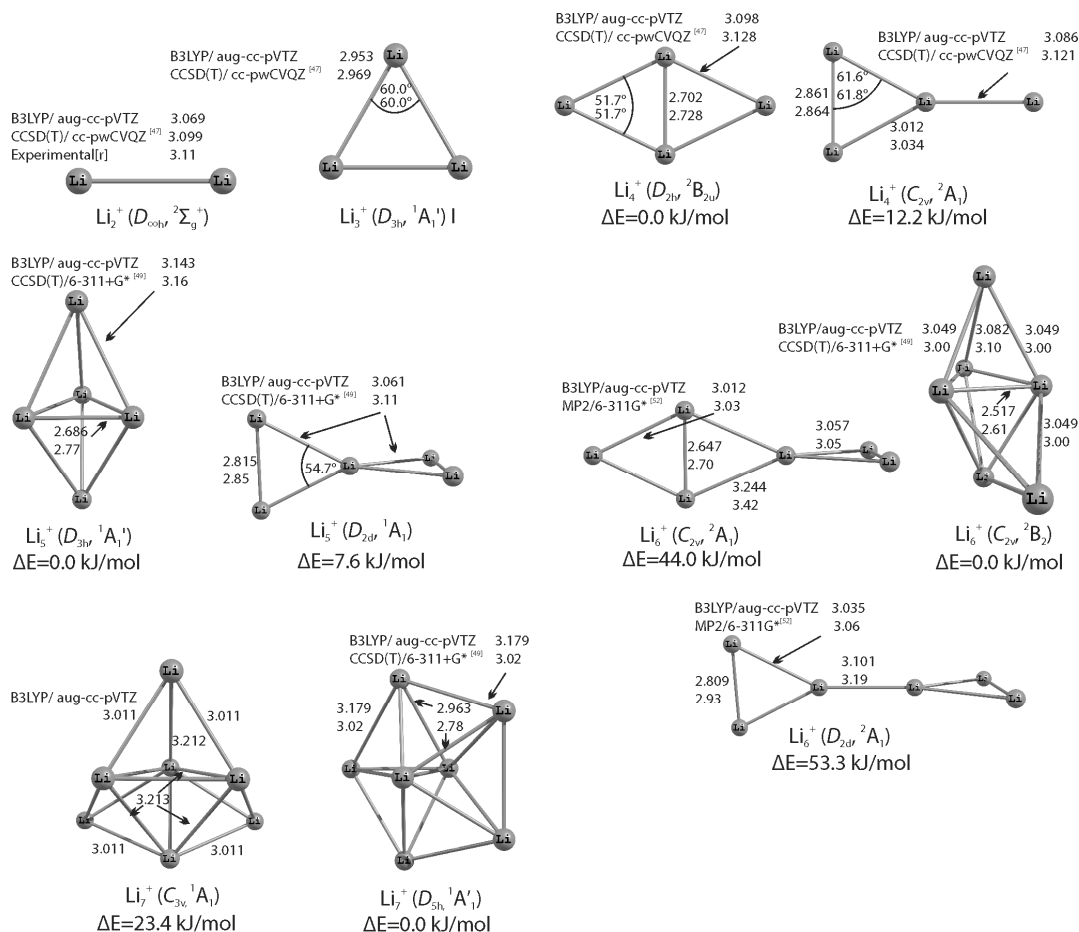
Tai *et al.*)<sup>[60]</sup> su objavili energetske osobine najnižih izomera  $Li_n$  ( $n = 2-8$ ) koristeći precizne G3B3 i CCSD(T)/CBS metode. Nedavno, stohastičke metode različito implementirane su korišćene za ispitivanje konformacionog prostora litijumskih klastera.<sup>[58,61–63]</sup> Visoko-spinska stanja tetraedarnog  $Li_4$  klastera su takođe ispitivana.<sup>[64,65]</sup> Eksperimentalne rezultate za energije jonizacije i vezivne energije objavili su Dugord i ostali (*P. Dugourd et al.*),<sup>[66]</sup> Brečignak i ostali (*C. Brechignac et al.*)<sup>[67]</sup> i Beničou i ostali (*E. Benichou et al.*)<sup>[68]</sup>

### 5.1.2. Geometrijske strukture kod $Li_n^{(0,+1)}$ ( $n = 1-7$ )

Kao što smo naveli, dosta teorijskih i eksperimentalnih radova je objavljeno o homegenim klasterima litijuma. Međutim, radi poređenja sa rezultatima za heterogene klasterne ( $Li_nI^{(0,+1)}$  i  $Li_nCl_m^{(0,+1)}$ ), optimizovali smo geometrije i izračunali vibracione frekvencije homogenih klastera ( $Li_{n+1}^{(0,+1)}$ ,  $n = 1-6$ ) na B3LYP/aug-cc-pVTZ nivou teorije. Izračunati strukturni parametri za niskoenergetske izomere, zajedno sa reprezentativnom teorijskim rezultatima ranije objavljenim,<sup>[56–59,65]</sup> dati su na Slikama 5.1.1. za neutralne i 5.1.2. za pozitivno naelektrisane klasterne.



Slika 5.1.1. Strukturni izomeri neutralnih  $Li_n$  ( $n = 1-7$ ) klastera. Relativne energije (sa ZPVE korekcijama) su izračunate sa B3LYP/aug-cc-pVTZ. Dužine veza su u angstromima, a uglovi u stepenima.



Slika 5.1.2. Strukturni izomeri katjonских  $\text{Li}_n^+$  ( $n = 1-7$ ) klastera. Relativne energije (sa ZPVE korekcijama) su izračunate sa B3LYP/aug-cc-pVTZ. Dužine veza su u angstromima, a uglovi u stepenima.

### 5.1.3. Stabilnost $\text{Li}_n^{(0,+1)}$ ( $n = 1-7$ )

Vezivne energije (VE) po atomu su izračunate za najstabilnije izomere. Ova veličina je definisana u odeljku 4.3. u jednačini (4.1). Izračunate vrednosti VE po atomu za homogene klasterne litijuma, na dva nivoa teorije, B3LYP/aug-cc-pVTZ i RCCSD(T)/cc-pwCVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ, su prikazane u tabeli 5.1.1. Radi poređenja, date su reprezentativne ranije teorijske<sup>[56-60]</sup> i eksperimentalne<sup>[67]</sup> vrednosti. Eksperimentalne vrednosti za vezivne energije katojskih  $\text{Li}_n^+$  ( $n = 2-7$ ) su dobijene na osnovu jednomolekularne disocijacije; eksperimentalne vrednosti neutralnih  $\text{Li}_n$  klastera su dobijene posredno iz vezivnih energija katjonских klastera i ranije objavljenih eksperimentalnih energija jonizacije.<sup>[66]</sup> Možemo videti da se rezultati, dobijeni pomoću RCCSD(T)/cc-pwCVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ energija u jednoj tački, odlično slažu sa

ranijim teorijskim rezultatima, unutar 0.02 eV (osim za  $\text{Li}_6^+$ , gde je razlika 0.03 eV, ali trebalo bi reći da su raniji teorijski rezultati dobijeni sa dvostrukom-zeta bazom). Osim toga, ovi rezultati se dobro slažu i sa eksperimentalnim vrednostima – razlike su manje od 0.05 eV. Jedino veće odstupanje je za neutralni  $\text{Li}_4$  (0.09 eV), ali ranije je zaključeno<sup>[57]</sup> da uzrok može biti korišćenje pogrešne energije jonizacije za eksperimentalnu vrednost vezivne energije. Rezultati dobijeni na osnovu B3LYP/aug-cc-pVTZ energija su u dobroj saglasnosti sa CC i eksperimentalnim rezultatima samo za male katjonske klustere do  $n = 4$ . Dodatno, predstavljene su vezivne energije po atomu za neutralne klustere do deset atoma, jer je objavljeno da klaster  $\text{Li}_8$  ima izraženu stabilnost.<sup>[32,50]</sup> Ukratko, RCCSD(T) energije u jednoj tački za B3LYP optimizovane geometrije i ZPVE korekcije mogu se koristiti za predviđanje vezivnih energija homogenih klastera litijuma umesto vremenski zahtevnih optimizacija geometrija i računanjana frekvencija sa RCCSD(T).

Tabela 5.1.1. Vezivne energije po atomu (u eV) za najstabilnije homogene klustere litijuma.

$\text{Li}_{n+1}$	Vezivne energije po atomu	Prethodni teorijski	Eksperimentalni
$\text{Li}_2$	0.44 <sup>a)</sup> 0.51 <sup>b)</sup>	0.51 <sup>c)</sup> 0.52 <sup>g)</sup>	0.53 <sup>h)</sup>
$\text{Li}_3$	0.47 <sup>a)</sup> 0.53 <sup>b)</sup>	0.54 <sup>c)</sup> 0.54 <sup>g)</sup>	0.50 <sup>h)</sup>
$\text{Li}_4$	0.62 <sup>a)</sup> 0.72 <sup>b)</sup>	0.72 <sup>c)</sup> 0.73 <sup>g)</sup>	0.63 <sup>h)</sup>
$\text{Li}_5$	0.65 <sup>a)</sup> 0.75 <sup>b)</sup>	0.75 <sup>d)</sup> 0.76 <sup>g)</sup>	0.78 <sup>h)</sup>
$\text{Li}_6$	0.74 <sup>a)</sup> 0.86 <sup>b)</sup>	0.86 <sup>e)</sup> 0.86 <sup>g)</sup>	0.88 <sup>h)</sup>
$\text{Li}_7$	0.83 <sup>a)</sup> 0.94 <sup>b)</sup>	0.92 <sup>d)</sup> 0.92 <sup>g)</sup>	0.91 <sup>h)</sup>
$\text{Li}_8$	-	0.96 <sup>g)</sup>	0.95 <sup>h)</sup>
$\text{Li}_9$	-	-	0.92 <sup>h)</sup>
$\text{Li}_{10}$	-	-	0.98 <sup>h)</sup>
...			
$\text{Li}_2^+$	0.64 <sup>a)</sup> 0.64 <sup>b)</sup>	0.64 <sup>c)</sup>	0.65 <sup>h)</sup>
$\text{Li}_3^+$	0.94 <sup>a)</sup> 0.95 <sup>b)</sup>	0.96 <sup>c)</sup>	0.93 <sup>h)</sup>
$\text{Li}_4^+$	0.86 <sup>a)</sup> 0.88 <sup>b)</sup>	0.89 <sup>c)</sup>	0.90 <sup>h)</sup>
$\text{Li}_5^+$	0.95 <sup>a)</sup> 1.01 <sup>b)</sup>	1.02 <sup>d)</sup>	1.05 <sup>h)</sup>
$\text{Li}_6^+$	0.97 <sup>a)</sup> 1.03 <sup>b)</sup>	1.00 <sup>f)</sup>	1.08 <sup>h)</sup>
$\text{Li}_7^+$	1.04 <sup>a)</sup> 1.11 <sup>b)</sup>	1.12 <sup>d)</sup>	1.11 <sup>h)</sup>
...			

<sup>a)</sup> B3LYP/aug-cc-pVTZ. <sup>b)</sup> SP RCCSD(T)/cc-pwCVTZ, sa B3LYP/aug-cc-pVTZ geometrijama ZPVE korekcijama. <sup>c)</sup> CCSD(T)/cc-pwCVQZ, Ref. <sup>[56,57]</sup>. <sup>d)</sup> SP CCSD(T)/ 6-311+G(2df) sa CCSD(T)/6-311+G\* geometrijama ZPVE korekcijama, Ref. <sup>[58]</sup>. <sup>e)</sup> CCSD(T)/cc-pCVQZ sa CCSD(T)/cc-pCVDZ ZPVE korekcijama, Ref. <sup>[59]</sup>. <sup>f)</sup> CCSD(T)/cc-pCVDZ Ref. <sup>[59]</sup>. <sup>g)</sup> SP CCSD(T)/CBS, uključujući unutrašnji-valentni elektroni i skalarne relativističke korekcije, sa B3LYP/aug-cc-pVTZ geometrijama i ZPVE korekcijama, Ref. <sup>[60]</sup>, iz dodatnih informacija. <sup>h)</sup> Ref. <sup>[67]</sup>.



U tabeli 5.1.2. date su izračunate AEJ za homogene klasterne litijuma na dva nivoa teorije, B3LYP/aug-cc-pVTZ i RCCSD(T)/cc-pwCVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ; raniji rezultati,<sup>[57,58,60]</sup> i eksperimentalne vrednosti. Poređenje vrednosti dobijenih sa RCCSD(T)/cc-pwCVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ i eksperimentalnih rezultata pokazuje odlično slaganje, osim za slučaj neutralnog Li<sub>4</sub> (slično kao za vezivne energije); takođe naše RCCSD(T) vrednosti se gotovo poklapaju sa CCSD(T)/CBS rezultatima.

Trend u vrednostima energija jonizacije za  $n = 1$  do  $n = 7$  je opadajući; za  $n = 3$  i  $n = 5$  EJ su posebno niske; uočimo još da neutralni klasteri sa zatvorenim ljuskama u osnovnom elektronskom stanju (Li<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>, Li<sub>6</sub>) imaju veće vrednosti EJ nego klasteri sa neparnim brojem elektrona (Li<sub>3</sub>, Li<sub>5</sub>, Li<sub>7</sub>).

Tabela 5.1.2. Izračunate adijabatske (AEJ) i eksperimentalne energije jonizacije (u eV) za homogene klasterne litijuma

Li <sub>n</sub>	AEJ	Prethodni teorijski	Eksperimentalni
Li	5.62 <sup>a)</sup> 5.39 <sup>b)</sup>	5.34 <sup>c)</sup> 5.39 <sup>e)</sup>	5.391719 <sup>f)</sup>
Li <sub>2</sub>	5.23 <sup>a)</sup> 5.13 <sup>b)</sup>	5.14 <sup>c)</sup> 5.14 <sup>e)</sup>	5.1127 ± 0.0003 <sup>g)</sup>
Li <sub>3</sub>	4.22 <sup>a)</sup> 4.11 <sup>b)</sup>	4.11 <sup>c)</sup> 4.11 <sup>e)</sup>	4.08 ± 0.1 <sup>h)</sup>
Li <sub>4</sub>	4.66 <sup>a)</sup> 4.73 <sup>b)</sup>	4.74 <sup>c)</sup> 4.68 <sup>e)</sup>	4.31 ± 0.1 <sup>h)</sup> 4.70 ± 0.05 <sup>i)</sup>
Li <sub>5</sub>	4.14 <sup>a)</sup> 4.06 <sup>b)</sup>	4.00 <sup>d)</sup> 4.06 <sup>e)</sup>	4.02 ± 0.1 <sup>h)</sup>
Li <sub>6</sub>	4.24 <sup>a)</sup> 4.33 <sup>b)</sup>	4.29 <sup>d)</sup> 4.32 <sup>e)</sup>	4.20 ± 0.1 <sup>h)</sup>
Li <sub>7</sub>	4.16 <sup>a)</sup> 3.99 <sup>b)</sup>	3.95 <sup>d)</sup> 3.99 <sup>e)</sup>	3.94 ± 0.1 <sup>h)</sup>
...			

<sup>a)</sup> B3LYP/aug-cc-pVTZ. <sup>b)</sup> SP RCCSD(T)/cc-pwCVTZ, sa B3LYP/aug-cc-pVTZ geometrijama i ZPVE korekcijama. <sup>c)</sup> CCSD(T)/cc-pwCVQZ, Ref. <sup>[57]</sup>. <sup>d)</sup> SP CCSD(T)/6-311+G(2df), sa CCSD(T)/6-311+G\* geometrijama i ZPVE korekcijama. Ref. <sup>[58]</sup>. <sup>e)</sup> SP CCSD(T)/CBS, uključujući unutrašnji-valentni elektroni i skalarne relativističke korekcije, sa B3LYP/aug-cc-pVTZ geometrijama i ZPVE korekcijama, Ref. <sup>[60]</sup>. <sup>f)</sup> Ref. <sup>[69]</sup>. <sup>g)</sup> Ref. <sup>[70]</sup>. <sup>h)</sup> Ref. <sup>[68]</sup>. <sup>i)</sup> Ponovo pridružena eksperimentalna vrednost na osnovu simulacije spektra, Ref. <sup>[60]</sup>.

## 5.2. Heterogeni klasteri litijuma

### 5.2.1. Pregled literature

Sposobnost litijuma da gradi klasterne sa različitim elementima je dobro poznata. Ispitivane su strukturne i vezivne osobine bor-litijum klastera,<sup>[60,71–74]</sup> klasteri litijuma dopirani aluminijumom,<sup>[75,76]</sup> mešoviti silicijum-litijum klasteri,<sup>[77–79]</sup>  $\text{Li}_n\text{Ge}$ ,<sup>[80,81]</sup>  $\text{Li}_n\text{O}$ <sup>[82]</sup> i  $(\text{Li}_2\text{O})_n$  klasteri.<sup>[83]</sup> Zatim, mali litijum-halogen,<sup>[84]</sup>  $\text{Li}_n\text{F}_n$ <sup>[85]</sup>,  $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}$  klasteri,<sup>[86,87]</sup> mešoviti natrijum-litijum,<sup>[68]</sup> hidrogenizovani klasteri litijuma,<sup>[88,89]</sup> i mali bimetalni  $\text{Li}_n\text{Cu}_m$ <sup>[90,91]</sup>,  $\text{Li}_n\text{Mg}$ <sup>[92–94]</sup> i  $\text{Li}_n\text{Be}$ <sup>[92,93]</sup> su takođe ispitivani; interakcije sa ugljen-monoksidom,<sup>[95]</sup>  $\text{CN}^-$  anjonom<sup>[96]</sup> ili različitim funkcionalnim grupama<sup>[97]</sup> su nedavno objavljeni.

Šlejer (*P. v. R. Schleyer*) i ostali<sup>[98]</sup> su teorijski dokazali, po prvi put, da su klasteri tipa  $\text{Li}_n\text{X}$  ( $n > 1$ , X halogen) termodinamički stabilni, iako imaju neobičnu stehiometriju i krše predviđanja zasnovana na oktetnom pravilu, bar formalno. Vezivanje u ovim klasterima je opisano kao elektrostatička interakcija između negativnog  $\text{X}^-$  jona i pozitivno naelektrisanog litijumskog “kaveza”. Ovaj kavez se formira od molekulskih orbitala (MO) primarno sastavljenih od 2s atomskih orbitala (AO) svih atom litijuma. Višak elektrona (deveti, deseti, itd. valentni elektron) je smešten u ove orbitale, koje su antivezivne između litijuma i halogena, ali vezivne između svih atoma litijuma. Ove vrste su nazvane “hiperlitijumski” (eng. *hyperlithiated*) klasteri, a opšti fenomen je nazvan “hipermetalizacija” (eng. *hypermetallation*). Sličan pristup objašnjenju hemijskog vezivanja u  $\text{Li}_n\text{X}$  ( $n = 3$  i  $5$ ; X = F, Cl) klasterima su imali Ivanic (*J. Ivanic*) i ostali:<sup>[99]</sup> ove vrste sadrže male klaster Li atoma koji su vezani za halogen jonskom interakcijom. Primćeno je da Li atomi koji su najdalje od elektronegativnog halogena imaju negativno parcijalno naelektrisanje, dok unutrašnji Li atomi imaju pozitivno naelektrisanje. Otprilike u isto vreme Boldirev (*A. Boldyrev*) i ostali<sup>[100–102]</sup> su objavili da klasteri tipa  $\text{M}_n\text{X}$  (M je alkalni metal i X halogen) imaju niže energije jonizacije (EJ) od atoma alkalnih metala. U vezi sa tim, ove klasterne su nazvali “superalkali”. Sniženje EJ oslikava činjenicu da je najviša popunjena molekulska orbitala (HOMO) manje stabilna nego s AO kod alkalnih metala, usled antivezivnog karaktera između atoma metala i halogena.

Jokojama (*K. Yokoyama*) i ostali<sup>[86,87]</sup> su otkrili da  $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}$  ( $n = 2-5$ ) klasteri mogu imati hiperlitijumsku konfiguraciju (eng. *hyperlithiated configuration* – HLC) u kojoj je

nespareni elektron delokalizovan na svim Li atomima (energetski povoljnije samo za  $n = 2$ ) i razdvojenu konfiguraciju (eng. *segregated configuration* – SC) sa lokalizovanim nesparenim elektronom. U drugoj vrsti konfiguracije uočena je razdvojenost elektronske strukture na metalni i jonski deo. Takođe, objavljeno je da energija jonizacije predstavlja korisni indikator elektronske strukture klastera ove vrste, jer stabilnost HOMO jako zavisi od lokalizacije elektrona.

Aleksandrova (A. Alexandrova) i Boldirev<sup>[103]</sup> su predstavili koncept  $\sigma$ -aromatičnosti za objašnjenje hemijskog vezivanja u klasterima metala glavnih grupa. Oni su diskutovali  $\text{Li}_3^+$  (trougona struktura) i  $\text{Li}_3^-$  (linearna struktura). Hemijsko vezivanje u  $\text{Li}_3^+$  može se objasniti preko potpuno delokalizovanih vezivnih  $\sigma$ -MO, koje se sastoje od  $2s$  AO tri Li atoma. Međutim, oni su koristili jezik  $\sigma$ -aromatičnosti: struktura  $\text{Li}_3^+$  predstavlja rezonanciju tri klasične strukture sa jednom dva-centra dva-elektrona ( $2c/2e$ ) vezom. Našli su da  $\text{Li}_3^+$  ima visoku stabilnost izraženu preko velike rezonantne energije. Takođe, mala energija jonizacije odgovarajućeg neutrala, superalkalnog  $\text{Li}_3$  radikala, potvrđuje visoku stabilnost katjona. Čak i dodatak  $\text{Cl}^-$  anjona, malo perturbuje  $\sigma$ -aromatičnu HOMO u  $\text{Li}_3\text{Cl}$  u odnosu na izolovana  $\text{Li}_3^+$ . Shodno tome,  $\text{Li}_3\text{Cl}$  je takođe veoma stabilan. Pravilo za broj elektrona kod  $\sigma$ -aromatičnosti je  $4n+2$  (ukoliko su samo  $s$ -AO odgovorne za vezivanje). Za  $\sigma$ -antiaromatične vrste pravilo je  $4n$ .  $\text{Li}_3^-$  anjon je dobar primer  $\sigma$ -antiaromatičnog sistema, gde se dve delokalizovane MO mogu aproksimativno lokalizovati u dve  $2c/2e$  veze, a linearna struktura  $\text{Li}_3^-$  se može formalno smatrati klasičnom strukturom. Antiaromatičnost se manifestuje kroz smanjenje stabilnosti molekula. Ovo je dokazano nižom energijom vezivanja kod  $\text{Li}_3^-$  u poređenju sa  $\text{Li}_3^+$ .

$\text{Li}_n\text{X}_m$  klasteri se eksperimentalno ispituju masenom spektrometrijom i merenjem jonizacione energije. Neutralni i naelektrisani klasteri litijuma sa halogenim elementima tipa  $\text{Li}_n\text{X}_m$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  i  $\text{I}$ ;  $n > 1$ ) su dobijeni termalnom jonizacijom u masenom spektrometru.<sup>[40,41,104–109]</sup>

Nedavno su objavljeni prvi DFT i CC teorijski rezultati geometrija i energija jonizacija za energetski najniže izomere neutralnih i pozitivno naelektrisanih litijum-jod klastera,  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n = 1-5$ ).<sup>[40,41]</sup> U ovim radovima naglasak je stavljen na dobijanje neutralnih klastera u Knudsenovoj ćeliji kao hemijskom reaktoru smeštenom u jonizacionu komoru masenog spektrometra, i njihovu detekciju; energije jonizacije

dobijene teorijski i eksperimentalno su upoređene. Ubrzo nakon toga sistematski su ispitivane strukturne i energetske osobine svih niskoenergetskih izomera  $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$  ( $n = 1-6$ ) klastera. Takođe, nađene su geometrije i izračunata stabilnost najnižih izomera neutralnih  $\text{Li}_7\text{I}$ ,  $\text{Li}_8\text{I}$  i  $\text{Li}_9\text{I}$  vrsta. Rezultati tih istraživanja, objavljeni u Referenci<sup>[39]</sup>, uz rezultate iz Reference<sup>[41]</sup>, biće predstavljani u ovoj disertaciji.

Klasteri tipa  $\text{Li}_n\text{Cl}$  ( $n = 1-7$ ) teorijski su ispitivani pomoću B3LYP/6-311g+(2d,2p) metode;<sup>[110]</sup> date su geometrije i energetske osobine. U ovoj disertaciji biće predstavljani rezultati novih ispitivanja, DFT i RCCSD(T) rezultati koji se odnose na  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$  ( $n = 1-6$ ,  $m = 1-3$ ,  $n \geq m$ ) klastera.

## 5.2.2. Geometrijske strukture kod $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$ ( $n = 1-6$ )

### *Strukturni izomeri*

Geometrije svih neutralnih i katjonskih izomera klastera (strukture globalnih i lokalnih minimuma na hiperpovršini potencijalne energije) do sedam atoma ( $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$ ,  $n = 1-6$ ) su prikazani na Slikama 5.2.1. i 5.2.2. Na Slici 5.2.3. predstavljani su energetske najniži izomeri klastera  $\text{Li}_7\text{I}$ ,  $\text{Li}_8\text{I}$  i  $\text{Li}_9\text{I}$ . Oznake smo pojasnili ranije. U Tabelama 5.2.1 i 5.2.2 su date relativne energije, ZPVE korekcije i niske/imaginarnе frekvencije (u cilju razlikovanja struktura koje su pravi minimumi i struktura koje mogu biti prelazna stanja).

Kod neutralnih klastera, možemo videti da se atom joda uvek nalazi spolja (dakle, nije okružen Li atomima). Izomeri **2.n.2** (linearni Li-Li-I) i **3.n.2** ( $C_{3v}$  struktura) su oko  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  iznad odgovarajućih planarnih struktura koje su globalni minimumi. Za  $\text{Li}_4\text{I}$  ukupne energije planarnog **4.n.1** i 3D **4.n.2** slične: **4.n.1** je stabilniji za oko  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Energetski najniži  $\text{Li}_5\text{I}$  i  $\text{Li}_6\text{I}$  izomeri imaju planarnu i 3D kompaktnu strukturu, redom. Izomeri **6.n.2** i **6.n.3** su gotovo degenerisani. Nasuprot neutralnim klasterima, u mnogim katjonskim strukturama atom joda zauzima unutrašnju poziciju: ovo je slučaj kod energetski najnižih izomera  $\text{Li}_2\text{I}^+$  i  $\text{Li}_3\text{I}^+$ , i u svim 3D otvorenim strukturama drugih katjonskih vrsta. Nakon jonizacije, geometrije rezultujućih katjonskih klastera su značajno izmenjene u odnosu na njihove odgovarajuće neutralne vrste, osim za **3.n.2**  $\rightarrow$  **3.c.2**, **4.n.2**  $\rightarrow$  **4.c.1**, i **6.n.1**  $\rightarrow$  **6.c.1**. Treba napomenuti da smo nekoliko katjonskih vrsta, koje imaju vibracione modove sa frekvencijama blizu nule (u opsegu oko  $20 \text{ cm}^{-1}$  do  $20i \text{ cm}^{-1}$ ) predstavili kao strukturne izomere; to smo učinili iz dva razloga: ako su

ove stacionarne tačke na blagim prevojnima delovima površi, one nisu daleko od minimuma; osim toga, ove frekvencije su u suštini nula u okviru numeričke preciznosti pri izračunavanju veoma ravne potencijalne površi. Dakle, tri strukture, **4.c.3** ( $C_s, {}^1A'$ ), **5.c.2** ( $C_s, {}^2A'$ ), i **6.c.4** ( $C_1, {}^1A$ ) imaju male imaginarne frekvencije od  $4i$ ,  $8i$  i  $4i$   $\text{cm}^{-1}$ , redom, dok su sa cc-pVQZ(-PP) baznim skupom ove frekvenije  $10$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $10i$ , i  $0.5i$   $\text{cm}^{-1}$ , redom. Dakle, konačan zaključak zahteva upošljavanje preciznijih metoda.

Tabela 5.2.1. Relativne energije (koje uključuju nultu vibracionu energiju – ZPVE) i ZPVE neutralnih  $\text{Li}_n\text{I}$  klastera.  $\Delta E$  i ZPVE su u  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

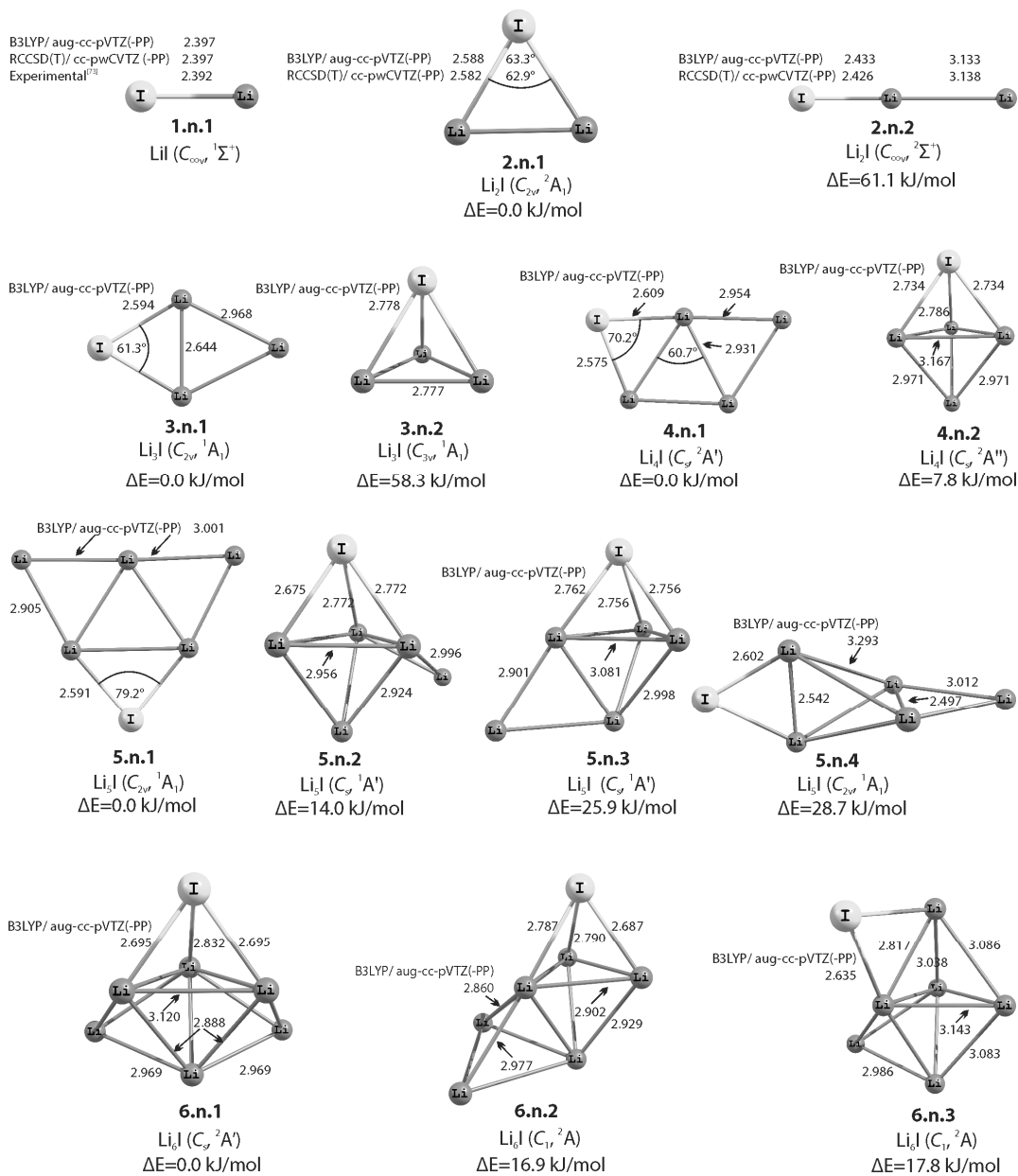
Vrsta	Oznaka	$\Delta E$	ZPVE
$\text{LiI}$	<b>1.n.1</b> ( $C_{\infty v}, {}^1\Sigma^+$ )	0.00	2.93 <sup>a)</sup>
$\text{Li}_2\text{I}$	<b>2.n.1</b> ( $C_{2v}, {}^2A_1$ )	0.00	5.58 <sup>a)</sup> 5.56 <sup>c)</sup>
	<b>2.n.2</b> ( $C_{\infty v}, {}^2\Sigma^+$ )	57.01 <sup>a)</sup> 61.10 <sup>b)</sup>	3.67 <sup>a)</sup>
$\text{Li}_3\text{I}$	<b>3.n.1</b> ( $C_{2v}, {}^1A_1$ )	0.00	9.18 <sup>a)</sup> 9.19 <sup>d)</sup>
	<b>3.n.2</b> ( $C_{3v}, {}^1A_1$ )	57.35 <sup>a)</sup> 58.33 <sup>b)</sup>	7.59 <sup>a)</sup>
$\text{Li}_4\text{I}$	<b>4.n.1</b> ( $C_s, {}^2A'$ )	0.00	11.37 <sup>a)</sup> 8.67 <sup>c)</sup>
	<b>4.n.2</b> ( $C_s, {}^2A''$ )	12.24 <sup>a)</sup> 7.81 <sup>b)</sup>	11.20 <sup>a)</sup>
	<b>5.n.1</b> ( $C_{2v}, {}^1A_1$ )	0.00	14.47 <sup>a)</sup> 14.26 <sup>d)</sup>
$\text{Li}_5\text{I}$	<b>5.n.2</b> ( $C_s, {}^1A'$ )	13.97 <sup>a)</sup>	15.68 <sup>a)</sup>
	<b>5.n.3</b> ( $C_s, {}^1A'$ )	25.89 <sup>a)</sup>	14.56 <sup>a)</sup>
	<b>5.n.4</b> ( $C_{2v}, {}^1A_1$ )	28.70 <sup>a)</sup>	14.37 <sup>a)</sup>
	<b>6.n.1</b> ( $C_s, {}^2A'$ )	0.00	19.15 <sup>a)</sup>
$\text{Li}_6\text{I}$	<b>6.n.2</b> ( $C_1, {}^2A$ )	16.92 <sup>a)</sup>	18.64 <sup>a)</sup>
	<b>6.n.3</b> ( $C_1, {}^2A$ )	17.83 <sup>a)</sup>	18.19 <sup>a)</sup>
...			

<sup>a)</sup> B3LYP3/aug-cc-pVTZ(-PP) <sup>b)</sup> SP RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP) sa B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) geometrijama i ZPVE korekcijama.  
<sup>c)</sup> UB3LYP/cc-pVQZ(-PP) Ref. <sup>[40]</sup>. <sup>d)</sup> RCCSD/cc-pVTZ(-PP), sa korelacijom samo valentnih elektrona u RCCSD, Ref. <sup>[41]</sup>.

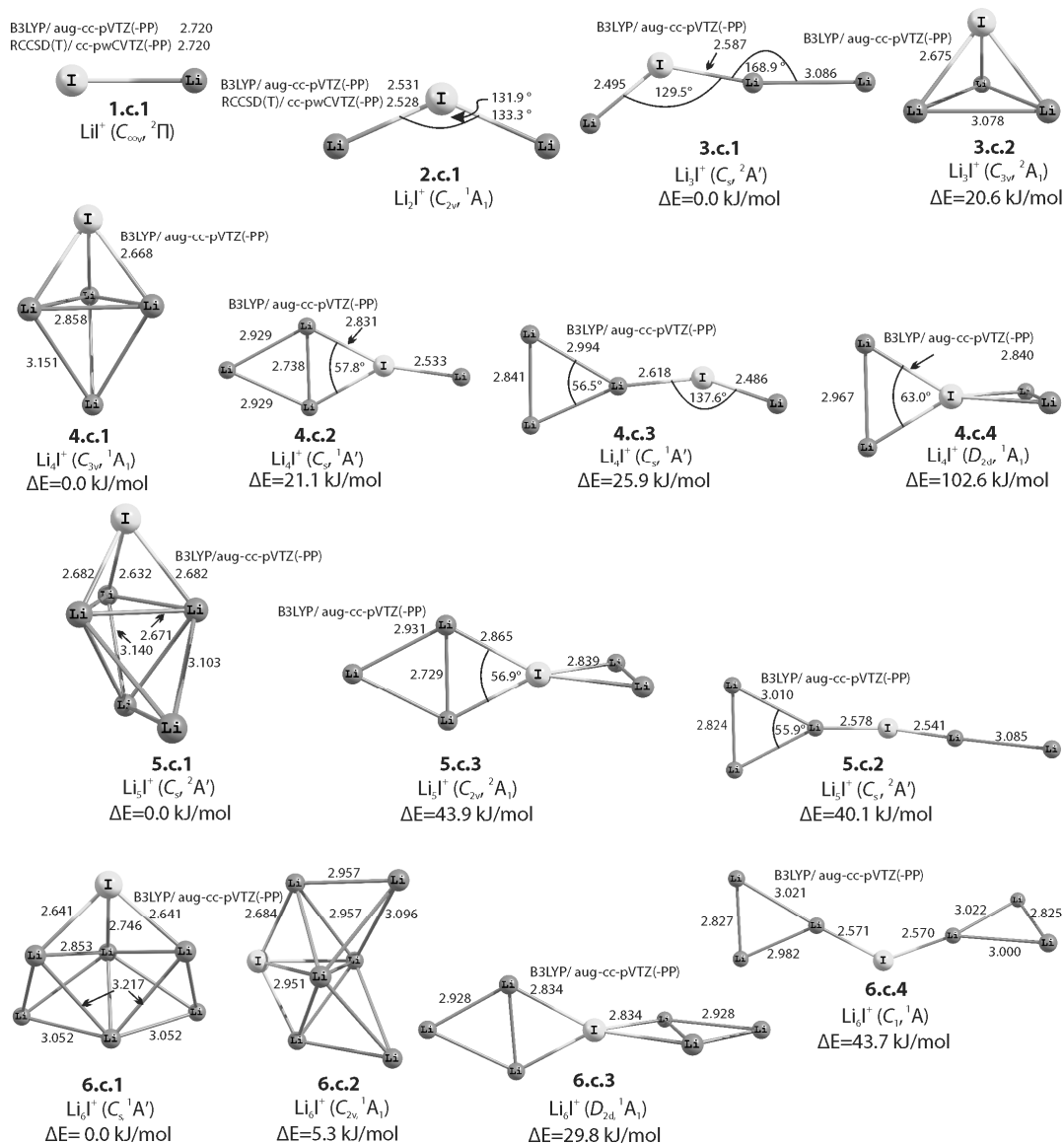
Tabela 5.2.2. Relativne energije (koje uključuju nultu vibracionu energiju – ZPVE), ZPVE i male/imaginarne frekvencije katjonskih  $\text{Li}_n\text{I}^+$  klastera.  $\Delta E$  i ZPVE su u  $\text{kJ mol}^{-1}$ , frekvencije u  $\text{cm}^{-1}$ .

Vrsta	Oznaka	$\Delta E$	ZPVE	Mala/imaginarna frekvencija
$\text{LiI}^+$	<b>1.c.1</b> ( $C_{\infty v}$ , $^2\Pi$ )	0.0	1.76 <sup>a)</sup>	
$\text{Li}_2\text{I}^+$	<b>2.c.1</b> ( $C_{2v}$ , $^1A_1$ )	0.0	5.09 <sup>a)</sup> 4.72 <sup>c)</sup>	
$\text{Li}_3\text{I}^+$	<b>3.c.1</b> ( $C_s$ , $^2A'$ )	0.0	6.55 <sup>a)</sup> 6.49 <sup>d)</sup>	
	<b>3.c.2</b> ( $C_{3v}$ , $^2A_1$ )	19.69 <sup>a)</sup> 20.63 <sup>b)</sup>	7.99 <sup>a)</sup>	
$\text{Li}_4\text{I}^+$	<b>4.c.1</b> ( $C_{3v}$ , $^1A_1$ )	0.0	12.82 <sup>a)</sup>	
	<b>4.c.2</b> ( $C_s$ , $^1A'$ )	17.16 <sup>a)</sup> 21.13 <sup>b)</sup>	10.20 <sup>a)</sup>	
	<b>4.c.3</b> ( $C_s$ , $^1A'$ )	17.30 <sup>a)</sup> 25.80 <sup>b)</sup>	9.31 <sup>a)</sup>	4i <sup>a)</sup>
	<b>4.c.4</b> ( $D_{2d}$ , $^1A_1$ )	102.00 <sup>a)</sup> 102.55 <sup>b)</sup>	7.97 <sup>a)</sup>	
$\text{Li}_5\text{I}^+$	<b>5.c.1</b> ( $C_s$ , $^2A'$ )	0.0	15.00 <sup>a)</sup> 14.95 <sup>d)</sup>	
	<b>5.c.2</b> ( $C_s$ , $^2A'$ )	40.14 <sup>a)</sup>	11.13 <sup>a)</sup>	8i, 19 <sup>a)</sup>
	<b>5.c.3</b> ( $C_{2v}$ , $^2A_1$ )	43.91 <sup>a)</sup>	11.52 <sup>a)</sup>	
$\text{Li}_6\text{I}^+$	<b>6.c.1</b> ( $C_s$ , $^1A'$ )	0.0	18.92 <sup>a)</sup>	
	<b>6.c.2</b> ( $C_{2v}$ , $^1A_1$ )	5.26 <sup>a)</sup>	18.91 <sup>a)</sup>	
	<b>6.c.3</b> ( $D_{2d}$ , $^1A_1$ )	29.77 <sup>a)</sup>	15.60 <sup>a)</sup>	17, 17 <sup>a)</sup>
	<b>6.c.4</b> ( $C_1$ , $^1A$ )	43.69 <sup>a)</sup>	13.98 <sup>a)</sup>	4i, 11, 14 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> B3LYP3/aug-cc-pVTZ(-PP) <sup>b)</sup> SP RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP) sa B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) geometrijama i ZPVE korekcijama. <sup>c)</sup> UB3LYP/cc-pVQZ(-PP) Ref.<sup>[40]</sup> <sup>d)</sup> RCCSD/cc-pVTZ (-PP), sa korelacijom samo valentnih elektrona u RCCSD, Ref.<sup>[41]</sup>.

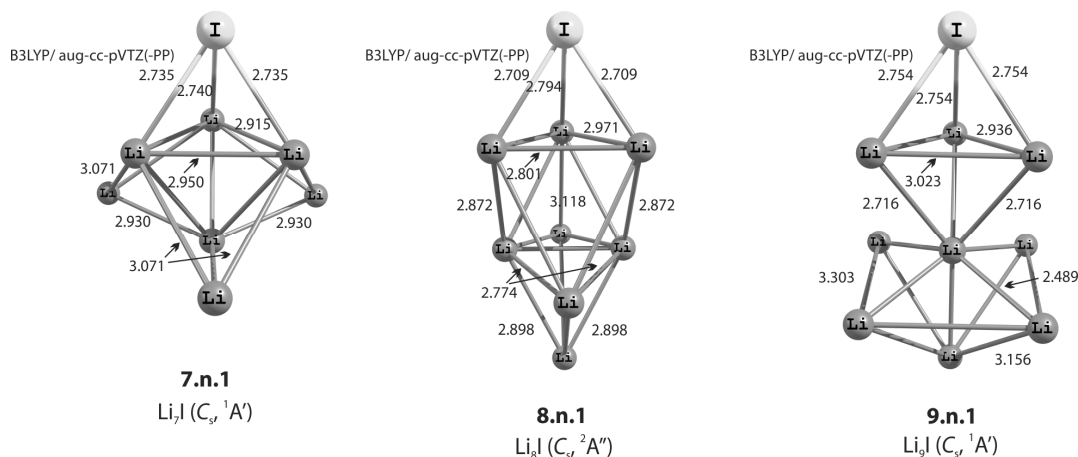


Slika 5.2.1. Strukturni izomeri neutralnih  $Li_nI$  ( $n=1-6$ ) klastera. Relativne energije (sa ZPVE korekcijama) su izračunate sa RCCSD(T)/cc-pwCVTZ za  $n=1-4$  i sa B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) za  $n=5,6$ . Dužine veza su u angstromima, a uglovi u stepenima.



Slika 5.2.2. Strukturni izomeri pozitivno naelektrisanih  $\text{Li}_n\text{I}^+$  ( $n=1-6$ ) klastera. Relativne energije (sa ZPVE korekcijama) su izračunate sa RCCSD(T)/cc-pwCVTZ za  $n=1-4$  i sa B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) za  $n=5,6$ . Dužine veza su u angstromima, a uglovi u stepenima.





Slika 5.2.3. Najniži strukturni izomeri neutralnih Li<sub>7</sub>I, Li<sub>8</sub>I i Li<sub>9</sub>I klastera, dobijeni pomoću kik procedure i sa B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) metodom.

### 5.2.3. Geometrijske strukture Li<sub>n</sub>Cl<sub>m</sub><sup>(0,+1)</sup> ( $n = 1-6, m = 1-3, n > m$ )

#### **Strukturni izomeri**

Geometrije svih neutralnih i katjonskih izomera klastera do sedam atoma (Li<sub>n</sub>Cl<sub>m</sub><sup>(0,+1)</sup>,  $n = 1-6, m = 1-3, n \geq m$ ) su prikazani na Slikama 5.2.4 do 5.2.9. U Tabelama 5.2.3 i 5.2.4 su date relativne energije, ZPVE korekcije i niske/imaginarnе frekvencije, izračunate na B3LZP/cc-pVQZ nivou.

Kod netralnih klastera litijuma sa jednim atomom hlora, Li<sub>n</sub>Cl ( $n = 1-6$ ) (Slika 5.2.4.), možemo uočiti da su strukture jako slične odgovarajućim Li<sub>n</sub>I klasterima (Slika 5.2.1). Ponovo, heteroatom se nalazi na spoljnim pozicijama. Razlika je što kod klastera sa šest atoma (Li<sub>5</sub>Cl) nalazimo samo dva minimuma, u odnosu na četiri kod Li<sub>5</sub>I klastera.

Za katjone Li<sub>n</sub>Cl<sup>+</sup> ( $n = 1-6$ ) (Slika 5.2.4.), takođe uviđamo sličnosti sa Li<sub>n</sub>I<sup>+</sup> klasterima (Slika 5.2.2). Napomenimo i razlike: najniži izomer sa tri atoma, Li<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> (**2.1.c.1**) sada ima linearnu geometriju za razliku od odgovarajućeg Li<sub>2</sub>I<sup>+</sup>; izomeri **4.1.c.2** i **4.1.c.3** imaju bliske energije najnižem izomeru, **4.1.c.1** – razlike su 7.9 kJmol<sup>-1</sup> i 9.8 kJ/mol<sup>-1</sup>, redom; kod većih klastera, sa šest i sedam atoma, imamo po dodatna dva izomera; iz tabele 5.2.4. vidimo da svi katjoni Li<sub>n</sub>Cl<sup>+</sup> ( $n = 1-6$ ) imaju samo realne frekvencije, s napomenom da strukture **5.1.c.3**, **5.1.c.4**, **6.1.c.4** i **6.1.c.6** imaju neke modove sa frekvencijama manjim od 20 cm<sup>-1</sup>.

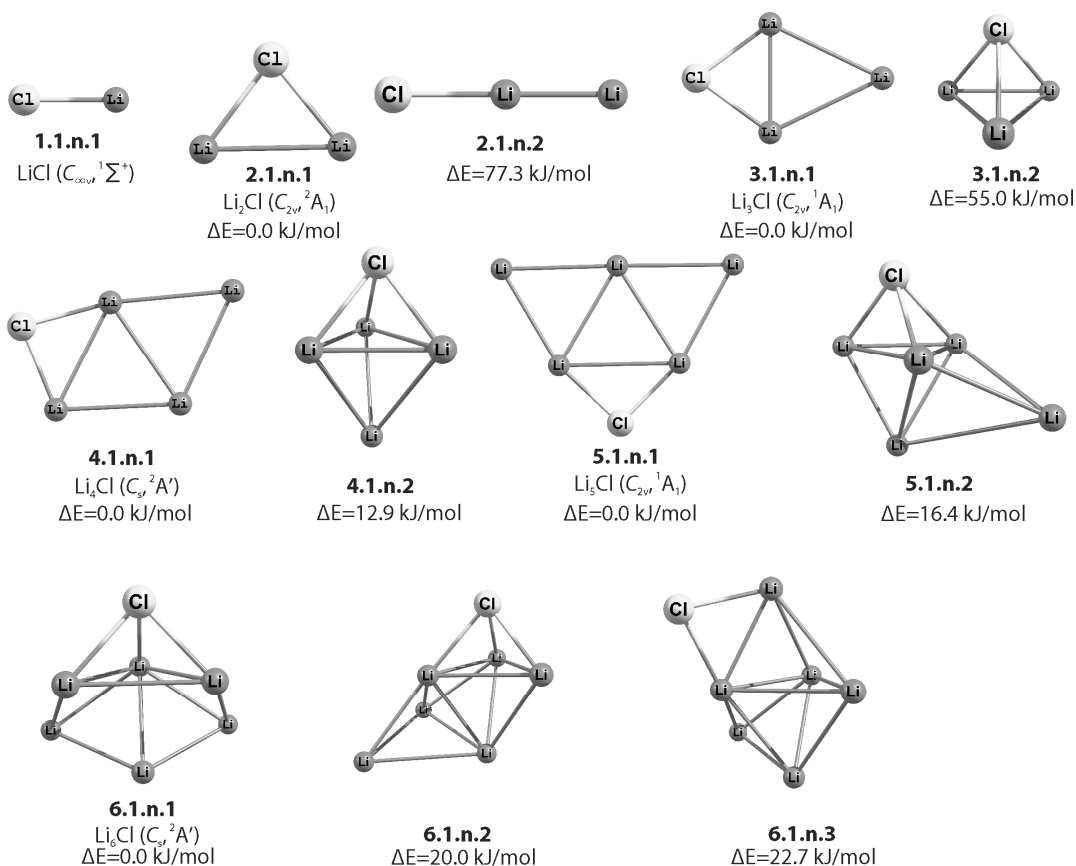
Tabela 5.2.3. Relativne energije (koje uključuju nultu vibracionu energiju – ZPVE), ZPVE i male/imaginarnu frekvencije neutralnih  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$  ( $n = 1-6$ ,  $m = 1-3$ ,  $n \geq m$ ) klastera dobijene pomoću B3LYP/cc-pVQZ metode.  $\Delta E$  i ZPVE su u  $\text{kJ mol}^{-1}$ , frekvencije u  $\text{cm}^{-1}$ .

Vrsta	Oznaka	$\Delta E$	ZPVE	Mala/imaginarna frekvencija
LiCl	<b>1.1.n.1</b> ( $C_{\infty v}, {}^1\Sigma^+$ )	0.0	3.84	/
Li <sub>2</sub> Cl	<b>2.1.n.1</b> ( $C_{2v}, {}^2A_1$ )	0.0	6.89	/
	<b>2.1.n.2</b>	77.3	4.52	/
Li <sub>3</sub> Cl	<b>3.1.n.1</b> ( $C_{2v}, {}^1A_1$ )	0.0	10.71	/
	<b>3.1.n.2</b>	55.0	9.27	/
Li <sub>4</sub> Cl	<b>4.1.n.1</b> ( $C_s, {}^2A'$ )	0.0	12.91	/
	<b>4.1.n.2</b>	12.9	12.73	26i
Li <sub>5</sub> Cl	<b>5.1.n.1</b> ( $C_{2v}, {}^1A_1$ )	0.0	16.12	/
	<b>5.1.n.2</b>	16.4	16.98	/
Li <sub>6</sub> Cl	<b>6.1.n.1</b> ( $C_s, {}^2A'$ )	0.0	20.64	/
	<b>6.1.n.2</b>	20.0	19.96	/
Li <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>2.2.n.1</b> ( $D_{2h}, {}^1A_g$ )	0.0	13.18	/
	<b>3.2.n.1</b> ( $C_{2v}, {}^2A_1$ )	0.0	15.20	/
Li <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>3.2.n.2</b>	12.8	14.38	/
	<b>3.2.n.3</b>	39.3	14.50	/
Li <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>4.2.n.1</b> ( $C_{2v}, {}^1A_1$ )	0.0	18.29	/
	<b>4.2.n.2</b>	24.0	18.97	/
Li <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>5.2.n.3</b>	26.9	19.35	/
	<b>5.2.n.4</b>	37.6	18.10	/
Li <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	<b>5.2.n.1</b> ( $C_s, {}^2A'$ )	0.0	22.82	/
	<b>5.2.n.2</b>	10.2	21.34	24
Li <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>5.2.n.3</b>	10.9	21.69	/
	<b>5.2.n.4</b>	11.9	21.35	/
Li <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>5.2.n.5</b>	12.3	20.82	/
	<b>5.2.n.6</b>	13.2	19.66	/
Li <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>	<b>5.2.n.7</b>	16.2	21.28	23
	<b>5.2.n.8</b>	18.9	21.74	/
Li <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	<b>5.2.n.9</b>	19.6	19.81	/
	<b>5.2.n.10</b>	29.0	19.51	18i
Li <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>	<b>5.2.n.11</b>	29.8	19.19	21
	<b>3.3.n.1</b> ( $D_{3h}, {}^1A_1'$ )	0.0	20.23	/
Li <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	<b>3.3.n.2</b>	52.0	20.44	/
	<b>4.3.n.1</b> ( $C_{3v}, {}^2A_1$ )	0.0	25.12	/
Li <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>	<b>4.3.n.2</b>	16.7	21.74	/
	<b>4.3.n.3</b>	28.0	22.36	24
Li <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>	<b>4.3.n.4</b>	29.3	21.32	21i
	<b>4.3.n.5</b>	29.8	21.99	15
Li <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>	<b>4.3.n.6</b>	55.6	23.31	/

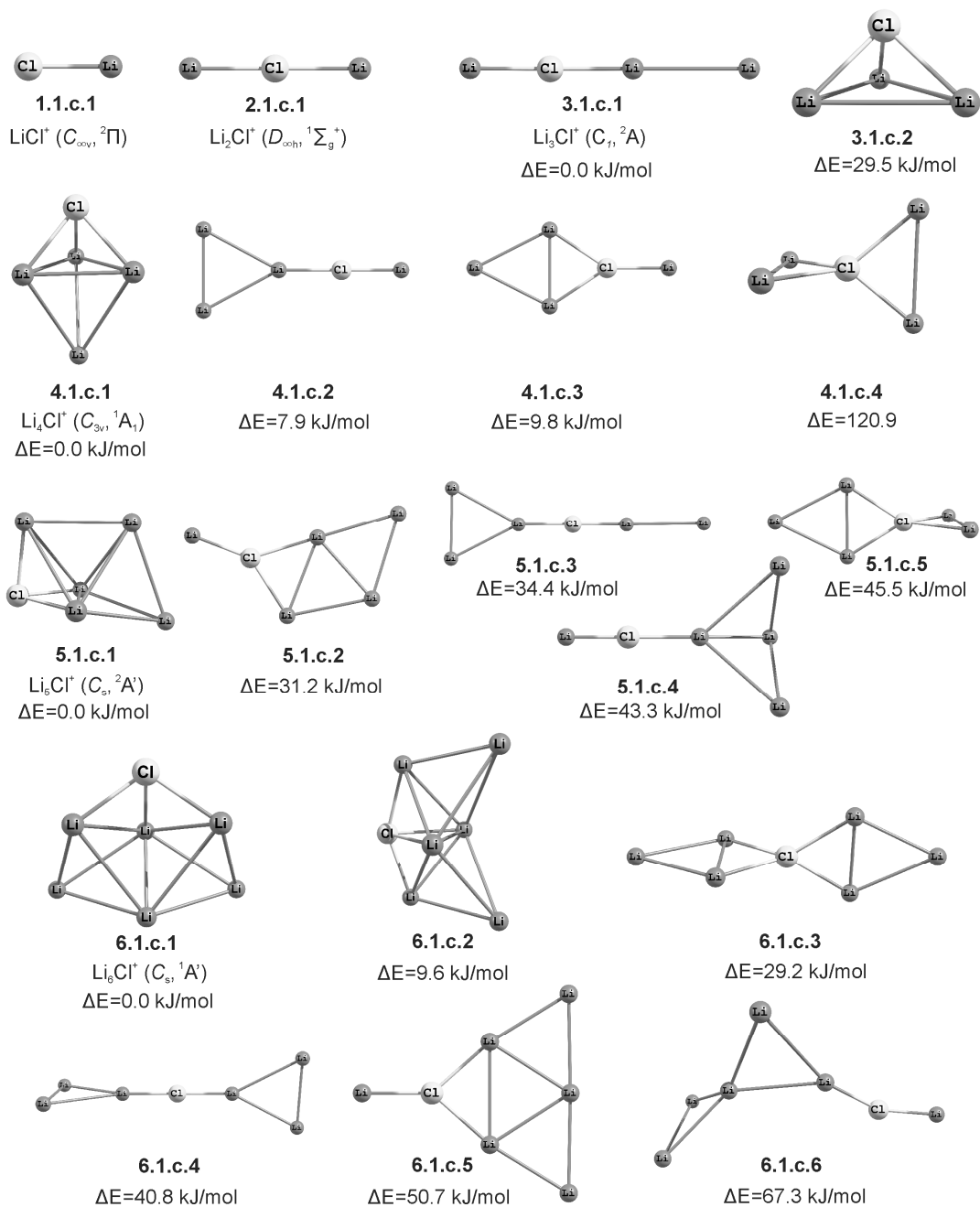
Tabela 5.2.4. Relativne energije (koje uključuju nultu vibracionu energiju – ZPVE), ZPVE i male/imaginarnu frekvencije katjonski  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^+$  ( $n = 1-6$ ,  $m = 1-3$ ,  $n \geq m$ ) klastera dobijene pomoću B3LYP/cc-pVQZ metode.  $\Delta E$  i ZPVE su u  $\text{kJ mol}^{-1}$ , frekvencije u  $\text{cm}^{-1}$ .

Vrsta	Oznaka	$\Delta E$	ZPVE	Mala/imaginarna frekvencija
$\text{LiCl}^+$	<b>1.1.c.1</b> ( $C_{\infty v}, {}^2\Pi$ )	0.0	2.00	/
$\text{Li}_2\text{Cl}^+$	<b>2.1.c.1</b> ( $D_{\infty h}, {}^1\Sigma_g^+$ )	0.0	5.99	/
$\text{Li}_3\text{Cl}^+$	<b>3.1.c.1</b> ( $C_1, {}^2A$ )	0.0	7.21	/
	<b>3.1.c.2</b>	29.5	9.00	/
	<b>4.1.c.1</b> ( $C_{3v}, {}^1A_1$ )	0.0	14.41	/
$\text{Li}_4\text{Cl}^+$	<b>4.1.c.2</b>	7.9	10.63	/
	<b>4.1.c.3</b>	9.8	11.91	/
	<b>4.1.c.4</b>	120.9	8.12	/
$\text{Li}_5\text{Cl}^+$	<b>5.1.c.1</b> ( $C_s, {}^2A'$ )	0.0	16.66	/
	<b>5.1.c.2</b>	31.2	14.13	/
	<b>5.1.c.3</b>	34.4	12.44	14, 15
	<b>5.1.c.4</b>	43.3	12.14	19
	<b>5.1.c.5</b>	45.3	13.18	/
	<b>6.1.c.1</b> ( $C_s, {}^1A'$ )	0.0	20.75	/
$\text{Li}_6\text{Cl}^+$	<b>6.1.c.2</b>	9.6	19.87	/
	<b>6.1.c.3</b>	29.2	17.80	/
	<b>6.1.c.4</b>	40.8	15.35	14, 14, 18
	<b>6.1.c.5</b>	50.7	17.58	/
	<b>6.1.c.6</b>	67.3	15.30	14, 19, 22, 24
	<b>2.2.c.1</b> ( $D_{2h}, {}^2B_{1u}$ )	0.0	8.90	/
$\text{Li}_2\text{Cl}_2^+$	<b>2.2.c.2</b>	48.0	7.59	24
	<b>3.2.c.1</b> ( $D_{\infty h}, {}^1\Sigma_g^+$ )	0.0	12.00	20, 21
$\text{Li}_3\text{Cl}_2^+$	<b>3.2.c.2</b>	9.2	16.85	/
	<b>3.2.c.3</b>	11.5	14.57	/
	<b>4.2.c.1</b> ( $C_s, {}^2A'$ )	0.0	18.77	/
	<b>4.2.c.2</b>	20.6	16.34	17
$\text{Li}_4\text{Cl}_2^+$	<b>4.2.c.3</b>	27.4	13.79	4, 4, 20, 20
	<b>4.2.c.4</b>	31.1	13.89	12
	<b>4.2.c.5</b>	34.7	13.61	14, 14, 21, 21
	<b>4.2.c.6</b>	40.1	16.21	/
	<b>4.2.c.7</b>	50.6	15.82	/
	<b>4.2.c.8</b>	63.0	13.50	/
	<b>5.2.c.1</b> ( $C_s, {}^1A'$ )	0.0	23.30	/
	<b>5.2.c.2</b>	39.4	18.12	11
$\text{Li}_5\text{Cl}_2^+$	<b>5.2.c.3</b>	51.0	20.00	25
	<b>5.2.c.4</b>	54.0	19.84	/
	<b>5.2.c.5</b>	54.3	17.14	4, 7, 18, 19
	<b>5.2.c.6</b>	55.4	20.83	23
	<b>5.2.c.7</b>	59.2	19.55	/
	<b>5.2.c.8</b>	59.6	19.75	/

	<b>5.2.c.9</b>	70.8	19.29	/
	<b>5.2.c.10</b>	73.3	21.09	/
	<b>5.2.c.11</b>	76.8	16.98	19, 22
$\text{Li}_3\text{Cl}_3^+$	<b>3.3.c.1</b> ( $C_{3s}, {}^2A''$ )	0.0	18.94	/
	<b>3.3.c.2</b>	4.6	14.37	17, 24
	<b>3.3.c.3</b>	11.2	16.56	/
	<b>3.3.c.4</b>	12.3	16.93	/
	<b>3.3.c.5</b>	63.2	16.08	4 <i>i</i> , 7
$\text{Li}_4\text{Cl}_3^+$	<b>4.3.c.1</b> ( $C_{3v}, {}^1A_1$ )	0.0	25.22	/
	<b>4.3.c.2</b>	51.9	20.41	11, 17
	<b>4.3.c.3</b>	56.0	22.11	29 <i>i</i>
	<b>4.3.c.4</b>	64.5	18.17	12, 16, 19, 22
	<b>4.3.c.5</b>	75.5	22.52	/



Slika 5.2.4. Strukturni izomeri neutralnih  $\text{Li}_n\text{Cl}$  ( $n=1-6$ ) klastera. Relativne energije (sa ZPVE korekcijama) su izračunate sa B3LYP/cc-pVQZ metodom.



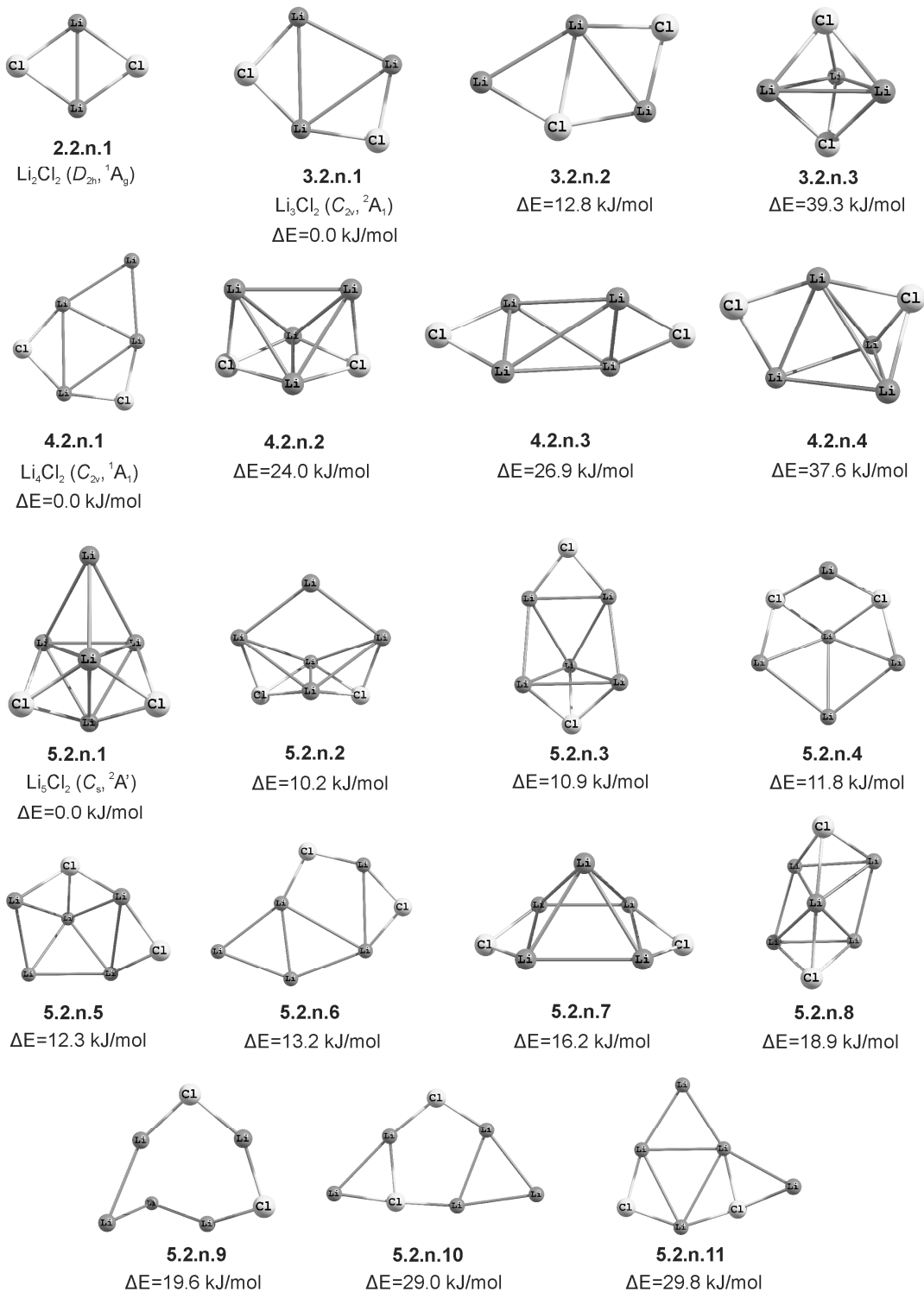
Slika 5.2.5. Strukturni izomeri katjonskih  $\text{Li}_n\text{Cl}^+$  ( $n=1-6$ ) klastera. Relativne energije (sa ZPVE korekcijama) su izračunate sa B3LYP/cc-pVQZ metodom.

Za neutralne klastere sa dva atoma hlora,  $\text{Li}_n\text{Cl}_2$  ( $n=2-5$ ) (Slika 5.2.6.) nalazimo da se broj izomera brzo povećava sa brojem atoma, tako da kod klastera sa sedam atoma imamo čak 11 različitih izomera, pri čemu je razlika između energetski najnižeg i najvišeg, svega  $30 \text{ kJmol}^{-1}$ . Takođe, sve ove strukture imaju samo realne frekvencije (Tabela 5.2.3.), osim strukture **5.2.n.10**, koja ima jednu imaginarnu frekvenciju ( $18i \text{ cm}^{-1}$ ).

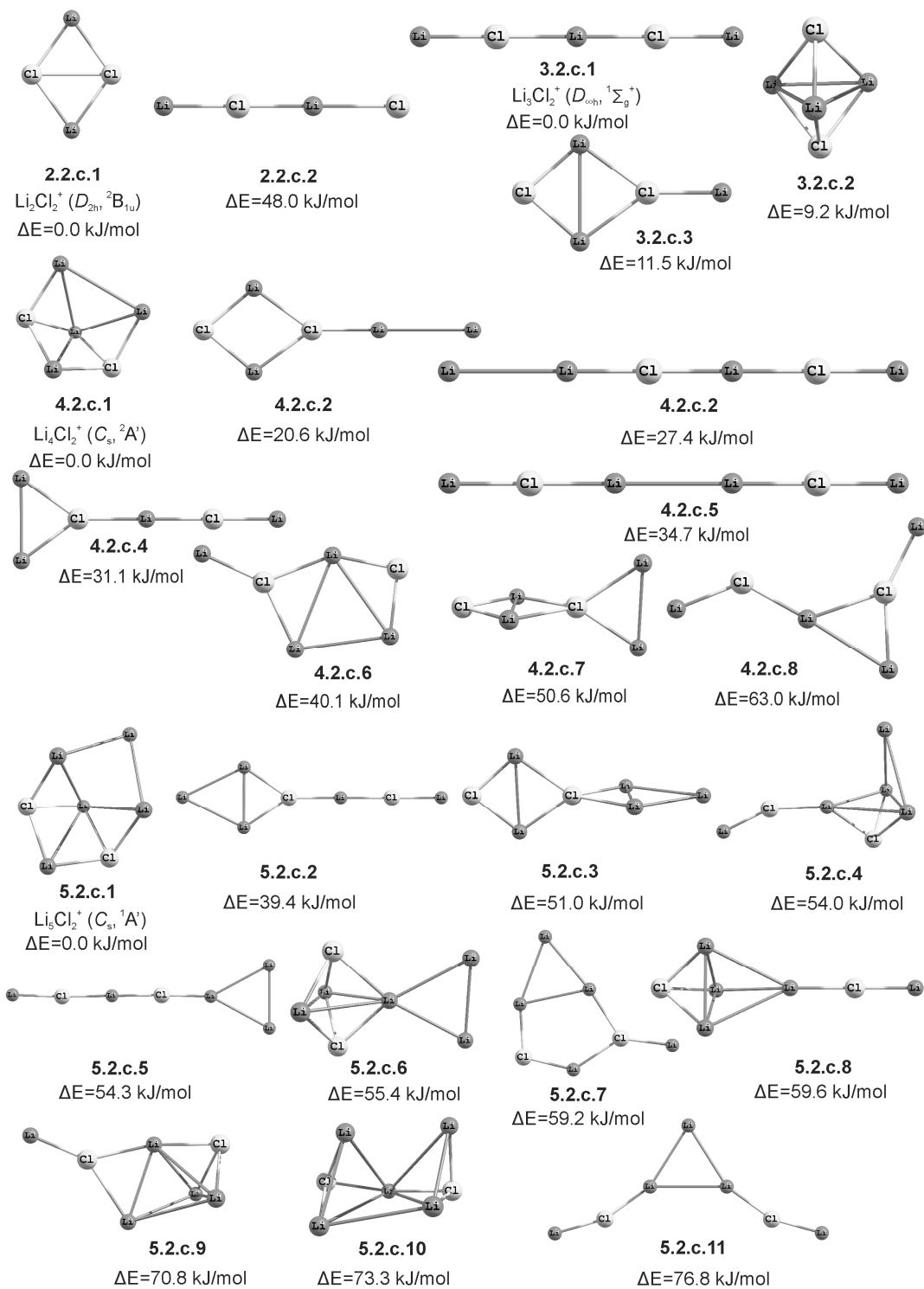
Kod katjonskih vrsta sa dva atoma hlora,  $\text{Li}_n\text{Cl}_2^+$  ( $n=2-5$ ) (Slika 5.2.7.) još je izraženije povećanje broja izomera, pa kod klastera sa šest atoma, broj izomera je 8 u opsegu energija od oko  $60 \text{ kJmol}^{-1}$ , a kod klastera sa sedam atoma, imamo 11 izomera u opsegu energija oko  $75 \text{ kJmol}^{-1}$ . Karakteristična je i pojava linearnih, lančanih struktura – kod  $\text{Li}_3\text{Cl}_2$  klastera takva struktura je globalni minimum (sa  $9.2 \text{ kJmol}^{-1}$  i  $11.5$  nižom energijom od trodimenzione i planarne strukture), dok su kod  $\text{Li}_4\text{Cl}_2$  lančane strukture, **4.2.c.2** i **4.2.c.5** energetski više za  $27.4 \text{ kJmol}^{-1}$  i  $34.7 \text{ kJmol}^{-1}$  od globalnog minimuma. U Tabeli 5.2.4. možemo videti da sve strukture imaju realne frekvencije, s tim da više njih ima modove sa niskim (manje od  $20 \text{ cm}^{-1}$ ) frekvencijama. Kao i kod klastera sa jednim halogenim atom, dolazi do velike promene u strukturi klastera nakon jonizacije.

Neutralne klasteri sa tri atoma hlora,  $\text{Li}_n\text{Cl}_3$  ( $n=3-4$ ) su prikazani na Slici 5.2.8. Broj izomera je manji nego kod  $\text{Li}_n\text{Cl}_2$  klastera: za klastere sa šest atoma imamo 2 izomera, a za klastere sa sedam atoma imamo 6 izomera, pri čemu su strukture **4.3.n.3**, **4.3.n.4** i **4.3.n.5** gotovo degenerisane. U Tabeli 5.2.3. vidimo da izomer **4.3.n.4** imaju jednu imaginarnu frekvenciju od  $21i \text{ cm}^{-1}$ .

Za katjonske vrste sa tri atoma hlora,  $\text{Li}_n\text{Cl}_3^+$  ( $n=3-4$ ) (Slika 5.2.8.) nađeno je po pet izomera za  $\text{Li}_3\text{Cl}_3^+$  i  $\text{Li}_4\text{Cl}_3^+$  klastere. Izomeri **3.3.c.5** i **4.3.c.3** imaju po jednu imaginarnu frekvenciju,  $4i \text{ cm}^{-1}$  i  $29i \text{ cm}^{-1}$ , redom. Ponovo, pri jonizaciji dolazi do značajne promene geometrije.

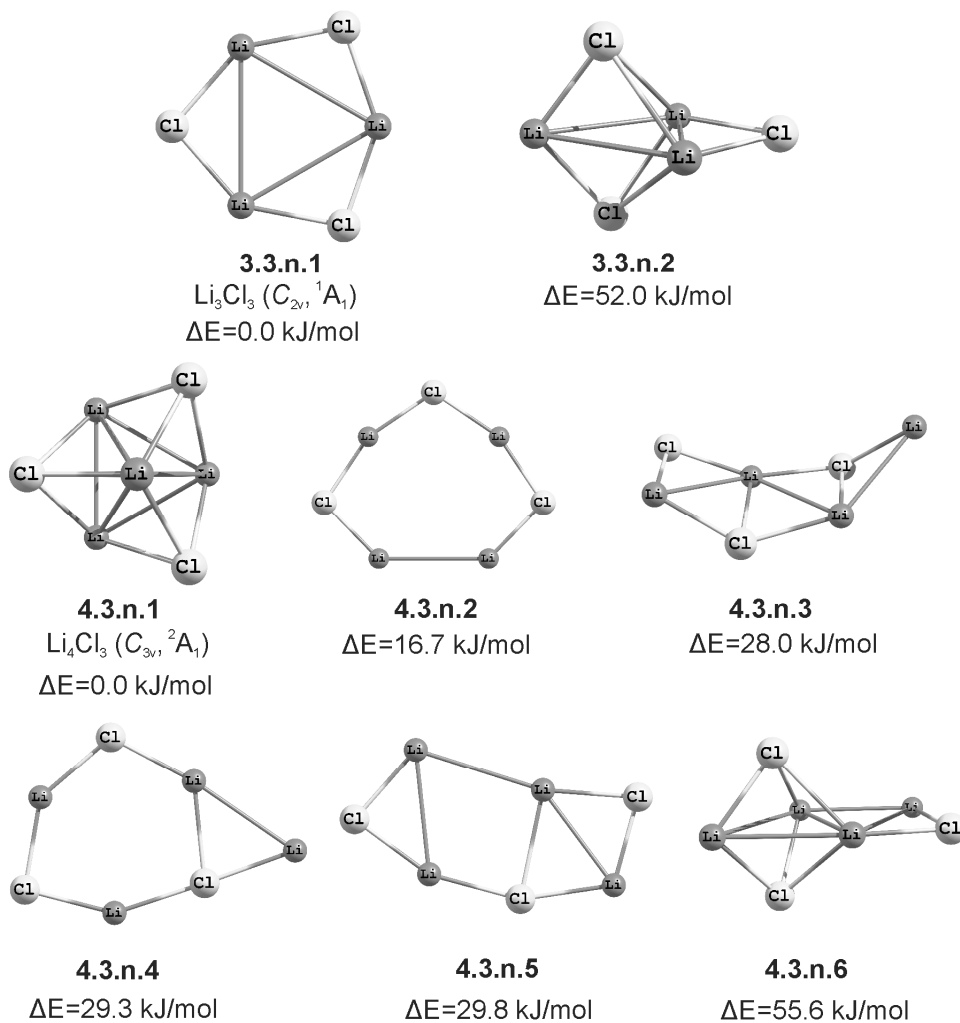


Slika 5.2.6. Strukturni izomeri neutralnih Li<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub> ( $n=2-5$ ) klastera. Relativne energije (sa ZPVE korekcijama) su izračunate sa B3LYP/cc-pVQZ metodom.

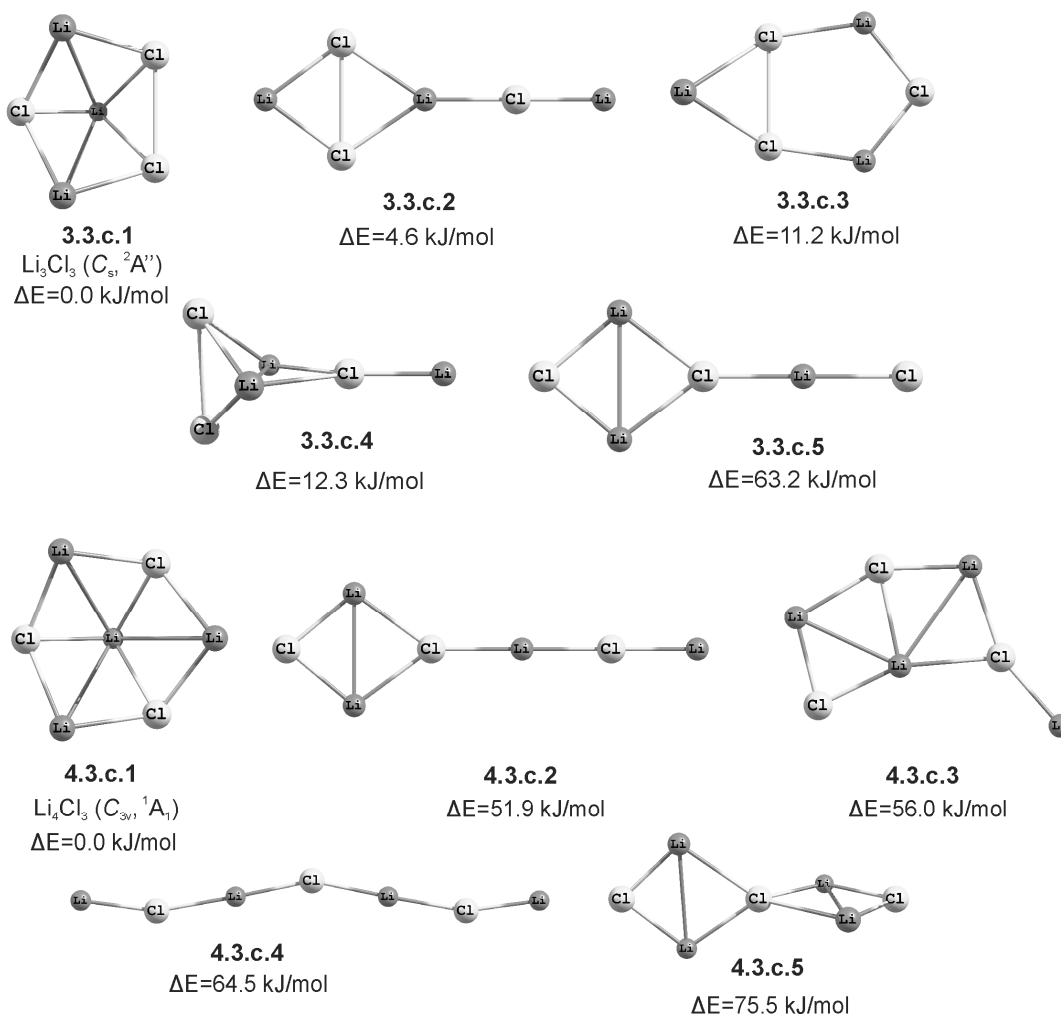


Slika 5.2.7. Strukturni izomeri katjonских  $\text{Li}_n\text{Cl}_2^+$  ( $n=2-5$ ) klastera. Relativne energije (sa ZPVE korekcijama) su izračunate sa B3LYP/cc-pVQZ metodom.





Slika 5.2.8. Strukturni izomeri neutralnih  $\text{Li}_n\text{Cl}_3$  ( $n=3-4$ ) klastera. Relativne energije (sa ZPVE korekcijama) su izračunate sa B3LYP/cc-pVQZ metodom.



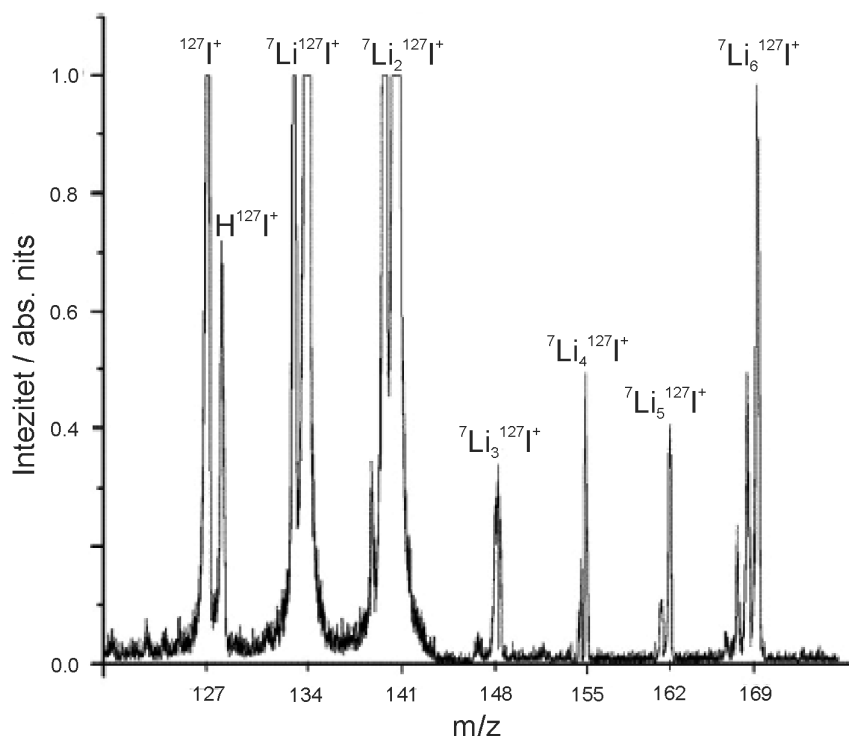
Slika 5.2.9. Strukturni izomeri katjonskih  $\text{Li}_n\text{Cl}_3^+$  ( $n=3-4$ ) klastera. Relativne energije (sa ZPVE korekcijama) su izračunate sa B3LYP/cc-pVQZ metodom.

#### 5.2.4. Eksperimentalno dobijanje $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$ ( $n = 1-6$ )

Aparatura korišćenja za dobijanje heterogenih klastera se sastoji uz Knudsenove ćelije koja je smeštena u jonizacionu komoru magnetnog dela masenog spektrometra.<sup>[40]</sup> Uzorak Li/LiF/C<sub>70</sub> smeše mase 0.09 g je smešten u Knudsenovu ćeliju na atmosferskom pritisku. Relativni molarni odnos Li/LiF je oko 3/1 u svim eksperimentima. U cilju otklanjanja absorbovane vlage, ćelija sa uzorkom je nekoliko sati dehidratizovana direktno u masenom spektrometru na 150°C. Neutralne vrste su detektovane na konvencionalan način pomoću jonizacije udarom elektrona (EI mod). U slučaju kada je Knudsenova ćelija bila na +30 V u odnosu na jonizacionu komoru,

eksperimentalna postavka omogućava direktnu identifikaciju pozitivno naelektrisanih vrsta stvorenih u ćeliji (termalna jonizacija – TI mod).

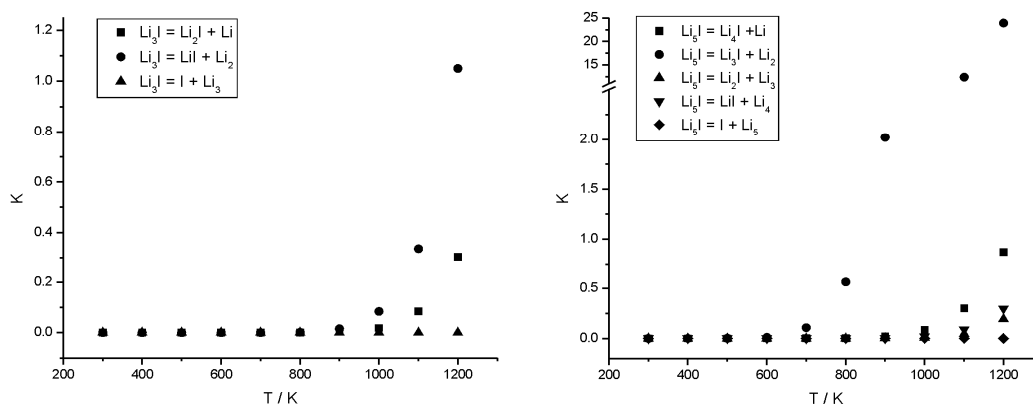
Prisustvo  $C_{70}$  igra bitnu ulogu u dobijanju  $Li_nI$  ( $n = 2 - 6$ ) klastera. Objasnjenje je da  $C_{70}$  reaguje sa atomom fluora u litijum fluoridu, tako da dodatni Li atomi ostaju u Knudsenovoj ćeliji, što omogućava formiranju klastera. Ipak, treba napomenuti, da je proces formiranja  $Li_nI$  klastera iz smeše LiI/LiF/ $C_{70}$  slozeni hemijski proces koji nije razjašnjen do kraja.



Slika 5.2.10. Maseni spektar gasnih vrste u snopu isparenom iz Knudsenove ćelije koja sadrži smešu LiI/LiF/ $C_{70}$  na 750 °C.

Detektovani su signali koji potiču od  $I^+$ ,  $LiI^+$ ,  $Li_2I^+$ ,  $Li_3I^+$ ,  $Li_4I^+$ ,  $Li_5I^+$  i  $Li_6I^+$ . Pikovi u masenom spektru na  $m/z = 134, 141, 148, 155, 162$  i  $169$  pridruženi su  $Li_nI^+$  ( $n = 1-6$ ) klasterima. Pridruživanje je izvedeno na osnovu prirodnog izotopskog sastava litijuma (100%  ${}^7Li$  i 8%  ${}^6Li$ ) i joda (100%  ${}^{127}I$ ). Sa Slike 5.2.10. vidimo da su pikovi za  $I^+$ ,  $LiI^+$ ,  $Li_2I^+$  i  $Li_6I^+$  najizraženiji. Pikovi koji odgovaraju  $Li_3I^+$  i  $Li_5I^+$  su manjeg inteziteta. Klasteri  $Li_2I$ ,  $Li_3I$  i  $Li_4I$  su dobijeni u oblasti temperatura od 450°C do 830°C, dok su klasteri  $Li_5I$  i  $Li_6I$  detektovani preko 600°C. Pozitivno naelektrisani klasteri  $Li_nI^+$  ( $n = 2, 4, 5$  i  $6$ ) du detektovani iznad 830°C.

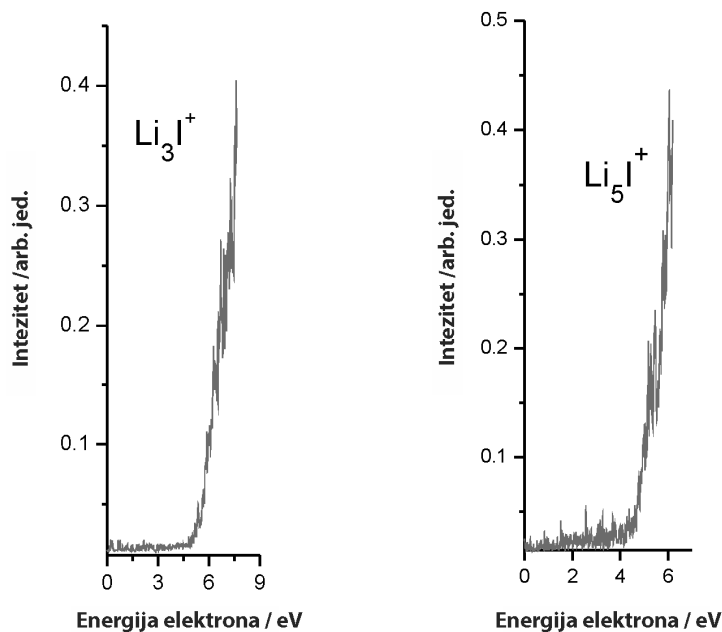
Na ovom mestu daćemo kratko teorijsko razmatranje termodinamičke stabilnosti  $\text{Li}_n\text{I}$  klastera. Kako smo pokazali za  $\text{Li}_3\text{I}$  i  $\text{Li}_5\text{I}$  u Ref. [40,41] ovi klasteri su u termodinamički stabilni što se tiče disocijacije. Naime, izračunali smo standardne Gibsove slobodne energije reakcija ( $\Delta_r G^\circ$ ) na osnovu termodinamičkih podataka dobijenih sa RCCSD/cc-pVTZ metodom, na temperaturama 300 do 1200 K, i pritisku od  $p=1$  bar. Za atome Li i I smo izračunali particione funkcije i apsolutne vrednosti  $G^\circ(T)$  koristeći elektronsku energiju (na  $T=0$  K). Vrednosti konstanti ravnoteže za disocijaciju  $\text{Li}_3\text{I}$  i  $\text{Li}_5\text{I}$  klastera, dobijenih iz  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ , su prikazani na Slici 5.2.11.



Slika 5.2.11. Konstante ravnoteže za disocijaciju  $\text{Li}_3\text{I}$  (levo) i  $\text{Li}_5\text{I}$  (desno) klastera na pritisku od  $p=1$  bar, dobijene pomoću RCCSD/cc-pVTZ metode, kao funkcije temperature.

Na 300 K, vrednosti konstanti ravnoteže,  $K$ , za sve reakcije su ispod  $10^{-10}$ , pa praktično i ne dolazi do disocijacije. Iz zavisnosti  $K$  od  $T$ , prikazanih na Slici 5.2.11., možemo predvideti da i ispod 1000 K (oko 830 °C),  $\text{Li}_3\text{I}$  ne disosuje. Ukoliko razmatramo  $\text{Li}_5\text{I}$ , jedina disocijacija koja je termodinamički moguća na temperaturama ispod 830°C je  $\text{Li}_5\text{I} \rightarrow \text{Li}_3\text{I} + \text{Li}_2$ , pri čemu su  $K=0.11$ ,  $K=2.02$  i  $K=12.4$  na  $T$  oko 530, 630 i 830 °C, redom. Sve ove endotermne reakcije (praćene i porastom entropije) su favorizovane na višim temperaturama. Stoga, samo na osnovu termodinamičkih razmatranja u gasnoj smeši, ne možemo objasniti činjenice da se  $\text{Li}_3\text{I}$  i  $\text{Li}_6\text{I}$  klasteri ne mogu detektovati ispod 600 °C, da najniži intezitet ima  $\text{Li}_3\text{I}$  vrsta, i da inteziteti manjih klastera ne rastu sa porastom temperature. Očigledno, proces formiranja  $\text{Li}_n\text{I}$  klastera iz smeše LiI/LiF/C70 je od ključne važnosti za objašnjenje inteziteta pikova u masenom spektru.

Energije jonizacije  $\text{Li}_n\text{I}$  klastera su dobijene linearnom ekstrapolacijom u početnoj oblasti kriva jonizacione efikasnosti (eng. *ionization efficiency curves – IEC*). Eksperimentalni detalji su opisani ranije.<sup>[40]</sup> Ukratko, struje jona  $\text{Li}_n\text{I}^+$  su merene u funkciji energije elektrona. Na IE krivama se ističe oštar linearni porast koji omogućava da se odredi vrednost energije jonizacije. Naime, vrednost energije elektrona za presek bazne linije i prvog linearnog porasta na IE krivama je energija jonizacije. Na slici su 5.2.12. su date IEC za  $\text{Li}_3\text{I}$  i  $\text{Li}_5\text{I}$ .

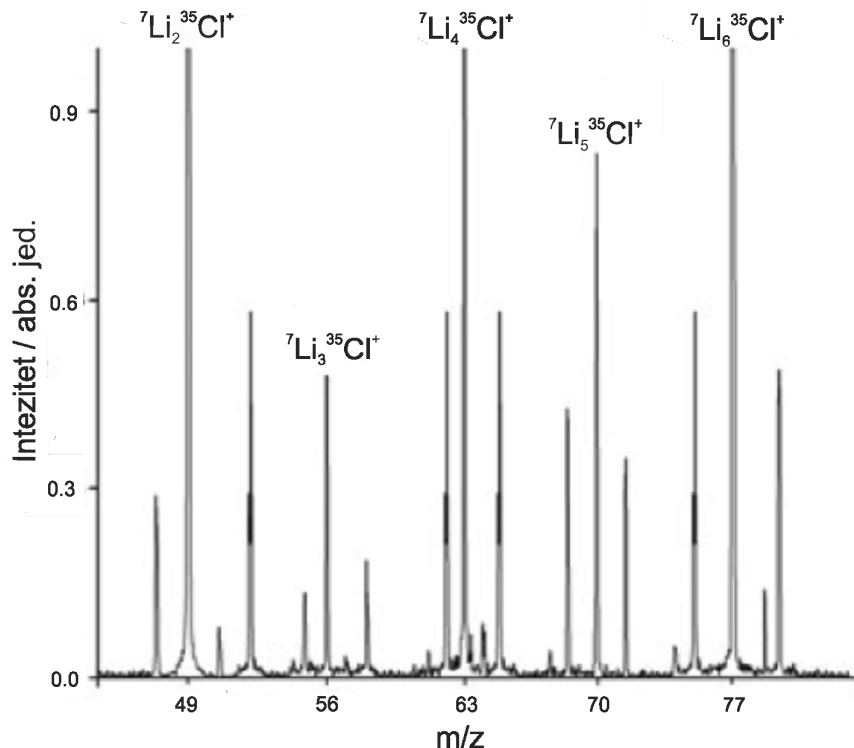


Slici su 5.2.12. Krive jonizacione efikasnosti za  $\text{Li}_3\text{I}$  i  $\text{Li}_5\text{I}$ .

### 5.2.5. Eksperimentalno dobijanje $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$ ( $n = 1-6, m = 1-3, n \geq m$ )

Klasteri tipa  $\text{Li}_n\text{Cl}$  ( $n = 2-6$ ) su dobijeni termalnom jonizacijom i analizirani masenim spektrometrom.<sup>[108]</sup> Dobijen spektar prikazan je na Slici 5.2.13. Detektovani su signali koji potiču  $\text{Li}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{Li}_3\text{Cl}^+$ ,  $\text{Li}_4\text{Cl}^+$ ,  $\text{Li}_5\text{Cl}^+$  i  $\text{Li}_6\text{Cl}^+$ . Pikovi na  $m/z = 49, 56, 63, 70$  i  $77$  pridruženi su  $\text{Li}_n\text{Cl}^+$  ( $n = 2-6$ ) klasterima, na osnovu izotopskog sastava litjuma (100%  $^7\text{Li}$  i 8%  $^6\text{Li}$ ) i hlora (100%  $^{35}\text{Cl}$ , 32.4%  $^{37}\text{Cl}$ ). Kao što možemo videti najveći intezitet imaju pikovi koji potiču od  $\text{Li}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{Li}_4\text{Cl}^+$  i  $\text{Li}_6\text{Cl}^+$  klastera, dok su inteziteti pikova koji potiču od  $\text{Li}_3\text{Cl}^+$  i  $\text{Li}_5\text{Cl}^+$  smanjenog inteziteta.

Energije jonizacije  $\text{Li}_n\text{Cl}$  ( $n = 2-6$ ) klastera su određene iz nagiba zavisnosti jonske struje od temperature filameta sa koga se emituje uzorak.



Slika 5.2.13. Maseni spektar klastera  $\text{Li}_n\text{Cl}$  ( $n = 2-6$ ) dobijenih termalnom jonizacijom.<sup>[108]</sup>

Klastera tipa  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$  ( $n = 3-7$ ,  $m = 2-3$ ,  $n \geq m$ ) eksperimentalno se mogu dobiti na analogan način, i to će biti zadatak za buduće eksperimentalne radove. Mi smo u ovom radu predstavili geometrije, energije jonizacije i ostale osobine koje mogu olakšati identifikaciju ovih vrsta.

### 5.2.6. Stabilnost $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$ ( $n = 1-6$ )

#### **Energije vezivanja po atomu**

Kod homogenih Li klastera energije vezivanja (VE) rastu s brojem Li atoma ( $\text{Li}_3$  i  $\text{Li}_5$  su očigledni izuzeci – objašnjenje je dao Boldirev<sup>[103]</sup>); i naelektrisani klasteri su stabilniji u poređenju sa odgovarajućim neutralnim vrstama. Nasuprot tome, vezivne energije po atomu za najstabilnije litijum-jod klasterne, date u Tabeli 5.2.5. izračunate pomoću B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) i RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP) metoda, opadaju sa dodatkom Li atoma. Ipak, VE za neutralne klasterne su veće u odnosu na homogene klasterne litijuma za oko 2.9, 2.1, 1.8, 1.6 i 1.4 puta za klasterne sa tri do sedam atoma,

redom; slično za katjonske klastere vezivne energije po atomu su veće za 2.0 do 1.4 puta u poređenju sa  $\text{Li}_{n+1}^+$  od tri do sedam atoma; jedini izuzetak su sistemi sa dva atoma gde  $\text{LiI}^+$  ima veoma malu VE. U limitu  $n \rightarrow \infty$  (balk litijum), izmerena je vezivna energija od 1.66 eV;<sup>[82]</sup> dakle, zaključujemo da VE za  $\text{Li}_n\text{I}$  opada do minimuma za određeno  $n$  i zatim raste do balk limita.

Tabela 5.2.5. Vezivna energija po atomu (u eV) za najstabilnije litijum-jod klastere.

$\text{Li}_n\text{I}$	Vezivna energija po atomu
$\text{LiI}$	1.83 <sup>a)</sup> 1.86 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_2\text{I}$	1.52 <sup>a)</sup> 1.56 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_3\text{I}$	1.46 <sup>a)</sup> 1.54 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_4\text{I}$	1.30 <sup>a)</sup> 1.37 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_5\text{I}$	1.26 <sup>a)</sup> 1.35 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_6\text{I}$	1.21 <sup>a)</sup> 1.31 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_7\text{I}$	1.20 <sup>a)</sup> 1.32 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_8\text{I}$	1.18 <sup>a)</sup> 1.30 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_9\text{I}$	1.20 <sup>a)</sup> 1.32 <sup>b)</sup>
...	
$\text{LiI}^+$	0.37 <sup>a)</sup> 0.35 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_2\text{I}^+$	1.85 <sup>a)</sup> 1.87 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_3\text{I}^+$	1.58 <sup>a)</sup> 1.61 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_4\text{I}^+$	1.57 <sup>a)</sup> 1.62 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_5\text{I}^+$	1.45 <sup>a)</sup> 1.51 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_6\text{I}^+$	1.43 <sup>a)</sup> 1.51 <sup>b)</sup>
...	

<sup>a)</sup> B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) <sup>b)</sup>SP RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP) sa B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) geometrijom i ZPVE korekcijama.

Čak iako postoji opšti trend smanjenja stabilnosti s povećanjem  $\text{Li}_n\text{I}$  klastera, može se uočiti blago povećanje za sisteme sa parnim brojem elektrona (tzv. par-nepar alternacija).  $\text{LiI}$  je najstabilnija neutralna vrsta,  $\text{Li}_3\text{I}$  i  $\text{Li}_5\text{I}$  imaju veoma slične energije kao  $\text{Li}_2\text{I}$  i  $\text{Li}_4\text{I}$ , redom (manje samo za 0.02 eV). Ovo je još izraženije za katjonske vrste, gde je  $\text{Li}_2\text{I}^+$  najstabilniji naelektrisani klaster,  $\text{Li}_4\text{I}^+$  ima 0.01 eV veću energiju nego  $\text{Li}_3\text{I}^+$ , dok  $\text{Li}_6\text{I}^+$  ima istu kao  $\text{Li}_5\text{I}^+$ . Međutim, veći klasteri (od  $\text{Li}_6\text{I}$  do  $\text{Li}_9\text{I}$ ) imaju gotovo iste vezivne energije (1.30-1.32 eV), sa veoma malim povećanjem za  $\text{Li}_7\text{I}$  i  $\text{Li}_9\text{I}$ . Uticaj elektronske strukture na stabilnost, biće diskutovano u narednom odeljku.

### **Energije Disocijacije**

Druga veličina koja daje korisne informacije o promeni stabilnosti klastera sa veličinom je energija disocijacije ( $D_e$ ) za reakcije  $\text{Li}_n\text{I} \rightarrow \text{Li}_{n-1}\text{I} + \text{Li}$  kod neutrala, kao i

dve reakcije,  $\text{Li}_n\text{I}^+ \rightarrow \text{Li}_{n-1}\text{I} + \text{Li}^+$  i  $\text{Li}_n\text{I}^+ \rightarrow \text{Li}_{n-1}\text{I}^+ + \text{Li}$ , kod pozitivno nalektrisanih klastera. Ove reakcije opisuju proces suprotan procesu rasta klastera. U Tabeli 5.2.6. su date  $D_e$  vrednosti energija disocijacije za najstabilnije litijum-jod klastera izračunate pomoću B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) i RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP)//B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) metoda. Alternacija energija disocijacija između klastera sa parnim i neparnim brojem elektrona je izražena i kod neutralnih i kod katjonskih vrsta. Međutim, opšti trend je da sa porastom  $n$ ,  $D_e$  opada kod neutralnih klastera i katjonskih klastera gde se dobija neutralni Li atom, dok kod katjonskih klastera gde se dobija  $\text{Li}^+$   $D_e$  raste. Takođe, možemo uočiti da su reakcije disocijacije katjonskih vrsta u kojima se stvara jon litijuma termodinamički povoljnije samo za najmanje vrste ( $\text{LiI}^+$  i  $\text{Li}_2\text{I}^+$ ). Energije disocijacije za reakcije kada je produktat atom joda su daleko veće, npr. za reakciju  $\text{Li}_2\text{I} \rightarrow \text{Li}_2 + \text{I}$ ,  $D_e$  je 12.08 eV,<sup>[40]</sup> ili za reakciju  $\text{Li}_5\text{I} \rightarrow \text{Li}_5 + \text{I}$   $D_e$  je 4.33 eV.<sup>[41]</sup>

Tabela 5.2.6. Energija disocijacije (u eV) za najstabilnije litijum-jod klastera.

Reakcija	Energije disocijacije	Reakcija	Energije disocijacije
$\text{LiI}=\text{I} + \text{Li}$	3.67 <sup>a)</sup> 3.72 <sup>b)</sup>		
$\text{Li}_2\text{I}=\text{LiI} + \text{Li}$	0.88 <sup>a)</sup> 0.96 <sup>b)</sup>		
$\text{Li}_3\text{I}=\text{Li}_2\text{I} + \text{Li}$	1.29 <sup>a)</sup> 1.50 <sup>b)</sup>		
$\text{Li}_4\text{I}=\text{Li}_3\text{I} + \text{Li}$	0.65 <sup>a)</sup> 0.67 <sup>b)</sup>		
$\text{Li}_5\text{I}=\text{Li}_4\text{I} + \text{Li}$	1.09 <sup>a)</sup> 1.27 <sup>b)</sup>		
$\text{Li}_6\text{I}=\text{Li}_5\text{I} + \text{Li}$	0.91 <sup>a)</sup> 1.08 <sup>b)</sup>		
...			
$\text{LiI}^+=\text{I} + \text{Li}^+$	0.73 <sup>a)</sup> 0.70 <sup>b)</sup>	$\text{LiI}^+=\text{I}^+ + \text{Li}$	5.74 <sup>a)</sup> 5.72 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_2\text{I}^+=\text{LiI} + \text{Li}^+$	1.88 <sup>a)</sup> 1.89 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_2\text{I}^+=\text{LiI}^+ + \text{Li}$	4.82 <sup>a)</sup> 4.91 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_3\text{I}^+=\text{Li}_2\text{I} + \text{Li}^+$	1.77 <sup>a)</sup> 1.75 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_3\text{I}^+=\text{Li}_2\text{I}^+ + \text{Li}$	0.77 <sup>a)</sup> 0.81 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_4\text{I}^+=\text{Li}_3\text{I} + \text{Li}^+$	1.98 <sup>a)</sup> 1.95 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_4\text{I}^+=\text{Li}_3\text{I}^+ + \text{Li}$	1.51 <sup>a)</sup> 1.70 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_5\text{I}^+=\text{Li}_4\text{I} + \text{Li}^+$	2.22 <sup>a)</sup> 2.19 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_5\text{I}^+=\text{Li}_4\text{I}^+ + \text{Li}$	0.88 <sup>a)</sup> 0.92 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_6\text{I}^+=\text{Li}_5\text{I} + \text{Li}^+$	2.46 <sup>a)</sup> 2.44 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_6\text{I}^+=\text{Li}_5\text{I}^+ + \text{Li}$	1.33 <sup>a)</sup> 1.52 <sup>b)</sup>
...		...	

<sup>a)</sup> B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP). <sup>b)</sup> SP RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP). sa at B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) geometrijama i ZPVE korekcijama.

### Energije jonizacije

Vrednosti energije jonizacije (EJ) za  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n = 1-6$ ), dobijene pomoću B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) i RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP)//B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) su prikazane u Tabeli 5.2.7. Eksperimentalne vrednosti VEJ za  $\text{LiI}$  su dobijene iz fotoelektronskog spektra<sup>[111]</sup> i AEJ vrednosti pomoću tehnike udara elektrona.<sup>[112]</sup>



Eksperimentalne EJ za  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n = 2-6$ ) su određene iz krivih jonizacione efikasnosti, na već opisan način.

Tabela 5.2.7. Izračunate adijabatske (AEJ), vertikalne (VEJ) i eksperimentalne energije jonizacije (u eV) za litijum-jod klustere.

$\text{Li}_n\text{I}$	AEJ	VEJ	Eksp.
$\text{LiI}$	<b>1.n.1</b> → <b>1.c.1</b> 8.56 <sup>a)</sup> 8.41 <sup>b)</sup>	<b>1.n.1</b> $^1\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi$ 8.71 <sup>a)</sup> 8.56 <sup>b)</sup>	8.44±0.03 <sup>c)</sup> 8.6±0.3 <sup>d)</sup>
$\text{Li}_2\text{I}$	<b>2.n.1</b> → <b>2.c.1</b> 4.62 <sup>a)</sup> 4.45 <sup>b)</sup>	<b>2.n.1</b> $^2A_1 \rightarrow ^1A_1$ 5.35 <sup>a)</sup> 5.22 <sup>b)</sup>	4.69±0.25 <sup>e)</sup>
$\text{Li}_3\text{I}$	<b>3.n.1</b> → <b>3.c.1</b> 5.15 <sup>a)</sup> 5.14 <sup>b)</sup> <b>3.n.2</b> → <b>3.c.2</b> 4.76 <sup>a)</sup>	<b>3.n.1</b> $^1A_1 \rightarrow ^2A_1$ 5.64 <sup>a)</sup> 5.66 <sup>b)</sup> <b>3.n.2</b> $^1A_1 \rightarrow ^2A_1$ 4.82 <sup>a)</sup>	5.14±0.25 <sup>f)</sup>
$\text{Li}_4\text{I}$	<b>4.n.1</b> → <b>4.c.1</b> 4.29 <sup>a)</sup> 4.11 <sup>b)</sup> <b>4.n.2</b> → <b>4.c.1</b> 4.16 <sup>a)</sup>	<b>4.n.1</b> $^2A'_1 \rightarrow ^1A'$ 4.89 <sup>a)</sup> 4.80 <sup>b)</sup> <b>4.n.2</b> $^2A'' \rightarrow ^1A'$ 4.19 <sup>a)</sup>	4.86±0.25 <sup>e)</sup>
$\text{Li}_5\text{I}$	<b>5.n.1</b> → <b>5.c.1</b> 4.49 <sup>a)</sup> 4.46 <sup>b)</sup> <b>5.n.2</b> → <b>5.c.1</b> 4.35 <sup>a)</sup>	<b>5.n.1</b> $^1A_1 \rightarrow ^2B_1$ 4.96 <sup>a)</sup> 5.13 <sup>b)</sup> <b>5.n.2</b> $^1A'_1 \rightarrow ^2A'$ 4.35 <sup>a)</sup>	4.62±0.25 <sup>f)</sup>
$\text{Li}_6\text{I}$	<b>6.n.1</b> → <b>6.c.1</b> 4.08 <sup>a)</sup> 4.03 <sup>b)</sup> <b>6.n.2</b> → <b>6.c.2</b> 3.96 <sup>a)</sup>	<b>6.n.1</b> $^2A'_1 \rightarrow ^1A'$ 4.16 <sup>a)</sup> 4.13 <sup>b)</sup> <b>6.n.2</b> $^2A'_1 \rightarrow ^1A'$ 4.43 <sup>a)</sup>	4.96±0.25 <sup>e)</sup>
...			

<sup>a)</sup> B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP), <sup>b)</sup> SP RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP) sa B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) geometrijama i ZPVE korekcijama. <sup>c)</sup> VEJ iz Ref. <sup>[111]</sup>. <sup>d)</sup> AEJ iz Ref. <sup>[112]</sup>. <sup>e)</sup> Ref. <sup>[40]</sup>. <sup>f)</sup> Ref. <sup>[41]</sup>.

Naša najbolja AEJ vrednost od 8.41 eV [RCCSD(T)] za  $\text{LiI}$  se odlično slaže sa eksperimentalnom vrednošću od 8.44±0.03;<sup>[111]</sup> međutim, usled relativno velikih grešaka drugih eksperimentalnih vrednosti, i njihovih uglavnom nasumičnih vrednosti, ne možmo zaključiti da li postoji slaganje u opštem trendu EJ vrednosti za  $\text{Li}_n\text{I}$  klustere između naših najboljih [RCCSD(T)] i eksperimentalnih vrednosti. Najveća razlika je dobijena za  $\text{Li}_6\text{I}$ , gde je eksperimentalna vrednost od (4.96±0.25) eV za oko 0.8 eV veća od izračunate vertikalne vrednosti.

Za klustere kod kojih postoji značajna strukturna promena pri formiranju katjona, razlika između adijabatske i vertikalne EJ je velika. Iz Tabele 5.2.7. i sa Slika 5.2.1. i 5.2.2. se može videti da za sve energetski najniže neutral-katjon parove izomera za  $n = 2-5$ , (VEJ – AEJ) razlika prilično velika, 0.5-0.8 eV; zapravo, tu postoji velika reorganizacija od zatvorenih (**2.n.1**, **3.n.1**) do otvorenih struktura (**2.c.1**, **3.c.1**), ili od planarnih neutrala (**4.n.1**, **5.n.1**) do kompaktnih 3D struktura (**4.c.1**, **5.c.1**). S druge strane promena kod  $\text{LiI}$  i  $\text{Li}_6\text{I}$  je manja, i shodno tome manje je (VEJ – AEJ) razlika (0.1-0.2 eV). Slično, za prelaze **3.n.2** → **3.c.2**, **4.n.2** → **4.c.1**, i **5.n.2** → **5.c.1**, kada se geometrija samo malo menja, VIE-AIE razlike su 0.06, 0.03, and 0.00 eV, redom. Međutim, nezavisno od obima geometrijske relaksacije koja se odigrava pri jonizaciji,

adijabatska energije jonizacije bi trebalo biti donja, a vertikalna EJ gornja granica eksperimentalno određenih EJ, naročito kada su vrednosti određene ekstrapolacijom krivih jonizacione efikasnosti. Kao što se može videti u Tabeli 5.2.7., eksperimentalne vrednosti za Li<sub>2</sub>I, Li<sub>3</sub>I i Li<sub>5</sub>I su bliske izračunatim AEJ, i EJ vrednost za Li<sub>4</sub>I se gotovo poklapa sa izračunatom VEJ.

Teorijski rezultati u ovom radu pokazuju da EJ generalno opada sa  $n$  (kao i u slučaju homogenih klastera litijuma), ali stabilnost Li<sub>3</sub>I i Li<sub>5</sub>I klastera ima za posledicu veću vrednost EJ. Očigledna je par-nepar alternacija, tj. neutrali sa osnovnim stanjem sa zatvorenim ljuskama (singleti) (Li<sub>3</sub>I i Li<sub>5</sub>I) imaju veće EJ od klastera sa neparnim brojem elektrona (Li<sub>2</sub>I, Li<sub>4</sub>I, Li<sub>6</sub>I) koji imaju katjone sa zatvorenim ljuskama. Promena jednog atoma litijuma sa atomom joda (Li <sub>$n+1$</sub> I → Li <sub>$n$</sub> I) od  $n=2$  do  $n=6$ , daje promenu EJ za 0.36, 0.38, 0.07, 0.11 i 0.04 eV, redom [RCCSD(T)] – razlika se smanjuje sa povećanjem klastera. Naravno, u limitu balk materijala ( $n \rightarrow \infty$ ), jonizacione energije će biti iste.

### **Hemijski potencijali i čvrstina**

Vertikalni afinitet prema elektronu (VEA), hemijski potencijal ( $\mu$ ) i hemijska čvrstina ( $\eta$ ), dobijena pomoću B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) metode su predstavljeni u Tabeli 5.2.8. Vrednosti VEA pokazuju alternaciju između klastera sa parnim i neparnim brojem elektrona. Uočava se veoma mala vrednosti kod Li<sub>3</sub>I. Hemijski potencijal opada sa  $n$ . Hemijska čvrstina takođe opada sa  $n$ , ali vrednosti za Li<sub>3</sub>I i Li<sub>5</sub>I su veće nego kod suseda, usled već pomenute povećane stabilnosti ovih vrsta.

Tabela 5.2.8. Vertikalni afinitet prema elektronu (VEA), hemijski potencijal ( $\mu$ ) i hemijska čvrstina ( $\eta$ ) za litijum-jod klasterne.

Li <sub><math>n</math></sub> I	VEA / eV	$\mu$ / eV	$\eta$ / eV
LiI	0.82 0.75 ± 0.04 <sup>a)</sup>	-4.76	3.95
Li <sub>2</sub> I	0.73	-3.04	2.31
Li <sub>3</sub> I	0.30	-2.97	2.67
Li <sub>4</sub> I	0.93	-2.91	1.98
Li <sub>5</sub> I	0.79	-2.87	2.08
Li <sub>6</sub> I	0.87	-2.52	1.64

<sup>a)</sup> Eksperimentalna vrednost, Ref. <sup>[113]</sup>.

## 5.2.6. Stabilnost $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$ ( $n = 1-6, m = 1-3, n \geq m$ )

### Energije vezivanja po atomu

Vezivne energije po atomu za najstabilnije izomere klastera  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$  ( $n = 1-6, m = 1-3, n \geq m$ ), izračunate na dva nivoa teorije, B3LYP/cc-pVQZ i RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP)/B3LYP/cc-pVQZ date su u Tabeli 5.2.9.

Tabela 5.2.9. Vezivna energija po atomu (u eV) za najstabilnije litijum-hlor klustere.

$\text{Li}_n\text{Cl}_1$	BE / eV		$\text{Li}_n\text{Cl}_2$	BE / eV		$\text{Li}_n\text{Cl}_3$	BE / eV	
LiCl	2.36 <sup>a)</sup>	2.35 <sup>b)</sup>						
Li <sub>2</sub> Cl	1.93 <sup>a)</sup>	1.94 <sup>b)</sup>						
Li <sub>3</sub> Cl	1.76 <sup>a)</sup>	1.82 <sup>b)</sup>	Li <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.88 <sup>a)</sup>	2.91 <sup>b)</sup>			
Li <sub>4</sub> Cl	1.54 <sup>a)</sup>	1.60 <sup>b)</sup>	Li <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	2.44 <sup>a)</sup>	2.47 <sup>b)</sup>			
Li <sub>5</sub> Cl	1.47 <sup>a)</sup>	1.54 <sup>b)</sup>	Li <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	2.24 <sup>a)</sup>	2.29 <sup>b)</sup>	Li <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	3.00 <sup>a)</sup>	3.03 <sup>b)</sup>
Li <sub>6</sub> Cl	1.39 <sup>a)</sup>	1.48 <sup>b)</sup>	Li <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>	2.01 <sup>a)</sup>	2.09 <sup>b)</sup>	Li <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>	2.66 <sup>a)</sup>	2.73 <sup>b)</sup>
...			...			...		
LiCl <sup>+</sup>	0.28 <sup>a)</sup>	0.26 <sup>b)</sup>						
Li <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	2.32 <sup>a)</sup>	2.31 <sup>b)</sup>						
Li <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	1.92 <sup>a)</sup>	1.93 <sup>b)</sup>	Li <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.95 <sup>a)</sup>	1.89 <sup>b)</sup>			
Li <sub>4</sub> Cl <sup>+</sup>	1.82 <sup>a)</sup>	1.86 <sup>b)</sup>	Li <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.66 <sup>a)</sup>	2.67 <sup>b)</sup>			
Li <sub>5</sub> Cl <sup>+</sup>	1.67 <sup>a)</sup>	1.70 <sup>b)</sup>	Li <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.37 <sup>a)</sup>	2.40 <sup>b)</sup>	Li <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.37 <sup>a)</sup>	2.36 <sup>b)</sup>
Li <sub>6</sub> Cl <sup>+</sup>	1.62 <sup>a)</sup>	1.68 <sup>b)</sup>	Li <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.25 <sup>a)</sup>	2.30 <sup>b)</sup>	Li <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.88 <sup>a)</sup>	2.92 <sup>b)</sup>
...			...			...		

<sup>a)</sup> B3LYP/aug-cc-pVQZ <sup>b)</sup> SP RCCSD(T)/cc-pwCVTZ sa B3LYP/cc-pVQZ geometrijama i ZPVE korekcijama.

Kod heterogenih klastera litijuma-hlor, baš kao kod klastera litijum-jod, uviđamo da sa povećanjem broja atoma litijuma, vezivna energija po atomu opada. S druge strane s povećanjem broja atoma hlora stabilnost raste – uočimo npr. niz klastera sa ukupno šest atoma, Li<sub>5</sub>Cl, Li<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> i Li<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, čije su energije vezivanja 1.54 eV, 2.29 eV i 3.00 eV, redom. Odstupanje od oba pomenuta trenda se javlja kod katjona, gde svi klasteri sa jednakim brojem atoma litijuma i hlora  $\text{Li}_n\text{Cl}_n^+$  ( $n = 1-3$ ) imaju smanjenu stabilnost u odnosu na susede.

Neutralni  $\text{Li}_n\text{Cl}$  klasteri su stabilniji od odgovarajućih homogenih  $\text{Li}_{n+1}$  klastera 3.7 do 1.6 puta za vrste od tri do sedam atoma. Oni su stabilniji i od  $\text{Li}_n\text{I}$ , 1.2 do 1.1 put. Katjonski klasteri sa jednim hlorom su takođe stabilniji od katjonskih homogenih (2.5 do 1.5 puta) i heterogenih klastera sa jodom (1.2 do 1.1 put). Kao i što je očekivano, sa povećanjem  $n$ , ove razlike se smanjuju. Blago povećanje stabilnosti za sisteme sa parnim brojem elektrona uočava se i kod litijum-hlor klastera, tako da vrednosti VE kod

vrsta  $\text{Li}_3\text{I}$ ,  $\text{Li}_5\text{I}$ ,  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{Li}_4\text{Cl}^+$ ,  $\text{Li}_3\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{Li}_4\text{Cl}_3^+$  odstupaju od opšteg trenda.

### Energije disocijacije

Energije disocijacije ( $D_e$ ) za najstabilnije izomere klastera  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$  ( $n = 1-6$ ,  $m = 1-3$ ,  $n \geq m$ ), izračunate na dva nivoa teorije, B3LYP/cc-pVQZ i RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP)//B3LYP/cc-pVQZ date su u Tabeli 5.2.10.  $D_e$  za reakcije kada je produkt atom hlora su znatno veće, npr. za reakciju  $\text{Li}_3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{Cl} + \text{Cl}$ ,  $D_e$  je 5.05 eV, ili za reakciju  $\text{Li}_4\text{Cl}_3 \rightarrow \text{Li}_4\text{Cl}_2 + \text{Cl}$   $D_e$  iznosi 5.35 eV.

Alternacija energija disocijacija između klastera sa parnim i neparnim brojem elektrona javlja se i kod neutralnih i kod katjonskih  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$  vrsta. Energije disocijacija za neutralne  $\text{Li}_n\text{Cl}$  su jako slične onima za  $\text{Li}_n\text{I}$  – za  $n$  veće od tri, razlike ne prelaze 0.02 eV. Kod  $\text{Li}_n\text{Cl}^+$  imamo veće  $D_e$  u odnosu na  $\text{Li}_n\text{I}^+$ , ali sa povećanjem  $n$  ove razlike se smanjuju (izuzeci su reakcije disocijacije  $\text{Li}_3\text{Cl}^+$  i  $\text{Li}_4\text{Cl}^+$  kada se dobija neutralni Li, gde imamo za 0.03 eV i 0.12 eV manje  $D_e$  u odnosu na  $\text{Li}_3\text{I}^+$  i  $\text{Li}_4\text{I}^+$ ). Reakcije disocijacije u kojima se stvara  $\text{Li}^+$  termodinamički su povoljnije samo za  $\text{LiCl}^+$ ,  $\text{Li}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{Li}_3\text{Cl}_2^+$  i  $\text{Li}_4\text{Cl}_3^+$ .

Tabela 5.2.10. Energije disocijacije (in eV) za najstabilnije litijum-hlor klasterne.

$\text{Li}_n\text{Cl}_1$	DE / ev	$\text{Li}_n\text{Cl}_2$	DE / ev	$\text{Li}_n\text{Cl}_3$	DE / ev
$\text{Li}_n\text{Cl}_m = \text{Li}_{n-1}\text{Cl}_m + \text{Li}$					
$\text{LiCl}$	4.73 <sup>a)</sup> 4.71 <sup>b)</sup>				
$\text{Li}_2\text{Cl}$	1.06 <sup>a)</sup> 1.10 <sup>b)</sup>				
$\text{Li}_3\text{Cl}$	1.28 <sup>a)</sup> 1.49 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_2\text{Cl}_2$	/		
$\text{Li}_4\text{Cl}$	0.66 <sup>a)</sup> 0.69 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_3\text{Cl}_2$	0.67 <sup>a)</sup> 0.72 <sup>b)</sup>		
$\text{Li}_5\text{Cl}$	1.10 <sup>a)</sup> 1.28 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_4\text{Cl}_2$	1.23 <sup>a)</sup> 1.39 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_3\text{Cl}_3$	/
$\text{Li}_6\text{Cl}$	0.91 <sup>a)</sup> 1.06 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_5\text{Cl}_2$	0.68 <sup>a)</sup> 0.86 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_4\text{Cl}_3$	0.67 <sup>a)</sup> 0.91 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_n\text{Cl}_m^+ = \text{Li}_{n-1}\text{Cl}_m + \text{Li}^+$					
$\text{LiCl}^+$	0.55 <sup>a)</sup> 0.52 <sup>b)</sup>				
$\text{Li}_2\text{Cl}^+$	2.23 <sup>a)</sup> 2.23 <sup>b)</sup>				
$\text{Li}_3\text{Cl}^+$	1.92 <sup>a)</sup> 1.91 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_2\text{Cl}_2^+$	/		
$\text{Li}_4\text{Cl}^+$	2.04 <sup>a)</sup> 2.00 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_3\text{Cl}_2^+$	1.79 <sup>a)</sup> 1.71 <sup>b)</sup>		
$\text{Li}_5\text{Cl}^+$	2.28 <sup>a)</sup> 2.25 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_4\text{Cl}_2^+$	2.03 <sup>a)</sup> 2.05 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_3\text{Cl}_3^+$	/
$\text{Li}_6\text{Cl}^+$	2.53 <sup>a)</sup> 2.50 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_5\text{Cl}_2^+$	2.36 <sup>a)</sup> 2.38 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_4\text{Cl}_3^+$	2.20 <sup>a)</sup> 2.29 <sup>b)</sup>
$\text{Li}_n\text{Cl}_m^+ = \text{Li}_{n-1}\text{Cl}_m^+ + \text{Li}$					
$\text{LiCl}^+$	7.99 <sup>a)</sup> 7.87 <sup>b)</sup>				
$\text{Li}_2\text{Cl}^+$	6.40 <sup>a)</sup> 6.42 <sup>b)</sup>				
$\text{Li}_3\text{Cl}^+$	0.74 <sup>a)</sup> 0.78 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_2\text{Cl}_2^+$	/		
$\text{Li}_4\text{Cl}^+$	1.40 <sup>a)</sup> 1.58 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_3\text{Cl}_2^+$	5.49 <sup>a)</sup> 5.79 <sup>b)</sup>		
$\text{Li}_5\text{Cl}^+$	0.90 <sup>a)</sup> 0.93 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_4\text{Cl}_2^+$	0.91 <sup>a)</sup> 1.06 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_3\text{Cl}_3^+$	/
$\text{Li}_6\text{Cl}^+$	1.35 <sup>a)</sup> 1.54 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_5\text{Cl}_2^+$	1.56 <sup>a)</sup> 1.71 <sup>b)</sup>	$\text{Li}_4\text{Cl}_3^+$	5.95 <sup>a)</sup> 6.28 <sup>b)</sup>
<sup>a)</sup> B3LYP/aug-cc-pVQZ <sup>b)</sup> SP RCCSD(T)/cc-pwCVTZ    sa    B3LYP/cc-pVQZ geometrijama i ZPVE korekcijama.					

## Energije jonizacije

Vrednosti energije jonizacije (EJ) za najstabilnije izomere klastera  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$  ( $n = 1-6$ ,  $m = 1-3$ ,  $n \geq m$ ), izračunate pomoću B3LYP/cc-pVQZ i RCCSD(T)/cc-pwCVTZ(-PP)//B3LYP/cc-pVQZ predstavljene su u Tabeli 5.2.11. U istoj tabeli su date i dostupne eksperimentalne vrednosti. Vrednost AEJ za LiCl od 9.57 eV [RCCSD(T)] se poklapa sa eksperimentalnom vrednošću dobijene na osnovu fotojonizacije.<sup>[114]</sup> Kod  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$  i  $\text{Li}_3\text{Cl}_3$  naše RCCSD(T) odstupaju za 0.73 eV i 0.80 eV od eksperimentalnih (oko 8 %). Ponovo, usled relativno velikih grešaka drugih eksperimentalnih podataka ne možemo izvesti pouzdane zaključke o slaganju sa našim teorijskim vrednostima. Najveća odstupanja su kod  $\text{Li}_3\text{Cl}$  i  $\text{Li}_5\text{Cl}$ , za koje se teorijske vrednosti ne poklapaju sa eksperimentalnim čak i u ovako velikom opsegu greške.

Opšti trend je da vrednosti EJ opadaju sa povećanjem broja Li atoma (kao u slučaju homogenih i heterogenih litijum-jod klastera) – izuzetak su  $\text{Li}_3\text{I}$ ,  $\text{Li}_5\text{I}$  i  $\text{Li}_4\text{Cl}_2$  klasteri, čija povećana stabilnost ima za posledicu veću vrednost EJ. Sa povećanjem broja Cl atoma, usled povećanja stabilnosti raste i EJ. Uočavamo izrazito velike vrednosti EJ za klasterne sa istim brojem Li i Cl atoma. Što se tiče broja elektrona, par-nepar alternacija je ponovo prisutna. Usled značajne strukturne promene pri formiranju katjona, kod svih  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$  vrsta, osim  $\text{Li}_6\text{Cl}$ , imamo veliku razliku između adijabatske i vertikalne energije jonizacije.

Table 5.2.11. Izračunate adijabatske (AEJ), vertikalne (VEJ) i eksperimentalne energije jonizacije (u eV) za litijum-hlor klasterne.

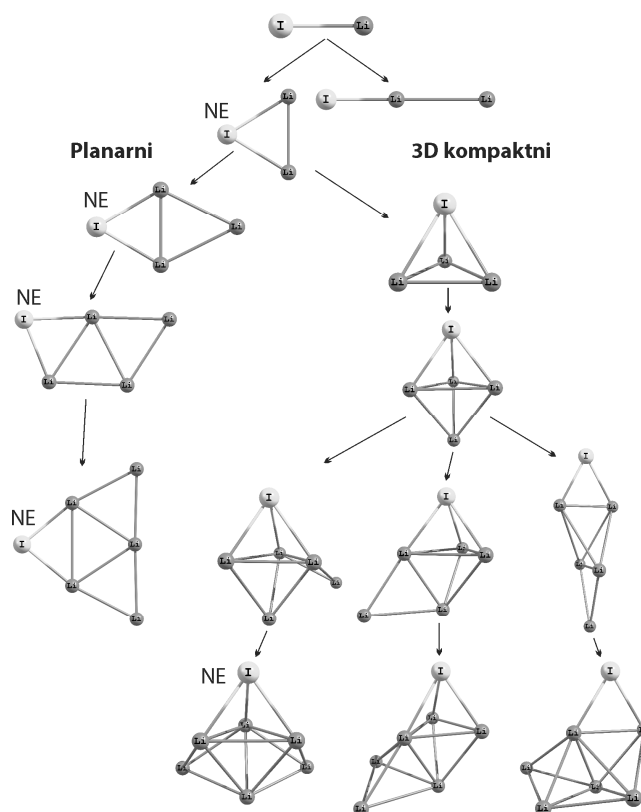
$\text{Li}_n\text{I}$	AEJ	VEJ	Eksp
LiCl	<b>1.1.n.1</b> → <b>1.1.c.1</b> 9.80 <sup>a)</sup> 9.57 <sup>b)</sup>	<b>1.1.n.1</b> $^1\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi$ 9.82 <sup>b)</sup>	10.01 ± 0.02 <sup>c)</sup> 10.0, 9.57 <sup>d)</sup>
$\text{Li}_2\text{Cl}$	<b>2.1.n.1</b> → <b>2.1.c.1</b> 4.45 <sup>a)</sup> 4.25 <sup>b)</sup>	<b>2.1.n.1</b> $^2A_1 \rightarrow ^1A_1$ 5.02 <sup>b)</sup>	3.98 ± 0.25 <sup>e)</sup>
$\text{Li}_3\text{Cl}$	<b>3.1.n.1</b> → <b>3.1.c.1</b> 4.98 <sup>a)</sup> 4.96 <sup>b)</sup>	<b>3.1.n.1</b> $^1A_1 \rightarrow ^2A_1$ 5.54 <sup>b)</sup>	4.10 ± 0.25 <sup>e)</sup>
$\text{Li}_4\text{Cl}$	<b>4.1.n.1</b> → <b>4.1.c.1</b> 4.24 <sup>a)</sup> 4.07 <sup>b)</sup>	<b>4.1.n.1</b> $^2A' \rightarrow ^1A'$ 4.70 <sup>b)</sup>	3.90 ± 0.25 <sup>e)</sup>
$\text{Li}_5\text{Cl}$	<b>5.1.n.1</b> → <b>5.1.c.1</b> 4.45 <sup>a)</sup> 4.42 <sup>b)</sup>	<b>5.1.n.1</b> $^1A_1 \rightarrow ^2B_1$ 5.05 <sup>b)</sup>	4.01 ± 0.25 <sup>e)</sup>
$\text{Li}_6\text{Cl}$	<b>6.1.n.1</b> → <b>6.1.c.1</b> 4.00 <sup>a)</sup> 3.95 <sup>b)</sup>	<b>6.1.n.1</b> $^2A' \rightarrow ^1A'$ 4.02 <sup>b)</sup>	4.09 ± 0.25 <sup>e)</sup>
...			
$\text{Li}_2\text{Cl}_2$	<b>2.2.n.1</b> → <b>2.2.c.1</b> 9.32 <sup>a)</sup> 9.47 <sup>b)</sup>	<b>2.2.n.1</b> $^1A_g \rightarrow ^2B_{2g}$ 10.59 <sup>b)</sup>	10.70 <sup>c)</sup> 10.20 <sup>d)</sup>
$\text{Li}_3\text{Cl}_2$	<b>3.2.n.1</b> → <b>3.2.c.1</b> 4.50 <sup>a)</sup> 4.39 <sup>b)</sup>	<b>3.2.n.1</b> $^2A_1 \rightarrow ^1A_1$ 5.74 <sup>b)</sup>	
$\text{Li}_4\text{Cl}_2$	<b>4.2.n.1</b> → <b>4.2.c.1</b> 4.82 <sup>a)</sup> 4.72 <sup>b)</sup>	<b>4.2.n.1</b> $^1A_1 \rightarrow ^2A_1$ 5.77 <sup>b)</sup>	
$\text{Li}_5\text{Cl}_2$	<b>5.2.n.1</b> → <b>5.2.c.1</b> 3.95 <sup>a)</sup> 3.87 <sup>b)</sup>	<b>5.2.n.1</b> $^2A' \rightarrow ^1A'$ 4.16 <sup>b)</sup>	
...			
$\text{Li}_3\text{Cl}_3$	<b>3.3.n.1</b> → <b>3.3.c.1</b> 9.37 <sup>a)</sup> 9.37 <sup>b)</sup>	<b>3.3.n.1</b> $^1A_1' \rightarrow ^2A_1''$ 10.93 <sup>b)</sup>	10.17 <sup>d)</sup>
$\text{Li}_4\text{Cl}_3$	<b>4.3.n.1</b> → <b>4.3.c.1</b> 4.09 <sup>a)</sup> 4.01 <sup>b)</sup>	<b>4.3.n.1</b> $^2A_1 \rightarrow ^1A_1$ 4.84 <sup>b)</sup>	

<sup>a)</sup>B3LYP/aug-cc-pVQZ <sup>b)</sup>SP RCCSD(T)/cc-pwCVTZ sa B3LYP/cc-pVQZ geometrijama i ZPVE korekcijama. <sup>c)</sup> VEJ iz Ref.<sup>[111]</sup> <sup>d)</sup> AEJ iz Ref.<sup>[114]</sup> <sup>e)</sup> Ref.<sup>[108]</sup>

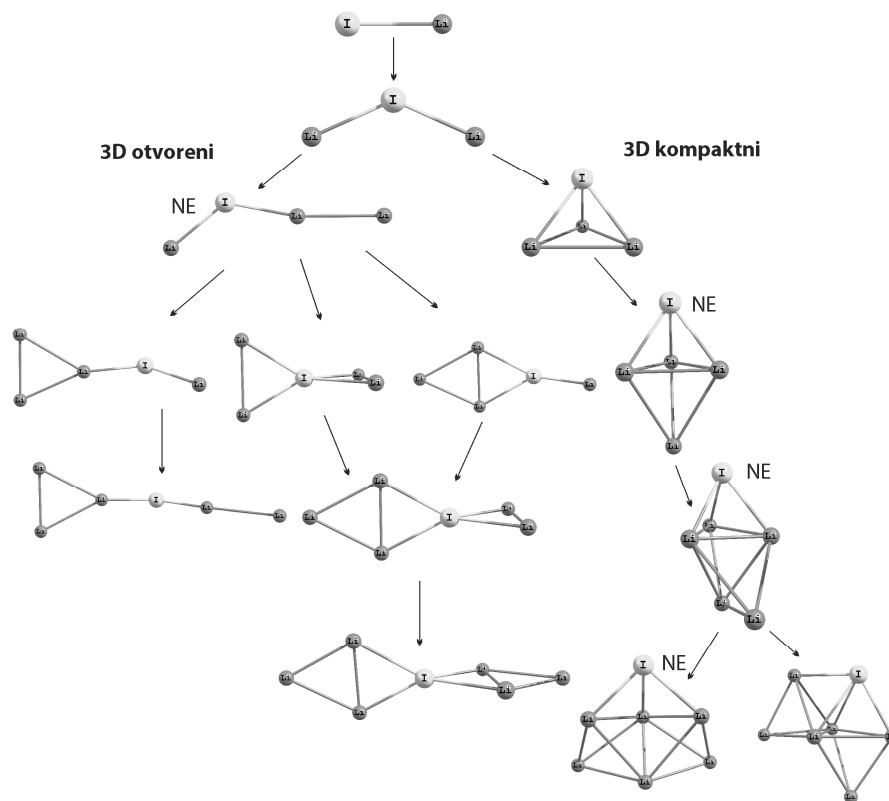
## 6. Diskusija

### 6.1. Geometrijske strukture – mehanizam rasta

Razmatrajući samo geometrijske motive predstavljene na Slikama 5.1.1., 5.1.2. i 5.2.1. do 5.2.9, formiranje svih neutralnih i naelektrisanih  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  ( $\text{X} = \text{I}$  ili  $\text{Cl}$ ) klastera možemo posmatrati u dva pravca: prvi je formiranje heterogenih klastera sa stalnim brojem halogenih atoma ( $\text{I}$  ili  $\text{Cl}$ ) i drugi je povećanje broja halogenih atoma ( $\text{Cl}$ ). Što se tiče prvog pravca rast klastera se može opisati na jedan (ili više) od sledeća tri načina: 1)  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  klasteri se formiraju od  $\text{Li}_{n-1}\text{X}_m^{(0,+1)}$  dodavanjem jednog  $\text{Li}$  atoma; 2) litijum-halogen  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  klasteri se formiraju dodavanjem  $m$  atoma  $\text{I}$  ili  $\text{Cl}$  na litijumske  $\text{Li}_n^{(0,+1)}$  klastere; i 3) litijum-halogen  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  klasteri su izobličena verzija analognih homogenih litijumskih  $\text{Li}_{n+m}^{(0,+1)}$  klastera, gde je  $m$  atoma litijuma zamenjeno halogenim atomima. Formiranje klastera sa promenljivim brojem atoma halogena može se predstaviti na dva načina: 1) litijum-halogen  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  se dobijaju zamenom jednog atoma litijuma u  $\text{Li}_{n+1}\text{X}_{m-1}^{(0,+1)}$  klasteru atomom halogena; 2)  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  klasteri se formiraju od  $\text{Li}_n\text{X}_{m-1}^{(0,+1)}$  klastera dodavanjem jednog  $\text{X}$  atoma.



Slika 6.1.1. Shematski prikaz rasta  $\text{Li}_n\text{I}$  klastera do sedam atoma.



Slika 6.1.2. Shematski prikaz rasta  $\text{Li}_n\text{I}^+$  klastera do sedam atoma.

Detaljnije ćemo razmotriti rast klastera sa jednim halogenim atomom na primeru  $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$  klastera. Prvi način rasta se može primeniti na sve neutralne i katjonske litijum-jod klastera. Ovo je shematski prikazano na Slikama 6.1.1. i 6.1.2., (energetski najniži izomeri označeni sa "NE"). Možemo videti da i neutralni i katjonski klasteri imaju dve vrste struktura: za neutralne to su dvodimenzione (2D) planarna i trodimenziona (3D) kompaktna struktura; za katjonske klastera to su 3D otvorena (planarna samo kod **3.c.1**) i 3D kompaktna struktura. Kako je pomenuto ranije, najstabilnije strukture neutralnih litijum-jod klastera do šest atoma ( $\text{Li}_5\text{I}$ ) su planarne strukture. S druge strane, najstabilniji neutralni homogeni litijumski klaster sa pet atoma ( $\text{Li}_5$ ) nije više planaran, već 3D kompaktna struktura (razlika između dva minimuma je međutim veoma mala –  $5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  [CCSD(T)/6-311+G(2df)//CCSD(T)/6-311+G\*],<sup>[58]</sup> ili naš rezultat od  $2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ]. Za  $\text{Li}_6$  3D struktura je  $29.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  energetski niža od planarne [CCSD(T)/cc-pCVQZ, ZPVE sa CCSD(T)/cc-pCVDZ],<sup>[59]</sup> ili  $19.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (naš rezultat), i za  $\text{Li}_7$  klaster, planarna struktura nije više pravi minimum. Što se tiče katjonskih vrsta, tačka prelaza sa planarne na 3D strukturu je 5 atoma i za homogene ( $\text{Li}_5^+$ ) i heterogene ( $\text{Li}_4\text{I}^+$ ) klastera.

Drugi način se može primeniti na sve  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n = 1-4$ ), najniži neutralni  $\text{Li}_5\text{I}$  klaster, i samo nekoliko katjonskih  $\text{Li}_n\text{I}^+$  struktura, ukoliko se u obzir uzme samo prosto dodavanje atoma joda na odgovarajući  $\text{Li}_n^{(0,+1)}$  klaster uz malu distorziju. Možemo napomenuti da u slučaju neutralne **3.n.2** ( $C_{3v}$ ) vrste, dodavanje atoma joda na  $\text{Li}_3$  daje piramidalnu strukturu sa jednakokraničnim trouglom formiranim od Li atoma kao bazom, nasuprot manje simetričnom jednakokarakom trouglu kod  $\text{Li}_3$  ( $C_{2v}$ ) klastera, koji je očigledno izobličen usled Jan-Telerevog efekta. U slučaju katjona **3.c.2** ( $C_{3v}$ ), baza piramidalne strukture je jednakokranični trougao, baš kao kod  $\text{Li}_3^+$  ( $D_{3h}$ ). Dakle, i neutralan **3.n.2** i katjonski **3.c.2** izomer imaju istu  $C_{3v}$  simetriju. Međutim 3D kompaktni izomeri  $\text{Li}_4\text{I}^{(0,+1)}$  klastera imaju različitu simetriju, neutral **4.n.2** ima samo  $C_s$  [što je očekivano zbog dodavanja atoma joda na  $\text{Li}_4$  ( $D_{2d}$ ) strukturu], dok katjonska vrsta **4.c.1** ima  $C_{3v}$  simetriju.

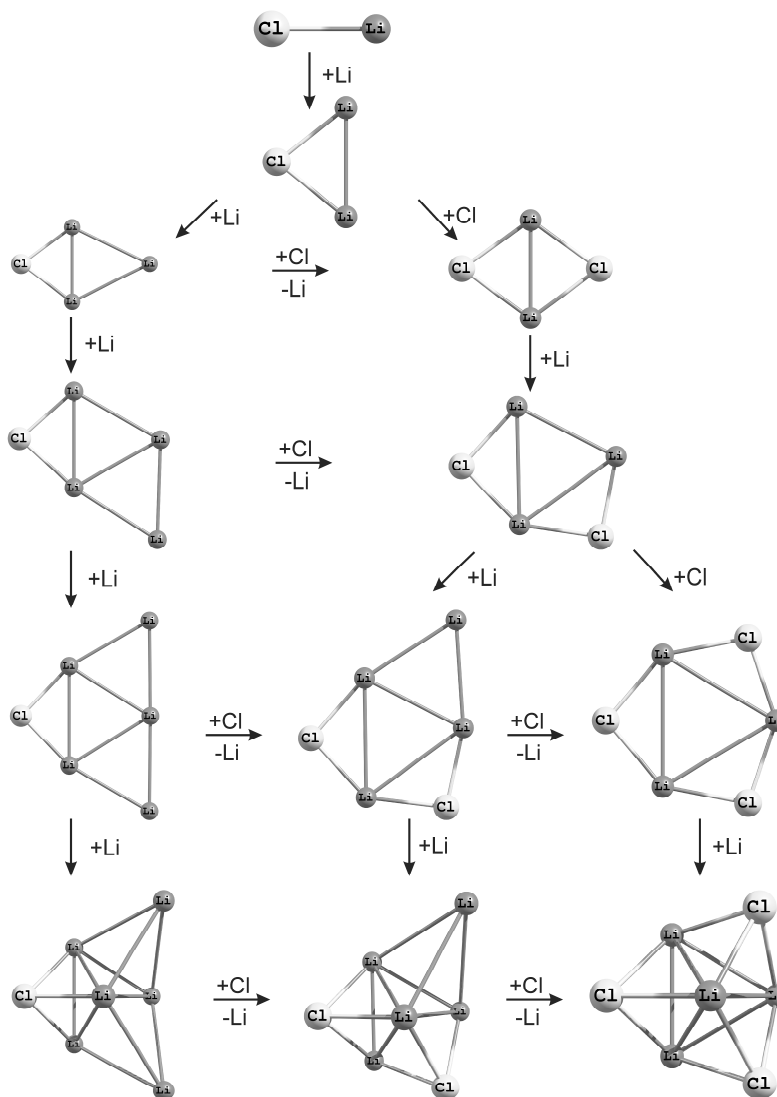
Treći način se može lako uočiti na Slikama 5.1.1., 5.1.2. i 5.2.1., 5.2.2.; svaki  $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$  ( $n = 1-4$ ) i katjonski  $\text{Li}_5\text{I}^+$  ima analogni homogeni  $\text{Li}_{n+1}^{(0,+1)}$  klaster. Izuzeci su **2.n.2** ( $C_{\infty v}$ ), **3.c.2** ( $C_{3v}$ ) i **4.c.2** ( $C_s$ ). Kao što se može videti, izobličenja su veća za katjonske vrste: uglovi u **2.c.1** ( $C_{2v}$ ), **3.c.1** ( $C_s$ ) i **4.c.3** ( $C_s$ ) su približno dva puta veći od uglova u  $\text{Li}_3^+$  ( $D_{3h}$ ),  $\text{Li}_4^+$  ( $C_{2v}$ ), i  $\text{Li}_5^+$  ( $D_{2d}$ ), redom; u poređenju sa neutralnim vrstama gde se uglovi u homogenim i heterogenim klasterima razlikuju za 10-15 stepeni. Dalje, najstabilniji litijum-jod klasteri do  $n = 4$  se mogu izvesti zamenom jednog Li atoma sa atomom joda u najstabilnijem homogenom klasteru litijuma. Izuzetak je  $\text{Li}_4\text{I}$ , gde je najstabilnija struktura **4.n.1** planarna, izvedena iz planarnog  $\text{Li}_5$  klastera, koji je drugi najstabilniji izomer sa pet atoma litijuma. Međutim, treba istaći da je razlika između dva minimuma na potencijalnoj površi  $\text{Li}_4\text{I}$  veoma mala –  $7.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Za neutralne klastere sa pet  $\text{Li}_5\text{I}$  i šest  $\text{Li}_6\text{I}$  atoma litijuma, samo energetski najniži izomeri se mogu posmatrati kao izobličeni homogeni klasteri litijuma; u slučaju katjonskog  $\text{Li}_6\text{I}^+$ , dve 3D kompaktne strukture imaju analogne  $\text{Li}_7^+$  klastere.

Već smo rekli, da su i kod netralnih i kod katjonskih klastera litijuma sa jednim atomom hlora,  $\text{Li}_n\text{Cl}$ , strukture jako slične odgovarajućim  $\text{Li}_n\text{I}$  klasterima ( $n = 1-6$ ), pa gornja razmatranja važe i za ove vrste.

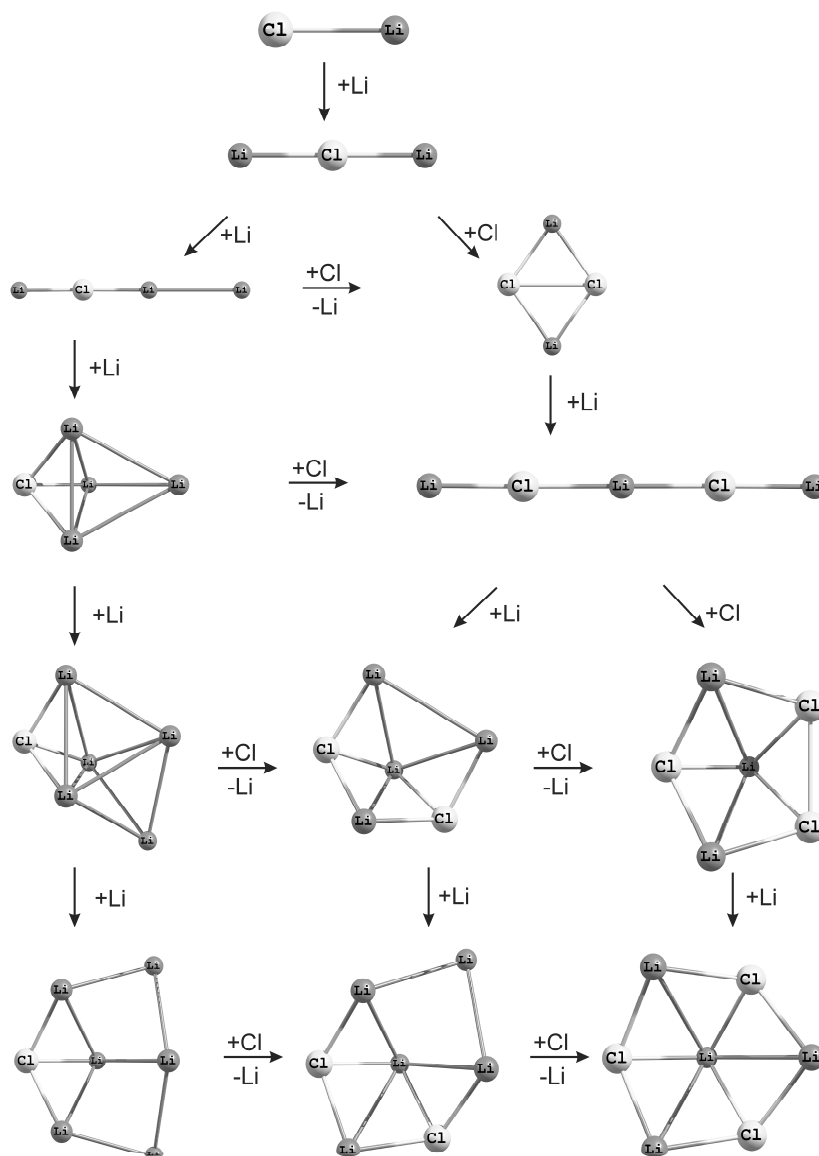
Da zaključimo, opis formiranja  $\text{Li}_n\text{X}^{(0,+1)}$  klastera od  $\text{Li}_{n-1}\text{X}^{(0,+1)}$  dodavanjem jednog atoma litijuma je najbolji opis rasta za ovu vrstu heterogenih klastera. Slikoviti prikaz mehanizma rasta dat je na Slici 6.1.1. za neutralne  $\text{Li}_n\text{I}$ , i na Slici 6.1.2. za



katjonske  $\text{Li}_n\text{I}^+$  klaster; dok je na levoj strani Slika 6.1.3. i 6.1.4. prikazan rast neutralnih i katjonskih litijum-hlor klastera, pri čemu su predstavljeni samo energetska najniži izomeri.



Slika 6.1.3. Shematski prikaz rasta  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$  klastera do sedam atoma.



Slika 6.1.4. Shematski prikaz rasta  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^+$  klastera do sedam atoma.

Na osnovu Slike 6.1.3. gde su prikazani neutralni litijum-hlor klasteri, možemo videti da se svi energetske najniži izomeri  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$  mogu dobiti iz najnižih izomera  $\text{Li}_{n+1}\text{Cl}_{m-1}$  zamenom jednog Li atoma, atomom hlora, pri čemu ne dolazi do velike deformacije strukture – sve planarne strukture ostaju planarne (nizovi:  $\text{Li}_3\text{Cl} \rightarrow \text{Li}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Li}_4\text{Cl} \rightarrow \text{Li}_3\text{Cl}_2$ ;  $\text{Li}_5\text{Cl} \rightarrow \text{Li}_4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{Cl}_3$ ); i 3D strukture kod klastera sa sedam atoma se malo menjaju (niz  $\text{Li}_6\text{Cl} \rightarrow \text{Li}_5\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Li}_4\text{Cl}_3$ ). Drugi način formiranja, kada se na  $\text{Li}_n\text{X}_{m-1}$  klaster dodaje Cl atom, može se uočiti pri formiraju klastera  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$  iz  $\text{Li}_2\text{Cl}$ ; i  $\text{Li}_3\text{Cl}_3$  iz  $\text{Li}_3\text{Cl}_2$ , gde takođe ne dolazi do značajne promene strukture. Posmatrajući

nizove  $\text{Li}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Li}_4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Li}_5\text{Cl}_2$  i  $\text{Li}_3\text{Cl}_3 \rightarrow \text{Li}_4\text{Cl}_3$ , vidimo da se rast najbolje opisuje sukcesivnim dodavanjem Li atoma. Prelaz od planarnih u 3D strukture odigrava se kod klastera sa sedam atoma.

Ukoliko posmatramo rast katjonskih litijum-hlor klastera na Slici 6.1.4. vidimo da se prvi način može primeniti na klaster sa šest i sedam atoma – najniži izomeri  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^+$  mogu dobiti iz najnižih izomera  $\text{Li}_{n+1}\text{Cl}_{m-1}$  zamenom jednog Li atoma, atomom hlora, pri čemu ne dolazi do velike deformacije strukture (nizovi  $\text{Li}_5\text{Cl}^+ \rightarrow \text{Li}_4\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Li}_3\text{Cl}_3^+$  i  $\text{Li}_6\text{Cl}^+ \rightarrow \text{Li}_5\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Li}_4\text{Cl}_3^+$ ). Kod klastera sa četiri atoma, zamenom Li atoma u linearnom **3.1.c.1** sa Cl atomom, dobijamo linearni izomer **2.2.c.2** koji je za  $48 \text{ kJmol}^{-1}$  energetski viši od najnižeg **2.2.c.1**. Za klaster sa pet atoma situacija je slična, kod izomera **4.1.c.1** zamena Li atoma atomom Cl daje izomer **3.2.c.2**, s tim da je sad energetska razlika u odnosu na najniži izomer znatno manja ( $9.2 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Drugi način formiranja, dodavanjem Cl atoma na  $\text{Li}_n\text{X}_{m-1}$ , dovodi do značajne strukturne rekonstrukcije od linearnih  $\text{Li}_2\text{Cl}^+$  i  $\text{Li}_3\text{Cl}_2^+$  do planarnih i 3D  $\text{Li}_2\text{Cl}_2^+$  i  $\text{Li}_3\text{Cl}_3^+$ , redom. Kod nizova  $\text{Li}_2\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Li}_3\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Li}_4\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Li}_5\text{Cl}_2^+$  i  $\text{Li}_3\text{Cl}_3^+ \rightarrow \text{Li}_4\text{Cl}_3^+$ , vidimo da se 3D strukture javljaju kod klastera sa 6 atoma, ali treba napomenuti i malu energetska razliku od  $9.2 \text{ kJmol}^{-1}$  između linearnog **3.2.c.1** i 3D izomere **3.2.c.2**.

Zaključujemo, da je dobar način opisa formiranja klastera  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  zamena atoma litijuma halogenim atomom u  $\text{Li}_{n+1}\text{X}_{m-1}^{(0,+1)}$ ; uz to kod neutralnih vrsta od najnižih izomera  $\text{Li}_{n+1}\text{X}_{m-1}$  dobijamo najniže izomere  $\text{Li}_n\text{X}_m$  za sve veličine klastera; dok kod katjonskih vrsta ovo važi počevši od klastera sa šest atoma.

## 6.2. Elektronska struktura

Rezultati dobijeni iz analize prirodnih atomskih orbitala (NAO) i prirodnih vezivnih orbitala (NBO) za najniže izomere heterogenih klastera litijum-halogen ( $\text{Li}_n\text{I}$  i  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$ ) su predstavljeni u Tabelama 6.2.1 i 6.2.2, kao i na Slikama 6.2.1 do 6.2.4. Vidimo da vrste  $\text{LiI}^{(0,+1)}$  i  $\text{LiCl}^{(0,+1)}$  po osobinama odstupaju od ostalih – one su zapravo jonski molekuli, a ne klasteri, pa neće biti obuhvaćene diskusijom.

Efektivne valentne elektronske konfiguracije (prirodna elektronska konfiguracija – eng. *natural electron configuration* – NEC) za atom joda i sve atome litijuma kod  $\text{Li}_n\text{I}$  su data u Tabeli 6.2.1.; i za sve atome hlora i litijuma kod  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$  u Tabeli 6.2.2. (nisu prikazani okupacioni brojevi, ON, za  $d$  i  $f$  prirodne orbitale, jer su veoma mali). Može su videti da je NEC za atome joda i hlora, kod klastera sa jednim atomom halogena

$[\text{Li}_n\text{X}^{(0,+1)}]$ , ( $\text{X}=\text{I}$  ili  $\text{Cl}$ ),  $n \geq 2$ ], gotovo jednako u svim vrstama. NEC se može idealizovati sa  $[\text{core}]5s^25p^6$  kod joda i  $[\text{core}]3s^23p^6$  kod hlora, pri čemu  $[\text{core}]$  predstavlja sve nevalentne elektrone. Kako su konfiguracije neutralnih atoma joda i hlora  $[\text{core}]5s^25p^5$  i  $[\text{core}]3s^23p^5$  redom, izvodi se zaključak da su ovi halogeni atomi u anjonskom obliku ( $\text{I}^-$  i  $\text{Cl}^-$ ) i u neutralnim i u katjonskim klasterima, što je u saglasnosti sa dobijenim parcijalnim negativnim naelektrisanjem. Drugi zaključak je da se pri jonizaciji elektron odvaja sa dela gde se nalaze atomi litijuma – nazvanog litijumski "kavez". Pored toga, ako se razmatraju samo atomi litijuma u  $\text{Li}_n\text{X}^{(0,+1)}$  ( $\text{X}=\text{I}$  ili  $\text{Cl}$ ) klasterima, idealizovana suma ON na svim Li atomima je 1, 2, 3, 5, (6, 7 i 8) u  $\text{Li}_2\text{X}$  do  $\text{Li}_6\text{X}$  (do  $\text{Li}_9\text{I}$ ), i 0, 1, 2, 3 i 4 u  $\text{Li}_2\text{X}^+$  do  $\text{Li}_6\text{X}^+$ , redom. Dakle, heterogeni litijum-halogen  $\text{Li}_n\text{X}^{(0,+1)}$  klasteri se mogu predstaviti kao vrste koje su sastavljene od negativnog halogena  $\text{X}^-$  i pozitivno naelektrisanih  $\text{Li}_n^{(+1,+2)}$  motiva. Ovo je u saglasnosti sa Šlejerovim<sup>[98]</sup> zaključkom da se veze u  $\text{Li}_n\text{X}$  ( $n>1$ , X halogen) klasterima mogu opisati kao elektrostatička interakcija između negativno naelektrisanog  $\text{X}^-$  jona i pozitivno naelektrisanog litijumskog "kaveza".

Tabela 6.2.1. Okupacioni brojevi valentnih  $s$  i  $p$  prirodnih atomskih orbitala u molekulskom okruženju za atom joda i sve atome litijuma.

$\text{Li}_n\text{I}$	I (5s)	I (5p)	I (5s + 5p)	id I	$\sum \text{Li}$ (2s)	$\sum \text{Li}$ (2p)	$\sum \text{Li}$ (2s + 2p)	id $\sum \text{Li}$
LiI	1.99	5.88	7.87	8	0.07	0.03	0.10	0
Li <sub>2</sub> I	1.98	5.85	7.83	8	0.90	0.20	1.10	1
Li <sub>3</sub> I	1.96	5.86	7.82	8	1.91	0.22	2.13	2
Li <sub>4</sub> I	1.96	5.87	7.83	8	2.79	0.33	3.12	3
Li <sub>5</sub> I	1.95	5.87	7.82	8	3.81	0.26	4.07	4
Li <sub>6</sub> I	1.95	5.84	7.79	8	4.46	0.64	5.10	5
Li <sub>7</sub> I	1.94	5.85	7.79	8	5.46	0.59	6.05	6
Li <sub>8</sub> I	1.96	5.83	7.79	8	6.20	0.85	7.05	7
Li <sub>9</sub> I	1.95	5.83	7.78	8	7.10	0.90	8.00	8
...								
LiI <sup>+</sup>	2.00	4.92	6.92	7	0.04	0.02	0.06	0
Li <sub>2</sub> I <sup>+</sup>	1.98	5.89	7.87	8	0.06	0.04	0.10	0
Li <sub>3</sub> I <sup>+</sup>	1.97	5.89	7.86	8	0.94	0.15	1.09	1
Li <sub>4</sub> I <sup>+</sup>	1.96	5.79	7.75	8	1.79	0.29	2.08	2
Li <sub>5</sub> I <sup>+</sup>	1.96	5.80	7.76	8	2.57	0.56	3.13	3
Li <sub>6</sub> I <sup>+</sup>	1.95	5.82	7.77	8	3.48	0.51	3.99	4
...								

Tabela 6.2.2. Okupacioni brojevi valentnih  $s$  i  $p$  prirodnih atomskih orbitala u molekularskom okruženju za sve atome hlora i sve atome litijuma.

$\text{Li}_n\text{Cl}$	$\sum\text{Cl}$ ( $3s$ )	$\sum\text{Cl}$ ( $3p$ )	$\sum\text{Cl}$ ( $3s + 3p$ )	$\text{id}\sum\text{Cl}$	$\sum\text{Li}$ ( $2s$ )	$\sum\text{Li}$ ( $2p$ )	$\sum\text{Li}$ ( $2s + 2p$ )	$\text{id}\sum\text{Li}$
$\text{LiCl}$	1.99	5.92	7.91	8	0.03	0.04	0.07	0
$\text{Li}_2\text{Cl}$	1.98	5.91	7.89	8	0.88	0.16	1.04	1
$\text{Li}_3\text{Cl}$	1.96	5.93	7.89	8	1.99	0.21	2.2	2
$\text{Li}_4\text{Cl}$	1.96	5.93	7.89	8	2.76	0.31	3.07	3
$\text{Li}_5\text{Cl}$	1.95	5.93	7.88	8	3.78	0.29	4.07	4
$\text{Li}_6\text{Cl}$	1.95	5.92	7.87	8	4.44	0.59	5.03	5
...								
$\text{Li}_2\text{Cl}_2$	3.96	11.80	15.76	16	0.16	0.06	0.22	0
$\text{Li}_3\text{Cl}_2$	3.94	11.82	15.76	16	0.98	0.19	1.17	1
$\text{Li}_4\text{Cl}_2$	3.92	11.84	15.76	16	2.01	0.19	2.20	2
$\text{Li}_5\text{Cl}_2$	3.92	11.82	15.74	16	2.69	0.47	3.16	3
...								
$\text{Li}_3\text{Cl}_3$	5.91	17.70	23.61	24	0.24	0.06	0.30	0
$\text{Li}_4\text{Cl}_3$	5.88	17.70	23.58	24	1.02	0.17	1.19	1
...								
$\text{LiCl}^+$	2.00	4.94	6.94	7	0.02	0.04	0.06	0
$\text{Li}_2\text{Cl}^+$	1.99	5.96	7.95	8	0.02	0.02	0.04	0
$\text{Li}_3\text{Cl}^+$	1.98	5.96	7.94	8	0.90	0.15	1.05	1
$\text{Li}_4\text{Cl}^+$	1.96	5.89	7.85	8	1.72	0.33	2.05	2
$\text{Li}_5\text{Cl}^+$	1.96	5.90	7.86	8	2.53	0.60	3.13	3
$\text{Li}_6\text{Cl}^+$	1.95	5.91	7.86	8	3.48	0.58	4.06	4
...								
$\text{Li}_2\text{Cl}_2^+$	3.98	10.90	14.88	15	0.06	0.02	0.08	0
$\text{Li}_3\text{Cl}_2^+$	3.96	11.90	15.86	16	0.08	0.03	0.11	0
$\text{Li}_4\text{Cl}_2^+$	3.94	11.80	15.74	16	0.93	0.25	1.18	1
$\text{Li}_5\text{Cl}_2^+$	3.92	11.92	15.74	16	1.84	0.33	2.17	2
...								
$\text{Li}_3\text{Cl}_3^+$	5.93	16.75	22.68	23	0.18	0.04	0.22	0
$\text{Li}_4\text{Cl}_3^+$	5.91	17.70	23.61	24	0.26	0.06	0.32	0
...								

Kod klastera sa dva i tri halogena atoma [ $\text{Li}_n\text{Cl}_2^{(0,+1)}$  ( $n \geq 2$ ) i  $\text{Li}_n\text{Cl}_3$  ( $n \geq 3$ )], situacija je slična prethodnoj. NEC za dva ili tri atoma hlora se može idealizovati sa  $[\text{core}]3s^23p^6$  (izuzeci su  $\text{Li}_2\text{Cl}_2^+$  i  $\text{Li}_3\text{Cl}_3^+$ ); dok su ON na svim Li atomima 1, 2 i 3 u  $\text{Li}_3\text{Cl}_2$  do  $\text{Li}_5\text{Cl}_2$ ; 0, 1 i 2 u  $\text{Li}_3\text{Cl}_2^+$  do  $\text{Li}_5\text{Cl}_2^+$ ; 1 kod  $\text{Li}_4\text{Cl}_3$ ; i 0 kod  $\text{Li}_4\text{Cl}_3^+$ . Zaključci su analogni: heterogeni litijum-hlor  $\text{Li}_n\text{Cl}_2^{(0,+1)}$  ( $n > 2$ ) i  $\text{Li}_n\text{Cl}_3$  ( $n > 3$ ) klasteri su sastavljeni od negativnih halogena  $\text{Cl}^-$  i pozitivno naelektrisanih  $\text{Li}_n^{(+1,+2)}$  motiva – litijumskih "kaveza"; pri jonizaciji elektron odlazi sa litijumskog "kaveza". Kod klastera sa istim brojem atoma litijuma i hlora,  $\text{Li}_2\text{Cl}_2^{(0,+1)}$  i  $\text{Li}_3\text{Cl}_3^{(0,+1)}$  se ne može govoriti o razdvojenim

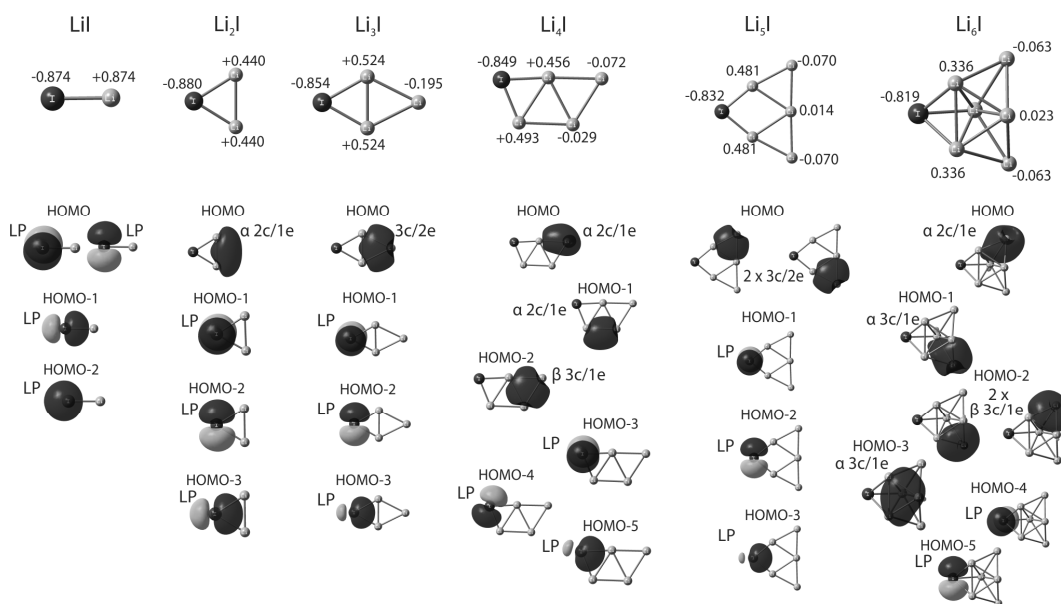
motivima halogena i litijuma – oni su mogu posmatrati i kao homogeni klasteri tipa  $(\text{LiCl})_n^{(0,+1)}$  ( $n=2,3$ ).

U vrstama  $(\text{LiCl})_n^{(0,+1)}$  i  $\text{Li}_{n+1}\text{X}_n^+$  ( $n=1,2,3$ ) svi valentni elektroni su lokalizovani na halogenim atomima, stoga za veze u ovim vrstama možemo reći da su jonske. U svim ostalim vrstama, postoji "višak elektrona" na Li atomima [1, 2, 3, 4, 5, (6, 7 i 8) elektrona kod  $\text{Li}_2\text{X}$  do  $\text{Li}_6\text{X}$  (do  $\text{Li}_9\text{I}$ ); 1, 2, 3 i 4 kod  $\text{Li}_3\text{X}^+$  do  $\text{Li}_6\text{X}^+$ ; 1, 2 i 3 kod  $\text{Li}_3\text{X}_2$  do  $\text{Li}_5\text{X}_2$ ; 1 i 2 kod  $\text{Li}_4\text{X}_2^+$  i  $\text{Li}_5\text{X}_2^+$ ; 1 kod  $\text{Li}_4\text{X}_3$ ; ukratko  $n - m$  elektrona kod  $\text{Li}_n\text{X}_m$  i  $n - m - 1$  elektrona kod katjonskih  $\text{Li}_n\text{X}_m^+$  klastera]. U tom svetlu, klasterne  $\text{Li}_n\text{X}_m$  ( $n \geq 2$ ,  $m = 1-3$ ,  $n > m$ ) i  $\text{Li}_n\text{X}_m^+$  ( $n \geq 3$ ,  $m = 1-3$ ,  $n > m+1$ ) možemo nazvati "hiperlitijumski" klasteri. Dakle, hiperlitijumski klasteri su oni gde postoji bar jedan elektron u višku, koji potiče od atoma litijuma, a koji nije predat halogenom elementu – to je kod neutralnih vrsta ispunjeno kada je broj atoma litijuma bar za jedan veći od broja halogenih atoma, dok je kod katjonskih uslov da broj litijumovih atoma bude bar za dva veći. Iz ovoga se vidi smisao prefiksa "hiper".

Jonske vrste sa zatvorenom ljuskom (za  $m = 1$  to su  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{I}^+$ ,  $\text{LiCl}$  i  $\text{Li}_2\text{Cl}^+$ ; za  $m = 2$  to su  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$  i  $\text{Li}_3\text{Cl}_2^+$ ; za  $m = 3$  to su  $\text{Li}_3\text{Cl}_3$  i  $\text{Li}_4\text{Cl}_3^+$ ) imaju najveće vezivne energija u svojoj grupi; dok jonske vrste koje su deficitarne u elektronima (za  $m = 1$  to su  $\text{LiI}^+$  i  $\text{LiCl}^+$ ; za  $m = 2$  to je  $\text{Li}_2\text{Cl}_2^+$ ; za  $m = 3$  to je  $\text{Li}_3\text{Cl}_3^+$ ) imaju najmanje vezivne energije. Hiperlitijumski klasteri imaju VE između najstabilnijih i najmanje stabilnih jonskih vrsta. Dopiranje  $\text{Li}_n$  klastera sa halogenim atomima dosta utiče na povećanje vezivne energije, najviše zbog veće energije veze kod  $\text{Li-X}$  u odnosu na odgovarajuću  $\text{Li-Li}$  vezu (energija disocijacije  $\text{Li}_2$  od  $101 \text{ kJ/mol}^{[115]}$  je mnogo manja od  $342 \text{ kJ/mol}^{[115]}$  kod  $\text{LiI}$  ili  $477 \text{ kJ/mol}^{[115]}$  kod  $\text{LiCl}$ ). Iz istog razloga se i VE povećavaju sa povećanjem broja halogenih atoma u klasterima. Vezivna energija opada sa povećanjem veličine klastera, što nam govori da je VE više povezana sa veličinom klastera nego sa tim da li vrsta ima otvorene ili zatvorene ljuske.

Na vrhu Slika 6.2.1. i 6.2.2., predstavljena je raspodela naelektrisanja u energetski najnižim izomerima  $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$  ( $n = 1-6$ ) klastera, preko prirodnih atomskih naelektrisanja (razlika naelektrisanja jezgra i sume okupacionih brojeva NAO na datom atomu). Na Slikama 6.2.3. i 6.2.4. predstavljena je raspodela naelektrisanja u energetski najnižim izomerima  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$  ( $n = 1-6$ ,  $m = 1-3$ ,  $n > m$ ) klastera. Može se videti da su kod svih vrsta (osim usled nedostatka elektrona nestabilnih  $\text{LiI}^+$  i  $\text{LiCl}^+$ ) atomi halogena

(I ili Cl) parcijalno negativno naelektrisanje, sa malim smanjenjem naelektrisanja pri promeni veličine klastera (u opsegu od oko  $-0.95$  do oko  $-0.8$ ). Pored toga, kod svih neutralnih hiperlitijumskih klastera, Li atomi koji su najdalje od atoma halogena imaju malo parcijalno negativno naelektrisanje (osim kod  $\text{Li}_2\text{I}$ ,  $\text{Li}_2\text{Cl}$  i  $\text{Li}_4\text{Cl}_3$  gde su dva i četiri Li atoma na istom rastojanju od halogena), dok unutrašnji Li atomi, imaju izraženo pozitivno naelektrisanje. Sličnu situaciju su uočili i Ivanić i ostali<sup>[99]</sup> za  $\text{Li}_n\text{X}$  ( $n = 3$  and  $5$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) klastera. S druge strane, kod jonskih vrsta svi Li atomi imaju parcijalno pozitivno naelektrisanje. Isti slučaj je i kod svih katjonskih klastera.

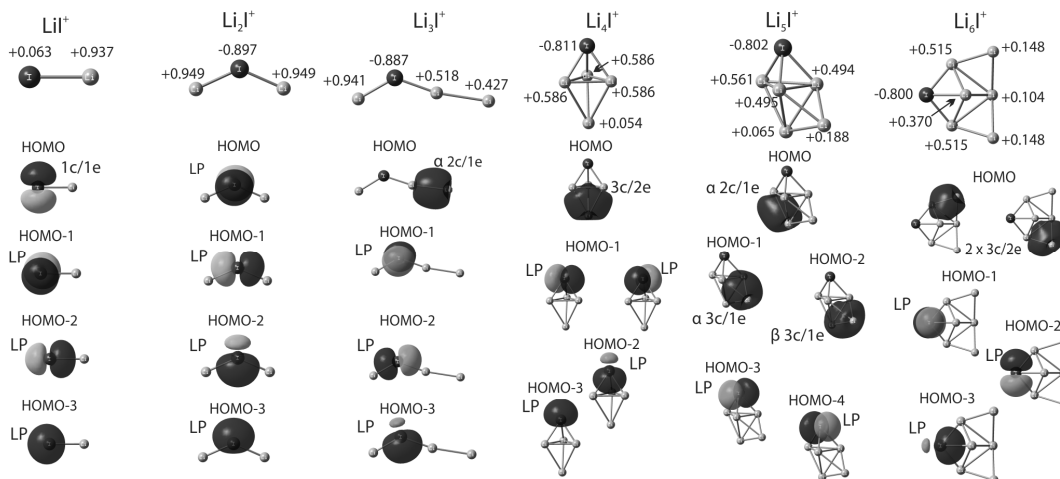


Slika 6.2.1. Raspodela naelektrisanja i nekoliko energetski najviših popunjenih prirodnih vezivnih orbitala za neutralne  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n = 2-6$ ) klastera.

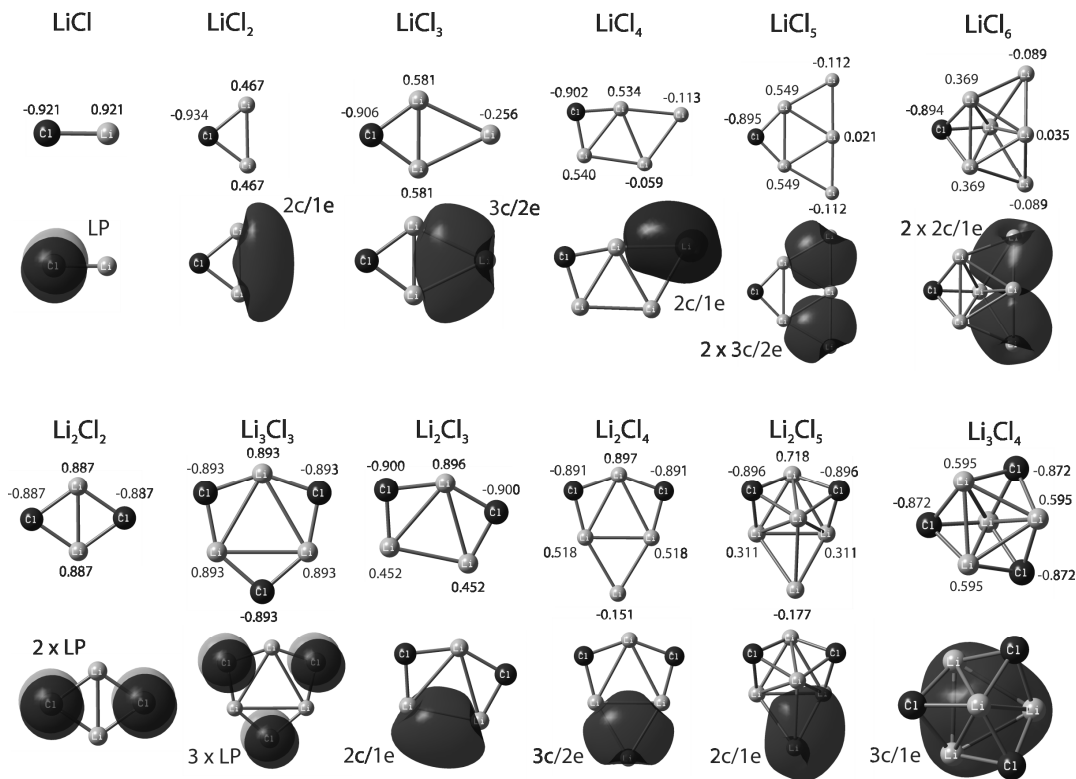
Na Slikama 6.2.1. i 6.2.2. prikazano je nekoliko najviših popunjenih prirodnih vezivnih orbitala (NBO) za  $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$  klastera. Za vrste sa zatvorenom ljuskom dat je jedan skup NBO ( $\alpha$  i  $\beta$  spin-NBO su degenerisane), dok su za vrste sa otvorenom ljuskom predstavljene odvojeno  $\alpha$  i  $\beta$  spin-NBO (kod orbitala centriranih na atomu joda  $\alpha$  i  $\beta$  spin-NBO su gotovo degenerisane i predstavljene su kao jedna). Na slikama 6.2.3. i 6.2.4. prikazane su samo najviše popunjene NBO za  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$  klastera.

Možemo uočiti da su prirodne orbitale centrirane na atomima joda, označene kao usamljeni par (eng. *lone pair* – LP), veoma slične za sve vrste. Slično je sa LP na

atomima hlora. Takođe, vidimo da su kod svih jonskih vrsta [ $\text{LiX}^{(0,+1)}$ ,  $\text{Li}_2\text{X}^+$  ( $\text{X}=\text{I}$  ili  $\text{Cl}$ ),  $\text{Li}_2\text{Cl}_2^{(0,+1)}$ ,  $\text{Li}_3\text{Cl}_3^{(0,+1)}$ ,  $\text{Li}_3\text{Cl}_2^+$  i  $\text{Li}_4\text{Cl}_3^+$ ] HOMO orbitale upravo ovi usamljeni parovi.

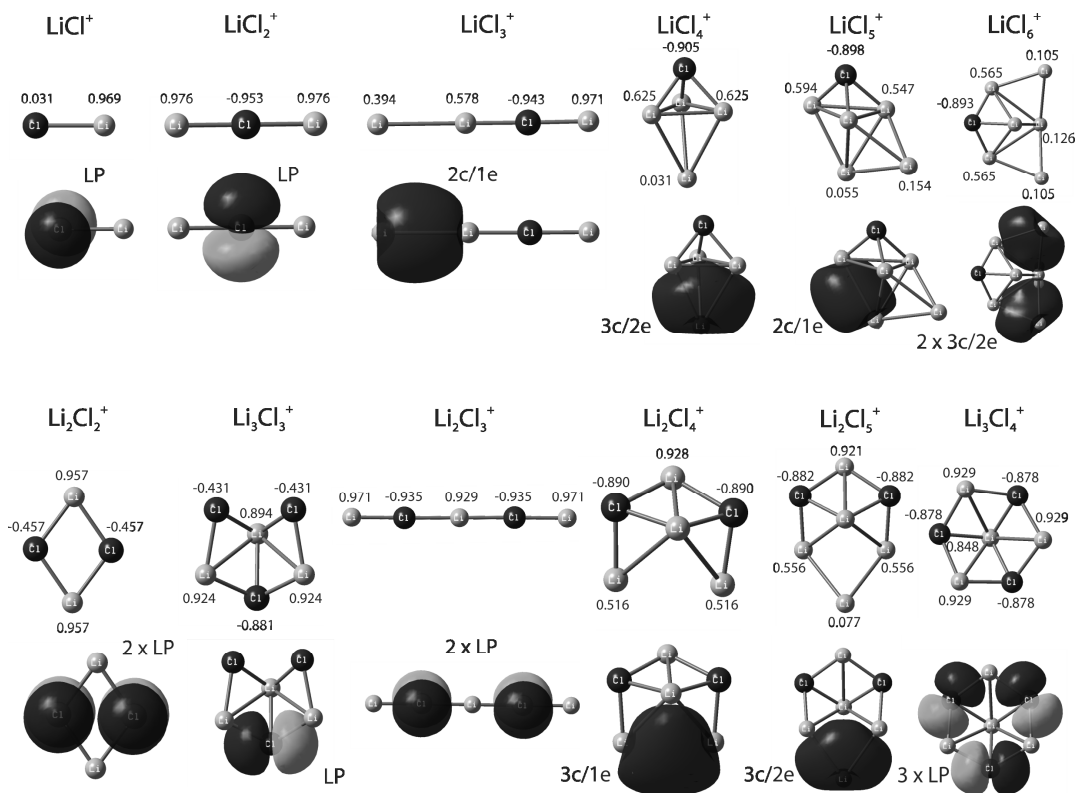


Slika 6.2.2. Raspodela naelektrisanja i nekoliko energetski najviših popunjenih prirodnih vezivnih orbitala za katjonske  $\text{Li}_n\text{I}^+$  ( $n = 2-6$ ) klustere.



Slika 6.2.3. Raspodela naelektrisanja i najviše popunjene prirodne vezivne orbitale za neutralne  $\text{Li}_n\text{Cl}_m$  klustere.





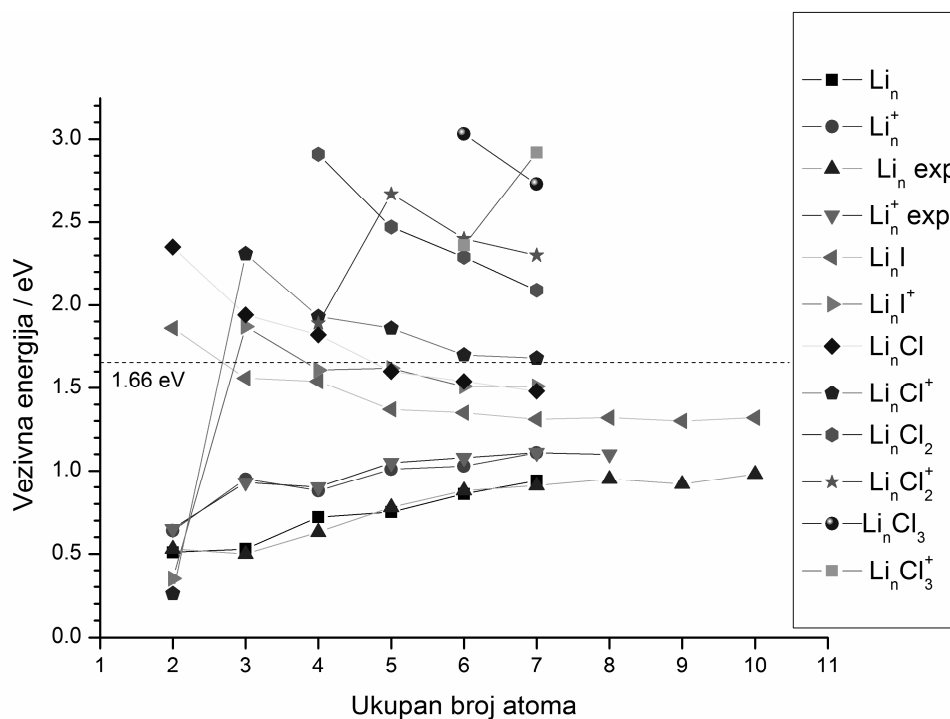
Slika 6.2.4. Raspodela naelektrisanja i najviše popunjene prirodne vezivne orbitale za katjonske  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^+$  klustere.

Kod hiperlitijumskih vrsta HOMO orbitale se nalaze na litijumskom "kavezu", i razlika u elektronskoj strukturi je upravo posledica razlika u ovim NBO. U neutralnim  $\text{Li}_3\text{I}$ ,  $\text{Li}_3\text{Cl}$  i  $\text{Li}_4\text{Cl}_2$ , sa zatvorenim ljuskama, HOMO su delokalizovane preko sva tri litijumova atoma ( $3c/2e$  NBO) u kavezu (kod  $\text{Li}_4\text{Cl}_2$  jedan Li atom ne pripada kavezu). U  $\text{Li}_5\text{I}$  i  $\text{Li}_5\text{Cl}$  imamo po dve degenerisane HOMO koje su delokalizovane preko tri litijumova atoma ( $3c/2e$ ). Ova vrsta NBO (tricentrična veza sa dva elektrona,  $3c/2e$  most-veza, ili  $\tau$ -veza<sup>[46]</sup>) je najpoznatije proširenje Levisovog koncepta. S druge strane, najviše orbitale u vrstama sa otvorenom ljuskom ( $\text{Li}_2\text{X}$ ,  $\text{Li}_4\text{X}$ ,  $\text{Li}_6\text{X}$  ( $\text{X}=\text{I}$  ili  $\text{Cl}$ ),  $\text{Li}_3\text{Cl}_2$  i  $\text{Li}_5\text{Cl}_2$ ) su popunjene sa jednim elektronom, i centrirane su između dva atoma litijuma ( $2c/1e$  spin-NBO).

Kod katjonjskih klastera sa zatvornom ljuskom analogna je situacija kao kod neutrala: kod  $\text{Li}_5\text{Cl}_2^+$  imamo jednu  $3c/2e$  HOMO, dok kod  $\text{Li}_6\text{X}^+$  imamo po dve degenerisane  $3c/2e$  HOMO. Za katjonske  $\text{Li}_4\text{I}^+$  i  $\text{Li}_4\text{Cl}^+$ , HOMO je delokalizovana između tri Li atoma ( $3c/2e$ ) (nema simetrijskih razloga da ne bude delokalizovana između sva četiri Li atoma, međutim korišćeni NBO softver je ograničen na tricentrične

veze). Slično, neutralima, najviše orbitale u hiperlitijumskim vrstama sa otvorenom ljuskom,  $\text{Li}_3\text{X}^+$  i  $\text{Li}_5\text{X}^+$  (X=I ili Cl) su centrirane između dva atoma litijuma (2c/1e spin-NBO). Posebno, kod vrsta  $\text{Li}_4\text{Cl}_3$  i  $\text{Li}_4\text{Cl}_2^+$  imamo tricentrične veze sa jednim elektronom (3c/1e).

Kako smo već rekli, neutralni hiperlitijumski klasteri  $\text{Li}_3\text{X}$ ,  $\text{Li}_5\text{X}$  i  $\text{Li}_4\text{Cl}_2$  i katjonski  $\text{Li}_4\text{X}^+$ ,  $\text{Li}_6\text{X}^+$  i  $\text{Li}_5\text{Cl}_2^+$  (X=I ili Cl), pokazuju povećanu stabilnost; važan razlog za povećanu stabilnost ovih vrsta sa zatvorenom ljuskom je delokalizacija tipa 3c/2e koja je energetski povoljnija od 2c/1e ili 3c/1e spin-NBO.



Slika 6.2.5. Vezivne energije po atomu (u eV) za homogene litijumske i heterogene litijum-halogen klasterne; izmerena vezivna energija za balk litijum (1.66 eV) je predstavljena isprekidanom crtom.

Pored već opisanih par-nepar oscilacija u stabilnosti, visoku stabilnost u poređenju sa susedima (Slika 6.2.5.) imaju  $\text{Li}_3\text{X}$  i  $\text{Li}_4\text{X}^+$  (X=I ili Cl) vrste. Povećana stabilnost se može delom racionalizovati pomoću žele modela – veoma stabilni klasteri metala imaju magičan broj valentnih elektrona (broj koji odgovara zatvorenoj ljusci). Magični brojevi su 2 ( $1s^2$ ), 8 ( $1s^2 1p^6$ ), 18 ( $1s^2 1p^6 1d^{10}$ ), 20 ( $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2$ ) itd. Prema modifikovanom modelu, nazvanom model fenomenoloških ljuski (eng. *phenomenological shell model* – PSM),<sup>[116,117]</sup> dopant indukuje malu perturbaciju i

redosled jednočestičnih energetske nivoa se menja u  $1s^2 1p^6 2s^2 1d^{10} 2p^6 \dots$  ukoliko je dopant elektronegativan. Međutim, kako je i u modifikovanom modelu pretpostavljena sferna simetrija, model daje tačne rezultate ukoliko se atom dopanta nalazi u centru.<sup>[117]</sup> Ako se heteroatom nalazi van centarske pozicije, kao u slučaju svih energetski najnižih hiperlitijumskih, bilo neutralnih ili katjonskih vrsta, sferna simetrija je narušena, i više nije moguće odrediti energetske nivoe koristeći prosti model elektronskih ljuski. Iz tih razloga, PSM se ne može koristiti za objašnjenje stabilnosti litijum-halogen klastera, bar na prvi pogled. Štaviše, u klasterima sastavljenim od atoma sa velikom razlikom u elektronegativnosti (eng. *difference in electronegativity* – DEN) (DEN za Li i I je oko 1.7, a za Li i Cl oko 2.0), formiranje elektronskih ljuski biva snažno potisnuto zbog formiranja jonske veze.<sup>[117]</sup> Ipak, u ovim klasterima često dolazi do razdvajanja između jonske veze i metalnog dela, pa se promena stabilnosti ovih sistema ipak može opisati pomoću modela elektronskih ljuski – ukoliko se razmatraju samo metalni delovi, sa 2, 8, 10, 20, ... elektrona kao magičnim brojevima.<sup>[117]</sup> Kako smo pokazali, jod i hlor kao dopanti, ne dele svoje valentne elektrone u elektronske ljuske, i hiperlitijumski  $Li_n X_m^{(0,+1)}$  klasteri se sastoje od  $m$  negativnih  $X^-$  i pozitivnog  $Li_n^{(+1,+2)}$  kaveza, pa za PSM uzimamo samo valentne elektrone iz  $Li_n^{(+1,+2)}$  kaveza. Dva elektrona u elektronskoj ljusci imaju  $Li_3X$  i  $Li_4Cl_2$  u  $Li_3^+$  kavezu, kao i  $Li_4X^+$  i  $Li_5Cl_2^+$  u  $Li_4^{2+}$  kavezu; osam elektrona imali bi npr.  $Li_9X$  i  $Li_{10}X_2$  u  $Li_8^+$  kavezu, ili  $Li_{10}X^+$  i  $Li_{11}X_2^+$  u  $Li_{10}^{2+}$  kavezu. Od klastera sa 8 elektrona u ljusci litijumskog kaveza, mi smo dodatno izračunali geometriju i stabilnost za  $Li_9I$ . Kao što predviđa PSM, neutralni  $Li_3X$ ,  $Li_4Cl_2$  i katjonski  $Li_4X^+$  i  $Li_5Cl_2^+$  klasteri pokazuju povećanu stabilnost u odnosu na susede. Međutim, stabilnost  $Li_9I$  ne odstupa od vrednosti kod suseda. Za litijumske klasterne dopirane atomima iz IVA grupe,<sup>[10]</sup> povećana stabilnost je uočena kod vrsta koje poseduju: a) konfiguraciju zatvorene elektronske ljuske u skladu sa PSM, b) geometriju velike simetrije, i c) koordinacioni broj dopanta koji je najmanje jednak broju Li atoma. Uzrok ograničene primene PS modela na litijum-halogen klasterne, uz već pomenut izostanak sferne simetrije, može biti i to što je za veće neutrane ( $Li_6I$  do  $Li_9I$ ) maksimalni koordinacioni broj atoma halogena tri, dakle znatno manji od broja Li atoma.

## 7. Zaključak

U radu je predstavljeno teorijsko istraživanje heterogenih klastera litijuma sa halogenim elementima (jodom i hlorom) –  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  ( $n = 2-6$ ,  $m = 1-3$ ,  $n \geq m$ ,  $\text{X} = \text{I}$  ili  $\text{Cl}$ ). Na osnovu DFT, metode spregnutih klastera i analize prirodnih vezivnih orbitala došli smo do sledećih zaključaka: 1) za računanje geometrijskih parametara većih klastera ovog tipa optimalna metoda je B3LYP/cc-pVTZ(Li,Cl), cc-pVTZ-PP(I); 2) kako smo ispitivali male klastere (sa najviše 7 atoma) koristili smo baze sa dodatnim difuznim funkcijama [aug-cc-pVTZ(-PP)] i četverostruke-zeta baze [cc-pVQZ]; 3) kombinacija izračunavanja CC energija u tačkama minimuma potencijalnih krivih određenih B3LYP metodom i koristeći ZPVE korekcije, takođe dobijene pomoću B3LYP metode, [RCCSD(T)/cc-pwCVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ] daje rezultate koji su u odličnoj saglasnosti sa prethodnim teorijskim i eksperimentalnim rezultatima za vezivne energije po atomu i energije jonizacije kod homogenih klastera litijuma; na osnovu toga RCCSD(T)//B3LYP nivo teorije koristili smo za izračunavanje energija kod heterogenih litijum-halogen klastera. 4) formiranje  $\text{Li}_n\text{X}^{(0,+1)}$  klastera od  $\text{Li}_{n-1}\text{X}^{(0,+1)}$  dodavanjem jednog atoma litijuma je najbolji opis rasta klastera sa povećanjem broja Li atoma; sa druge strane, formiranje  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  klastera zamenom atoma litijuma halogenim atomom u  $\text{Li}_{n+1}\text{X}_{m-1}^{(0,+1)}$ , najbolje opisuje rast klastera sa povećanjem broja atoma halogena; 5) geometrije heterogenih klastera litijuma ne razlikuju se mnogo bilo da je dopant jod ili hlor; 6) sa povećanjem broja atoma u klasteru, a naročito sa povećanjem broja halogenih atoma, broj izomera se brzo povećava; 7) vezivne energije po atomu za litijum-halogen klastere su veće u poređenju sa homogenim klasterima litijuma, međutim one opadaju sa povećanjem broja Li atoma, za razliku od trenda kod homogenih klastera – u limitu kada se broj Li atoma može smatrati mnogo većim od broja atoma halogena očekuje se poklapanje; 8) iz vrednosti energija jonizacija i disocijacija može se uočiti povećana stabilnost sistema sa parnim brojem elektrona (sistemi sa zatvorenim ljuskama), npr.  $\text{Li}_3\text{X}$ ,  $\text{Li}_4\text{X}^+$ ,  $\text{Li}_5\text{X}$ ,  $\text{Li}_6\text{X}^+$ ,  $\text{Li}_4\text{X}_2$ ,  $\text{Li}_5\text{X}_2^+$  itd. 9) sve heterogene  $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$  ( $n = 2-6$ ,  $m = 1-3$ ,  $n \geq m$ ) klastere možemo podeliti na jonske i hiperlitijumske; 10) u vrstama  $(\text{LiCl})_n^{(0,+1)}$  i  $\text{Li}_{n+1}\text{X}_n^+$  ( $n=1,2,3$ ) svi valentni elektroni su lokalizovani na halogenim atomima, dakle imamo jonske veze, i stoga za te vrste kažemo da su jonske; 11) vrste  $\text{Li}_n\text{X}_m$  ( $n \geq 2$ ,  $m = 1-3$ ,  $n > m$ ) i  $\text{Li}_n\text{X}_m^+$  ( $n \geq 3$ ,  $m = 1-3$ ,  $n > m+1$ ), zovemo hiperlitijumski klasteri – kod njih postoji bar jedan elektron u višku,

koji potiče od atoma litijuma, a koji nije predat halogenom elementu; 12) hiperlitijumski klasteri se mogu predstaviti kao vrste sastavljene od  $m$  negativnih halogena  $X^-$  i pozitivno naelektrisanih  $Li_n^{(+1,+2)}$  motiva – litijumskih "kaveza"; 13) pri jonizaciji elektron odlazi iz litijumskog kaveza; 14) jonske vrste sa zatvorenom ljuskom imaju najveće vezivne energije, jonske vrste sa otvorenom ljuskom imaju najmanje vezivne energije, dok se hiperlitijumski klasteri, po stabilnosti, nalaze između; 15) važan razlog povećane stabilnosti vrsta sa zatvorenim ljuskama je delokalizacija tipa  $3c/2e$ , koja je energetski povoljnija od tipičnih  $2c/2e$  veza. 16) kod jonskih katjonskih vrsta termodinamički je povoljnija reakcija disocijacije pri kojoj se dobija  $Li^+$ , dok je kod hiperlitijumskih katjonskih vrsta povoljnija reakcija pri kojoj se dobija neutralni Li atom; 17) stabilnost litijum-halogen klastera se može opisati u okviru PSM samo za male klastere koji imaju visoku simetriju i koordinacioni broj dopanta blizak broju Li atoma.

## Dodatak A. Slejterove determinante

Prostorna orbitala  $\psi_i(\vec{r})$  je funkcija vektora položaja  $\vec{r}$  i opisuje prostornu raspodelu elektrona takvu da je  $|\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r}$  verovatnoća nalaženja elektrona u maloj zapremini  $d\vec{r}$  oko  $\vec{r}$ . Da bi se potpuno opisao elektron, neophodno je odrediti spin. Talasna funkcija koja opisuje i prostornu raspodelu elektrona i njegov spin je spin-orbitala,  $\chi(\vec{x})$ , gde su u  $\vec{x}$  sadržane i prostorne ( $\vec{r}$ ) i spinske koordinate ( $\omega$ ). Od svake prostorne orbitale  $\psi(\vec{r})$ , mogu se formirati dve različite spin-orbitale – jedna koja odgovara spinu gore, a druga spinu dole – množenjem prostorne orbitale sa  $\alpha$  ili  $\beta$  spinskom funkcijom:

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Ukoliko bi se sistem sastojao od  $N$  neinteragujućih elektrona, odgovarajuća talasna funkcija bi mogla da se napiše u obliku proizvoda spin-orbitala za svaki pojedinačni elektron:

$$\Psi^{HP}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2)\cdots\chi_k(\vec{x}_N) \quad (\text{A.2})$$

Ovakva višeelektronska talasna funkcija se naziva Hartrijev proizvod. Međutim iako Hartrijev proizvod jasno izražava ideju o elektronima distribuiranim po jednelektronskim orbitalama, on ne može biti korektna talasna funkcija  $N$ -elektronskog interagujućeg sistema jer ne posmatra elektrone kao identične čestice i ne uzima u obzir njihov fermionski karakter (zahtev da talasna funkcija mora biti antisimetrična u odnosu na izmenu koordinata bilo kog para elektrona – Paulijev princip). Talasna funkcija koja zadovoljava ove uslove može se napisati u obliku Slejterove determinante:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Izmeni koordinata dva elektrona odgovara izmena dva reda u Slejterovoj determinanti koja tada menja znak (antisimetričnost zadovoljena). Ako se dva elektrona nalaze u istoj spin-orbitali, dve kolone su jednake, a determinanta je jednaka nuli (zadovoljen Paulijev princip). Ovom formom talasne funkcije, kretanja elektrona sa paralelnim spinovima je korelirano (ne mogu zauzeti istu tačku u prostoru). Međutim, kretanje elektrona sa suprotnim spinom ostaje nekorelirano, što je posledica predstavljanja talasne funkcije u formi jedne determinate. Uobičajeno je uvesti skraćenu notaciju Slejterove determinate, koja uključuje faktor normiranja i pokazuje samo dijagonalne elemente determinate. Zatim, ukoliko uvek izaberemo da se elektroni označavaju redom  $x_1, x_2, \dots, x_N$ , imamo sledeći zapis:

$$\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) = |\chi_i \chi_j \dots \chi_k\rangle \quad (\text{A.4})$$

## Dodatak B. Matrice gustine

U nerelativističkoj kvantnoj teoriji višečestičnih sistema, Šredingerova jednačina se odnosi na konfiguracioni prostor čije su dimenzije proporcionalne sa brojem čestica. Čak i kada je moguće naći rešenje sa zadovoljavajućom tačnošću, dobijena talasna funkcija je obično previše komplikovana da obezbedi fizičku sliku sistema. Ludvin (*P. O. Lowdin*) je u radu u kome se diskutuje o ovom problemu intepretacije, <sup>[118]</sup> pokazao da je moguće definisati matrice gustine, koje daju prostije i direktinije fizičko značenje od samih talasnih funkcija. Ukratko ćemo predstaviti njegov rad.

Razmotrimo sistem  $N$  identičnih fermionskih čestica sa koordinatama  $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N$  koje se kreću pod uticajem stalnog potencijla i svojih interakcija. Svaka koordinata  $\bar{x}_i$  je kombinacija prostorne koordinate ( $\vec{r}$ ) i spinske koordinate ( $\vec{\omega}$ ). Fizički sistem je opisan normiranom talasnom funkcijom,  $\Psi$ . Ona zadovoljava antisimterizacioni uslov:

$$P\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) = (-1)^p \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) \quad (\text{B.1})$$

gde je  $P$  permutacioni operator koji deluje na indekse  $N$  koordinata,  $p$  je parnost. Pri razmatranju konfiguracionog prostora, uzećemo da  $(dx) = dx_1 dx_2 \dots dx_N$  označava integraciju po svim koordinatama,  $(dx'_i)$  po svim koordinatama osim po  $\bar{x}_i$ ,  $(dx'_{ij})$  po svim koordinatama osim po  $\bar{x}_i$  i  $\bar{x}_j$ , itd.

Fizička veličina  $\Omega$  povezana sa datim sistemom predstavaljena je ermitskim operatorom  $\hat{\Omega}$  koji je simetričan u odnosu na indekse čestica. On se može izraziti u formi:

$$\hat{\Omega} = \hat{\Omega}_{(0)} + \sum_i \hat{\Omega}_i + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \hat{\Omega}_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \hat{\Omega}_{ijk} + \dots \quad (\text{B.2})$$

gde je svaki član multi-, jedno-, dvo-, tri-, ..., ili višečestični operator, redom; prim pored znaka sume govori da su izostavljeni svi članovi koji imaju dva ili više jednaka indeksa. Kako bismo izračunali srednju vrednost ove veličine u stanju okarakterisanom normiranom talasnom funkcijom  $\Psi$ , uvodimo skup matrica gustina različitog reda:

$$\begin{aligned} \gamma(\bar{x}'_1 | \bar{x}_1) &= N \int \Psi^*(1'23\dots N) \Psi(123\dots N)(dx'_1) \\ \Gamma(\bar{x}'_1 \bar{x}'_2 | \bar{x}_1 \bar{x}_2) &= \binom{N}{2} \int \Psi^*(1'2'3\dots N) \Psi(123\dots N)(dx'_{12}) \\ &\dots\dots \\ \Gamma^{(p)}(\bar{x}'_1 \bar{x}'_2 \dots \bar{x}'_p | \bar{x}_1 \bar{x}_2 \dots \bar{x}_p) &= \binom{N}{p} \int \Psi^*(1'2'3\dots p' \dots N) \Psi(123\dots p \dots N)(dx'_{12\dots p}) \\ &\dots\dots \\ \Gamma^{(N)}(\bar{x}'_1 \bar{x}'_2 \dots \bar{x}'_N | \bar{x}_1 \bar{x}_2 \dots \bar{x}_N) &= \Psi^*(1'2'3\dots N') \Psi(123\dots N) \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

pri čemu su  $i', i = 1, 2, 3, \dots, N$  skraćeno napisane koordinatne  $\bar{x}'_i$  i  $\bar{x}_i$  redom. Ove matrice gustine su ermitske, i antisimetrične u odnosu na promenu indeksa. Od posebne važnosti su pozitivno definisani dijagonalni elementi:

$$\begin{aligned} \gamma(\bar{x}_1) &= \gamma(\bar{x}_1 | \bar{x}_1) \\ \Gamma(\bar{x}_1 \bar{x}_2) &= \Gamma(\bar{x}_1 \bar{x}_2 | \bar{x}_1 \bar{x}_2) \\ &\dots\dots \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Dijagonalni elementi imaju sledeću fizičku interpretaciju:  $\gamma(\bar{x}_1) dv_1 =$  broj čestica  $\times$  verovatnoća nalaženja čestice unutar zapremine  $dv_1$  oko tačke  $\bar{r}_1$  sa spinom  $\bar{\omega}_1$ , pri čemu sve ostale čestice imaju proizvoljne položaje i spinove;  $\Gamma(\bar{x}_1 \bar{x}_2) dv_1 dv_2 =$  broj parova  $\times$  verovatnoća nalaženja jedne čestice unutar zapremine  $dv_1$  oko tačke  $\bar{r}_1$  sa spinom  $\bar{\omega}_1$ , i druge unutar zapremine  $dv_2$  oko tačke  $\bar{r}_2$  sa spinom  $\bar{\omega}_2$ , pri čemu sve ostale čestice imaju proizvoljne položaje i spinove; itd. Prema B.3, integracijom dobijamo:



$$\int \gamma(\bar{x}_1) dx_1 = N, \quad \int \Gamma(\bar{x}_1 \bar{x}_2) dx_1 dx_2 = N(N-1)/2$$

$$\int \Gamma^{(p)}(\bar{x}_1 \bar{x}_2 \dots \bar{x}_p) dx_1 dx_2 \dots x_p = \binom{N}{p} \quad (\text{B.5})$$

Vidimo da integracija matrice gustine prvog reda po koordinati 1 ima za rezultat broj čestica  $N$ , a integracija matrice gustine drugog reda po koordinatama 1 i 2 daje broj elektronskih parova. Kako su matrice gustine antisimetrične, one postaju nula matrice kada su dva (ili više) indeksa jednaka. Tako za dijagonalne elemente dobijamo:  $\Gamma(\bar{x}_1 \bar{x}_1) = 0$ ,  $\Gamma(\bar{x}_1 \bar{x}_2 \bar{x}_2) = 0, \dots$ , što pokazuje da za mala rastojanja, antisimetrizacioni uslov vodi korelacionim efektima, koji čestice sa paralelnim spinom drže strogo odvojenim.

Razmotrimo sada neki elektronski sistem (atom, molekul ili kristal) bez spoljašnjeg polja na absolutnoj nuli. Elektronski hamiltonijan u atomskim jedinicama je:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{B.6})$$

gde je  $r_{iA} = |r_i - R_A|$  rastojanje između  $i$ -tog elektrona i  $A$ -tog jezgra;  $r_{ij} = |r_i - r_j|$  rastojanje između  $i$ -tog i  $j$ -tog elektrona;  $R_{AB} = |R_A - R_B|$  rastojanje između  $A$ -tog i  $B$ -tog jezgra; a  $Z_{A(B)}$  atomski broj  $A(B)$ -tog jezgra. Prvi član u (B.6) je operator kinetičke energije svih elektrona; drugi član predstavlja Kulonovu interakciju između jezgara i elektrona; treći opisuje međusobno odbijanje elektrona; a četvrti član međusobno odbijanje jezgara. Srednju energiju sistema možemo predstaviti preko matrica gustina (pretpostavljamo da operatori deluju samo na koordinate bez prima):

$$\langle \hat{H} \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi (d\bar{x}) =$$

$$= -\frac{1}{2} \int \nabla_1^2 \gamma(\bar{x}_1' | \bar{x}_1) dx_1 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \gamma(\bar{x}_1) dx_1 + \int \frac{1}{r_{12}} \Gamma(\bar{x}_1 \bar{x}_2) dx_1 dx_2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{B.7})$$

Kako elektronski hamiltonijan (B.6) zavisi samo od jednoelektronskih i dvoelektronskih interakcija, vidimo da je za opis ovakvih sistema dovoljno poznavati samo matrice gustine prvog i drugog reda. Matrice gustine se mogu dobiti iz talasne funkcije  $\Psi$  ili iz matrica najvećeg reda  $k = N$ . Takođe od interesa je razmotriti obrnuti problem i videti koliko informacija iz matrica gustina nižeg reda  $k < N$  određuju talasnu funkciju, tj. fizičko stanje sistema. Pokazuje se da u Hartri-Fokovoj aproksimaciji gde je talasna

funkcija aproksimirana jednom Slejterovom determinantom, matrica gustine prvog reda  $\gamma(\bar{x}'_1|\bar{x}_1)$  sama određuje sve matrice višeg reda, talasnu funkciju, i posledično čitav fizički sistem.

Uvedimo ortonormirani skup diskretnih jednoelektronskih funkcija, spin-orbitala,  $\chi_k(\bar{x})$ , ( $k=1,2,3\dots$ ), takav da se svaka funkcija  $\psi(\bar{x})$  jedne koordinate može napisati u razvijenom obliku:

$$\psi(\bar{x}) = \sum_k \chi_k(\bar{x}) c_k, \quad c_k = \int \psi(\bar{x}_1) \chi_k^*(\bar{x}_1) dx_1 \quad (\text{B.8})$$

Uvođenjem spin-orbitala  $\chi_k(\bar{x}_i)$  za sve koordinate  $\bar{x}_i$ , svaku funkciju  $\Psi$  koja se može normirati, iz konfiguracionog prostora, možemo predstaviti u sledećoj formi:

$$\begin{aligned} \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) &= \sum_{k_1 k_2 \dots k_N} \chi_{k_1}(\bar{x}_1) \chi_{k_2}(\bar{x}_2) \dots \chi_{k_N}(\bar{x}_N) C(k_1, k_2, \dots, k_N), \\ C(k_1, k_2, \dots, k_N) &= \int \Psi(1, 2, \dots, N) \chi_{k_1}^*(\bar{x}_1) \chi_{k_2}^*(\bar{x}_2) \dots \chi_{k_N}^*(\bar{x}_N) (dx) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Izbor od  $N$  indeksa  $k_1, k_2, \dots, k_N$  zovemo konfiguracija, prostor opisan njihovim vrednostima  $k$  -prostor, a antisimetričnu veličinu  $C(k_1, k_2, \dots, k_N)$  možemo smatrati reprezentacijom talasne funkcije u  $k$  -prostoru. Permutovanjem indeksa, dobijamo odgovarajuće Slejterove derminante,  $\Psi_K(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) = (N!)^{1/2} \det\{\chi_{k_1} \chi_{k_2} \dots \chi_{k_N}\}$ . Na kraju razvoj talasne funkcije možemo napisati u sledećem obliku:  $\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) = \sum_K \Psi_K(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) C_K$ , gde je  $C_K = (N!)^{1/2} C(k_1, k_2, \dots, k_N)$ .

Analogno možemo razviti i matrice gustine, tako da za matricu gustine prvog reda imamo:

$$\gamma(\bar{x}'_1|\bar{x}_1) = \sum_{kl} \chi_k^*(\bar{x}'_1) \chi_l(\bar{x}_1) \gamma(l|k) \quad (\text{B.10})$$

Koeficijenti razvoja  $\gamma(l|k)$  mogu se smatrati reprezentacijom matrice gustine u  $k$  -prostoru. Oni formiraju ermitsku matricu i antisimetrični su pri promeni bilo koja dva indeksa. Dijagonalni elementi  $\gamma(k) = \gamma(k|k)$  se mogu interpretirati analogno dijagonalnim elementima u  $x$  -prostoru:  $\gamma(k) =$  broju čestica  $\times$  verovatnoća nalaženja čestice u  $k$  -toj spin-orbitali, pri čemu druge čestice okupiraju proizvoljne spin-orbitale. Njihova suma je (slično B.5) jednaka broju čestica,  $\sum_k \gamma(k|k) = N$ . Međutim i nedijagonalni elementi matrice gustine u  $k$  -prostoru mogu imati fizičko značenje.

Koristeći terminologiju kvantne hemije,  $\gamma(k|k)$  ćemo zvati red naelektrisanja  $k$ -te spin-orbitale, a koeficijent  $\gamma(l|k)$  red veze dve spin-orbitale,  $k$ -te i  $l$ -te (pridružujući termin “veza” proizvodu dve spin-orbitale u (B.9)). Dakle, matrica gustine prvog reda,  $\gamma(l|k)$ , u  $k$ -prostoru se zove matrica reda naelektrisanja i reda veze. Pokazuje se da važi  $0 \leq \gamma(k) \leq 1$ , tj. da red naelektrisanja u određenoj  $k$ -toj spin-orbitali leži uvek između 0 i 1, i jednak je tačno 1 ukoliko se  $k$ -ta spin-orbitala pojavljuje u svim konfiguracijama u razvoju talasne funkcije po Slejterovim determinantama,  $\Psi = \sum_K \Psi_K C_K$ . Takođe,  $\gamma(k)$  se može interpretirati kao prosečan broj čestica u  $k$ -toj spin-orbitali.

### B.1. Prirodne spin-orbitale

Kako je odgovarajuća matrica gustine prvog reda  $\gamma(l|k)$ , u  $k$ -prostoru ermitska, moguće je naći unitarnu transformaciju koja ovu matricu prevodi u dijagonalnu formu, sa svojstvenim vrednostima na dijagonali,  $n_{kk} = n_k$ . Uvođenjem novih spin-orbitala  $\varphi_k$ , dobijenih unitarnom transformacijom početnih  $\chi_k$ , možemo matricu gustine napisati kao:

$$\gamma(\bar{x}'_1|\bar{x}_1) = \sum_k n_k \varphi_k^*(\bar{x}'_1) \varphi_k(\bar{x}_1) \quad (\text{B.11})$$

Ovakva forma je karakteristična po tome da su svi redovi veza (nedijagonalni elementi) iščezli, i zato nove spin-orbitale  $\varphi_k$ , nazivamo prirodnim spin-orbitalama. Odgovarajući redovi naelektrisanja  $n_k$ , koji su svojstvene vrednosti matrice gustine, nazivaju se okupacioni brojevi, jer predstavljaju srednji broj čestica u svakoj prirodnoj spin-orbitali. Okupacioni brojevi zadovoljavaju sledeće uslove:  $0 \leq n_k \leq 1$ , i  $\sum_k n_k = N$ .

## 8. Literatura

- [1] P.M. Ossi, in: *Disordered Materials*, Springer, Berlin Heidelberg, **2006**, pp. 207–265.
- [2] M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 677.
- [3] W. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 611.
- [4] W. Knight, K. Clemenger, W. De Heer, W. Saunders, M. Chou, M. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 2141.
- [5] R.S. Berry, B.M. Smirnov, *Phys. Rep.* **2013**, 527, 205.
- [6] A.W. Castleman, S.N. Khanna, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 2664.
- [7] H. Wu, S. Desai, L.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 212.
- [8] S.A. Claridge, A.W. Castleman, S.N. Khanna, C.B. Murray, A. Sen, P.S. Weiss, *ACS Nano* **2009**, 3, 244.
- [9] N.F. Mott, *Metal–Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London, **1990**.
- [10] R. Busani, M. Folkers, O. Cheshnovsky, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 3836.
- [11] R.E. Leuchtner, A. C. Harms, A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 2753.
- [12] A. C. Harms, R.E. Leuchtner, S.W. Sigsworth, A. W. Castleman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5673.
- [13] S. Khanna, P. Jena, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 1664.
- [14] S. Khanna, P. Jena, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 219, 479.
- [15] D.E. Bergeron, A.W. Castleman, T. Morisato, S.N. Khanna, *Science* **2004**, 304, 84.
- [16] D.E. Bergeron, P.J. Roach, A. W. Castleman, N.O. Jones, J.U. Reveles, S.N. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16048.
- [17] A. Welford Castleman, S.N. Khanna, A. Sen, A.C. Reber, M. Qian, K.M. Davis, S.J. Peppernick, A. Ugrinov, M.D. Merritt, *Nano Lett.* **2007**, 7, 2734.
- [18] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [19] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.

- [20] R. Rousseau, D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 2574.
- [21] R. Rousseau, D. Marx, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 5091.
- [22] M. Saunders, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 621.
- [23] T.B. Tai, M.T. Nguyen, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 1119.
- [24] R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796.
- [25] K.A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 11113.
- [26] P.J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 5219.
- [27] P.J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 3106.
- [28] J. Watts, J. Gauss, R. Bartlett, *J. Chem. Physics.* **1993**, 98, 8718.
- [29] K.A. Peterson, K.E. Yousaf, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 174116.
- [30] H. J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schutz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Koppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, K. Pfluger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, A. Wolf, MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs; Available at: <http://www.molpro.net>.
- [31] R. Lindh, *Theor. Chim. Acta* **1993**, 85, 423.
- [32] F. Eckert, P. Pulay, H.-J. Werner, *J. Comput. Chem.* **1997**, 18, 1473.
- [33] G. Rauhut, A. El Azhary, F. Eckert, U. Schumann, H.-J. Werner, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1999**, 55, 647.
- [34] A.E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 4066.
- [35] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J.

- Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. V Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision C.01; Gaussian: Wallingford, CT, **2004**.
- [36] J.R. Rusk, W. Gordy, *Phys. Rev.* **1962**, 127, 817.
- [37] D.R. Lide, P. Cahill, L.P. Gold, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 156.
- [38] S.H. Bauer, T. Ino, R.F. Porter, *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 685.
- [39] M.Z. Milovanović, S. V. Jerosimić, *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, 114, 192.
- [40] J. Đustebek, S. Veličković, S. Jerosimić, M. Veljković, *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 1641.
- [41] J. Đustebek, M. Milovanović, S. Jerosimić, M. Veljković, S. Veličković, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 556, 380.
- [42] W. Klemperer, W.G. Norris, A. Büchler, A.G. Emslie, *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 1534.
- [43] F.B. van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J.H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1873.
- [44] R.G. Pearson, **2005**, 117, 369.
- [45] F. Weinhold, C.R. Landies, *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012.
- [46] F. Weinhold, C.R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [47] J. Koutecky, P. Fantucci, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 539.
- [48] B. Rao, P. Jena, *Phys. Rev. B* **1985**, 32, 2058.
- [49] B. Rao, P. Jena, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 2867.
- [50] I. Boustani, W. Pewestorf, P. Fantucci, *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 9437.
- [51] V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Koutecky, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1035.
- [52] R. Rousseau, D. Marx, *Phys. Rev. A* **1997**, 56, 617.

- [53] R. Rousseau, D. Marx, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2982.
- [54] N. Goel, S. Gautam, K. Dharamvir, *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, 112, 575.
- [55] E. Florez, P. Fuentealba, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 1080.
- [56] S.E. Wheeler, K.W. Sattelmeyer, P.V.R. Schleyer, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 4683.
- [57] S.E. Wheeler, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 204328.
- [58] A.N. Alexandrova, A.I. Boldyrev, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, 1, 566.
- [59] B. Temelso, C.D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 064315.
- [60] T.B. Tai, P.V. Nhat, M.T. Nguyen, S. Li, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 7673.
- [61] R. Fournier, J.B.Y. Cheng, A. Wong, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 9444.
- [62] J.F. Pérez, E. Florez, C.Z. Hadad, P. Fuentealba, A. Restrepo, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 5749.
- [63] D. Yepes, S.R. Kirk, S. Jenkins, A. Restrepo, *J. Mol. Model.* **2012**, 18, 4171.
- [64] A. Monari, J. Pitarch-Ruiz, G.L. Bendazzoli, S. Evangelisti, J. Sanchez-Marin, *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, 110, 874.
- [65] M. Verdichio, S. Evangelisti, T. Leininger, A. Monari, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 094301.
- [66] P. Dugourd, D. Rayane, P. Labastie, B. Vezin, J. Chevaleyre, M. Broyer, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 433.
- [67] C. Brechignac, H. Busch, P. Cahuzac, J. Leygnier, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 6992.
- [68] E. Benichou, A.R. Allouche, M. Aubert-Frecon, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd, D. Rayane, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 290, 171.
- [69] D.R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86th Ed., Taylor and Francis: Boca Raton, FL, 2005.
- [70] M.W. McGeoch, R.E. Schlier, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 99, 347.
- [71] K.A. Nguyen, K. Lammertsma, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1608.
- [72] T.B. Tai, M.T. Nguyen, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 489, 75.

- [73] T.B. Tai, M.T. Nguyen, *Chem. Phys.* **2010**, 375, 35.
- [74] S. Bandaru, A. Chakraborty, S. Giri, P.K. Chattaraj, *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, 112, 695.
- [75] H.P. Cheng, R.N. Barnett, U. Landman, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 1820.
- [76] B.T. Truong, V.N. Pham, M.T. Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 11477.
- [77] C. Sporea, F. Rabilloud, X. Cosson, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 6032.
- [78] D. Hao, J. Liu, J. Yang, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 10113.
- [79] T.B. Tai, M.T. Nguyen, *J. Comput. Chem.* **2012**, 33, 800.
- [80] G. Gopakumar, P. Lievens, M.T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 4353.
- [81] V.T. Ngan, J. De Haeck, H.T. Le, G. Gopakumar, P. Lievens, M.T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 9080.
- [82] R.O. Jones, A.I. Lichtenstein, J. Hutter, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 4566.
- [83] Y. Yuan, L. Cheng, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, 113, 1264.
- [84] A. Aguado, A. Ayuela, J. López, J. Alonso, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 15353.
- [85] Y. Qu, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, 151, 712.
- [86] K. Yokoyama, N. Haketa, H. Tanaka, K. Furukawa, H. Kudo, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 330, 339.
- [87] N. Haketa, K. Yokoyama, H. Tanaka, H. Kudo, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2002**, 577, 55.
- [88] P. Fuentealba, A. Savin, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 11531.
- [89] S. Gautam, K. Dharamvir, N. Goel, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 6383.
- [90] P. Fuentealba, L. Padilla-Campos, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 102, 498.
- [91] L. Padilla-Campos, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 1357.
- [92] T. Baruah, D. Kanhere, R. Zope, *Phys. Rev. A* **2001**, 63, 1.
- [93] M. Deshpande, a. Dhavale, R.R. Zope, S. Chacko, D.G. Kanhere, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **2000**, 62, 062302.



- [94] R. Tang, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 9255.
- [95] Y.-J. Xi, Y. Li, D. Wu, Z.-R. Li, *Comput. Theor. Chem.* **2012**, 994, 6.
- [96] D. Hou, D. Wu, W.-M. Sun, Y. Li, Z.-R. Li, *J. Mol. Graph. Model.* **2015**, 59, 92.
- [97] J. Tong, Y. Li, D. Wu, Z.-J. Wu, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6081.
- [98] P.v.R. Schleyer, *New Horizon of Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht, 1983.
- [99] J. Ivanic, C.J. Marsden, D.M. Hassett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 10, 822.
- [100] G.L. Gutsev, A.I. Boldyrev, *Chem. Phys.* **1981**, 56, 277.
- [101] G.L. Gutsev, A.I. Boldyrev, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 92, 262.
- [102] E. Rehm, A.I. Boldyrev, P. v R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4834.
- [103] A.N. Alexandrova, A.I. Boldyrev, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 554.
- [104] M. Veljković, O. Nešković, M. Miletić, K.F. Zmbov, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, 10, 619.
- [105] O.M. Nesković, M. V Veljković, S.R. Velicković, L.T. Petkovska, A.A. Perić-Grujić, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, 17, 212.
- [106] S. Velicković, V. Djordjević, J. Cvetičanin, J. Djustebek, M. Veljković, O. Nesković, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, 20, 3151.
- [107] S.R. Veličković, V.J. Koteski, J.N. Belošević Čavor, V.R. Djordjević, J.M. Cvetičanin, J.B. Djustebek, M. V. Veljković, O.M. Nešković, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 448, 151.
- [108] S.R. Veličković, J.B. Djustebek, F.M. Veljković, B.B. Radak, M. V Veljković, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2012**, 26, 443.
- [109] S.R. Veličković, J.B. Djustebek, F.M. Veljković, M. V Veljković, *J. Mass Spectrom.* **2012**, 47, 627.
- [110] Ş. Şentürk, *Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* **2011**, 66, 372.
- [111] A.W. Potts, E.P.F. Lee, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **1979**, 75, 941.
- [112] G. Platel, *J. Chim. Phys.* **1965**, 62, 1176.
- [113] T.M. Miller, D.G. Leopold, K.K. Murray, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*

**1986**, 85, 2368.

- [114] J. Berkowitz, C.H. Batson, G.L. Goodman, *J. Chim. Phys.* **1980**, 77, 631.
- [115] K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*, van Nostrand-Reinhold, New York, 1978.
- [116] C. Yeretziant, *J. Chem. Phys.* **1995**, 99, 123.
- [117] E. Janssens, S. Neukermans, P. Lievens, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2004**, 8, 185.
- [118] P.O. Löwdin, *Phys. Rev.* **1955**, 97, 1474.

## 9. Prilog

### **Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije:**

1. Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima, M<sub>22</sub>

1.1. Đustebek, J., Milovanović, M., Jerosimić, S., Veljković, M. & Veličković, S. **Theoretical and experimental study of the non-stoichiometric Li<sub>n</sub>I (n = 3 and 5) clusters.** *Chem. Phys. Lett.* 556, 380–385 (2013).

1.2. Milovanović, M. Z. & Jerosimić, S. V. **Theoretical investigation of geometry and stability of small lithium-iodide Li<sub>n</sub>I (n=2-6) clusters.** *Int. J. Quantum Chem.* 114, 192–208 (2014).

2. Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini, M<sub>33</sub>

2.1. M. Milovanović, **The structure of hyperlithiated Li<sub>5</sub>I molecule.** 11<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Physical Chemistry 2012, Contributed papers & abstracts of poster contributions, Ed. S. Anić and Ž. Čupić, Publisher: Society of Physical Chemists of Serbia, Belgrade, Serbia, September 24-28, 2012, p.106.

3. Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu, M<sub>34</sub>

3.1. M. Milovanović & S. Jerosimić, **Geometries and stability of neutral and cationic hyperlithiated clusters - Li<sub>n</sub>I<sup>(0,+1)</sup> (n=1-6).** 8<sup>th</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries: Chemistry for the new horizon, Book of Abstracts, Ed. Sofija Sovilj and Aleksandar Dekanski, Publisher: Serbian Chemical Society, Belgrade, Serbia, June 27-29, 2013. p.106.

3.2. Milan Z. Milovanović & Stanka V. Jerosimić, **Geometries, stability and bonding in small lithium-chloride clusters – Li<sub>n</sub>Cl<sup>(0,+1)</sup> (n=1-6).** 50th Symposium on Theoretical Chemistry 2014, Quantum Chemistry and Chemical Dynamics, Vienna, Austria, September 14-18, Vienna: University of Vienna, 2014.

### ***Ostali radovi:***

#### 1. Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima, M<sub>21</sub>

1.1. Perić, M., Jerosimić, S., Mitić, M., Milovanović, M. & Ranković, R. **Underlying theory of a model for the Renner–Teller effect in tetra-atomic molecules: X<sub>2</sub>Π<sub>u</sub> electronic state of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>**. *J. Chem. Phys.* 142, 174306 (2015).

#### 2. Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima, M<sub>22</sub>

2.1. Milovanović, M. Z. & Jerosimić, S. V. **An ab initio study of antimony dicarbide (C<sub>2</sub>Sb)**. *Chem. Phys. Lett.* 565, 28–34 (2013).

#### 3. Radovi u međunarodnim časopisima, M<sub>23</sub>

3.1. Radisavljević M., Kačeva T., Vukićević I., Nišavić M., Milovanović M. & Petković M., **Sensitivity and accuracy of organic matrix-assisted laser desorption and ionization mass spectrometry of FeCl<sub>3</sub> is higher than in matrix-free approach**. *Eur. J. Mass Spectrom.* 19, 77 (2013).

#### 4. Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu, M<sub>34</sub>

4.1. S. Jerosimić, Lj. Stojanović, M. Milovanović & M. Perić, **Ab initio study of the ground and low-lying excited electronic states of C<sub>2</sub>P, C<sub>2</sub>As, and C<sub>2</sub>Sb**. COST Action CM0805 “The Chemical Cosmos”, Final Annual Conference, Windsor, UK, April 2-5, 2013, p.56.

4.2. S. Jerosimić & M. Milovanović, **Structural isomers of dicyanoacetylene ions: a theoretical study**. 8th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries: Chemistry for the new horizon, Book of Abstracts, Ed. Sofija Sovilj and Aleksandar Dekanski, Publisher: Serbian Chemical Society, Belgrade, Serbia, June 27-29, 2013, p.116.

4.3. M. Milovanović & S. Jerosimić, **An ab initio study of antimony dicarbide (C<sub>2</sub>Sb)**. 8th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries: Chemistry for the new horizon, Book of Abstracts, Ed. Sofija Sovilj and Aleksandar Dekanski, Publisher: Serbian Chemical Society, Belgrade, Serbia, June 27-29, 2013, p.105.

4.4. S. Jerosimic & M. Milovanovic, **Iron monocyanoide (FeCN): an ab initio investigation of vibronic and spin-orbit effects in low-lying electronic states**. Our astrochemical history CM1401, Book of abstracts, First general meeting in Prague, May 25-29, 2015.

5. Saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampana u izvodu, M<sub>64</sub>

5.1. M. Milovanović & S. Jerosimić, **An ab initio calculation of the vibronic energy levels in the  $X^2\Pi$  electronic state of C<sub>2</sub>Sb**. 2<sup>st</sup> National conference on electronic, atomic, molecular and photonic physics, CEAMPP 2011, Contributed papers & abstracts of invited lectures, Ed. A.R. Milosavljević, S. Dujko, B.P. Marinković, Publisher: Institute of Physics, Belgrade, Serbia, June 21-25, 2011, p.119.

## 10. Biografija autora

Milan Milovanović je rođen 09.10.1987. godine u Rači, gde je završio osnovnu školu i Gimnaziju. Nakon toga upisao je osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, 2006. godine. Diplomirao je 2010. godine sa prosečnom ocenom 9,92. Naziv teme završnog rada je bio: “Struktura i energije rastvaranja  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  primenom *ab initio* metoda”. Od 2010. do 2011. godine pohađao je master studije na Fakultetu za fizičku hemiju i diplomirao sa prosečnom ocenom 9,80. Naziv teme master rada je bio: “*Ab initio* proučavanje vibronskih nivoa osnovnog elektronskog stanja  $\text{C}_2\text{Sb}$ ”.

Nakon završetka osnovnih studija dobio je povelju za najboljeg studenta generacije 2009/2010 Fakulteta za fizičku hemiju, nagradu fonda Sestre Bulajić za najbolji odbranjen diplomski rad na Fakultetu za fizičku hemiju u 2010. godini, i godišnju nagradu (za 2011. godinu) Srpskog hemijskog društva za izuzetan uspeh u toku studija.

U toku 2011. godine upisao je doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Od januara 2012. zaposlen je kao istraživač na projektu br. 172040, „Struktura i dinamika molekulskih sistema u osnovnim i pobuđenim elektronskim stanjima”, čiji je rukovodilac dr Mihajlo Etinski. Od 2014. je asistent na Fakultetu za fizičku hemiju.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани Милан Миловановић

број индекса 302/2011

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Теоријска истраживања геометрије, стабилности и хемијских веза у малим кластерима литијума са халогенима

- 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, 9.10.2015.



Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милан Миловановић

Број индекса 302/2011

Студијски програм докторске студије физичке хемије (академске)

Наслов рада Теоријска истраживања геометрије, стабилности и хемијских веза у малим кластерима литијума са халогенима

Ментори др Станка Јеросимић, ванредни професор и др Миљенко Перић, професор емеритус, редовни члан САНУ

Потписани Милан Миловановић

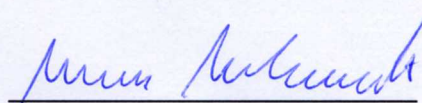
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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

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

**Потпис докторанда**

У Београду, 9.10.2015.





Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

Теоријска истраживања геометрије, стабилности и хемијских веза у малим кластерима литијума са халогенима која је моје ауторско дело.

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

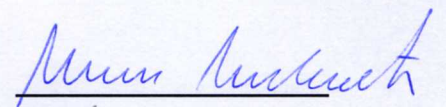
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 9.10.2015.



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

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

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

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

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

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