



NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Na I redovnoj sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju, održanoj **15.10.2015.** godine, imenovani smo u Komisiju za pregled i ocenu doktorske disertacije master fizikohemičara Milana Milovanovića, asistenta na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, pod naslovom: „**Teorijska istraživanja geometrije, stabilnosti i hemijskih veza u malim klasterima litijuma sa halogenima**“. Pošto smo pregledali doktorsku disertaciju, predložili izmene, i nakon što je kandidat uvažio sve primedbe i ispravio tekst disertacije, podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija Milana Milovanovića napisana je na 101 strana kucanog teksta i sadrži sledeća poglavlja: *Uvod* (13 strana), *Cilj rada* (1 stranu), *Kompjutacione metode* (17 strana), *Definicije veličina i oznaka* (3 strane), *Klasteri litijuma* (34 strane), *Diskusija* (14 strana), *Zaključak* (2 strane), *Dodatak A i B* (6 strana) i *Literatura* 118 referenci (7 strana). Kandidat je uz tekst disertacije priložio i spisak radova proisteklih iz doktorske disertacije i spisak svih radova (3 strane), Biografiju (1 strana) i dodatke propisane pravilima Univerziteta o podnošenju doktorskih disertacija na odobravanje.

Rad sadrži ukupno 27 slika (4 slike iz postojeće literature, 23 slike koje predstavljaju vlastite rezultate) i 19 tabela u poglavljima *Kompjutacione metode*, *Klasteri litijuma* i *Diskusija* koje predstavljaju naučni doprinos kandidata.

U poglavlju *Uvod* definisan je pojam klastera. Predstavljena je klasifikacija klastera na osnovu veličine i sastava. Opisane su veze u klasterima i izgrađivački proces. Dat je osvrt na praktični i fundamentalni značaj klastera. Zatim su razmatranja ograničena na klasterne metala, pri čemu su predstavljeni osnovni geometrijski i elektronski modeli ovih klastera.

U poglavlju *Cilj rada* je dat siže rada: ispitivanje elektronske strukture osnovnih stanja svih razmatranih klastera, zatim geometrija, hemijske veze i stabilnost malih klastera

metala pomoću metoda kvantne hemije, na primeru homogenih i hetoregenih klastera litijuma.

U poglavlju *Kompjutacione metode* su dati osnovi elektronskih strukturnih metoda (metode spregnutih klastera, CC, i teorije funkcionala gustine, DFT) korišćenih u izračunavanjima. Takođe, opisana je *kik*-procedura za dobijanje strukturnih izomera. Zatim je detaljno prikazana metodologija istraživanja, uz analizu opravdanosti izbora nivoa teorije.

U poglavlju *Klasteri litijuma* su najpre predstavljeni prethodni rezultati za homogene klasterne litijuma, a onda upoređeni sa rezultatima dobijenim sa izabranim nivoom teorije u ovoj disertaciji. Nakon toga, dat je pregled literature o heterogenim klasterima litijuma, i sistematski su prikazani rezultati za klasterne litijum-jod i litijum-hlor. Prikazane su geometrije svih izomera neutralnih i katjonskih vrsta, promena stabilnosti (preko vezivne energije po atomu, energije disocijacije, energije jonizacije, hemijskog potencijala i hemijske čvrstine) sa veličinom i sastavom. Takođe, ukratko je opisano i eksperimentalno dobijanje ovih klastera.

U poglavlju *Diskusija* je opisan mehanizam rasta heterogenih klastera litijuma sa povećanjem broja atoma litijuma i povećanjem broja halogenih atoma. Na osnovu analize prirodnih vezivnih orbitala (NBO analiza), opisana je elektronska struktura ovih klastera i izvršena podela na jonske i hiperlitijumske vrste.

U poglavlju *Zaključak* su sumirani rezultati teze.

B. Opis rezultata teze

Predmet ovog rada su mali neutralni i pozitivno naelektrisani heterogeni klasteri litijuma sa halogenima – $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$ i $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$ ($n = 1-6$, $m = 1-3$, $n \geq m$). Metode su teorijske – teorija funkcionala gustine (DFT), metoda spregnutih klastera (CC) i analiza prirodnih vezivnih orbitala (NBO).

Na osnovu DFT i CC rezultata pokazano je da je za izračunavanje geometrijskih parametara većih klastera ovog tipa optimalna metoda kombinacija B3LYP funkcionala i trostruke *zeta*-baze [B3LYP/cc-pVTZ(Li,Cl), cc-pVTZ-PP(I)]. Kod ispitivanja manjih klastera (u ovom slučaju sa najviše 7 atoma) kompjutaciono je prihvatljivo koristiti i baze sa dodatnim difuznim funkcijama [aug-cc-pVTZ(-PP)] i četvorostruke *zeta*-baze [cc-pVQZ], koje daju nešto preciznije rezultate. Kombinacija CC energija [RCCSD(T)/cc-pwCVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ] u tačkama ravnotežnih geometrija dobijenih pomoću B3LYP metode, kao i ZPVE korekcija, kod homogenih klastera litijuma, daje rezultate za vezivne energije po atomu i energije jonizacije, koji su u odličnoj saglasnosti sa eksperimentalnim i prethodnim teorijskim rezultatima (dobijenim sa znatno kompjutaciono

zahtevnijim metodama). Iz tog razloga RCCSD(T)//B3LYP nivo teorije korišćen je za izračunavanje energija kod heterogenih litijum-halogen klastera.

Prikazan je mehanizam rasta klastera, pomoću kojeg je zaključeno da je formiranje $\text{Li}_n\text{X}^{(0,+1)}$ klastera od $\text{Li}_{n-1}\text{X}^{(0,+1)}$ dodavanjem jednog atoma litijuma 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. Na osnovu izračunatih geometrijskih struktura izomera, zaključeno je da se geometrija heterogenih klastera litijuma ne razlikuje mnogo u zavisnosti od dopanta (jod ili hlor). Takođe, sa povećanjem broja atoma u klasteru, a naročito sa povećanjem broja halogenih atoma, broj izomera se ubrzano povećava.

Vezivne energije po atomu za litijum-halogenske klastere su izračunate, i pokazano je da 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. Na osnovu vrednosti energija jonizacija i disocijacija uočena je povećana stabilnost sistema sa parnim brojem elektrona (sistemi sa zatvorenim ljuskama), npr. Li_3X , Li_4X^+ , Li_5X , Li_6X^+ , Li_4X_2 , Li_5X_2^+ itd.

Na osnovu rezultata NBO analize, heterogeni $\text{Li}_n\text{X}_m^{(0,+1)}$ ($n = 2-6$, $m = 1-3$, $n \geq m$) klasteri su klasifikovani na jonske i hiperlitijumske: u jonskim klasterima, $(\text{LiCl})_n^{(0,+1)}$ i $\text{Li}_{n+1}\text{X}_n^+$ ($n=1,2,3$), svi valentni elektroni su lokalizovani na halogenim atomima i oni poseduju jonske veze; kod hiperlitijumskih vrsta, Li_nX_m ($n \geq 2$, $m = 1-3$, $n > m$) i Li_nX_m^+ ($n \geq 3$, $m = 1-3$, $n > m+1$), postoji bar jedan elektron u višku, koji potiče od atoma litijuma, a koji nije predat halogenom elementu. Pokazano je da se hiperlitijumski klasteri mogu predstaviti kao vrste sastavljene od m negativnih halogena X^- i pozitivno naelektrisanih $\text{Li}_n^{(+1,+2)}$ motiva – litijumskih "kaveza". Na osnovu prirodnih elektronskih konfiguracija, zaključeno je da pri jonizaciji elektron odlazi sa litijumskog kaveza. Na osnovu rezultata za vezivne energije po atomu, zaključeno je da su jonske vrste sa zatvorenom ljuskom najstabilnije, jonske vrste sa otvorenom ljuskom imaju najmanju stabilnost, dok se hiperlitijumski klasteri nalaze između. Važan razlog povećane stabilnosti vrsta sa zatvorenim ljuskama je delokalizacija tipa $3c/2e$, koja je energetski povoljnija od tipičnih $2c/2e$ veza.

C. Usporedna analiza rezultata teze sa rezultatima iz literature

Počevši od 1980-tih, teorijski su ispitivane elektronske osobine i geometrije malih klastera alkalnih metala [J. Koutecky, P. Fantucci, *Chem. Rev.* 1986, 86, 539]. Kasnije, teorijski rezultati za homogene klastere litijuma dobijeni su pomoću preciznih G3B3 i CCSD(T)/CBS metoda [T.B. Tai, P.V. Nhat, M.T. Nguyen, S. Li, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 7673]. Takođe, dostupni su eksperimentalni rezultati za energije jonizacije i vezivne energije kod litijumskih klastera [P. Dugourd, D. Rayane, P. Labastie, B. Vezin, J. Chevalere, M. Broyer, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 433; C. Brechignac, H. Busch, P. Cahuzac, J. Leygnier, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 6992; E. Benichou, A.R. Allouche, M. Aubert-Frecon, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd, D. Rayane, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 290, 171]. U ovom radu je pokazano da su rezultati vezivnih energija i energija jonizacije, dobijeni pomoću CCSD(T) energije za B3LYP optimizovane geometrije i ZPVE korekcije, u odličnoj saglasnosti kako sa vremenski zahtevnim metodama optimizacije geometrija i računanja frekvencija sa CCSD(T), tako i sa eksperimentalnim podacima.

Dobro je poznato da litijum gradi klastere sa različitim elementima (sa H, B, Be, Al, Na, Mg, Si, Ge, O, Cu, F, Cl, Br, I...). Šlejer i ostali [P.v.R. Schleyer, *New Horizon of Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht, 1983.] su teorijski pokazali da su klasteri tipa Li_nX ($n > 1$, X halogen) termodinamički stabilni, i da se mogu predstaviti kao vrste sastavljene od negativnog X^- jona i pozitivno naelektrisanog litijumskog "kaveza", pri čemu su upotrebili naziv "hiperlitijumski" (eng. *hyperlithiated*) klasteri. Takođe, kod Li_nX ($n = 3$ i 5 ; $X = F, Cl$) primćeno je da Li atomi koji su najdalje od elektronegativnog halogena imaju negativno parcijalno naelektrisanje, dok unutrašnji Li atomi imaju pozitivno naelektrisanje [J. Ivanić, C.J. Marsden, D.M. Hassett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 10, 822]. Nedavno su objavljeni prvi DFT i CC teorijski rezultati geometrija i energija jonizacija za energetski najniže izomere neutralnih i pozitivno naelektrisanih litijum-jod klastera, Li_nI ($n = 2, 4, 6$) [J. Đustebek, S. Veličković, S. Jerosimić, M. Veljković, *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 1641], a zatim i za Li_nI ($n = 3, 5$) [J. Đustebek, M. Milovanović, S. Jerosimić, M. Veljković, S. Veličković, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 556, 380]. Klasteri tipa Li_nCl ($n = 1-7$) teorijski su ispitivani pomoću B3LYP/6-311g+(2d,2p) metode [Ş. Şentürk, *Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* **2011**, 66, 372]; date su geometrije i energetske osobine. Neutralni i naelektrisani klasteri litijuma sa halogenim elementima tipa Li_nX_m ($X = Cl$ i I ; $n > 1$) su dobijeni termalnom jonizacijom u masenom spektrometru i određene su njihove energije jonizacije [S. Veličković, V. Djordjević, J. Cvetičanin, J. Djustebek, M. Veljković, O. Nesković, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, 20, 3151; S.R. Veličković, J.B. Djustebek,

F.M. Veljković, B.B. Radak, M. V Veljković, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2012**, 26, 443; J. Đustebek, S. Veličković, S. Jerosimić, M. Veljković, *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 1641; J. Đustebek, M. Milovanović, S. Jerosimić, M. Veljković, S. Veličković, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 556, 380].

U ovoj tezi sistematski su ispitivane strukturne i energetske osobine svih niskoenergetskih izomera $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$ i $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$ ($n = 1-6$, $m = 1-3$, $n \geq m$) klastera. Strukture najnižih izomera za $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$ ($n = 1-5$) i svih izomera $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$ ($n = 1-6$) su u saglasnosti sa prethodno objavljenim, osim za Li_4I^+ , za koji je pronađen stabilniji izomer. Prvi put su predstavljeni izomeri $\text{Li}_n\text{I}^{(0,+1)}$ i $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,+1)}$ ($n = 1-6$, $m = 2$ i 3 , $n \geq m$), kao i najniži izomeri za Li_7I , Li_8I i Li_9I klastera. Predstavljen je mehanizam rasta klastera. Praćena je promena stabilnosti sa povećanjem broja Li atoma s jedne i halogenih atoma (Cl) s druge strane, na osnovu više energetskih parametara (vezivne energije po atomu, energije jonizacije, energije disocijacije, hemijskog potencijala i hemijske čvrstine) pri čemu je uočena karakteristična alternacija kod vrsta sa parnim i neparnim brojem elektrona. Dobijene teorijske energije jonizacije su u saglasnosti sa eksperimentalnim. NBO analizom je potvrđeno postojanje hiperlitijumskih struktura.

D. Naučni radovi i saopštenja iz oblasti teze

Iz oblasti teze Milana Milovanovića publikovana su dva rada u istaknutim naučnim časopisima međunarodnog značaja (M_{22}), jedno saopštenje sa međunarodnih naučnih skupova štampano u celini (M_{33}) i dva saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu (M_{34}).

1. Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima M_{22} :

1.1. Đustebek, J., Milovanović, M., Jerosimić, S., Veljković, M. & Veličković, S. **Theoretical and experimental study of the non-stoichiometric Li_nI ($n=3$ 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_nI ($n = 2-6$) clusters.** *Int. J. Quantum Chem.* 114, 192–208 (2014).

2. Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini M_{33} :

2.1. M. Milovanović, “The structure of hyperlithiated Li_5I molecule”, 11th 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 M₃₄:

3.1. M. Milovanović, S. Jerosimić, “**Geometries and stability of neutral and cationic hyperlithiated clusters - Li_nI^(0,+1) (n=1-6)**“, 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.106.

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

E. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog, može se zaključiti da rezultati kandidata predstavljaju originalan i važan naučni doprinos ispitivanju heterogenih klastera alkalnih metala. Delovi teze kandidata publikovani su u vidu dva rada u istaknutim naučnim časopisima međunarodnog značaja (M₂₂), od kojih je u jednom radu koji je objavljen na 17 strana, kandidat prvi autor, jedno saopštenje sa međunarodnih naučnih skupova štampano u celini (M₃₃) i dva saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu (M₃₄).

Osim navedenih radova iz disertacije, kandidat ima objavljene rezultate iz drugih oblasti teorijske hemije i hemijske fizike, sa ukupno četiri rada u vrhunskim i istaknutim međunarodnim časopisima, od kojih je u dva rada prvi autor (videti prilog).

Na osnovu izloženog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da rad Milana Milovanovića pod naslovom „**Teorijska istraživanja geometrije, stabilnosti i hemijskih veza u malim klasterima litijuma sa halogenima**“ prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora fizičko-hemijskih nauka i odobri njenu javnu odbranu.

Komisija:

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“

Prilog: Bibliografija kandidata

1. Naučni radovi objavljeni u naučnim časopisima međunarodnog značaja

1.1. Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima ($M_{21}=8$)

1.1.1. Perić, M., Jerosimić, S., Mitić, M., Milovanović, M. & Ranković, R. Underlying theory of a model for the Renner–Teller effect in tetra-atomic molecules: $X_2\Pi_u$ electronic state of $C_2H_2^+$, *J. Chem. Phys.* **142**, 174306 (2015).

1.2. Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima ($M_{22}=5$)

1.2.1. Milovanović, M. Z. & Jerosimić, S. V. An ab initio study of antimony dicarbide (C_2Sb). *Chem. Phys. Lett.* **565**, 28–34 (2013).

1.2.2. Đustebek, J., Milovanović, M., Jerosimić, S., Veljković, M. & Veličković, S. Theoretical and experimental study of the non-stoichiometric Li_nI ($n=3$ and 5) clusters. *Chem. Phys. Lett.* **556**, 380–385 (2013).

1.2.3. Milovanović, M. Z. & Jerosimić, S. V. Theoretical investigation of geometry and stability of small lithium-iodide Li_nI ($n = 2-6$) clusters. *Int. J. Quantum Chem.* **114**, 192–208 (2014).

1.3. Radovi u međunarodnim časopisima ($M_{23}=3$)

1.3.1. 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 $FeCl_3$ is higher than in matrix-free approach. *Eur. J. Mass Spectrom.* **19**, 77 (2013).

2. Naučna saopštenja

2.1. Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini ($M_{33}=1$)

2.1.1. M. Milovanović, “The structure of hyperlithiated Li_5I molecule”, 11th 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.

2.2. Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu ($M_{34}=0,5$)

2.2.1. S. Jerosimić, Lj. Stojanović, M. Milovanović, M. Perić, “Ab initio study of the ground and low-lying excited electronic states of C_2P , C_2As , and C_2Sb “, COST Action CM0805 “The Chemical Cosmos”, Final Annual Conference, Windsor, UK, April 2-5, **2013**, p.56.

2.2.2. 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.

2.2.3. M. Milovanović, S. Jerosimić, “An *ab initio* study of antimony dicarbide (C_2Sb)“, 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.

2.2.4. M. Milovanović, S. Jerosimić, “Geometries and stability of neutral and cationic hyperlithiated clusters - $Li_nI^{(0,+1)}$ ($n=1-6$)“, 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.106.

2.2.5. Milan Z. Milovanović, Stanka V. Jerosimić, “Geometries, stability and bonding in small lithium-chloride clusters – $Li_nCl^{(0,+1)}$ ($n=1-6$)“, 50th Symposium on Theoretical Chemistry 2014, Quantum Chemistry and Chemical Dynamics, Vienna, Austria, September 14-18, Vienna: University of Vienna, 2014.

2.2.6. 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.

2.3. Saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampana u izvodu ($M_{64}=0,2$)

2.3.1. M. Milovanović, S. Jerosimić, “An ab initio calculation of the vibronic energy levels in the $X^2\Pi$ electronic state of C_2Sb “, 2st 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.