

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Filip M. Veljković

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA
I
SVOJSTVA KLASTERA
KALIJUM-HALOGENIDA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Filip M. Veljković

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION
AND
PROPERTIES OF POTASSIUM
HALIDE CLUSTERS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

MENTOR I ČLANOVI KOMISIJE

Mentor

*Dr Aleksandra Perić Grujić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu – Tehnološko-metalurški fakultet*

Članovi komisije

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

*Dr Aleksandar Orlović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu – Tehnološko-metalurški fakultet*

*Dr Boris Lončar, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu – Tehnološko-metalurški fakultet*

Datum odbrane:

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija urađena je u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu, pod rukovodstvom dr Suzane Veličković, u okviru projekta „Efekti dejstva laserskog zračenja i plazme na savremene materijale pri njihovoj sintezi, modifikaciji i analizi“ finansiranom od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (broj projekta 172019, rukovodilac dr Milan Trtica).

Iskreno se zahvaljujem dr Suzani Veličković na podršci i poverenju, kao i pruženoj nesebičnoj pomoći u svim fazama izrade disertacije. Njeno strpljenje, stručnost, znanje u mnogome su doprineli kvalitetu ove teze, ali i mom profesionalnom razvoju.

Veliku zahvalnost dugujem i mentorki profesorki dr Aleksandri Perić Grujić na profesionalnoj podršci, nesebičnoj pomoći i dragocenim savetima.

Profesoru dr Aleksandru Orloviću, zahvaljujem se na svim sugestijama i savetima.

Zahvaljujem se profesoru dr Borisu Lončaru na sugestijama i savetima oko konačnog formulisanja disertacije.

I na kraju, ali ne i na poslednjem mestu, mojim roditeljima, sestri i supruzi dugujem beskonačno veliko HVALA, na neizmernoj ljubavi, strpljenju, razumevanju i nesebičnoj podršci koju su mi pružali svih ovih godina.

REZIME:

Sinteza, karakterizacija i svojstva klastera kalijum-halogenida

Masena spektrometrija sa Knudsen-ovom ćelijom (eng. *Knudsen cell mass spectrometry*, *KCMS*, odnosno masena spektrometrija sa efuzionom ćelijom ili masena spektrometrija molekulskog snopa) je metoda kojom se proučavaju osobine neorganskih supstanci, poput metala i njihovih legura (posebno oksida, sulfida, selenida, telurida i halogenida). Ova metoda koristi se i za dobijanje, analizu i karakterizaciju klastera, grupe konstituenata (atoma, molekula) međusobno povezanih vezama različite jačine. *KCMS*-om mogu se dobiti i informacije o kvalitativnom sastavu gasovite faze odnosno o identitetu molekula koji nastaju u hemijskim reakcijama pod neravnotežnim uslovima, kao i uticaju vremena, temperature i gustine fluksa upadnih čestica na brzinu stvaranja novih molekula, parcijanom pritisku svih pojedinačnih gasovitih komponenti, promenama parcijalnog pritiska sa temperaturom, kao i kinetici procesa isparavanja. Takođe, koristi se i za izračunavanje parcijalnih pritisaka pojedinačnih komponenti u zasićenoj pari korišćenjem jednačina koje povezuju jonske intenzitete i parcijalne pritiske, povezivanjem eksperimentalno određenih veličina, inteziteta jona i temperature u ćeliji sa pritiskom zasićene pare ispitivane supstance.

Postojanje klastera kalijum-halogenida (K_nX , $X = F, Cl, Br, I$) je teorijski opisano, mada do sada nisu eksperimentalno dobijeni usled velikog rasipanja jona, šuma i gubitka određene količine neutrala koji nastaju u samoj klasičnoj Knudsen-ovoj efuzionoj ćeliji, što, između ostalog, otežava identifikaciju spektra. Stoga je, u okviru ove doktorske disertacije, predloženo novo konstrukciono rešenje za primenu Knudsen-ove efuzione ćelije koje se odnosi na promenu položaja ćelije u odnosu na jonsku komoru, kao i drugačiju tehniku jonizacije – tehnika površinske ili termalne jonizacije, čime je omogućena sinteza, karakterizacija i određivanje svojstava K_nX klastera. Naime, konstruisanje, na ovaj način, stabilnog izvora jona klastera, rezultiralo je u direktnom stvaranju jona, detektovanju klastera niskih jonskih prinosa, kao i karakterizaciji i određivanju svojstava određenih vrsta klastera. Upravo, koristeći klasterne definisane veličine i sastava, kao elementarne komponente, omogućilo je stvaranje nereaktivnih stabilnih materijala sa unapred definisanim osobinama.

Ključne reči: klasteri kalijum-halogenida, modifikovana Knudsen-ova efuziona ćelija, novo konstrukciono rešenje.

Naučna oblast: **TEHNOLOŠKO INŽENJERSTVO**

Uža naučna oblast: **HEMIJSKO INŽENJERSTVO**

UDK broj: **546.32:549.4**

ABSTRACT:

Synthesis, characterization and properties of potassium halide clusters

Knudsen cell mass spectrometry, KCMS, or mass spectrometry with effusion cell or molecular beam mass spectrometry, is a method for investigating properties of inorganic substances such as metals and their alloys (in particular oxide, sulfide, selenide, telluride and halogenide). This method is also used for the synthesis, analysis and characterization of clusters, groups of constituents (atoms, molecules) connected with bonds of different strength. Furthermore, it provides the information about the vapor phase qualitative composition or identity of the molecules that are formed in chemical reactions under equilibrium conditions, as well as the effects of time, temperature and incident particles flux density on generating speed of new molecules, partial pressure of individual gaseous components, changes in partial pressure with temperature, as well as the kinetics of the process of evaporation. It is also applied to calculate the partial pressures of the individual components in the saturated steam using equations that connect ion intensities and partial pressures, connecting experimentally determined size, intensity and temperature of ions in the cell with the saturated vapor pressure of tested substance.

The existence of potassium halide clusters (K_nX , $X = F, Cl, Br, I$) is theoretically described, although, till now, they have not been experimentally obtained due to the large ion spreading, noise, and loss of a certain amount of neutrals generated by common Knudsen effusion cell, which, among the other things, makes the identification of the spectrum difficult. Therefore, this doctoral dissertation, proposed a new structural solution for Knudsen's effusion cell implementation that resulted in changing the position of the cell in relation to the ion chamber, as well as the use of different ionization technique, the technique of surface or thermal ionization, enabling to synthesize, characterize and determine properties of K_nX clusters. This modification provided, through the construction of a stable source of ion clusters, a direct ion generation, detection of clusters with low yields, as well as determination of the properties of certain types of clusters. Particularly, synthesis of clusters with predefined

size, composition and thus, properties provides the opportunity to create new, non-reactive, stable materials.

Keywords: potassium halide clusters, modified Knudsen effusion cell, new structural solution.

Research area: **TECHNOLOGICAL ENGINEERING**

Research field: **CHEMICAL ENGINEERING**

UDC number: **546.32:549.4**

SADRŽAJ

I UVOD	1
II TEORIJSKI DEO.....	6
1. MASENA SPEKTROMETRIJA KAO TEHNIKA SINTEZE KLASTERA	7
1.1. KRATAK ISTORIJAT RAZVOJA TEHNIKE	8
1.2. TIPOVI JONIZACIJE	11
1.3. KNUDSEN-OVA EFUZIONA ČELIJA.....	16
1.4. TIPOVI MASENIH ANALIZATORA	21
1.5. TIPOVI SISTEMA ZA DETEKCIJU	26
2. KLASTERI	30
2.1. KLASTERI ALKALNIH METALA	32
2.2. HETEROGENI KLASTERI ALKALNIH METALA DOBIJENI KNUDSEN-OVOM EFUZIONOM ČELIJOM	34
2.3. METALNI KLASTERI KALIJUM-HALOGENIDA	35
III EKSPERIMENTALNI DEO	39
1. KARAKTERISTIKE I SPECIFIČNOSTI MASENOG SPEKTROMETRA TIPA MS-1-MT	40
2. JONSKI IZVORI	42
3. MAGNETNI MASENI ANALIZATOR.....	45
4. SISTEM ZA DETEKCIJU JONA.....	47
5. VAKUUM SISTEM.....	49
6. MASENI SPEKTAR.....	51
IV REZULTATI I DISKUSIJA	53
1. UVODNA RAZMATRANJA.....	54
2. NOVO KONSTRUKCIONO REŠENJE PRIMENE KNUDSEN-OVE EFUZIONE ČELIJE ZA POTREBE FORMIRANJA KLASTERA KALIJUM-HALOGENIDA	54
3. KLASTERI KALIJUM-HALOGENIDA.....	59
V ZAKLJUČAK	108
VI LITERATURA	112
BIOGRAFIJA	123
PRILOZI	125

***SPISAK TABELA I
SLIKA***

Spisak tabela

- Tabela 1. Prikaz određenih osobina pojedinih analizatora, poput R_z , masenog opsega, preciznosti (jedinica atomske mase, eng. atomic mass unit, amu), nivoa optimalne detekcije (predstavljene u pg), dinamičkog opsega za skenirajuće i SIM analizatore. 21
- Tabela 2. Podela klastera prema jačini hemijske veze. Opisana četiri tipa klastera razlikuju se međusobno po stepenu lokalizovanosti/delokalizovanosti valentnih elektrona konstituenata (Reinhard i Suraud, 2004). 31
- Tabela 3. Podela klastera na osnovu veličine i broja atoma. 32
- Tabela 4. Klasteri dobijeni KCMS metodom, materijali kojima je punjena ćelija, energije disocijacije i energije jonizacije dobijenih klastera i jonskih vrsta (Veljković i saradnici, 2016; Kudo, 2001, 1993, 1992; Kudo i Zmbov, 1991; Kudo i saradnici, 1978). 34
- Tabela 5. Energije jonizacije klastera K_2F^+ , K_2Cl^+ , K_2Br^+ i K_2I^+ određene pomoću tronitnog izvora i konstrukcionog rešenja predloženog u ovoj doktorskoj disertaciji. 59
- Tabela 6. Vrednosti energija jonizacije klastera K_n^+ i K_nF^+ ($n = 2 - 6$) izračunate na osnovu eksperimentalno određenih parametara. 69
- Tabela 7. Vrednosti energija jonizacije klastera Li_nF^+ i K_nF^+ ($n = 2 - 6$) izračunate na osnovu ekperimentalno dobijenih parametara. 72
- Tabela 8. Vrednosti energija jonizacije klastera K_n^+ , K_nCl^+ ($n = 2 - 6$) i $K_nCl_{n-1}^+$ ($n = 3$ i 4) izračunate na osnovu eksperimentalno određenih parametara. 83
- Tabela 9. Vrednosti energija jonizacije klastera K_n^+ , K_nBr^+ ($n = 2 - 4, 6$) i $K_nBr_{n-1}^+$ ($n = 3 - 5$) izračunate pomoću eksperimentalno dobijenih parametara. 95
- Tabela 10. Izračunate vrednosti energija jonizacije klastera Li_nBr^+ i K_nBr^+ ($n = 2 - 4, 6$) na osnovu eksperimentalno određenih parametara. 96
- Tabela 11. Vrednosti energija jonizacije klastera K_n^+ i K_nI^+ ($n = 2 - 6$) izračunate na osnovu eksperimentalno dobijenih parametara. 104

Spisak slika

Slika 1.	Thomson-ova katodna cev za merenje m/e odnosa (http://www.rsc.org/education/eic/issues/2010May/MassSpectrometryTheEarlyDays.asp).....	8
Slika 2.	Prvi maseni spektrograf (http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/07/astons-mass-spectrograph).....	9
Slika 3.	Blok shema masenog spektrometra.....	10
Slika 4.	Shematski prikaz nastajanja jona EI tehnikom.	12
Slika 5.	Shematski prikaz EI izvora.....	12
Slika 6.	Shematski prikaz jonizacije pomoću MALDI uređaja.	14
Slika 7.	Shematski prikaz API izvora.	15
Slika 8.	Shematski prikaz Knudsen-ove efuzione ćelije. Dc – prečnik ćelije; Dp – prečnik otvora; Wspirala – grejač; strelice – tok molekula nastao isparavanjem uzorka, odnosno proces efuzije molekula iz ćelije.	17
Slika 9.	Princip nastanka jona pomoću EI tehnike (Veljković i saradnici, 2016).	17
Slika 10.	Kvadrupolni analizator (www.chromacademy.com).	22
Slika 11.	Shematski prikaz jon trap analizatora.	23
Slika 12.	Shematski prikaz TOF analizatora. Dva tipa detektora, linearni detektor i reflektrom.	25
Slika 13.	Magnetni analizator (https://nationalmaglab.org).	26
Slika 14.	Shematski prikaz umnožavanja elektrona kod detektora sa diskretnom dinodom.....	28
Slika 15.	Shematski prikaz elektronskog pojačavača sa kontinualnom dinodom.....	29
Slika 16.	Komponente masenog spektrometra tipa MS-1-MT. 1 – SI izvor; 2 – EI izvor; 3 – kolektor elektrona; 4 – Knudsen-ova efuziona ćelija; 5 – uvodnik gasa; 6 – pumpe vacuum sistema; 7 – boca sa gasom; 8 – manometri; 9 – elektrometar; 10 – pisač.....	40
Slika 17.	Tehnike rada masenog spektrometra tipa MS-1-MT.	42
Slika 18.	EI jonski izvor. 1 – snop elektrona; 2 – jonizaciona komora; 3 – magnet za fokusiranje elektronskog snopa; 4 – katoda i trap elektrona; 5 – elektrode za izvlačenje snopa jona; 6 – fokusirajuće sočivo, 7 – kolimator; 8 – deflektor; 9 – izlazni procep; 10 – snop jona.	43

Slika 19.	<i>Fokusrajuće dejstvo sektorskog polja. 1 – izvor jona; 2 – sektorsko magnetno polje; 3 – detektor jona; ρ – ugao razilaženja jonskog snopa sa istim m/e.</i>	46
Slika 20.	<i>Shematski prikaz konverzije dinode.</i>	48
Slika 21.	<i>Poluprovodnički multiplikator u masenom spektrometru tipa MS-I-MT.</i>	49
Slika 22.	<i>Vakuurni sistem. JK – jonizaciona komora; BA₁, BA₂ – ventili za unošenje gasovitih uzoraka; S₁ – glavni vakuum sistem; S₂ – pomoćni vakuum sistem; B – sektorsko magnetno polje; D – difuziona pumpa kod kolektora; D₁ – difuziona pumpa jonizacione komore; D₂ – pomoćna difuziona pumpa za gasovite uzorke; BB – balasni balon; M_{1,2} – mehaničke pumpe; JM – jonizacioni monometar; PM – pirani manometar.</i>	50
Slika 23.	<i>Pumpe vakuum sistema u masenom spektrometru tipa MS-I-MT.</i>	51
Slika 24.	<i>Shematski prikaz jonskog izvora sa modifikovanom Knudsen-ovom efuzionom ćelijom koji je predložen kao novo konstrukciono rešenje u ovoj doktorskoj disertaciji. 1 – Jonizaciona komora; 2 – Knudsen-ova efuziona ćelija; 3 – Termopar; 4 – Grejači ćelije; 5 – Fokusrajuće sočivo; 6 – Ubrzavajuće sočivo; 7 – Deflektor elektrona; 8 – Jonski snop.</i>	56
Slika 25.	<i>Modifikovana Knudsen-ova efuziona ćelija. A) Ćelija u pripremi za punjenje ispitivanom supstancom. B) Pripremljena ćelija sa efuzionim poklopcem.</i>	57
Slika 26.	<i>Maseni spektar klastera K_nF^+ ($n = 2 - 6$) dobijenih na temperaturama od 1090 K do 1450 K SI tehnikom.</i>	62
Slika 27.	<i>Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_2F^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.</i>	63
Slika 28.	<i>Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_3F^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.</i>	64
Slika 29.	<i>Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_4F^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.</i>	65
Slika 30.	<i>Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_5F^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.</i>	66
Slika 31.	<i>Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_6F^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.</i>	67
Slika 32.	<i>Eksperimentalne vrednosti intenziteta jonske struje klastera tipa K_nF^+ ($n = 2 - 6$) i referentnog jona K^+ merene na različitim temperaturama jonizacije.</i>	68
Slika 33.	<i>Energije jonizacije klastera K_n^+ i K_nF^+ ($n = 1 - 6$) u funkciji broja atoma kalijuma.</i>	70
Slika 34.	<i>Zavisnost energija jonizacije od broja atoma alkalnog metala.</i>	71

Slika 35.	Zajednički maseni spektar klastera K_nCl^+ ($n = 2 - 6$) i $K_nCl_{n-1}^+$ ($n = 3$ i 4)... 73
Slika 36.	Teorijski izotopski sastavi klastera K_4Cl^+ i $K_3Cl_2^+$ 74
Slika 37.	Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_2Cl^+ merena na različitim temperaturama jonizacije. 75
Slika 38.	Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_3Cl^+ merena na različitim temperaturama jonizacije. 76
Slika 39.	Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_4Cl^+ merena na različitim temperaturama jonizacije. 77
Slika 40.	Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_5Cl^+ merena na različitim temperaturama jonizacije. 78
Slika 41.	Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_6Cl^+ merena na različitim temperaturama jonizacije. 79
Slika 42.	Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera $K_3Cl_2^+$ merena na različitim temperaturama jonizacije. 80
Slika 43.	Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera $K_4Cl_3^+$ merena na različitim temperaturama jonizacije. 81
Slika 44.	Eksperimentalne vrednosti intenziteta jonske struje klastera K_nCl^+ ($n = 2 - 6$), $K_nCl_{n-1}^+$ ($n = 3$ i 4) i referentnog jona K^+ merene na različitim temperaturama jonizacije. 82
Slika 45.	Zavisnost energija jonizacije od broja atoma alkalnog metala. 84
Slika 46.	Zajednički maseni spektar klastera K_nBr^+ ($n = 2 - 6$) i $K_nBr_{n-1}^+$ ($n = 3 - 5$).85
Slika 47.	Teorijski izotopski sastavi klastera K_5Br^+ i $K_3Br_2^+$ 86
Slika 48.	Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_2Br^+ merena na različitim temperaturama jonizacije. 87
Slika 49.	Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_3Br^+ merena na različitim temperaturama jonizacije. 88
Slika 50.	Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_4Br^+ merena na različitim temperaturama jonizacije. 89
Slika 51.	Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_6Br^+ merena na različitim temperaturama jonizacije. 90
Slika 52.	Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera $K_3Br_2^+$ merena na različitim temperaturama jonizacije. 91
Slika 53.	Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera $K_4Br_3^+$ merena na različitim temperaturama jonizacije. 92

Slika 54.	<i>Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera $K_5Br_4^+$ merena na različitim temperaturama jonizacije.</i>	93
Slika 55.	<i>Eksperimentalne vrednosti intenziteta jonske struje klastera K_nBr^+ ($n = 2 - 6$), $K_nBr_{n-1}^+$ ($n = 4 - 6$) i referentnog jona K^+ merene na različitim temperaturama jonizacije.</i>	94
Slika 56.	<i>Zavisnost energija jonizacije od broja atoma alkalnog metala.</i>	96
Slika 57.	<i>Maseni spektar klastera K_nI^+ ($n = 2 - 6$) dobijenih na temperaturi od 1340 K do 1770 K SI tehnikom.</i>	97
Slika 58.	<i>Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_2I^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.</i>	98
Slika 59.	<i>Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_3I^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.</i>	99
Slika 60.	<i>Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_4I^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.</i>	100
Slika 61.	<i>Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_5I^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.</i>	101
Slika 62.	<i>Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_6I^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.</i>	102
Slika 63.	<i>Eksperimentalne vrednosti intenziteta jonske struje klastera K_nI^+ ($n = 2 - 6$) i referentnog jona K^+ merene na različitim temperaturama jonizacije.</i>	103
Slika 64.	<i>Zavisnost energija jonizacije od broja atoma alkalnog metala.</i>	105
Slika 65.	<i>Energije jonizacije klastera K_n^+, K_nF^+, K_nI^+ i Li_nI^+ ($n = 1 - 6$) u funkciji broja atoma metala.</i>	106

SKRAČENICE

Skraćenica	Objašnjenje termina
Al	aluminijum
amu	jedinica atomske mase (eng. atomic mass unit)
API	jonizacija na atmosferskom pritisku (eng. Atmospheric Pressure Ionization)
Au	zlato
B	bor
<i>B</i>	jačina magnetnog polja
BA	ventil za unošenje gasovitih uzoraka
BB	balasni balon
Be	berilijum
Br	brom
C	ugljenik
<i>C</i>	const
CDEM	elektronski pojačavač sa kontinualnim dinodama (eng. Continous Dynode Electron Multiplier)
CE	kapilarna elektroforeza (eng. Capillary Electrophoresis)
CI	hemijska jonizacija (eng. Chemical Ionization)
Cl	hlor
Co	kobalt
D	difuziona pumpa kod kolektora
D ₁	difuziona pumpa jonizacione komore
D ₂	pomoćna difuziona pumpa za gasovite uzorke
<i>d</i>	poluprečnik
<i>d_j</i>	pređeni put jona
DC	jednosmerni napon

D_c	prečnik ćelije
D_p	prečnik otvora
F	fluor
FAB/FIB (SIMS)	jonizacija brzim atomima ili jonima (eng. Fast Atom Bombarding/Fast Ion Bombarding (Secondary Ion Mass Spectrometry))
F_c	centrifugalna sila
FDI	jonizacija desorpcionim poljem (eng. Field Desortion Ionization)
Fe	gvožđe
F_L	Lorencova sila
e	naelektrisanje elektrona
EI	jonizacija elektronima (eng. Electron Ionization)
ESI	elektronsprej jonizacija (eng. Electron Spray Ionization)
GC	gasna hromatografija (eng. Gas Chromatography)
HPLC	tečna hromatografija na visokom pritisku (eng. High Pressure Liquid Chromatography)
Hz	herc
i	jonska struja
I	jod
I^+	intenzitet pozitivnih jona
I_A	intenzitet jonske struje supstance A
I_i	intenzitet jonske struje
ie	struja elektrona
IE	energija jonizacije
IE_j	eksperimentalno određena energija jonizacije
$IE(M^+)$	energija jonizacije referentnog jona

I_x	intenzitet jonske struje supstance X
I_j^+	intenzitet jona
JK	jonizaciona komora
JM	jonizacioni manometar
k	Bolcmanova konstanta
k'	konstanta osetljivosti
K	Kelvin
K	kalijum
KCMS	masena spektrometrija sa Knudsen-ovom ćelijom, odnosno masena spektrometrija sa efuzionom ćelijom ili masena spektrometrija molekulskog snopa (eng. Knudsen cell mass spectrometry)
K_p	konstanta ravnoteže reakcije
LC	tečna hromatografija (eng. Liquid Chromatography)
Li	litijum
M	metal
M_A	najveća masa na kojoj analizator može razložiti dve susedne mase ($\Delta M_A = M_{A1} - M_{A2}$)
M^+	referentni jon
$M_{1,2}$	mehaničke pumpe
m	masa
MALDI	laserska jonizacija uz pomoć matrice (eng. Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization)
mbar	mili bar
Mg	magnezijum
Mo	molibden
MS-1-MT	magnetni maseni spektrometar (eng. Mass Spectrometer-1-Multy Technic)

n_i	stehiometrijski koeficijent
N	azot
N	broj čestica u gasu
Na	natrijum
Ni	nikl
n_0	gustina gasa u jonizacionoj komori
ns	nanosekunda
N_u	ukupan broj atoma
LC	tečna hromatografija (eng. Liquid Chromatography)
LI/LD	jonizacija i desorpcija laserom (eng. Laser Ionization/Laser Desorption)
O	kiseonik
p	apsolutni pritisak gasa
P	fosfor
Pa	paskal
P_A	napon pare supstance A
PDI	jonizacija plazma desorpcijom (eng. Plasma Desorption Ionization)
PI	fotojonizacija pomoću lasera i ksenonskih lampi (eng. Photon Ionization)
PM	pirani manometar
Pt	platina
P_x	napon pare ispitivane supstance
r	radijus krivine
r_a	poluprečnik krivine analizatora
R	gasna konstanta
R_z	rezolucija ili moć razlaganja

Rb	rubidijum
Re	renijum
RF	radiofrekventni napon
Rh	rodijum
S	sumpor
S_e	dužina puta elektrona u jonizacionoj komori
SI	površinska ili termalna jonizacija (eng. Surface Ionization)
Si, Su	odgovarajući prorezi na izvoru i kolektoru
S_1	glavni vakuum sistem
S_2	pomoćni vakuum sistem
SIM	eng. Single Ion Monitoring
Sn	kalaj
SS	varnični jonski izvor (eng. Spark Source)
t	vreme preleta jona
T	apsolutna temperatura
Th	torijum
TOF	maseni analizator na bazi preleta jona (eng. Time Of Flight)
U	ubrzavajući napon, odnosno napon ubrzavajućeg električnog polja
Zn	cink
Zr	cirkonijum
V	zapremina gasa
v	brzina jona
W	volfram
Q	efikasni presek za jonizaciju
q	naelektrisanje čestice

X	nemetal
Xe	ksenon
z	naelektrisanje jezgra
ΔG^0_T	slobodna energija reakcije ili Gibbs-ova energija
ΔH^0_T	standardna entalpija reakcije
ΔS^0_T	standardna entropija
$(G^0_T - H^0_0)/T$	potencijal Gibbs-a
β	proširenje nastalo zbog aberacije, konstanta
μ	impuls jona
Φ	vrednost radne funkcije za korišćenu nit
ϕ	izlazni rad niti
σ	preseki za jonizaciju, odnosno verovatnoća jonizacije molekula
σ_A	preseki za jonizaciju supstance A
σ_i	preseki za jonizaciju
σ_x	preseki za jonizaciju supstance X

I
UVOD

Sadržaj disertacije. Ova doktorska disertacija napisana je na 154 strane, sadrži 65 slika, 11 tabela i 148 literaturna navoda. Disertacija se sastoji od sledećih celina: *Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultati i Diskusija, Zaključak, Literatura, Biografija autora i Prilozi*. U poglavlju *Uvod* definisani su predmet i ciljevi ove doktorske disertacije. U okviru *Teorijskog dela* dat je pregled literature neophodne za razumevanje i tumačenje dobijenih rezultata, odnosno dat je kratak istorijski prikaz razvijanja metode masene spektrometrije i uređaja masenog spektrometra, kao i njegovi sastavni delovi (jonski izvori, analizatori, detektori), opisane su tehnike jonizacije i klasična Knudsen-ova efuziona ćelija. Na kraju poglavlja definisan je pojam klastera, do sada primenjivane tehnike za njihovo dobijanje, kao i njihov značaj. U poglavlju *Eksperimentalni deo* opisani su materijali i metode, kao i eksperimentalni postupci, dok je u *Rezultatima i Diskusiji* prikazano novo konstrukciono rešenje za modifikaciju Knudsen-ove ćelije, svojstva sintetisanih klastera kalijum-halogenida, kao i aktuelnost dobijenih rezultata. U poglavlju *Zaključak* naglašen je doprinos ove doktorske disertacije, kao i pravci daljeg istraživanja, dok je u *Literaturi* dat spisak korišćenih referenci. Na kraju priloženi su *Biografija autora, Izjava o autorstvu, Izjava o istoventnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada i Izjava o korišćenju*.

Predmet disertacije. Izučavanje klastera, grupe konstituenata (atoma, molekula) međusobno povezanih vezama različite jačine, predstavlja interdisciplinarnu oblast koja je interesantna sa akademskog stanovišta i stanovišta tehnološke primene. Eksperimentalno ispitivanje atomskih klastera u gasnoj fazi započinje krajem sedamdesetih i početkom osamdesetih godina XX veka i usko je povezano sa metodama istraživanja koje su se standardno koristile u atomskim i molekulskim studijama. Upravo, masena spektrometrija je jedna od ključnih metoda koja služi za dobijanje, analizu i karakterizaciju ovih jonskih vrsta.

Masena spektrometrija uspešno se primenjuje u mnogim naučnim oblastima za analize i ispitivanja hemijskih i fizičkih procesa koji se odvijaju u gasnim smešama, tečnostima i čvrstom stanju, poput molekulskih i izotopskih analiza; analiza izomera, tragova elemenata i površine. Takođe, ovom metodom mogu se određivati i sekvence u proteinima; energije ekscitovanog stanja, veze i jonizacije. Njome se mogu proučavati i jon/molekulske reakcije, reakcioni mehanizmi i procesi na granici čvrste faze/vakuum, termohemijski meriti entalpija, i drugo.

U osnovi metode nalazi se uređaj, maseni spektrometar, kojim se mogu okarakterisati komponente ispitivane supstance na osnovu masenog spektra. Prvi uređaj sa paralelnim električnim i magnetnim poljem koje je razdvajalo snop pozitivnih čestica na osnovu odnosa naelektrisanje/masa konstruisan je krajem XIX veka, dok ga je kasnije unapredio engleski naučnik J. J. Thomson, a modernu tehniku masene spektrometrije u široku primenu uveli su F. W. Aston i A. J. Dempster.

Moderan maseni spektrometar se sastoji od: jonskog izvora koji služi za prevođenje ispitivanih uzoraka u jone, masenog analizatora koji pod dejstvom električnog ili magnetnog polja razdvaja snop čestica na frakcije sa jednakim odnosom mase (m) i naelektrisanja jezgra (z) (m/z , $z = n \cdot e$, kada je e naelektrisanje elektrona) i detektora jona koji registruje oslobođenu količinu jona sa datim m/e i prikazuje maseni spektar. Jedan od načina jonizacije ispitivane supstance u jonskom izvoru je i primenom klasične Knudsen-ove efuzione ćelije, reakcione komore (sa malim otvorom na vrhu) od teško topljivih metala, koja je obavijena omotačem najčešće od volframove (W) spirale kojom se obezbeđuje njeno zagrevanje. Princip rada ove ćelije je sledeći: uzorak u čvrstom stanju unosi se u ćeliju; ćelija sa uzorkom zagreva se do uspostavljanja termodinamičke ravnoteže između kondenzovane i gasne faze, nakon čega ćelija se smatra zatvorenim izoterminim sistemom u kom se odvija proces isparavanja; i određuje se napon pare merenjem gubitka mase uzorka ili merenjem fluksa mase koji izlazi iz ćelije na osnovu Hertz – Knudsen-ove jednačine.

Pedesetih godina XX veka, ruski naučnik Ionov radeći na ispitivanju procesa alkalnih-halogenida po prvi put koristi Knudsen-ovu ćeliju u masenoj spektrometriji. Sprovedenjem sličnih eksperimenata u oblasti određivanja toplote sublimacije ugljenika od strane Chupka-e, Inghram-a i Honig-a nastaje nova metoda u okviru masene spektrometrije (Masena spektrometrija sa Knudsen-ovom ćelijom, eng. *Knudsen cell mass spectrometry*, *KCMS*, odnosno masena spektrometrija sa efuzionom ćelijom ili masena spektrometrija molekulskog snopa). Ova metoda pokazala se kao prikladna za proučavanje neorganskih supstanci, poput metala i njihovih legura, posebno oksida, sulfida, selenida, telurida i halogenida, s obzirom da daje uvid o: kvalitativnom sastavu gasovite faze odnosno o identitetu molekula koji nastaju u hemijskim reakcijama pod neravnotežnim uslovima, kao i uticaju vremena, temperature i gustine fluksa upadnih čestica na brzinu stvaranja novih molekula; parcijanom pritisku svih pojedinačnih

gasovitih komponenti; promenama parcijalnog pritiska sa temperaturom, kao i kinetici procesa isparavanja, i drugo. Takođe, koristi se i za izračunavanje parcijalnih pritisaka pojedinačnih komponenti u zasićenoj pari korišćenjem jednačina koje povezuju jonske intenzitete i parcijalne pritiske, povezivanjem eksperimentalno određenih veličina, intenziteta jona i temperature u ćeliji sa pritiskom zasićene pare ispitivane supstance.

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

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

Karakterizacija i diskusija dobijenih rezultata, kao i njihova aktuelnost. Na osnovu izloženih ciljeva, u okviru ove doktorske disertacije, predloženo je i testirano novo konstrukciono rešenje za primenu Knudsen-ove efuzione ćelije, kao i drugačija tehnika jonizacije, čime je omogućena sinteza, karakterizacija i određivanje svojstava klastera kalijum-halogenida. Naime, promenom položaja ćelije u odnosu na jonsku komoru, kao i načina zagrevanja ispitivane supstance, dobijen je stabilan izvor jona klastera čime je omogućeno direktno stvaranje jona, detektovanje klastera niskih jonskih prinosa i određivanje vrednosti njihovih energija jonizacija. Ovako eksperimentalno dobijeni klasteri pokazivali su trend nižih energija jonizacija nego

atom kalijuma, što predstavlja potvrdu hipervalentne elektronske strukture u kojoj je višak elektrona delokalizovan između atoma kalijuma. Time su svrstani u grupu „superalkala“. Na osnovu dobijenih rezultata, predloženo konstrukciono rešenje ima višestruku korist, osim što je omogućilo rešavanje problema niskog jonskog prinosa, kao i sinteze, karakterizacije i određivanja svojstava određenih vrsta klastera, ono je značajno i sa ekonomske strane jer je osiguralo višekratnu upotrebu niti za jonizaciju.

Upravo, sinteza klastera koji poseduju prethodno definisanu veličinu i sastav pruža mogućnost stvaranja novih materijala koristeći klastere kao elementarne komponente. S obzirom da osobine klastera zavise od veličine i sastava, smatra se da je upotrebom odgovarajućeg stabilnog klastera, moguće dobiti nereaktivne, stabilne materijale sa unapred definisanim osobinama.

II
TEORIJSKI DEO

1. MASENA SPEKTROMETRIJA KAO TEHNIKA SINTEZE KLASTERA

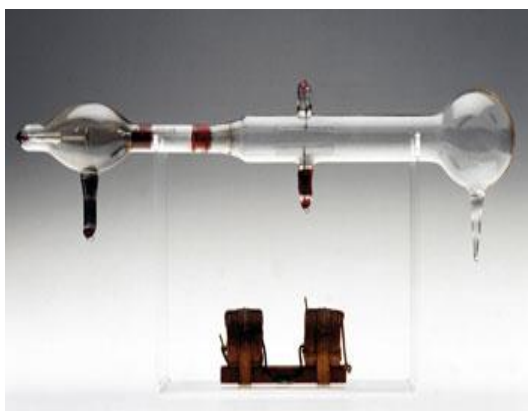
Masena spektrometrija je analitička tehnika za ispitivanje materije formiranjem jona u gasnoj fazi koji se detektuju i karakterišu na osnovu odnosa m i z . U prethodnih dvadesetpet godina masena spektrometrija ubrzano se razvijala i zauzela je značajno mesto u mnogim naučnim oblastima (Tamboli, 2012). Zahvaljujući tome što daje kako kvalitativne (identifikacija i struktura jedinjenja), tako i kvantitativne (molarna masa i/ili koncentracija komponenata uzorka) informacije o ispitivanoj supstanci, danas se primenjuje u mnogim oblastima, kao na primer u:

- ✓ biohemiji za analizu proteina, peptida, oligonukleotida, lipida, steroida i polisaharida;
- ✓ fizičkoj hemiji za izučavanje fundamentalnih zakona gasne faze jona, kinetike reakcija, kao i za određivanje termodinamičkih parametara;
- ✓ neorganskoj analitičkoj hemiji;
- ✓ atomskoj fizici;
- ✓ farmaciji/farmakokinetici za otkrivanje novih lekova i drugo;
- ✓ kliničkim ispitivanjima, poput dijagnostikovanja različitih bolesti, testiranju lekova, analizi hemoglobina;
- ✓ geologiji za proučavanje izotopa ili sastava nafte;
- ✓ forenzici za identifikaciju nepoznatih uzoraka;
- ✓ industriji za praćenje procesnih tokova, i drugo.

Treba istaći da je u oblasti klastera, masena spektrometrija ključna metoda za njihovo dobijanje i karakterizaciju.

1.1. KRATAK ISTORIJAT RAZVOJA TEHNIKE

Masena spektrometrija razvila se, početkom XX veka, iz niza eksperimenata J. J. Thomson-a, A. J. Dempster-a i F. W. Astona-a (Sharma, 2013). Tome su prethodila ispitivanja električne prirode materije, koja su omogućila razvoj tehnike za dobijanje jonskih snopova. Francuski astronom, Jean – Felix Picard, započeo je ispitivanja fenomena električnog pražnjenja u gasovima 1675. godine (Picard, 1676). Istraživanja je nastavio F. Hauksbe (1705. godine), na pari žive, što je stvorilo uslove za razvoj cevi za pražnjenje gasova niskog pritiska, koju je prvi konstruisao H. Geissler (nemački stakloduvač) 1857. godine. Ovo je dovelo do konstrukcije katodne cevi, kasnije upotrebljene kao izvor jonizacije u masenom spektrometru, uređaju koji omogućava karakterisanje ispitivane komponente na osnovu masenog spektra. E. Goldstein pretpostavio je postojanje snopova pozitivno i negativno naelektrisanih čestica na osnovu niza sistematskih eksperimenata elektrostatičkog pražnjenja gasova između dve elektrode (Goldstein, 1898), dok je W. Wien prvi propustio naelektrisane čestice kroz magnetno i električno polje (Wien, 1901).

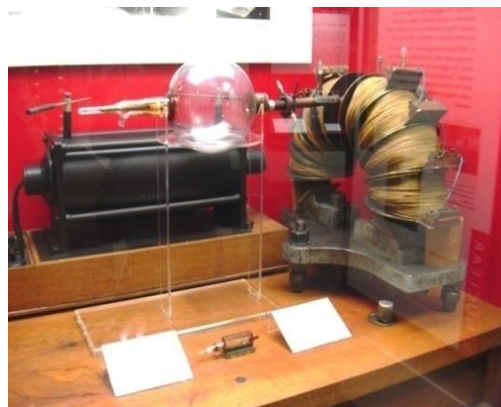


Slika 1. Thomson-ova katodna cev za merenje m/e odnosa (<http://www.rsc.org/education/eic/issues/2010May/MassSpectrometryTheEarlyDays.asp>).

Upravo, nakon ovih pronalazaka, J. J. Thomson i F. W. Aston dizajnirali su aparaturu prikazanu na *Slici 1*, čiji princip rada podrazumeva da električna pražnjenja udaraju u sijalicu s leve strane, dok električni otklon vrše dve magnetne ploče u sredini, a navoji za stvaranje magnetnog polja su postavljeni ispod cevi, čime je omogućeno propuštanje jonskih snopova gasa kroz električno i magnetno polje, a time. Pomoću ove aparature merena je dužina skretanja čestica i utvrđeno je

postojanje dva izotopa gasa neona. Odnosno, ovi istraživači prvi su uočili da se jonski snop čestica neona u magnetnom polju deli na dva snopa jona koji imaju različite krivine kretanja, a što je bio dokaz postojanja izotopa neona. Pomenuta istraživanja i otkrića predstavljaju osnovu za razvoj masene spektrometrije (Thomson, 1912, 1911, 1897).

F. W. Aston usavršio je prikazanu aparaturu i konstruisao je prvi maseni spektograf, 1919. godine, pomoću koga je otkrio izotope žive i hlora, ali i mnogih drugih elemenata (Aston, 1937, 1927, 1919) (Slika 2).



Slika 2. Prvi maseni spektograf (<http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/07/astons-mass-spectrograph>).

U isto vreme, A. J. Dempster napravio je uređaj koji se danas smatra prvim modernim masenim spektrometrom. Identifikovao je izotope magnezijuma, paladijuma, zlata, iridijuma, litujuma, kalijuma, kalcijuma i cinka (Dempster, 1918).

Analitička primena masene spektrometrije počela je u ranim četrdesetim godinama XX veka, kada je napravljen prvi pouzdani komercijalni maseni spektrometar, čime je omogućena kvantitativna analiza komponenata u složenim smesama sirove nafte. Od početka šezdesetih godina XX veka masena spektrometrija se masovno koristi za identifikaciju i određivanje strukture organskih jedinjenja.

Na značaj doprinosa masene spektrometrije ne samo u oblasti hemije, već i u drugim naučnim oblastima ukazuje i činjenica da je 2002. godine dodeljena Nobelova nagrada istraživačima K. Tanaka-i i J. B. Fenn-u za otkriće dve tehnike jonizacije (**laserska jonizacija uz pomoć matrice** (eng. *Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI*) i **elektronsprej jonizacija** (eng. *Electron Spray Ionization, ESI*)).

1.1.1. MASENI SPEKTROMETAR

Moderni maseni spektrometar sadrži sledeće komponente: ulaz za ispitivanu supstancu odnosno izvor neutrala; jonizacioni izvor koji je neophodan za prevođenje neutrala ispitivane supstance u jone; jedan ili više masenih analizatora za razdvajanje jona (u savremenim instrumentima analizatori se koriste i kao komore za fragmentaciju); detektor kojim se registruju joni koji napuštaju poslednji analizator (Slika 3). Kod nekih uređaja pojedine komponente, poput izvora neutrala i jonizacionog izvora ili/i masenog analizatora i detektora, mogu biti spojene u jedinstvene celine.



Slika 3. Blok shema masenog spektrometra.

Komponente, poput jonskog izvora, masenog analizatora i detektora, u većini masenih spektrometara nalaze se u vakuum sistemu, pod visokim naponom čime se omogućava neometano kretanje jona do detektora bez sudara sa molekulima drugih gasova (de Hoffmann i Stroobant, 2007).

U svakom masenom spektrometru odvijaju se sledeći procesi:

- ✓ nastajanje jona iz uzorka u jonizacionom izvoru;
- ✓ razdvajanje nastalih jona na osnovu odnosa m/e u masenom analizatoru;
- ✓ fragmentacija dobijenih jona i analiza fragmenata u sledećem analizatoru;
- ✓ detektovanje jona koji pristižu iz poslednjeg analizatora i određivanje njihovih intenziteta koji se u detektoru pretvaraju u električne signale.

Način unošenja uzorka u jonski izvor zavisi od tehnike jonizacije koja će biti primenjena, kao i od tipa i strukture uzorka. U jonski izvor uzorak se može uneti:

- *direktno* – pomoću kapilare ili se nanosi na neki od nosača;
- *indirektno* – preko neke vrste hromatografije, koja podrazumeva kuplovanje masenog spektrometra sa uređajima poput HPLC-a (uređaj za tečnu hromatografiju na visokom pritisku, eng. *High Pressure Liquid Chromatography*), LC-a (uređaj za tečnu hromatografiju, eng. *Liquid Chromatography*), GC-a (uređaj za gasnu hromatografiju, eng. *Gas Chromatography*) ili CE-a (uređaj za kapilarnu elektroforezu, eng. *Capillary Electrophoresis*). Na ovaj način uzorak se razdvaja na niz komponenti radi njihove pojedinačne analize pre unošenja u jonski izvor.

1.2. TIPOVI JONIZACIJE

Joni mogu nastati u procesima poput otpuštanja elektrona, primanja elektrona, protonizacije, deprotonizacije, fragmentacije, i drugo.

U masenom spektrometru jonski izvori se mogu podeliti na:

- ✓ *izvore jona iz tečne faze* u kojima se ispitivana supstanca nalazi u rastvoru koji se zatim unosi u obliku kapljica/raspršivanjem u jonski izvor (primer *ESI*, hemijska jonizacija na atmosferskom pritisku, fotojonizacija na atmosferskom pritisku);
- ✓ *izvore jona iz čvrste faze* kada je ispitivana supstanca u neisparljivom i čvrstom stanju. Nizom metoda pripreme uzorka, ispitivana supstanca obično se pomeša sa nosačem, odnosno matricom (koja može biti u viskoznom tečnom ili čvrstom stanju) nakon čega se smeša pobuđuje energetskim česticama ili fotonima koji desorbuju jon sa površine. Dobijeni joni izvlače se pomoću električnog polja i usmeravaju ka analizatoru (primer *MALDI*, sekundarna jonska masena spektrometrija, plazmadesorpcija, desorpcija poljem).

U procesu jonizacije treba voditi računa o mogućnostima izmene unutrašnje energije i fizičko-hemijskim osobinama uzorka koji se jonizuje. Neke tehnike podrazumevaju višestruku fragmentaciju, dok druge proizvode isključivo jone molekulskih vrsta. Tehnike poput jonizacije elektronima, hemijske jonizacije i jonizacije poljem efikasne su samo za jonizaciju gasovitog uzorka, pa je njihova upotreba ograničena na isparljive i termalno stabilne uzorke. Međutim, veliki broj jedinjenja je termalno nestabilan ili nema dovoljan napon pare, te se njihovi molekuli moraju ekstrahovati direktno iz kondenzovane u gasnu fazu (de Hoffmann i Stroobant, 2007; Gross, 2004; van Bramer, 1997).

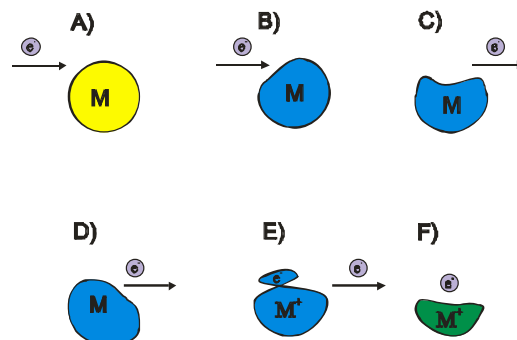
1.2.1. OPIS POJEDINIH TIPOVA JONIZACIJE

Jonizacija elektronima (eng. *Electron Ionization, EI*) je najčešće korišćeni tip jonizacije u okviru masene spektrometrije (Gross, 2004; van Bramer, 1998; Biemann i saradnici, 1963). Iako je *EI* u širokoj primeni s obzirom da je lako primenljiv za jonizaciju mnogih molekula u gasnoj fazi, ima određenih ograničenja, na primer može dovesti do izražene fragmentacije, što otežava detekciju jona mnogih jedinjenja. Sa

druge strane, fragmentacija je korisna, jer obezbeđuje osnovne informacije za tumačenje nepoznatog spektra (Gross, 2004).

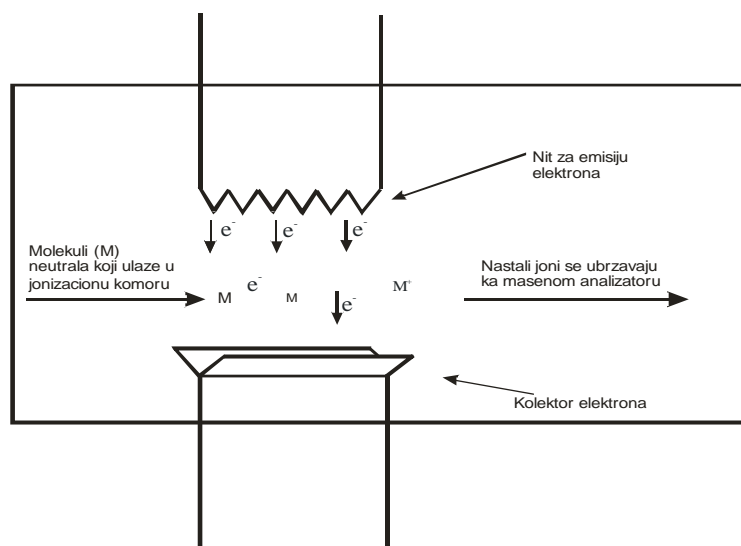
Elektroni koji se koriste za *EI* nastaju na užarenoj niti (katodi) i dalje se ubrzavaju električnim poljem do željene energije, čime nastaje snop elektrona određene energije. Sudarom snopa elektrona sa molekulima ispitivane supstance dolazi do otkidanja elektrona iz poslednje valentne ljuske, i tako nastaje jon (van Bramer, 1998).

Kao što je prikazano na *Slici 4*, jonizacija, odnosno nastanak pozitivnih jona dešava se tako što se valentni elektron otkida od matičnog molekula. Prolaskom elektrona pored molekula, njegovo negativno naelektrisanje, dovodi do prenosa kinetičke energije sa incidentnog elektrona na elektron molekula ispitivane supstance pri čemu može



Slika 4. Shematski prikaz nastajanja jona EI tehnikom.

doći do: jonizacije molekula, disocijacije molekula ili jonizacije fragmenata molekula. Količina energije koja se prenosi tokom ovog procesa zavisi od brzine incidentnog elektrona i njegovog rastojanja od molekula. Shematski prikaz *EI* izvora dat je na *Slici 5*.



Slika 5. Shematski prikaz EI izvora.

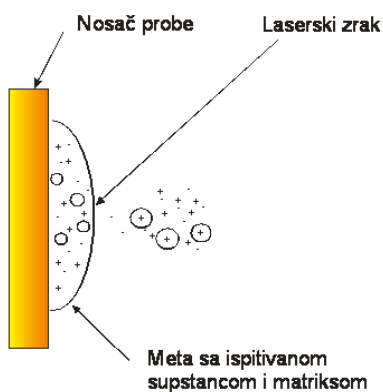
Površinska ili termalna jonizacija (eng. *Surface Ionization, SI*) zasniva se na stvaranju jona atoma ili molekula na užarenoj površini metalne niti. Ispitivana supstanca

nanosi se na metalnu nit od volframa (W), platine (Pt) ili renijuma (Re) koja se zagreva prolaskom električne struje. Joni se formiraju prenosom elektrona sa atoma/molekula na nit, čime se dobijaju pozitivni joni. Negativni joni nastaju prenosom elektrona sa niti na atom/molekul. Praktično, tehnika se zasniva na tome da se prethodno rastvorena ispitivana supstanca nanosi na metalnu nit u vidu kapljica, nakon čega se rastvarač otklanja iz sistema uparavanjem, čime na niti ostaju samo atomi/molekuli ispitivane supstance. Drugi način nanošenja ispitivane supstance može biti metoda elektrodepozicije (de Hoffmann i Stroobant, 2007; Heumann, 1995; Inghram i Chupka, 1953).

SI izvori mogu se razlikovati prema broju niti koji koriste:

- ✓ izvor sa jednom niti – procesi otparavanja i jonizacije ispitivane supstance se odvijaju na površini iste niti;
- ✓ izvor sa dve niti – procesi otparavanja i jonizacije uzorka ostvaruju se na različitim nitima kada se temperature navedenih procesa značajno razlikuju;
- ✓ izvor sa tri niti – pogodnost korišćenja ovog tipa izvora zasniva se na mogućnosti direktnog upoređivanja dve različite ispitivane supstance pod istim uslovima u izvoru; na dve bočne niti nanose se različiti uzorci za ispitivanje, sa kojih oni otparavaju i padaju na centralnu nit koja služi za jonizaciju.

Korišćenjem *SI* izvora mogu se dobiti pozitivni i negativni joni, a visoki prinosi mogu se očekivati kod atoma i molekula ispitivane supstance sa niskom energijom jonizacije (ispod 7 eV) i visokim afinitetom ka elektronima (iznad 2 eV). Ovom metodom mogu se analizirati metali u pozitivnom jonskom modu, dok se u negativnom mogu analizirati nemetali, semimetali, prelazni metali i njihovi oksidi. Na ovaj način dobijaju se samo joni jediničnog naelektrisanja, dok se višestruko naelektrisani joni ne mogu dobiti, jer su vrednosti drugog i viših stepena energije jonizacije iznad 7 eV. Efikasnost ove jonizacije kreće se od 1 – 10 % u zavisnosti od analizirane supstance (de Hoffmann i Stroobant, 2007). Primena ove metode, kao i njena modifikacija detaljnije su opisane u poglavlju Eksperimentalni deo.



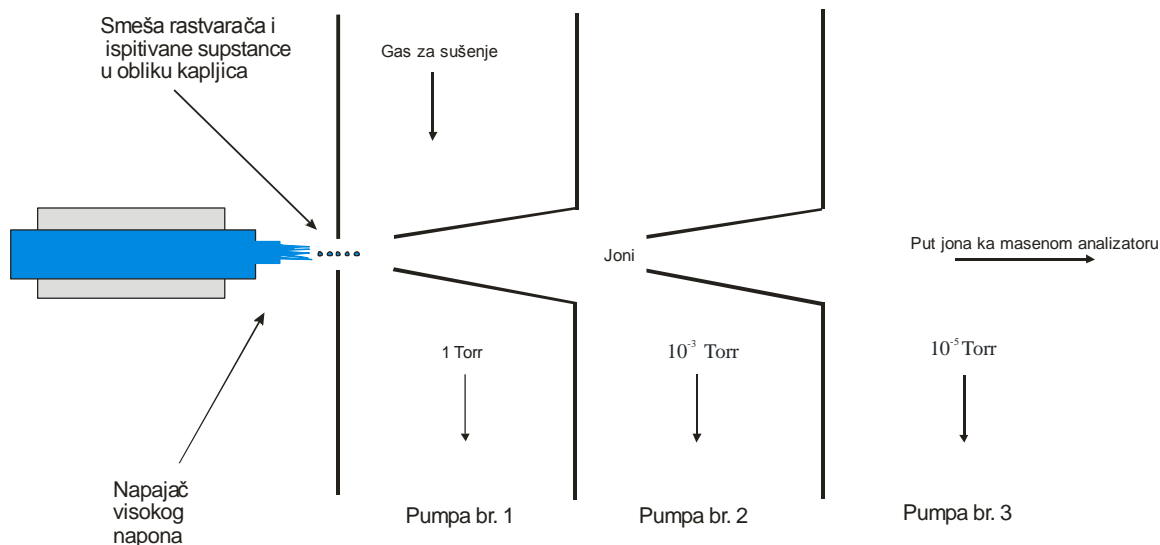
Slika 6. Shematski prikaz jonizacije pomoću MALDI uređaja.

U okviru **MALDI** tehnike, desorpcija i jonizacija pokreću se uz pomoć impulsnog laserskog zraka (Stump i saradnici, 2002; Hillenkamp i saradnici, 1990; Fenner i Daly, 1966). Ova tehnika koristi se za analizu velikih molekula, direktnim otparavanjem i jonizacijom ispitivane supstance iz kondenzovane faze (Rashidezadeh i Baochuan, 1998; Rashidezadeh i saradnici, 1998) (Slika 6). MALDI se često koristi i za analizu i sintezu prirodnih polimera, proteina i peptida (Nordhoff i saradnici, 2003). Ovom tehnikom moguća je analiza jedinjenja sa molekulskom masom i preko

2×10^5 daltona.

Uzorak se priprema mešanjem ispitivane supstance i organskih jedinjenja, koja su nazvana matrice. Osnovna osobina matrice je da apsorbuje talasnu dužinu primenjenog lasera, čime se štiti uzorak od fragmentacije i olakšava njegovo isparavanje. Smatra se da joni ispitivane supstance nastaju u procesu deekscitacije matrice. Maseni spektar dobija se iz određenog broja udaraca laserskog zraka. Tipičan MALDI spektar podrazumeva detekciju jona, protonovanih i deprotonovanih molekula, nekih mnogostruko naelektrisanih jona i vrlo malo fragmentnih jona (Gross, 2004; Vorm, 1994a, b).

Jonizacija na atmosferskom pritisku (eng. *Atmospheric Pressure Ionization, API*) i **ESI**. API izvor jonizuje uzorke na atmosferskom pritisku (Slika 7). Uzorak se rastvara u odgovarajućem rastvaraču, ta smeša se jonizuje, a joni analita se formiraju prolaskom kroz višestruke komore sa određenim stepenom vakuuma. Procepi između komora su veoma malog prečnika. Jone ispitivane supstance ka masenom analizatoru usmerava električno polje, dok se molekuli rastvarača uklanjaju u struji azota (parcijalnim ispumpavanjem pomoću pumpi). Ova tehnika koristi se za jonizaciju termolabilnih uzoraka, poput peptida, proteina i polimera (van Bremer, 1997; Hofstadler i saradnici, 1996; Smith i saradnici 1993; Haung i saradnici, 1990). Kao najčešća API aplikacija koristi se ESI.



Slika 7. Shematski prikaz API izvora.

ESI tehnika zasniva se na prevođenju jona iz rastvora u gasnu fazu primenom visokog napona između elektrode i metalne kapilare kroz koju protiče rastvor. Pozitivni joni nagomilavaju se na menisku rastvora na vrhu kapilare, nakon čega se menisk deformiše i oslobađaju se naelektrisane kapljice, koje pod dejstvom električnog polja putuju kroz atmosferu vrućeg azota prema masenom analizatoru. Na tom putu isparavaju neutrali rastvarača, a kapljice se smanjuju što uzrokuje povećanje odbojne sile između pozitivnih jona u kapljici. Isparavanje rastvarača i eksplozija se kaskadno ponavljaju. Joni u gasnoj fazi formiraju se pri prolasku kroz vakuum i dalje se vrši njihovo razdvajanje najčešće kvadrupolnim masenim analizatorima.

Druge metode jonizacije. Sem gore navedenih izvora jonizacije, danas se koristi veliki broj drugih, poput **hemijske jonizacije** (eng. *Chemical Ionization, CI*), **jonizacije desorpcionim poljem** (eng. *Field Desorption Ionization, FDI*), **jonizacije plazma desorpcijom** (eng. *Plasma Desorption, PD*), **fotojonizacije pomoću lasera i ksenonskih lampi** (eng. *Photon Ionisation, PI*), **jonizacije i desorpcije laserom** (eng. *Laser Ionization/Laser Desorption, LI/LD*), **jonizacije brzim atomima ili jonima** (eng. *Fast Atom Bombarding/Fast Ion Bombarding (Secondary Ion Mass Spectrometry), FAB/FIB(SIMS)*), **varničnog jonskog izvora** (eng. *Spark Source, SS*), i drugih.

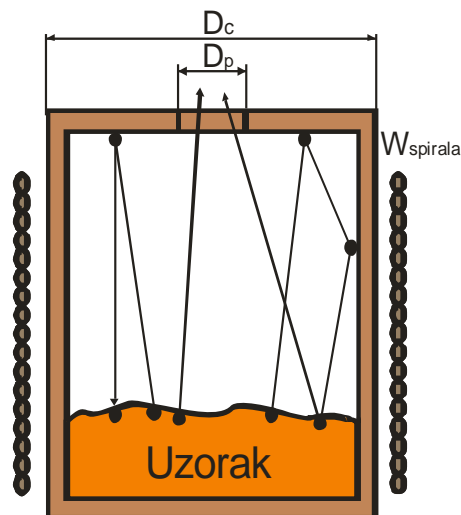
1.3. KNUDSEN-OVA EFUZIONA ČELIJA

Knudsen-ova efuziona ćelija, reakciona komora valjkastog oblika sa malim otvorom na vrhu, pri čemu je poluprečnik otvora mnogo manji od poluprečnika ćelije, ne spada u klasične izvore jona u masenoj spektrometriji, mada pod određenim uslovima može biti.

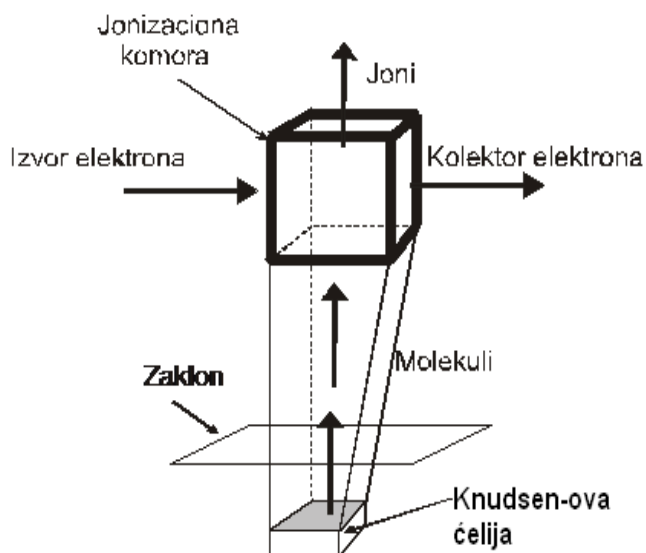
Ćeliju je osmislio i konstruisao danski fizičar M. Knudsen (1904. godine) da bi odredio napon pare (Knudsen, 1909). Pola veka kasnije, ruski naučnik Ionov uneo je ćeliju u maseni spektrometar da bi ispitivao procese kod alkalnih-halogenida (Ionov, 1948). Sličnim eksperimentima u oblasti određivanja toplote sublimacije ugljenika od strane Chupka-e, Inghram-a (Chupka i Inghram, 1955) i Honing-a (Honing, 1954) nastala je nova metoda u okviru masene spektrometrije (**Masena spektrometrija sa Knudsen-ovom ćelijom**, eng. *Knudsen cell mass spectrometry, KCMS*, odnosno masena spektrometrija sa efuzionom ćelijom ili masena spektrometrija molekuskog snopa) (Chatillon, 1998; Chatillon i saradnici, 1975). KCMS se pokazala prikladna za proučavanje neorganskih supstanci, poput metala i njihovih legura, posebno oksida, sulfida, selenida, telurida i halogenida (De Maria i saradnici, 1965; Green i Gilles, 1962).

Knudsen-ova ćelija pravi se od teško topljivih metala, kao što su tantal, molibden (Mo) i W. U slučaju da ispitivane supstance reaguju sa navedenim metalima, komora se oblaže neutralnim materijalima, kao što su BN, Al₂O₃, ThO₂, ZrO₂, i drugi. Standardno zagrevanje vrši se grejačem koji je obavijen oko cele spoljašnje površine ćelije, što obezbeđuje ujednačenu temperaturu. Grejač je najčešće W spirala koja se zagreva pomoću spoljašnjeg izvora struje do tačke emisije elektrona sa niti. Na ovaj način, unutar komore mogu se postići temperature sve do granice topljenja same ćelije (Zmbov, 1977).

Princip rada ćelije je sledeći: uzorak u čvrstom agregatnom stanju unosi se u ćeliju i zagreva do uspostavljanja termodinamičke ravnoteže između kondenzovane i gasne faze. Za postizanje molekulskog protoka kroz otvor ćelije potrebno je da pritisak u ćeliji bude takav da srednja slobodna putanja molekula unutar ćelije bude veća od poluprečnika otvora na ćeliji. S obzirom da je za procese isparavanja, ćelija zatvoreni izotermni sistem, odnosno tok iz ćelije je zanemarljivo mali, verovatnoća da molekul koji je otpario napusti ćeliju mnogo puta je manja od verovatnoće udara o zidove suda (Veljković i saradnici, 2016) (Slika 8).



Slika 8. Shematski prikaz Knudsen-ove efuzione ćelije. D_c – prečnik ćelije; D_p – prečnik otvora; W_{spiral} – grejač; strelice – tok molekula nastao isparavanjem uzorka, odnosno proces efuzije molekula iz ćelije.



Slika 9. Princip nastanka jona pomoću EI tehnike (Veljković i saradnici, 2016).

Dok se elektroni koji nisu učestvovali u jonizaciji molekulskog snopa skupljaju pomoću kolektora elektrona (Veljković i saradnici, 2016).

Knudsen-ova efuziona ćelija u oblasti visokotemperaturne masene spektrometrije predstavlja moćno sredstvo za ispitivanje mnogih parametara, poput kvalitativnog

sastava gasovite faze, odnosno identiteta molekula koji nastaju u hemijskim reakcijama pod ravnotežnim/neravnotežnim uslovima; stabilnosti gasnih molekula; termodinamike kondenzovane faze i, generalno, za ispitivanje procesa isparavanja. Takođe, pored mogućnosti identifikacije mnogih novih molekula, radikala, jona i klastera, čije se prisustvo u gasnoj fazi ranije nije moglo ni pretpostaviti, ona pruža informacije o termodinamičkim parametrima sistema koji se ispituje (Veljković, 1991; Zmbov, 1977).

Veza između parcijalnih pritisaka i intenziteta jona u visokotemperaturskoj masenoj spektrometriji može se ostvariti preko funkcionalne zavisnosti između intenziteta jona, koji su izmereni na detektoru masenog spektrometra i vrednosti parcijalnih pritisaka komponenti koji postoje unutar Knudsen-ove efuzione ćelije. Korišćenjem jednačine stanja idealnog gasa:

$$pV = NkT \quad (1)$$

odnosno

$$p = nkT \quad (2)$$

i s obzirom da je intenzitet jona proporcionalan zapreminskoj koncentraciji molekula date vrste unutar efuzione ćelije i njihovom preseku za jonizaciju σ (verovatnoća jonizacije molekula), tada je:

$$p = (k'I_i/\sigma_i) \quad (3)$$

gde je:

p – apsolutni pritisak gasa, Pa; V – zapremina gasa, m³; N – broj čestica u gasu; k – Bolcmanova konstanta; T – apsolutna temperatura, K; k' – konstanta osetljivosti; I_i – intenzitet jonske struje; σ_i – presek za jonizaciju.

Jednačina (3) povezuje pritisak zasićene pare ispitivanog jedinjenja sa eksperimentalno određenim intenzitetom jona i temperaturom u Knudsen-ovoj efuzionoju ćeliji.

k' se određuje kalibracijom eksperimentalnog uređaja i ima dimenzije [p]/([I][T]).

Izborom supstance A sa dobro poznatim naponom pare (P_A) može se odrediti napon pare ispitivane supstance X (P_x) jednovremenim merenjem jonskih struja pri jonizaciji dveju supstanci. Korišćenjem relacija (4) i (5)

$$P_x = k' I_x T / \sigma_x \quad (4)$$

$$P_A = k' I_A T / \sigma_A \quad (5)$$

i skraćivanjem k' i T dobija se:

$$P_x = (P_A I_x \sigma_A) / (I_A \sigma_x) \quad (6)$$

Odnos ukupnih preseka za jonizaciju σ_A/σ_X može se zadati kao tablična vrednost ukoliko su poznate supstance A i X.

Na osnovu reakcije $AB + C = AC + B$ i poznavanjem parcijalnih pritisaka reaktanata i proizvoda može se izračunati konstanta ravnoteže (K_p), odnosno merenjem intenziteta jona reaktanata i proizvoda reakcije uz poznavanje pojedinačnih preseka za jonizaciju može se eksperimentalno odrediti vrednost K_p na osnovu jednačine:

$$K_p = P_{AC} P_B / P_C P_{AB} = (\sigma_{AB} \sigma_C / \sigma_{AC} \sigma_B) (I_{AC} I_B / I_{AB} I_C) \quad (7)$$

Knudsen-ovom efuzionom ćelijom, pored K_p (Heyrman i saradnici, 2014; Miller i Armatys, 2013; Armatys, 2011; Borshchevskii i saradnici, 2005), određuju se i termodinamičke veličine procesa: slobodna energija, entalpija i entropija. Po metodi drugog zakona termodinamike, standardna entalpija reakcije ΔH_T^0 , kJmol^{-1} na temperaturi T , izračunava se primenom van't Hoff-ove jednačine (Rossini, 1950):

$$d \ln K_p / d(1/T) = -\Delta H_T^0 / R \quad (8)$$

kada je:

$K_p = \prod P_i^{n_i}$ – konstanta ravnoteže eksperimentalno određena u funkciji temperature; n_i – stehiometrijski koeficijenti; R – gasna konstanta.

S obzirom da se pri zameni parcijalnih pritisaka sa izmenjenim jonskim intenzitetima skraćuju k' aparata, merenje entalpije reakcije po drugom zakonu termodinamike ne zahteva kalibraciju uređaja, ni podatke o entropijama učesnika reakcije i apsolutne vrednosti parcijalnih pritisaka.

Za izračunavanje entalpije reakcije koristi se nagib grafika koji se dobija na osnovu funkcionalne zavisnosti veličine K_I od temperature, $\ln K_I = f(1/T)$. Tačnost

određivanja entalpija ovom metodom najčešće se kreće u granicama od 4 do 20 kJmol⁻¹, dok je njen nedostatak veliki broj merenja K_p vrednosti, radi određivanja entalpije reakcije.

S druge strane, može se primeniti i metoda koja se zasniva na trećem zakonu termodinamike, odnosno eksperimentalno određenoj slobodnoj energiji reakcije (ΔG_T^0)

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = -RT \ln K_p \quad (9)$$

i sledećim relacijama:

$$\Delta H_T^0 = \Delta G_T^0 + T\Delta S_T^0 \quad (10)$$

$$\Delta H_0^0 = \Delta G_T^0 + T\Delta S_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_0^0) \quad (11)$$

$$\Delta H_0^0 = \Delta G_T^0 - T\Delta\left[\frac{(G_T^0 - H_0^0)}{T}\right] \quad (12)$$

gde je ΔG_T^0 – standardna Gibbs-ova energija, kJmol⁻¹; ΔH_T^0 – standardna entalpija reakcije, kJmol⁻¹; ΔS_T^0 – standardna entropija, kJmol⁻¹K⁻¹, dok

$(G_T^0 - H_0^0)/T$ predstavlja potencijal Gibbs-a na osnovu kog se može izračunati entalpija reakcije pri standardnoj temperaturi od 298,15 K ili pri 0 K:

$$\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right) = \left(\frac{H_T^0 - H_0^0 - TS_T^0}{T}\right) \quad (13)$$

Ako je standardizacija izvedena na temperaturi od 298,15 K, tada se umesto H_0^0 koristi veličina $H_{298,15}^0$. U tom slučaju se entalpija reakcije može izračunati prema jednačini:

$$\Delta H_0^0 = -RT \ln K_p + T\Delta\left[\frac{(G_T^0 - H_0^0)}{T}\right] \quad (14)$$

Vrednosti Gibbs-ovog potencijala i apsolutnih entropija za gasovita jedinjenja mogu se izračunati pomoću metoda statističke termodinamike na osnovu strukture molekula i frekvencija normalnih vibracija, dok za tečna i čvrsta određuju se na osnovu toplotnog kapaciteta.

Kada su dovoljno precizno određene termodinamičke funkcije učesnika reakcije, prednost po tačnosti izračunavanja ima metoda po trećem zakonu termodinamike

(Armatys, 2011; Borshchevskii i saradnici, 2005; Sidorov i Boltalina, 2002; Veljković, 1991).

1.4. TIPOVI MASENIH ANALIZATORA

Joni koji nastaju u jonskom izvoru, u najvećem broju slučajeva, ubrzavaju se i usmeravaju pomoću električnog polja prema masenom analizatoru, gde se vrši njihovo razdvajanje na osnovu odnosa dve fizičke veličine, a to su m i e . U praksi postoji veliki broj različitih jonskih izvora i samo nekoliko tipova masenih analizatora (de Hoffmann i Stroobant, 2007; van Bremer, 1997; Price, 1991).

Postoji više podela masenih analizatora. Gruba podela masenih analizatora može biti na dve klase: *skenirajući* koji uspešno razdvajaju jone različitih masa u vremenu i *ostali analizatori* (eng. *Single Ion Monitoring, SIM*) koji omogućavaju istovremeni prenos svih jona do detektora. Analizatori se mogu još dodatno podeliti i na analizatore jonskog snopa i jonskog trapa; kontinualne i pulsne analizatore; analizatore niske i visoke kinetičke energije, i druge.

Najbitnije karakteristike za merenje performansi jednog masenog analizatora su: opseg masa koji određuje granicu vrednosti odnosa m/z do kog ova komponenta masenog spektrometra može da analizira mase; brzina analiziranja (*brzina skeniranja*) koja predstavlja brzinu merenja određenog opsega masa u jedinici vremena; transmisija koju čini odnos broja jona pristiglih na detektor i broja jona koji su ušli u maseni analizator; pouzdanost dobijenih masa koja se odnosi na razliku između teorijski dobijenog i izmerenog m/z ; i rezolucija ili moć razlaganja (R_z) koja predstavlja najveću masu (M_A) na kojoj analizator može razložiti dve susedne mase ($\Delta M_A = M_{A1} - M_{A2}$), a dobija se iz jednačine $R_z = M_A/\Delta M_A$.

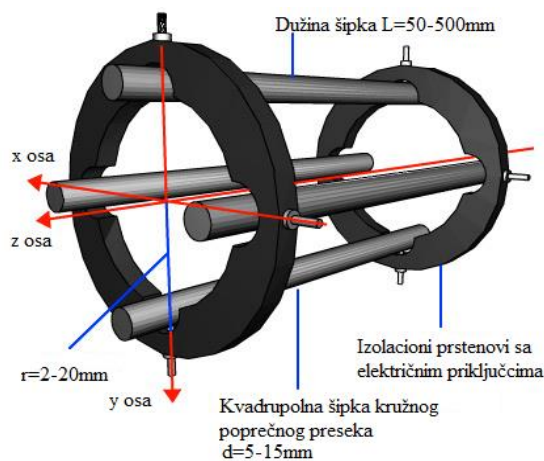
Određene osobine pojedinih masenih analizatora, poput R_z , masenog opsega, pouzdanosti, nivoa optimalne detekcije i dinamičnog opsega (broj masa koje se mogu detektovati u jednom skanovanju) prikazane su u *Tabeli 1*.

Tabela 1. Prikaz određenih osobina pojedinih analizatora, poput R_z , masenog opsega, preciznosti (jedinica atomske mase, eng. atomic mass unit, amu), nivoa optimalne detekcije (predstavljene u pg), dinamičkog opsega za skenirajuće i SIM analizatore.

Tip masenog analizatora/ osobina	Rezolucija	Maseni opseg (m/z)	Preciznost (amu)	Nivo optimalne detekcije (pg)	Dinamični opseg
Kvadrupolni	500 – 2000	2 – 2000	0,1	50 – 500 (skenirajući) 0,5 – 5 (SIM)	10^5
Jon trap	500 – 2000	100 – 2000	0,1	1 – 10	10^4
Vreme preleta	500 – 12000	50 – 10^6	0,0001	1 – 10	10^4
Magnetni	800 – 50000	2 – 15000	0,0001	10 – 100 (skenirajući) 0,1 – 1 (SIM)	10^6

1.4.1. OPIS POJEDINI TIPOVA ANALIZATORA

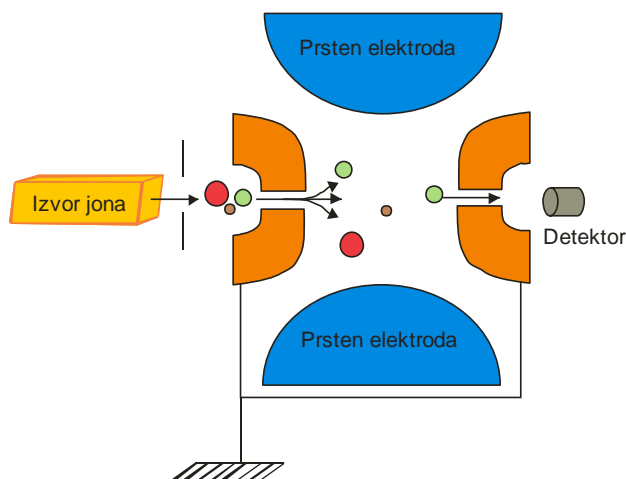
Kvadrupolni analizator (Slika 10) vrši razdvajanje na osnovu stabilnosti trajektorija u oscilatornom električnom polju jona određenog odnosa m/z . Ovi analizatori su napravljeni od četiri savršeno paralelne šipke kružnog ili, u idealnom slučaju, hiperboličnog popečnog preseka. Na šipke dovodi se istovremeno jednosmerni (DC) i radiofrekventni napon (RF).



Slika 10. Kvadrupolni analizator (www.chromacademy.com).

U zavisnosti od odnosa napona RF/DC , stvara se električno polje koje obezbeđuje kretanje jona određenog opsega m/z prema detektoru. Svi ostali joni razelektrišu se usled sudara sa šipkama analizatora (Steel i Henchman, 1991).

Prednosti korišćenja ovog tipa analizatora su: dobra reprodukcija rezultata, male dimenzije, niska cena i lako održavanje, dok su mane: ograničena R_z i nemogućnost kombinovanja sa pulsним izvorima jonizacije (Gross, 2004; van Bremer, 1997; Paul, 1993).



Slika 11. Shematski prikaz jon trap analizatora.

Jon trap analizator koristi *RF* da bi „zarobio“ jone određene mase (Todd, 1991; Stafford i saradnici, 1984; Paul i Steinwedel, 1960) (Slika 11). Praktično, primenjuje se sinusoidalni potencijal, sa fiksnom *RF* komponentom na prsten elektrode dok je *DC* jednak nuli. Jon trap analizator vrši selekciju jona

određene m/z . Ovaj tip analizatora ima visoku osetljivost i R_z , i može skenirati višestruki broj nastalih jona. Međutim, može proizvesti veoma nepouzdanu spektre u slučaju predugog zadržavanja jona. Takođe, ima nizak prag zasićenja, kao i nizak opseg masa jona ispitivane supstance. Kao primer jon trap analizatora mogu se navesti 3D kvadrupol jon trap analizator, cilindrični jon trap analizator, linearni kvadrupolni jon trap analizator i orbitrap (McLucky i saradnici, 1994; Allison i Stepnowski, 1987).

TOF (eng. *Time Of Flight*) **analizator** ili **maseni analizator na bazi preleta jona** vrši razdvajanje na bazi vremena koje je potrebno jonima¹ različitih m da stignu od jonskog izvora do detektora. Ova metoda razdvajanja zahteva precizno definisanje uslova na početku kretanja jona, odnosno u trenutku napuštanja jonskog izvora. Dobijeni joni se ubrzavaju, prema cevi za prelet, pomoću razlike potencijala između elektrode i izvlačće mrežice, i u tom prostoru svi joni dobijaju istu kinetičku energiju (de Hoffmann i Stroobant, 2007; van Bremer, 1997; Weickhardt i saradnici, 1996; Guilhaus, 1995; Wiley i McLaren, 1995; Cotter, 1992; Stephens, 1946). Razdvajanje jona izračunava se jednačinom (15), na osnovu koje se može uočiti da joni sa nižim m imaju kraće vreme preleta usled veće brzine kretanja (v) u odnosu na jone viših m .

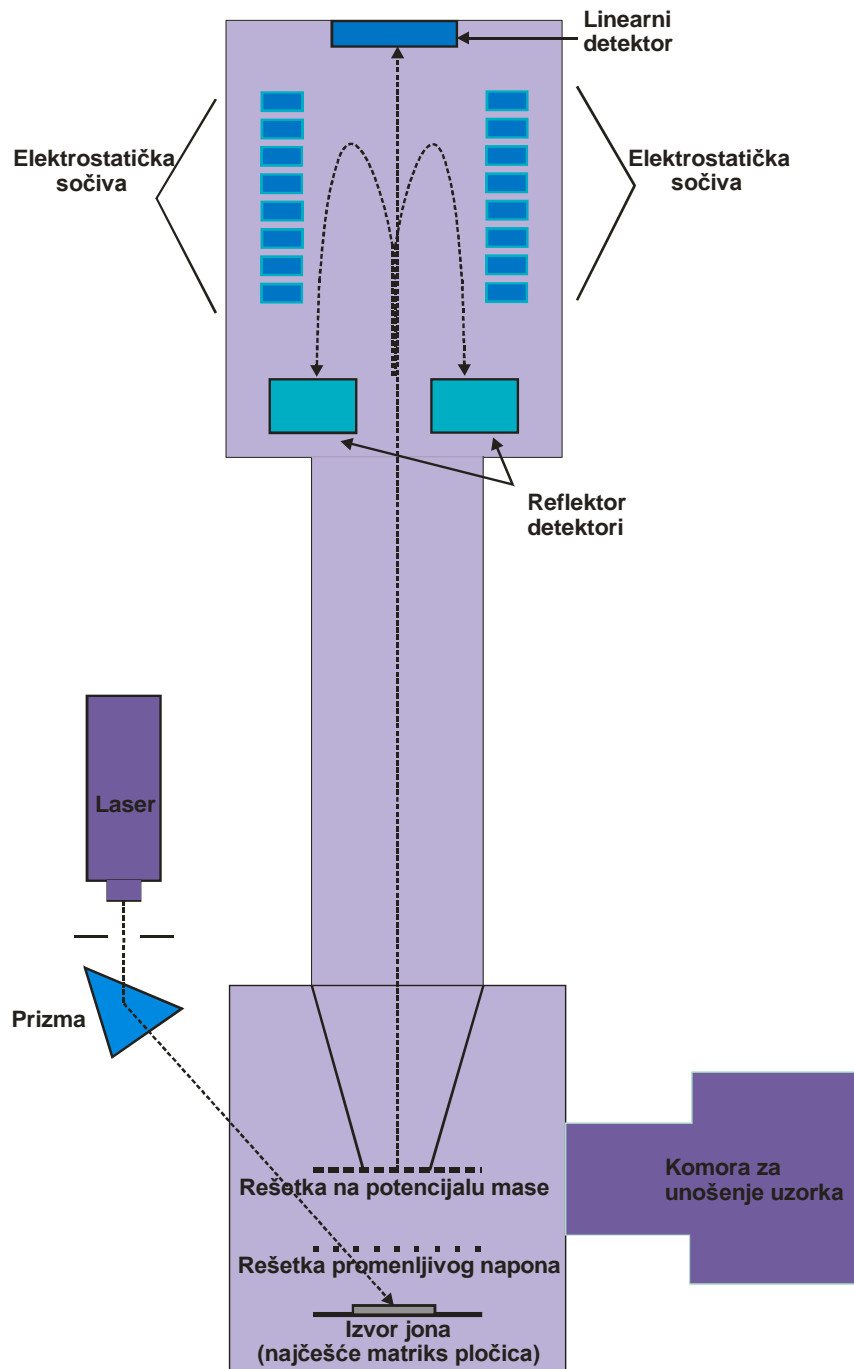
$$t = d_j \cdot \sqrt{\frac{m}{2zU}} \quad (15)$$

gde je:

¹ Joni se formiraju tehnikom pulsne jonizacije (najčešće *MALDI* tehnikom) ili različitim vrstama brzo promenljivih polja čime se oslobađaju joni u veoma kratkim vremenskim intervalima.

t – vreme preleta jona; d_j – pređeni put jona; U – ubrzavajući napon odnosno napon ubrzavajućeg električnog polja.

Dakle, ovaj analizator koristi samo električno polje kojim se joni ubrzavaju na istom potencijalu. Kako je rezolucija masa proporcionalna t i d_j , jedno od rešenja za povećanje rezolucije ovih analizatora je produženje cevi za prelet jona. Međutim, predugačke cevi smanjuju njegove performanse usled gubitka jona u sudarima sa molekulima gasa koji se mogu naći u cevi. t se može povećati smanjenjem napona za ubrzanje jona, što može dovesti do smanjenja osetljivosti metode. Ovo se može izbeći uvođenjem reflektujućeg polja, koje obezbeđuje da joni istog odnosa m/z stižu u isto vreme do detektora (Mamyrin, 2001; Cotter, 1999, 1997, 1994) (Slika 12). Prednost *TOF* analizatora je to što je najbrži maseno spektrometrijski analizator, ima visoku jonsku transmisiju i najviši maseni opseg među masenim analizatorima, i najprikladniji je za kombinovanje sa pulsним jonskim izvorom, dok su mu mane: ograničen dinamički opseg brzih digitajzera, kao i rada samo sa pulsним izvorima i eventualno sa promenljivim jonskim snopovima.

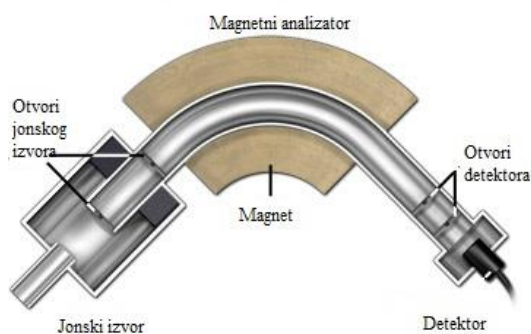


Slika 12. Shematski prikaz TOF analizatora. Dva tipa detektora, linearni detektor i reflektor.

Magnetni analizator prikazan je na Slici 13. Joni se ubrzavaju u jonskom izvoru i usmeravaju ka magnetnom sektoru električnim poljem. U magnetnom polju dolazi do različitog skretanja jonskih snopova u zavisnosti od njihove vrste. Kretanje jona zavisi

od njegovog impulsa μ ($\mu = mv$), naelektrisanja čestica (q) i jačine magnetnog polja (B), koja se izražava Lorencovom silom (F_L).

$$F_L = qvB \quad (16)$$



Slika 13. Magnetni analizator
(<https://nationalmaglab.org>).

ukoliko se jačina ubrzavajućeg električnog polja održava konstantnom, podešavanjem veličine B može se odabrati jon željene mase koji će biti detektovan. Prednosti korišćenja ovog tipa analizatora podrazumevaju visoku reproduktibilnost, R_z , osetljivost i opseg masa, dok su mu mane – znatno više nabavne cene i cene održavanja, kao i znatno veće dimenzije u odnosu na druge masene analizatore (Gross, 2004; McLuckey, 1998; Aulinger, 1968; Beynon, 1960). Takođe, kao mana može se navesti i mala mogućnost kombinovanja sa pulsним izvorima, poput MALDI-a (Gross, 2004; Duckworth, 1986).

Brzina svih jona određena je pomoću razlike potencijala, u izvoru, tako da joni pri ulasku u analizator imaju istu brzinu, što obezbeđuje da se razdvajanje u magnetnom polju vrši na osnovu vrednosti odnosa m/z jona odnosno joni različitog m/z putuju različitim radijusima krivine (r). U praksi r je konstantno i

1.5. TIPOVI SISTEMA ZA DETEKCIJU

Joni koji prođu kroz maseni analizator detektuju se na osnovu z , m i v i prevode se u odgovarajući signal. Tip detektora koji se koristi u masenom spektrometru zavisi od instrumenta i analitičke aplikacije; tako na primer stariji instrumenti koristili su fotografske ploče za određivanje količine jona na osnovu m/z , dok noviji detektori poseduju pojačavače jonskog signala (elektron pojačavači, poluprovodnički multiplikatori i multikanalske ploče) (de Hoffmann i Stroobant, 2007; Koppenaar i saradnici, 2005).

Detektori se mogu svrstati u dve klase:

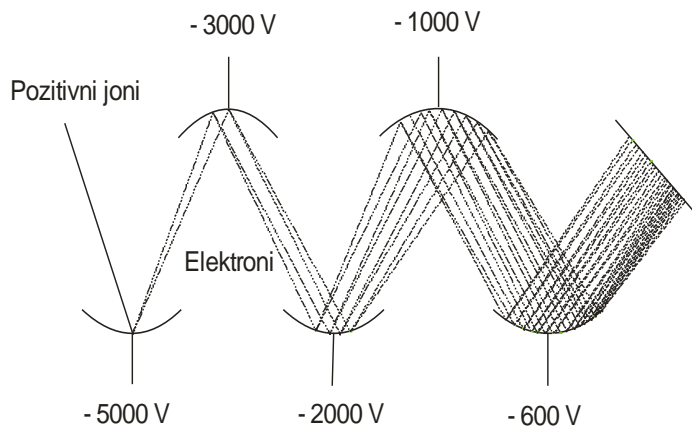
- ✓ detektori koji registruju jon pojedinačne mase u jedinici vremena i detektuju sekvencijalno sve pridošle jone;
- ✓ detektori koji mogu registrovati istovremeno sve mase jona koji stižu na detekciju.

1.5.1. OPIS POJEDINIH TIPOVA DETEKTORA

Fotografske ploče koristili su prvi maseni spektrometri. Bile su smeštene odmah iza analizatora. Joni sa istim odnosom m/z dolazili su do fotografskih ploča i udarali u istu tačku, na osnovu pozicije te tačke mogla se odrediti vrednost m/z nakon kalibracije. Step en zatamljenja mesta udara jona u određenoj tački odgovarao je intenzitetu te vrste jona (de Hoffmann i Stroobandt, 2007).

Faradejev kavez napravljen je od metalnog cilindra sa malim otvorom i uzemljenjem preko radnog otpornika. Ovaj detektor služi za apsolutno merenje veličine jonskih struja, s obzirom da je izmereni signal direktno proporcionalan broju pristiglih jona u jedinici vremena. Joni koji ulaze u cilindar udarom o zid neutrališu se, što dovodi do nastanka električne struje, koja prolazi kroz radni otpornik. Ova struja se pojačava i detektuje čime je omogućeno merenje intenziteta jona (de Hoffmann i Stroobandt, 2007).

Elektronski pojačavači su danas najzastupljeniji detektori u okviru masene spektrometrije. Da bi se povećala efikasnost detekcije, joni koji napuštaju analizator ubrzavaju se pomoću visokog potencijala (od 3 do 30 kV) konverzije dinode, koja je suprotnog naelektrisanja od pristiglih jona. Pozitivni ili negativni joni udaraju u konverzionu dinodu koja emituje sekundarne elektrone, koji se zatim umnožavaju kaskadnim efektom u elektronskom pojačavaču, stvarajući električnu struju, koja izaziva pad napona na radnom otporniku. Elektronski pojačavači mogu biti diskretne dinode koje se sastoje od 12 do 20 dinoda ili kontinualne dinode, poput poluprovodnika kanalskog tipa. Diskretne dinode (*Slika 14*) održavaju se na negativnom potencijalu koji se smanjuje pomoću niza otpornika. Prva dinoda je na maksimalno negativnom potencijalu (od -1 do -5 kV), dok je izlazni pojačavač na nultom potencijalu.



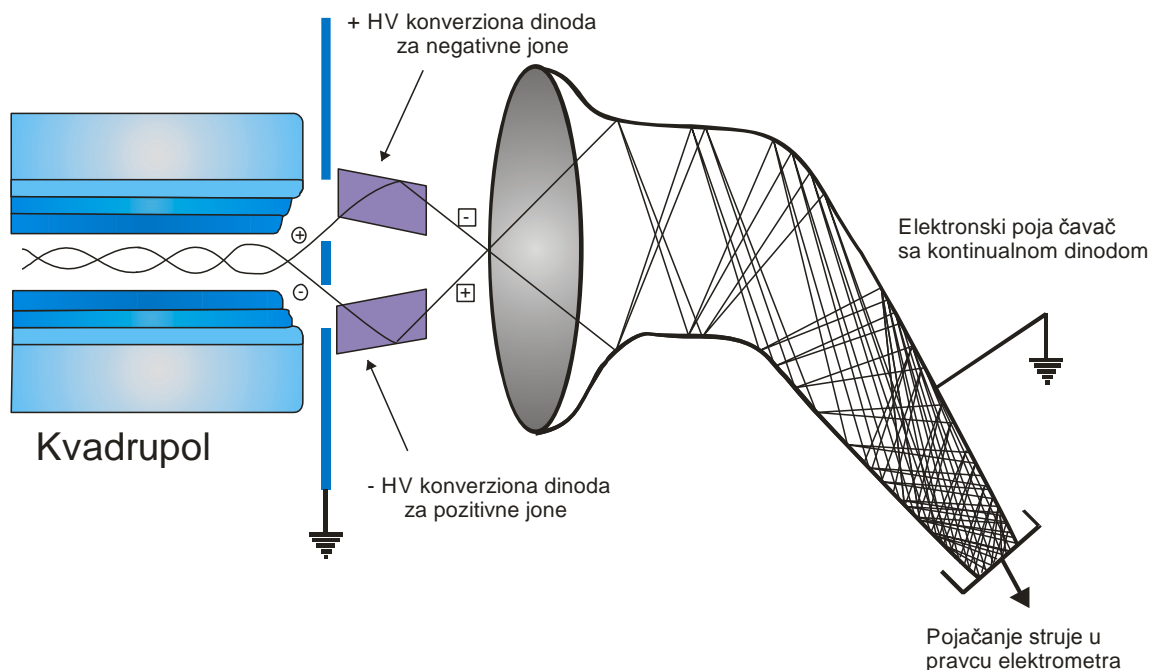
Slika 14. Shematski prikaz umnožavanja elektrona kod detektora sa diskretnom dinodom.

Udarom jona u prvu dinodnu ploču emituju se sekundarni elektroni, koji se zatim umnožavaju na svakoj sledećoj dinodi, s obzirom na opadajući negativni potencijal proces je kontinualan do poslednje dinodne ploče. Na ovaj način nastaju kaskade elektrona i kao

finalni produkt električna struja (de Hoffmann i Stroobandt, 2007).

Sa druge strane, elektronski pojačavači sa kontinualnim dinodama (eng. *Continuous Dynode Electron Multiplier, CDEM*) napravljeni su od staklenih cevi koje su zakrivljene u obliku trubice, čiji su unutrašnji zidovi premazani supstancom koja ima dobre osobine sekundarne emisije, poput olova (de Hoffmann i Stroobandt, 2007; Gross, 2004). Uniformni električni otpor zidova i razlika potencijala između krajeva cevi stvaraju kontinualno ubrzavajuće polje, prikazano na Slici 15.

Joni koji pristižu iz analizatora udaraju u konverzionu dinodu i pri tome izbijaju sekundarne elektrone. Ovi elektroni se dalje kaskadno umnožavaju pri sudaru sa zakrivljenim zidovima cevi multiplikatora. Merenjem pada napona na ovom otporniku dobija se signal proporcionalan broju pristiglih jona na detektor. Faktor konverzije u najvećoj meri zavisi od brzine udarca detektovanog jona, kao i njegove prirode (m , z i strukture), stoga ovi detektori nemaju preciznost Faradejevog kaveza. Konverzije dinode mogu da detektuju jone velikih m , a male kinetičke energije, poput jona iz analizatora tipa kvadrupola i jon trapa. Međutim, veliki spori joni proizvode manje sekundarnih elektrona, što ukazuje da efikasnost ovih detektora opada sa povećanjem m , pa se uvodi korekcija pojačanja u odnosu na tu vrednost (de Hoffmann i Stroobandt, 2007; Koppenaal i saradnici, 2005; Gross, 2004).



Slika 15. Shematski prikaz elektronskog pojačavača sa kontinualnom dinodom.

Pozitivna strana upotrebe *CDEM* detektora je da uobičajena efikasnost umnožavanja elektrona kroz kanal pojačavača je 10^5 , dok korišćenjem nekoliko pločica za pojačavanje može biti i do 10^8 . Ovu vrstu detektora karakteriše velika brzina odziva u vremenu jer je put sekundarnih elektrona unutar kanala kratak, što ih čini odličnim tandemom sa *TOF* analizatorima kojima je potrebno precizno vreme pristizanja i impulsi uske širine. Mana *CDEM* detektora su veoma skupe, lomljive pločice, osetljive na vazduh.

1.5.2. MASENI SPEKTAR

Maseni spektar je analitički prikaz rezultata maseno spektrometrijskog merenja, koji predstavlja zavisnost struje pojedinih jona ili intenziteta jona u funkciji odnosa m/z (McLafferty i Tureck, 1993). Maseni spektar predstavlja „otisak“ ispitivane supstance, odnosno skup pikova različitih intenziteta koji su proporcionalni količini detektovanih jonskih vrsta. Maseni spektar može dati prikaz sledećih jonskih vrsta:

- *molekulskih* ili *roditeljskih jona* koji se javljaju u spektrima većine jedinjenja, nastaju otkidanjem jednog elektrona iz molekula uzorka, a značajni su za identifikaciju jedinjenja, jer merenjem njihove mase određuje se relativna molekulska masa jedinjenja;

- *fragmentnih jona* koji se formiraju u jonizacionom izvoru procesima disocijacije ili elektronske predisocijacije iz pobuđenog molekula ili molekulskog jona različitim procesima raskidanja hemijske veze;
- *preuređenih jona* koji nastaju kao rezultat unutrašnjeg pregrupisanja atoma u trenutku raspada molekulskog jona;
- *metastabilnih jona* koji nastaju elektronskom ili vibracionom predisocijacijom, i fragmentiraju se između jonskog izvora i detektora. Njihovi pikovi su malog intenziteta, difuzni i često se nalaze na razlomljenim masama;
- *višestruko naelektrisanih jona* koji se stvaraju usled sudara elektrona visoke energije sa neutralima ispitivane supstance;
- *izotopskih jona* koji se uočavaju u masenom spektru elemenata koji imaju izotope. Visine pikova ovih jona javljaju se na masama koje odgovaraju masama izotopa i proporcionalne su relativnom intenzitetu zastupljenosti tih izotopa.

Dobijeni maseni spektri intenzivno popunjavaju bazu podataka poslednjih trideset godina. Pomenute baze su se razvijale od jednostavnih beleženja rezultata pomoću fotografskih ploča do masenih spektara složenih sistema koji se dobijaju u savremenim instrumentima. Danas postoje na hiljade referentnih spektara kojima se identifikuju novodobijeni nepoznati uzorci, zajedno sa svim detaljima instrumentalnih parametara koji omogućavaju identifikaciju.

2. KLASTERI

Klasteri su jedinjenja sastavljena od atoma ili molekula koji su međusobno povezani vezama različite jačine, poput slabih van der Waals-ovih, metalnih, kovalentnih i jakih jonskih (Reinhard i Suraud, 2004). Osnovna podela klastera prema jačini hemijske veze prikazana je u *Tabeli 2*.

Broj gradivnih jedinica klastera znatno je manji od broja koji se sreće u kondenzovanom stanju, tako da klasteri predstavljaju prelaz između gasne i kondenzovane faze (Tančić i saradnici, 1997).

Generalno, nastajanje klastera može se opisati na nekoliko načina:

- ✓ agregacijom malih sistema (atoma, molekula, malih klastera);

- ✓ „cepanjem“ delova nekog materijala u čvrstom stanju ili erodiranjem površine metala, kao primer može se navesti dobijanje klastera metala;
- ✓ naglim isparavanjem površine metala (sublimacijom) pod visokim temperaturama;
- ✓ adijabatskom ekspanzijom (prehlađivanjem), čime nastaju klasteri molekula plemenitih gasova, i drugi.

Svi ovi procesi nastajanja ostvaruju se sa manje ili više modifikacija, u okviru komercijalnih masenih spektrometara. Prednost korišćenja masenih spektrometara je činjenica da se klasteri u okviru jedne aparature mogu stvoriti i razdvojiti prema veličini, što omogućava njihovu identifikaciju i karakterizaciju.

Tabela 2. Podela klastera prema jačini hemijske veze. Opisana četiri tipa klastera razlikuju se međusobno po stepenu lokalizovanosti/delokalizovanosti valentnih elektrona konstituenata (Reinhard i Surraud, 2004).

Tip klastera	Primer	Tip hemijske veze	Energija veze
van der Waals-ovi	$Ar_n, Xe_n \dots$	van der Waals	$\leq 0,3 \text{ eV}$
metalni	$Na_n, Al_n, Ag_n \dots$	metalna	$\sim 0,5 \text{ eV do } 3 \text{ eV}$
kovalentni	$C_{60}, Sn \dots$	kovalentna	$\sim 1 \text{ eV do } 4 \text{ eV}$
jonski	$(NaCl)_n, Na_nF_{n-1} \dots$	jonska	$\sim 2 \text{ eV do } 4 \text{ eV}$

Osim podele na osnovu jačine veze, klasteri se mogu klasifikovati i na osnovu veličine i broja atoma koji ih izgrađuju, na: male, srednje i velike (*Tabela 3*). Tako na primer, mali klasteri sadrže 20-tak atoma i imaju veliku vrednost odnosa broja površinskih atoma i ukupnog broja atoma, N_u , dok srednji klasteri mogu biti izgrađeni od 20 – 500 gradivnih jedinica, a veliki od mnogo više i dostizati veličinu od nekoliko desetina nanometara. Primećeno je da su osobine velikih klastera veoma slične osobinama materijala u čvrstom stanju.

Tabela.3. Podela klastera na osnovu veličine i broja atoma.

Klasifikacija klastera po broju atoma i veličini	Mali	Srednji	Veliki
broj atoma (N_u)	$2 < N_u < 20$	$20 < N_u < 500$	$500 < N_u < 10^7$
poluprečnik (d)	$d < 1 \text{ nm}$	$1 \text{ nm} < d < 3 \text{ nm}$	$3 \text{ nm} < d < 100 \text{ nm}$

Još jedna klasifikacija klastera je na: homogene i heterogene, u zavisnosti od toga da li ih čini jedan ili više različitih vrsta gradivnih jedinica (mogu da budu atomske ili molekulske vrste). Treba istaći da velika raznovrsnost klastera paralelno pruža značajan naučni doprinos u oblasti osnovnih istraživanja (proučavanje fizike sudara mikročestica, procesa kristalizacije, prirode hemijske veze, i slično) i u tehnologiji i industriji. Najnovija istraživanja pokazuju da su homogeni i heterogeni metalni klasteri osnova budućih novih materijala (Tančić i saradnici, 1997). Osnovna ideja o sintezi „klusterskih materijala“ je: ako mogu da se sintetišu klasteri određene veličine i sastava, samim tim i određenih osobina, i ako takvi klasteri mogu da se upotrebe kao osnovne komponente materijala, onda bi nagrađeni materijali imali u startu definisane osobine.

Presudno otkriće u oblasti „klusterskih materijala“ predstavljaju fulereni, C_{60} i C_{70} . Iako su važni zbog otkrića još jedne alotropske modifikacije ugljenika, ovi „klusterski materijali“ značajniji su zbog široke primene u različitim oblastima, a najviše u medicini (Duncan, 2001; Meiwes-Broer, 2000; Schmid, 1994).

2.1. KLASTERI ALKALNIH METALA

Klasteri alkalnih metala su prototip teorijskog i eksperimentalnog ispitivanja metalnih klastera zbog svoje jednostavne elektronske konfiguracije. Do sada su otkriveni mali klasteri litijuma tipa Li_3 do Li_5 , ali i veliki klasteri litijuma do Li_{147}^+ (Yabana i Bertch, 1996) i Li_{440}^+ (Brechignac i Cahuzac, 1996), kao i Na_{139}^+ (Schmidt i saradnici, 2001), K_{440}^+ (Brechignac i Cahuzac, 1995).

Ništa manje važno od fulerena nije otkriće homogenih i heterogenih metalnih klastera. Do danas detektovani su homogeni metalni klasteri gotovo svih metala. Tako na primer, otkriveni su klasteri plemenitih metala, poput Au_{14}^+ do Au_{44}^+ (Vogel i saradnici, 2001), dok je za klasterne Ni, Co i Fe, detektovani broj atoma bio u opsegu od

400 do 500 (Brechignaci saradnici, 1994), i drugi. Heterogeni klasteri alkalnih metala sa nemetalima mogu se podeliti na stehiometrijske i nestehiometrijske. Stehiometrijski klasteri alkalnih metala tipa $(MX)_n$, gde je M – alkalni metal, a X – nemetal, otkriveni su početkom šezdesetih godina XX veka zagrevanjem odgovarajućih soli pomoću Knudsen-ove efuzione ćelije i detektovani su magnetnim masenim spektrometrom. Nestehiometrijski heterogeni klasteri alkalnih metala otkriveni su od strane Kudoa, koji je eksperimentalno pokazao postojanje klastera tipa Li_3O (Kudo, 1993). Danas je poznato da heterogeni klasteri M_nX tipa poseduju neobičnu stehiometriju, odnosno ne podležu oktetnom pravilu s obzirom da imaju više od 8 valentnih elektrona. Kudo (2001, 1993, 1992) ih je svrstao u grupu „hipervalentnih“ klastera. Gutsev i Boldyrev (1982, 1981) su teorijski pokazali da heterogeni klasteri alkalnih metala tipa M_2X (X = F, Cl) imaju niže vrednosti energije jonizacije nego atom pojedinačnih alkalnih metala koji ulaze u njihov sastav. Rehm i saradnici (1992) su ih nazvali „superalkalni klasteri“ ili „superalkali“. U istom setu istraživanja teorijski su dokazali i postojanje „superhalogenih klastera“ ili „superhalogena“ koji ispoljavaju osobine halogenih elemenata, odnosno imaju visoke vrednosti elektronskog afiniteta više od halogenih elementa (klasteri tipa MX_n). „Superalkali“ i „superhalogeni“, u zavisnosti od naelektrisanja, sastava, veličine i broja gradivnih jedinica mogu da ispoljavaju osobine različitih elementa periodnog sistema, stoga predstavljaju „treću dimenziju periodnog sistema“. Posebno važan je podatak da „superalkali“ i „superhalogeni“ mogu da se jedine i nagrađuju takozvane „superatome“. Koncept „superatoma“ uveli su Khanna i Jenna devedestih godina XX veka, i pokazali su da ovaj tip klastera može da predstavlja gradivnu jedinicu „klasterskih materijala“ (Khanna i Jenna, 1996, 1995, 1994, 1992). Sa fundamentalne strane „superalkali“ i „superatomi“ su važni jer pružaju odgovor o minimalnim vrednostima energije jonizacije koje neka vrsta jedinjenja može da ima (Ashman i saradnici, 2002, 2000a, b, 1997; Rao i saradnici, 2002, 2000, 1999; Liu i saradnici, 1996). Treba istaći da je teorijski pokazano da „superatomi“ koji bi predstavljali gradivne jedinice novih materijala sa prethodno tačno određenim karakteristikama, mogu nastati kombinovanjem „superalkala“ i „superhalogena“ (Chaki i saradnici, 2010; Qian i saradnici, 2010; Castelman i Khanna, 2009; Claridge i saradnici, 2009).

2.2. HETEROGENI KLASTERI ALKALNIH METALA DOBIJENI KNUDSEN-OVOM EFUZIONOM ČELIJOM

Prethodnih nekoliko decenija koristile su različite metode za dobijanje metalnih klastera, između ostalog i KCMS metoda. Ova metoda, pokazala se kao pogodna ne samo za dobijanje, već i ispitivanje osobina alkalnih-halogenida i određivanje njihovih pojava potencijala (Berkowitz i saradnici, 1962).

U *Tabeli 4* prikazani su klasteri dobijeni eksperimentalno KCMS metodom, kao i njihove energije disocijacije i energije jonizacije u zavisnosti od materijala kojim je punjena ćelija.

Tabela 4. Klasteri dobijeni KCMS metodom, materijali kojima je punjena ćelija, energije disocijacije i energije jonizacije dobijenih klastera i jonskih vrsta (Veljković i saradnici, 2016; Kudo, 2001, 1993, 1992; Kudo i Zmbov, 1991; Kudo i saradnici, 1978).

Klaster	Punjenje Knudsen-ove ćelije	Energija disocijacije kJmol^{-1}	Energija jonizacije (eV)	Joni dobijeni zagrevanjem ćelije
Li_2CN	Odgovaraju ći metal i so MCN M-Li, Na, K	137 ± 14	$5,39 \pm 0,2$	M, M_2 , M_3 , MCN, M_2CN M-Li, Na, K
K_2CN		82 ± 8	$4,50 \pm 0,5$	
Na_2CN		104 ± 14	$4,92 \pm 0,2$	
Li_3S	Li_2S	138 ± 14	$4,4 \pm 0,2$	Li^+ , Li_2^+ , LiS^+ , Li_2S^+ , LiS_2^+ , Li_2S_2^+ , S^+ , S_2^+ , Li_3S^+ , Li_4S^+
Li_4S		212 ± 13	Mali intenzitet	
Li_4P	Li_3P	86 ± 24	Mali intenzitet	Li^+ , Li_2^+ , P^+ , P_2^+ , P_3^+ , LiP^+ , Li_3P^+ , LiP_2^+ , Li_2P_2^+ , Li_4P^+
Li_6C	Li_2C_2	272 ± 11	< 9	Li^+ , Li_2^+ , CLi_3^+ , CLi_4^+ , CLi_6^+
Li_3O	Li_2O	212 ± 42	$3,6 \pm 0,3$	Li^+ , Li_2^+ , Li_2O^+ , Li_2O_2^+ , Li_3O^+
Li_4O		197 ± 30	$< 7,3$	

U zavisnosti od vrste uzorka primenjuju se Knudsen-ove efuzione ćelije od različitog materijala. Tako na primer, klaster Li_3O može se dobiti u ćeliji od Pt; klasteri Li_3S , Li_4S , Li_4P , CLi_6 , Li_2CN , K_2CN , Na_2CN dobijeni su pomoću ćelije napravljene od

Mo, čija je zapremina $1,5 \text{ cm}^3$, sa poprečnim presekom otvora od $0,3 \text{ mm}$ (Kudo, 2001, 1993, 1992; Kudo i Zmbov, 1991), i drugi. Treba voditi računa o materijalima od kojih je napravljena ćelija i prirodi ispitivane supstance, jer usled njihovih međusobnih reakcija može se kompromitovati tačnost podataka koji se određuju. Na primer, uočeno je da Li_2O sa kojim se puni ćelija može reagovati sa zidovima ćelije od Mo na određenoj temperaturi (Kudo i saradnici, 1978).

2.3. METALNI KLASTERI KALIJUM-HALOGENIDA

U mnogobrojnim teorijskim studijama klastera kalijuma opisane su njegove karakteristike, poput osobina osnovnog stanja i najstabilnije geometrije, energije jonizacije, afiniteta elektrona, i druge (Hebant i Pickard, 1997; Honea i saradnici, 1993). Prvi eksperimentalni podaci potiču sa početka osamdestih godina XX veka.

Thompson i Lindsay (1981) prvi put su eksperimentalno detektovali metalni klaster K_3 koristeći tehniku elektron-spin resonance. Nešto kasnije, tri grupe autora ispitivale su mogućnosti dobijanja klastera kalijuma *PI* tehnikom. Tako na primer, Saunders i saradnici (1985) su ovom metodom detektovali klaster kalijuma (K_n , $3 < n < 30$) pri tom izmerivši njihove energije jonizacije (dobijene vrednosti bile su u opsegu od **3,3 eV** do **3,8 eV**). Porelno, Knight i saradnici (1986) su proučavali strukturu elektronskog omotača, dok su Brechignac i Cahuzac (1985, 1986)² ispitivali kalijumove klaster sa 3 do 8 atoma/molekula koristeći *PI* tehniku zajedno sa *TOF* magnetnim spektrometrom i doveli u vezu dobijene spektre sa funkcionalnom veličinom ovih klastera.

Literaturni podaci ukazuju da kalijum gradi i heterogene klaster sa drugim metalima i nemetalima odnosno da pored stehiometrijski, kalijum može graditi i nestehiometrijske heterogene klaster tipa K_nX^3 , koji obično imaju devet ili više valentnih elektrona, i stoga narušavaju oktetno pravilo. Kappes i saradnici⁴ (1985, 1986) su uspeli da *PI* tehnikom detektuju bimetalne klaster tipa K_nMg i K_nZn . U okviru svojih istraživanja bavili su se i ispitivanjem energija jonizacije (za K_nMg detektovane

² Ova grupa je pri tom dobila maseni spektar na kom je intenzitet pikova opadao od K^+ do K_8^+ klastera.

³ Schleyer (1983) je ovu grupu jedinjenja nazvao „hiperkalijumovi“ klasteri.

⁴ U njihovim eksperimentima, između ostalog, pokazana je maksimalna prisutnost kalijumovih klastera u masenom spektru kod K_2^+ , K_8^+ i K_{20}^+ (Kappes i saradnici, 1985, 1986).

vrednosti bile su od **3,37 eV** do **3,95 eV**, a za K_nZn **3,95 eV**), kao i stabilnosti klastera u zavisnosti od njihove veličine.

Hogan i Laude (1992) su *LDI* tehnikom detektovali klustere jona K_2X^+ , gde je $X = F, Cl, Br, I$, dok su Butman i saradnici (1999) koristeći *EI* tehniku uočili klustere tipa K_2Cl^+ i KCl^+ .

Eksperimentalni podaci o klasterima kalijuma sa fluorom su oskudni. Naime, retka istraživanja sprovedli su Rykov i saradnici (1973) koji su detektovali K_2F^+ iz pare smeše soli $KF-BeF_2$ koristeći Knudsen-ovu efuzionu ćeliju. Butman i saradnici (1994) su pomoću *SI* tehnike uočili, u opsegu temperature od 670 K do 990 K, K_2F^+ klaster, koji je dobijen slobodnim isparavanjem tankog sloja KF koji je nanošen na metalnu površinu.

Eksperimentalno su detektovani i mali klasteri kalijuma sa hlorom (Xiao i saradnici, 2001; Butman sa saradnicima, 1999; Ochsenfeld i Ahlrichs, 1994; Kappes i saradnici, 1985; Grimley i saradnici, 1971). Prema literaturnim podacima, klasteri K_2Cl^+ tipa su potvrđeni različitim masenospektrometrijskim metodama. Naime, Grimley i saradnici (1971) su ih detektovali koristeći Knudsen-ovu efuzionu ćeliju. Butman sa saradnicima (1999) istraživao je sublimaciju kristalnog kalijum-hlorida u okviru masene spektrometrije koristeći *EI* tehniku za jonizaciju. Ova grupa je na temperaturama od 780 K do 900 K, otkrila i K^+ , K_2^+ , K_2Cl^+ i $K_3Cl_2^+$ pozitivne jone, kao i Cl^- , Cl_2^- i KCl_2^- negativne jone koji potiču od molekula KCl i K_2Cl_2 (Butman i saradnici, 1999). Nešto kasnije, koristeći *SI* metodu, Xiao i saradnici (2001) došli su do zaključka da se intenzitet K_2Cl^+ jona znatno uvećava dodatkom grafitnih niti u uzorak pri temperaturama nižim od 573 K. Potvrdili su i da soli drugih kalijum-halogenida povećavaju prinos KCl klastera prilikom korišćenja *PI* tehnike (Xiao i saradnici, 2001). Ochsenfeld i Ahlrichs (1994) prvi su izračunali teorijsku vrednost energije jonizacije klastera K_2Cl^+ koja je iznosila **3,60 eV**, dok ju je Kappes sa saradnicima eksperimentalno odredio 1985. godine (dobijena vrednost bila je **$3,50 \pm 0,1$ eV**) (Kappes i saradnici, 1985).

Teorijska istraživanja koja su sprovedli Honea i saradnici (1993) sugerišu da je višak valentnih elektrona u klasterima K_2Cl^+ i $K_3Cl_2^+$ smešten blizu anjonskih šupljina, kao kod takozvanih F-centar klastera. Proračuni koje su Hebant i Pickard (1997)

sproveli, pokazuju da rastojanje između atoma kalijuma i hlora iznosi 2,85 Å, dok ugao K-Cl-K iznosi 100,05°. Ova grupa klastera M_2X ($M = \text{Li, Na, K, Rb}$ i $X = \text{F, Cl, Br, I}$) nazvana je „subhalogenidima“ (Honea i saradnici, 1993).

Ranije studije pokazale su da klaster K_2Br^+ ima primarnu ulogu u reakcijama katjonske izmene sa organskim molekulima kada se koristi metoda infracrvene *LDI* sa jon ciklotron rezonancom, pri čemu se stvara prekursor jona $[M-K]^+$ (Hogan i Laude, 1992). Wang i Cole (1998) detektovali su K_2Br^+ klasteru pomoću *ESI* tehnike. Nešto kasnije, Butman i saradnici (2000a, b) proučavali su kinetiku jonske sublimacije monokristalnog kalijum-bromida u okviru masene spektrometrije koristeći izvor koji je zagrevao kristalni KBr i uočili niz jona: K^+ , K_2^+ , K_2Br^+ i $K_3Br_2^+$ na temperaturi ~700 K. Termalni izvor jonskog snopa sa površine kristala, koji je iskoristila ova grupa istraživača, značajno se razlikovao od onog iz Knudsen-ove ćelije kako po sastavu tako i po relativnom intenzitetu jonskih struja (Butman i saradnici, 2000a, b). Treba istaći da su klasteri tipa K_2Br^+ eksperimentalno detektovani i drugim tehnikama masene spektrometrije, poput *ESI* (Blades i saradnici, 2004; Wang i Cole, 1998) i *SI* sa tritonim izvorom (Butman i saradnici, 2000a, b).

Eksperimentalna i teorijska istraživanja pokazala su da, kao i ostali alkalni-halogenidi, kalijum-jodid gradi veliki broj različitih vrsta heterogenih klastera, poput stehiometrijskih $(MX)_n$ i nestehiometrijskih hipervalentnih klastera tipa M_nX , MX_n , i M_nX_{n-m} (Huh i saradnici, 2008, 2001; Huang i saradnici, 2002, 2001; Yang i saradnici, 1992; DeMercurio i Grimley, 1986; Barlak i saradnici, 1981). U studijama Huang i saradnika (2002, 2001), Yang i saradnika (1992), DeMercurio i Grimley (1986) proučavane su strukturne osobine, kao i osobine veze između potpuno jonizovanog stehiometrijskog klastera $(KI)_n$, dok su se Huh i saradnici⁵ (2008, 2001), Barlak i saradnici (1981) bavili nestehiometrijskim klasterima kalijum-jodida tipa $M(MX)_n$ i $(MX)_nX$ koji su detektovani različitim tehnikama u okviru masene spektrometrije, poput tehnike laserskog otparavanja i drugih. Hebant i Picard (1997) teorijski su izračunali strukturu klastera K_2I tipa i pokazali da je ugao veze K-I-K 89,81°, dok je rastojanje između veze K-I 3,28 Å.

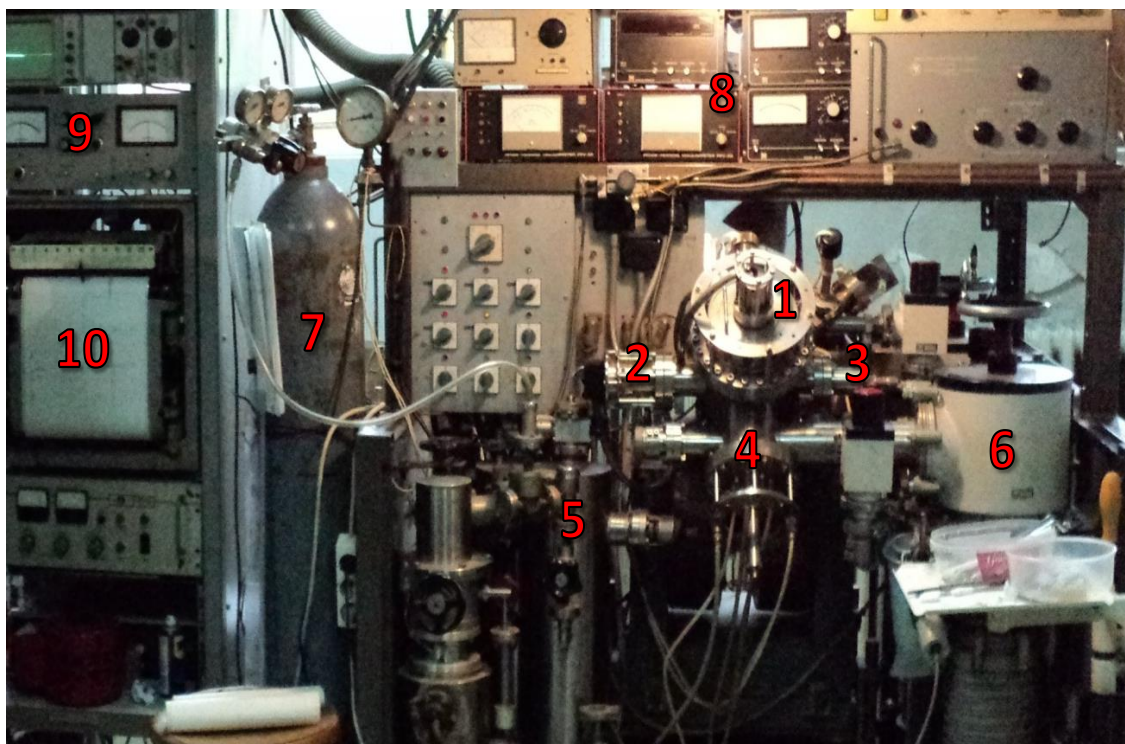
⁵ U istraživanjima iz 2008. godine, ova grupa autora je dobila nano klasteru obogaćene kalijumom, poput $K_{2-5}(KI)_n^+$ ($n \sim 27$) kombinacijom izvora supersoničnog hlađenja sa izvorom lasera za topljenje (Huh i saradnici, 2008), dok su klasteru tipa $^-(KI)_n$ i $K^+(KI)_n$ detektovali korišćenjem atoma Xe velike brzine bombardovanjem uzorka u ranijoj studiji (Huh i saradnici, 2001).

Dosad publikovani rezultati ukazuju da se mali klasteri kalijuma sa nemetalima mogu lako detektovati, dok klasteri sa većim brojem atoma metala do sada nisu eksperimentalno dobijeni.

III
EKSPERIMENTALNI
DEO

1. KARAKTERISTIKE I SPECIFIČNOSTI MASENOG SPEKTROMETRA TIPa MS-1-MT

Magnetni maseni spektrometar MS-1-MT (eng. *Mass Spectrometer-1-Multy Technic*) je jedinstveni uređaj napravljen u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu koji ima mogućnost istovremenog korišćenja više tehnika rada (*Slika 16*).



Slika 16. Komponente masenog spektrometra tipa MS-1-MT.

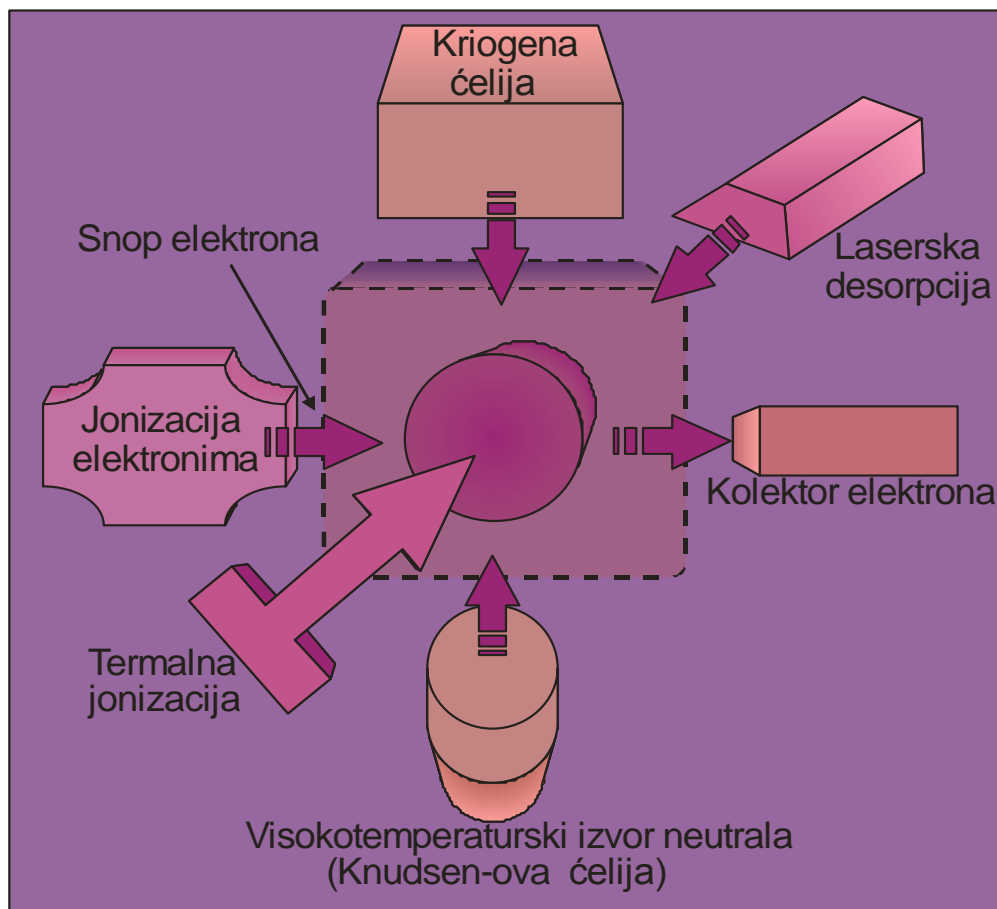
1 – SI izvor; 2 – EI izvor; 3 – kolektor elektrona; 4 – Knudsen-ova efuziona ćelija; 5 – uvodnik gasa; 6 – pumpe vacuum sistema; 7 – boca sa gasom; 8 – manometri; 9 – elektrometar; 10 – pisac.

Osnovni delovi masenog spektrometra tipa MS-1-MT su:

- ✓ jonski izvor – konstrukciono rešen kao niz savršeno paralelnih prohronskih pločica sa paralelnim procepima, sa mogućnošću promene potencijala svake pločice radi idealnog usmeravanja snopa jona ka analizatoru;
- ✓ izvor elektrona ili elektronski top – katoda sa Re niti koja se koristi za emisiju elektrona prilikom jonizacije uzorka *EI* tehnikom;
- ✓ Knudsen-ova efuziona ćelija – ponaša se kao mini – hemijski reaktor;

- ✓ maseni analizator – skenirajućeg tipa, omogućava razdvajanje jona iz jonizovanog uzorka prema odnosu m/z , a sastoji se iz:
 - analizatorske cevi – centralni deo masenog analizatora, obezbeđuje prolazak jona sa unapred izabranom putanjom od jonskog izvora do detektora;
 - magneti neophodni za generisanje sektorskog magnetnog polja – usmeravaju jone od jonskog izvora kroz analizatorsku cev ka masenom analizatoru pod dejstvom F_L (koje utiču na kretanje jona u magnetnom polju);
- ✓ vakuum sistem – omogućava nesmetano kretanje jona bez sudara, sastoji se od tri mehaničke i dve difuzione pumpe;
- ✓ sistem za detekciju – složeni sistem kojim se električnom registracijom registruje funkcionalna zavisnost jonske struje.

U MS-1-MT koriste se sledeće tehnike rada: *EI* jonizacija, lasersko otparavanje mete, *SI* jonizacija, viskotemperaturska i kriogena masena spektrometrija (*Slika 17*). Pored toga, mogućnost lakog rastavljanja i čišćenja svake pojedinačne komponente dozvoljava analizu velikog broja supstanci koje nije moguće ispitivati na drugim masenim spektrometrima usled njihovog težeg neutralisanja i zadržavanja u sistemu.



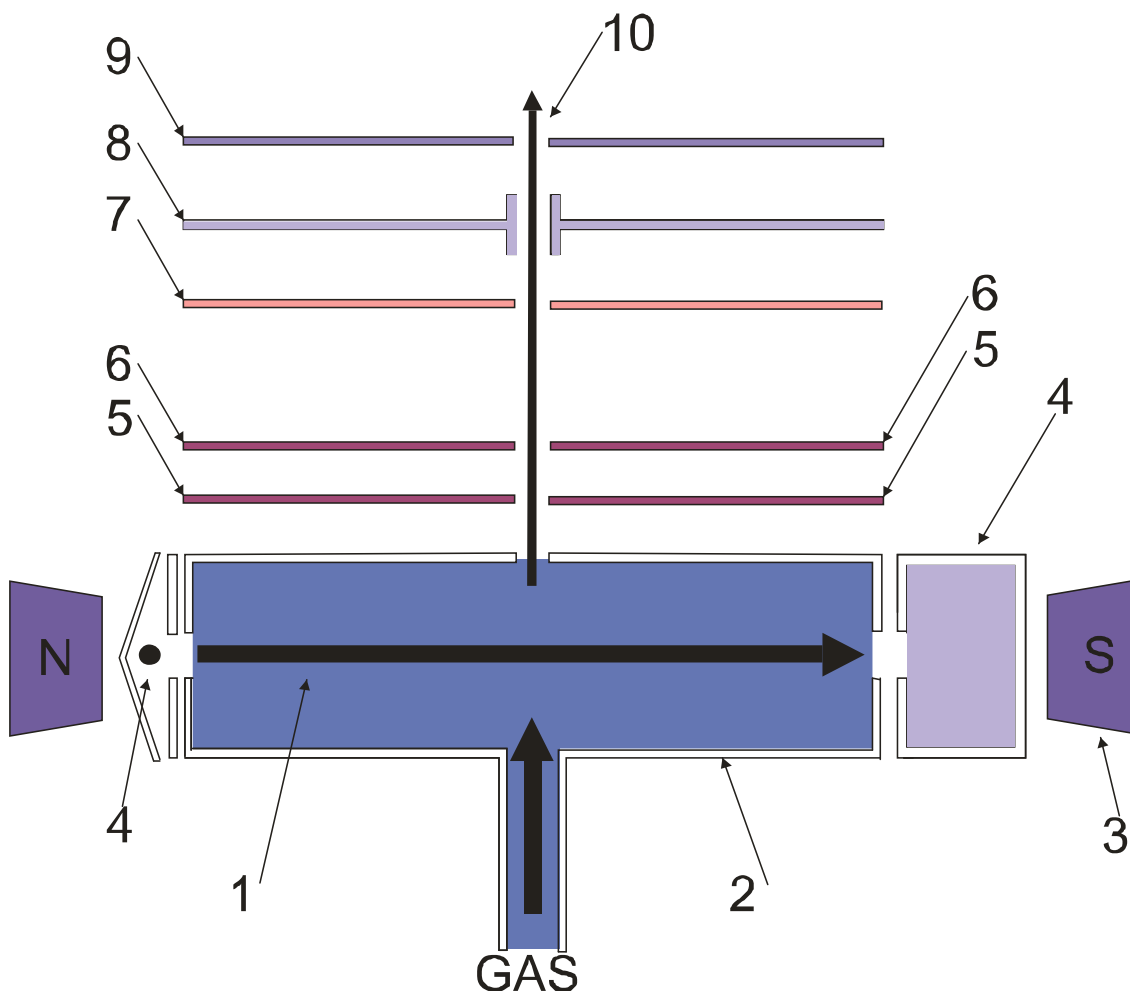
Slika 17. Tehnike rada masenog spektrometra tipa MS-1-MT.

2. JONSKI IZVORI

2.1. JONSKI IZVOR SA UDAROM ELEKTRONA

U ovoj doktorskoj disertaciji korišćen je *EI* jonski izvor Nier-ovog tipa prikazan na Slici 18.

Princip rada ovog jonskog izvora je sledeći: elektroni se emituju zagrevanjem katode (metalne niti od Re ili drugih teško topljivih metala sa niskim vrednostima izlaznog rada) koja je postavljena u blizini bočne strane komore za jonizaciju. Nakon toga se elektroni usmeravanju, odgovarajućim poljem, prema jonskoj komori, gde dolazi do jonizacije uzorka kao posledice sudara elektrona sa molekulima neutrala. Elektroni, čija je energija u opsegu od **0** eV do **100** eV, prilikom ulaska u jonizacionu komoru više ne menjaju energiju, jer se sama komora ponaša kao Faradejev kavez. Elektroni koji ne izvrše jonizaciju skupljaju se na trapu za elektrone prolazeći kroz izlazni procep komore gde se neutrališu.



Slika 18. EI jonski izvor. 1 – snop elektrona; 2 – jonizaciona komora; 3 – magnet za fokusiranje elektronskog snopa; 4 – katoda i trap elektrona; 5 – elektrode za izvlačenje snopa jona; 6 – fokusirajuće sočivo; 7 – kolimator; 8 – deflektor; 9 – izlazni procep; 10 – snop jona.

Razlika potencijala između jonizacione komore i niza elektroda smeštenih u prostoru prema masenom analizatoru (set elektroda od 5 do 10 na Slici 18) stvara fokusirajuće polje koje zahvata novonastale jone i obrazuje jonski snop. Formirani snop uvodi se u maseni analizator.

Dobar jonski izvor treba da obezbedi stabilnu jonsku struju u opsegu od 10^{-10} A do 10^{-19} A, sa što manjom raspodelom po energijama, da bi joni različitih masa imali istu verovatnoću dospeća do masenog analizatora, odnosno da osigura odsustvo masene diskriminacije u izvoru.

EI tehnikom, prilikom interakcije elektrona kontrolisane energije (0 eV do 100 eV) sa neutralnim molekulom, mogu se uočiti sledeći procesi:

- jonizacija sa obrazovanjem pozitivnih i negativnih jona;
- jonizacija sa dobijanjem višestruko naelektrisanih jona.

Dobijena jonska struja u ovakvim procesima srazmerna je:

$$i = \beta \cdot n_0 \cdot Q \cdot S_e \cdot ie \quad (16)$$

gde je i – jonska struja; ie – struja elektrona; Q – efikasni presek za jonizaciju; S_e – dužina puta elektrona u jonizacionoj komori; n_0 – gustina gasa u jonizacionoj komori; β – efektivnost izvlačenja jona. Tipične vrednosti za $ie = 10^{-3}$ A; $n_0 = 2.5 \cdot 10^{16}$ molekula/cm³; $\beta = 2 - 100$ %; $i \approx 10^{-10}$ A (Veljković, 1991).

2.2. POVRŠINSKA ILI TERMALNA JONIZACIJA

SI jonizacija, koja predstavlja jonizaciju neutralnih atoma ili molekula na zagrejanju metalnoj površini, može se pratiti pomoću grupe metoda masene spektrometrije, poput laserske desorpcije i jonizacije, laserske desorpcije i jonizacije uzorka pomoću „matriksa“ i jonizacije ubrzanim atomima/jonima na površini, kao i standarnim zagrevanjem metalne niti električnom strujom.

U okviru ove doktorske disertacije primenjena je standardna *SI* tehnika kojom se mogu analizirati uzorci u sva tri agregatna stanja. Ukratko, neutrali (atomi ili molekuli) padaju na zagrejanu površinu metalne niti sa koje otparavaju kao joni (pozitivni i negativni). Navedeni proces najpribližnije opisuje Saha-Langmuir-ova jednačina (17) kojom se određuje energija jonizacije ispitivanog jona iz količnika intenziteta struje referentnog i ispitivanog jona (Dresser, 1968).

$$\ln I^+ = C + (\phi - IE)/kT \quad (17)$$

dok su ϕ – izlazni rad niti (eV); IE – energija jonizacije (eV); I^+ – intenzitet pozitivnih jona; T – temperatura; C – const; k – Bolcmanova konstanta ($8,6 \cdot 10^{-5}$ eV/K).

Radi određivanja energije jonizacije ispitivanog jona potrebno je prethodno odrediti vrednost izlaznog rada metalne niti. Praktično, vrednost izlaznog rada određuje se pomoću referentnog jona iz zavisnosti:

$$\ln I(M^+) = f(1/T) \quad (18)$$

gde je M^+ referentni jon.

Na osnovu vrednosti za koeficijent pravca krive dobijene izrazom (19), vrednost izlaznog rada dobija se pomoću jednačine (20).

$$\operatorname{tg} \alpha = (\phi - IE(M^+) / k) \quad (19)$$

$$\phi = k \operatorname{tg} \alpha + IE(M^+) \quad (20)$$

$IE(M^+)$ – energija jonizacije referentnog jona (tablična vrednost).

Na osnovu izračunatih vrednosti izlaznog rada i merenjem zavisnosti intenziteta jonske struje ispitivanog jona od temperature, određuje se njegova energija jonizacije. Izračunavanje izlaznog rada može se izbeći deljenjem Saha-Langmuir-ovih jednačina za ispitivani i referentni jon, čime se dobija Ionova jednačina:

$$\ln(I(\operatorname{ref}^+) / I(\operatorname{jon}^+)) = C + [(IE(\operatorname{jon}^+) - IE(\operatorname{ref}^+) / k] \cdot T^{-1} \quad (21)$$

Iz zavisnosti

$$\ln(I(\operatorname{ref}^+) / I(\operatorname{jon}^+)) = f(1/T) \quad (22)$$

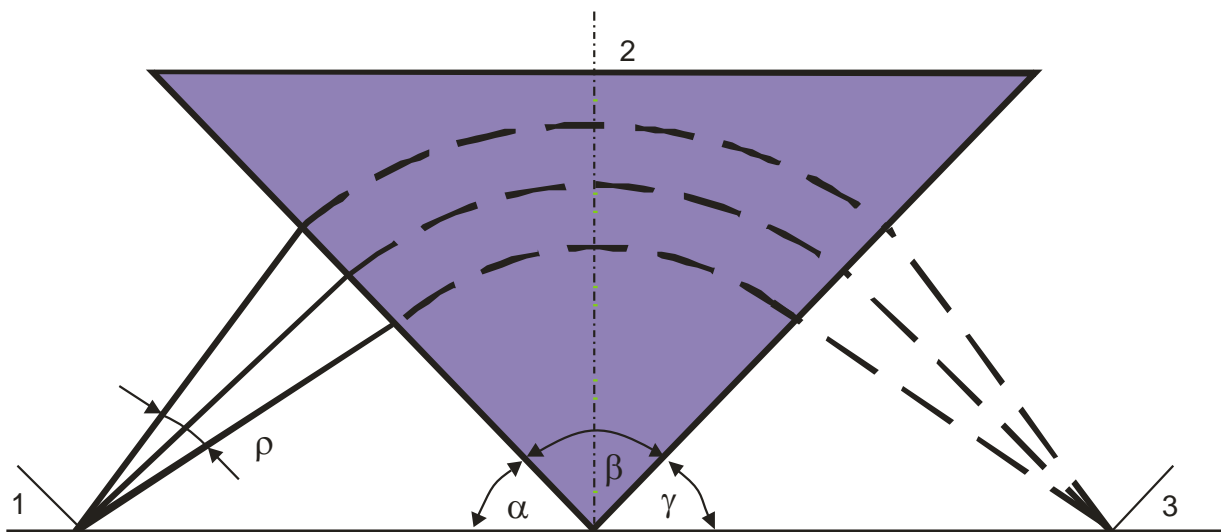
određuje se vrednost koeficijenta pravca.

S obzirom da je energija jonizacije referentnog jona poznata, na osnovu jednačine (21) moguće je izraziti i izračunati energiju jonizacije ispitivanog jona.

Treba istaći da pored niza prednosti korišćenja *SI* tehnike, ona ima i niz nedostataka, poput ograničenosti izbora elemenata koji se mogu analizirati (elementi sa niskom energijom jonizacije i visokim elektronskim afinitetom), vremenski zahtevne izmene probe, male reproduktivnosti rezultata, i drugo.

3. MAGNETNI MASENI ANALIZATOR

U sastavu MS-1-MT uređaja, kao analizator koristi se sektorsko homogeno magnetno polje, ugao sektora je 90^0 (što je i ugao skretanja jona). Poluprečnik krivine metalne cevi, koja se nalazi između dva magnetna, a služi za usmeravanje jona prema detektoru iznosi 32 cm (*Slika 19*).



Slika 19. Fokusrajuće dejstvo sektorskog polja. 1 – izvor jona; 2 – sektorsko magnetno polje; 3 – detektor jona; ρ – ugao razilaženja jonskog snopa sa istim m/e .

Kao što je prikazano na Slici 19, joni pod pravim uglom ulaze u homogeno magnetno polje tako da je vektor magnetne indukcije (B) normalan na vektor brzine jona (v) usled čega joni imaju samo centripetalno ubrzanje. U magnetnom polju na jone deluje F_L koja je data izrazom:

$$F_L = z (\vec{B} \times \vec{v}) \quad (23)$$

gde je:

F_L – Lorencova sila; B – vektor magnetne indukcije; z – naelektrisanje čestice; v – brzina jona. S obzirom da su vektori v i B normalni, jednačina može da se napiše u skalarnom obliku:

$$F_L = z (B \times v) \quad (24)$$

Usled dejstva F_L joni se kreću po orbiti poluprečnika r sa centripetalnim ubrzanjem v^2/r , što rezultuje da čestice sa različitim odnosom m/z imaju različite otklone u magnetnom polju i padaju na detektor u različitim tačkama. Ukoliko se izjednače intenziteti centrifugalne (F_C) i F_L onda je:

$$mv^2/r = z (B \times v). \quad (25)$$

Joni stvoreni u jonskom izvoru dobijaju istu energiju prolaskom kroz razliku potencijala (U):

$$mv^2/2 = zU \quad (26)$$

kada su:

m – masa jona, v – brzina jona, z – naelektrisanje jona.

Kombinacijom prethodnih jednačina dobija se da je:

$$m/z = r^2 B^2 / 2U \quad (27)$$

Znajući da su veličine r i U konstantne, menjanjem vrednosti magnetne indukcije moguće je detektovanje željene vrednosti odnosa m/z , čime se dobija maseni spektar.

Fokusirajuće dejstvo za bilo koje polje sektorskog tipa se postiže ako je $\alpha + \beta + \gamma = 180^\circ$. Izvor, tačka fokusiranja na prijemniku i vrh sektorskog polja moraju da leže na istoj pravoj (*Slika 19*).

Kod magnetnog masenog spektrometra rezolucija se predstavlja kao:

$$R_z = r_a / (Si + Su + \beta) \quad (28)$$

pri čemu je:

r_a – poluprečnik krivine analizatora; Si , Su – odgovarajući prorezi na izvoru i kolektoru; β – konstanta, proširenje nastalo zbog aberacije.

4. SISTEM ZA DETEKCIJU JONA

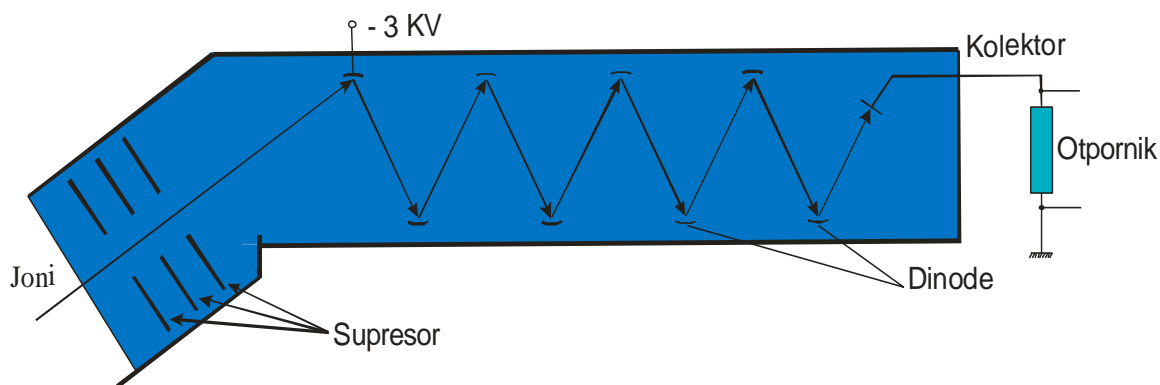
Sistem za detekciju koji se sastoji od:

- supresora neophodnog za kolimisanje snopa jona pristiglih iz analizatorske cevi;
- konverziona dinode iz koje izbijaju sekundarni elektroni usled udara jona u zidove dinode (*Slika 20*);
- pojačavača ili elektronskog multiplikatora;
- kolektora.

Korišćeni pojačavač ili elektronski multiplikator⁶ je kanalski uređaj, zakrivljenog tipa, sa stepenom pojačanja 10^8 puta, čime se osetljivost detekcije dovodi na optimalni

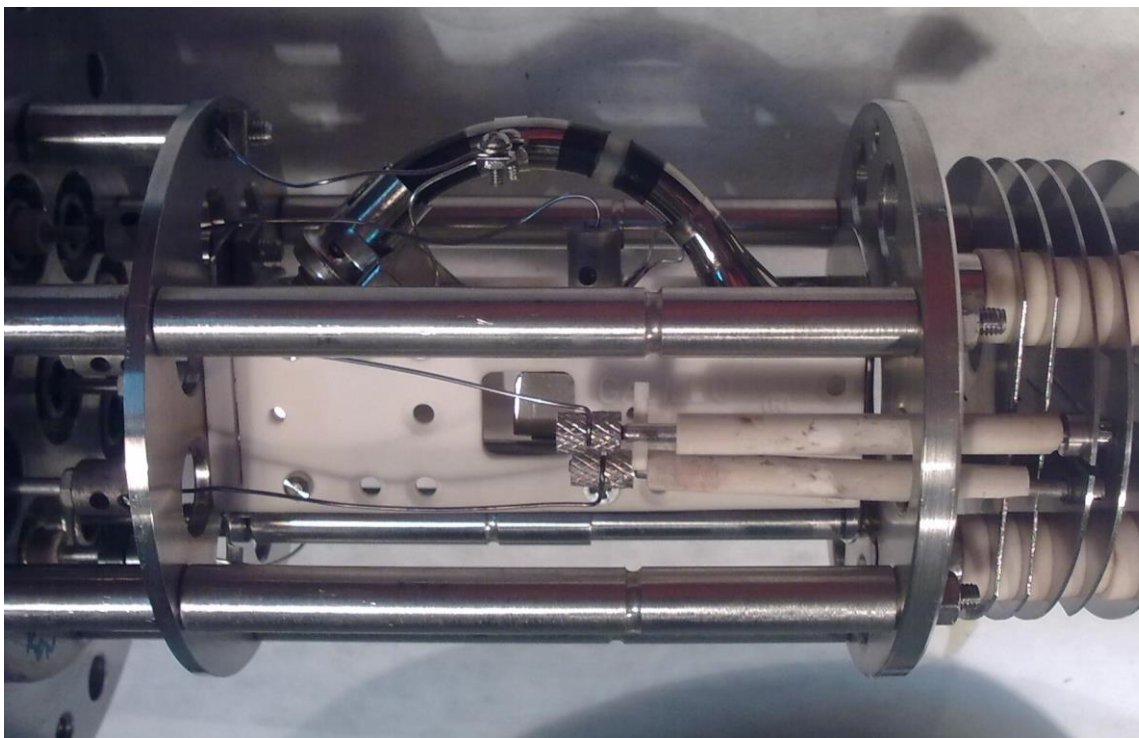
⁶ Praktično, to je staklena cev čiji su unutrašnji zidovi presvučeni poluprovodničkim materijalom na bazi kalaj oksida (SnO).

nivo i povećava se granica merljivosti jonske struje (koja je, inače, u opsegu od 10^{-8} do 10^{-16} A, a ponekad i 10^{-18} A) i sistemu omogućava merenje pojedinačnih jona. Aktivno vreme za registraciju dva susedna pojedinačna jona, kod ovog sistema, ne može biti manje od 100 ns.



Slika 20. Shematski prikaz konverzije dinode.

Na izlazu multiplikatora nalazi se visokoomski otpornik, na koji stižu umnoženi sekundarni elektroni. Ukupna struja umnoženih elektrona (proporcionalna količini jona koja napušta maseni analizator) dovodi do pada napona na otporniku poznate vrednosti koji je vezan za kolektor. MS-1-MT ima izbor od tri vrednosti radnog otpornika na kolektor: $10^5 \Omega$, $10^7 \Omega$ i $10^9 \Omega$, što direktno utiče na stepen osetljivosti masenog spektrometra (na primer, u slučaju malog prinosa jona koristi se najveći radni otpornik). Pad napona srazmeran je jonskoj struji stvorenoj u jonskom izvoru koji je proporcionalan intenzitetima pikova u masenom spektru.

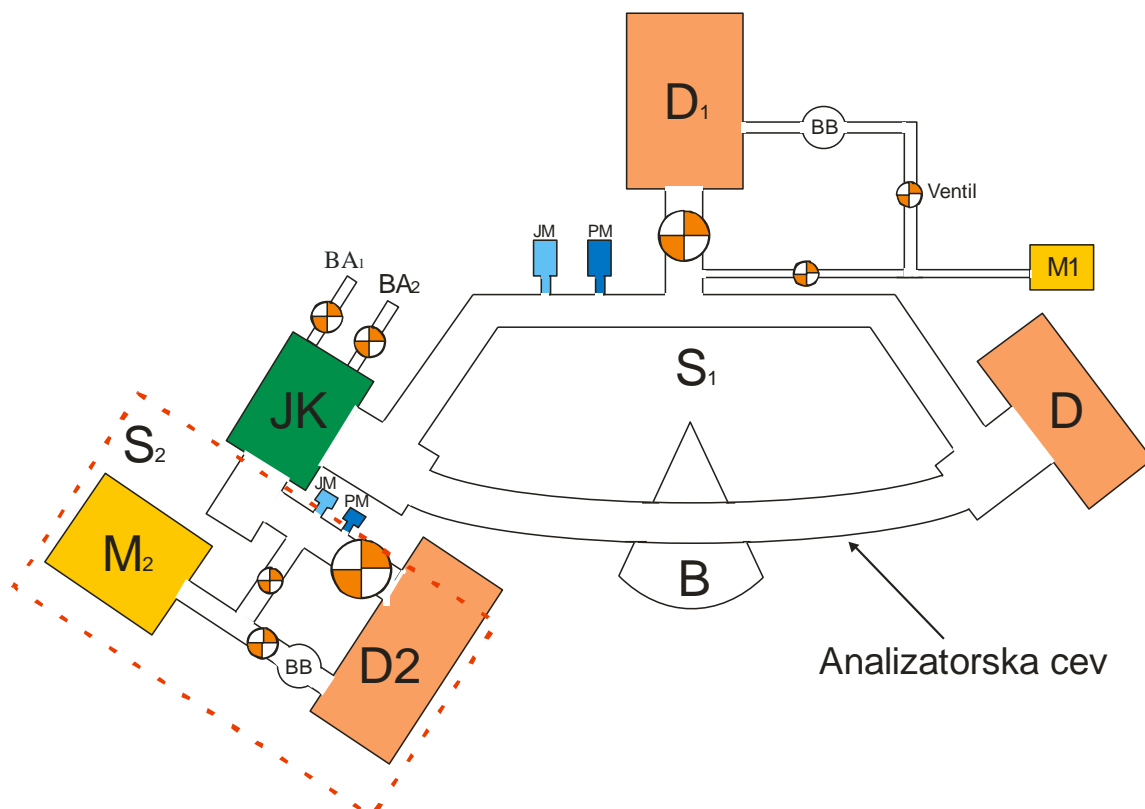


Slika 21. Poluprovodnički multiplikator u masenom spektrometru tipa MS-1-MT.

5. VAKUUM SISTEM

U visokotemperaturskoj masenoj spektrometriji vakuum od 10^{-7} mbar neophodan je da bi se naelektrisane čestice kretale bez međusobnih sudara od jonskog izvora ka kolektoru. MS-1-MT poseduje vakuum sistem koji se sastoji iz tri mehaničke i dve difuzione pumpe. Upravo, mehaničkim pumpama se prvo ostvaruje stanje vakuuma do 10^{-3} mbar u jonizacionoj komori, posle čega se one koriste za ispumpavanje balona difuzionih pumpi i stvaranje predvakuuma veličine 10^{-3} mbar. Puštanjem u rad grejača difuzionih pumpi, nakon nekog vremena, ostvaruje se vakuum od 10^{-7} mbar u jonizacionoj komori. Ovo je moguće ostvariti ugrađivanjem niza ventila.

Shematski prikaz vakuum sistema koji je korišćen u ovoj doktorskoj disertaciji dat je na *Slici 22*.



Slika 22. Vakuurni sistem. JK – jonizacijska komora; BA₁, BA₂ – ventili za vnos plinastih vzorcev; S₁ – glavni vakuumni sistem; S₂ – pomožni vakuumni sistem; B – sektorsko magnetno polje; D – difuzijska črpalnica pri zbirniku; D₁ – difuzijska črpalnica jonizacijske komore; D₂ – pomožna difuzijska črpalnica za plinaste vzorce; BB – balasni balon; M_{1,2} – mehanske črpalnice; JM – jonizacijski monometar; PM – Piranijev manometar.



Slika 23. Pumpe vakuum sistema u masenom spektrometru tipa MS-1-MT.

6. MASENI SPEKTAR

Rezultati merenja masenim spektrometrom prikazuju se grafički kao maseni spektar, koji predstavlja zavisnost struje pojedinih jona u funkciji odnosa m/z . Naime, u masenom spektru intenzitet dobijenog pika proporcionalan je broju jona koji se stvori u jonskom izvoru i srazmeran je padu napona na radnom otporniku kolektora. Merenjem

visine najintenzivnijeg pika i normalizacijom relativnih intenziteta ostalih pikova u odnosu na nju dobija se maseni spektar u linijskom odnosno u tabličnom obliku.

IV
REZULTATI I
DISKUSIJA

1. UVODNA RAZMATRANJA

Izučavanje klastera predstavlja interdisciplinarnu oblast koja je interesantna sa akademskog stanovišta i stanovišta tehnološke primene (Veljković i saradnici, 2016, Claridge i saradnici, 2009). Eksperimentalno ispitivanje atomskih klastera u gasnoj fazi započinje krajem sedamdesetih i početkom osamdesetih godina XX veka. Sinteza klastera definisane veličine i sastava pruža mogućnost stvaranja materijala koristeći klasterne kao elementarne komponente. S obzirom da osobine klastera zavise od veličine i sastava, smatra se da je upotrebom odgovarajućeg klastera, moguće dobiti materijale sa unapred definisanim osobinama. Ova mogućnost dobijanja „klasterskih materijala“ zasniva se na formiranju stabilnih klastera koji bi, pored toga što bi imali tačno određene osobine, morali da budu nereaktivni da bi se razmatrali kao gradivna jedinica materijala.

Kod masenog spektrometra sa klasičnom Knudsen-ovom efuzionom ćelijom, ćelija je smeštena na određenom rastojanju izvan jonizacione komore, dok se zbog stvaranja razlike između jona i šuma, odnosno između jonizacione komore i ćelije umeće zastor. Iako korišćenje ovakvog masenog spektrometra ima prednosti, usled udaljenosti ćelije od jonizacione komore i radijalne distribucije intenziteta snopa molekula iz ćelije, gubi se određena količina neutrala koji nastaju u samoj ćeliji. Stoga, u okviru ove doktorske disertacije predloženo je novo konstrukciono rešenje za primenu Knudsen-ove efuzione ćelije, kao i drugačija tehnika jonizacije, što je bio preduslov za sintezu, karakterizaciju i određivanje svojstva klastera kalijum-halogenida.

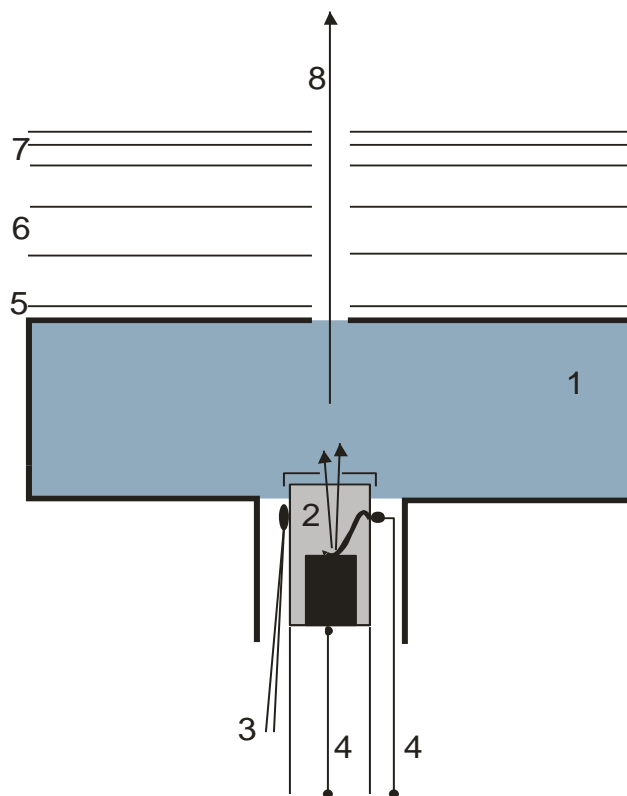
2. NOVO KONSTRUKCIONO REŠENJE PRIMENE KNUDSEN-OVE EFUZIONIĆELIJE ZA POTREBE FORMIRANJA KLASTERA KALIJUM- HALOGENIDA

U poglavlju *Teorijski deo* opisana je klasična Knudsen-ova efuzionna ćelija sa masenim analizatorom, koja se koristi za efuziju neutrala heterogenih klastera alkalnih metala. Literaturni podaci ukazuju da se na ovaj način dobijaju samo klasteri sa dva metalna atoma (M_2X), poput K_2F^+ koji dobija sa isparavanjem $KF-BeF_2$, K_2Cl^+ isparavanjem soli KCl , kao i K_2I^+ iz smeše KI i KOH (Huh i saradnici, 2008, 2001;

Hogan i Laude, 1992; Rykov i saradnici, 1973). Takođe, dialkalni klasteri sa halogenim elementima mogu se detektovati i tehnikom slobodnog isparavanja tankog filma ili kristala alkalnih-halogenida. Tako na primer, K_2Br^+ dobija se isparavanjem kristala KBr (Butman i saradnici, 2000a, b), dok se K_2I^+ dobija iz KI kristala (Butman i Kudin, 2003), a termalnom emisijom molekula/jona iz elektrolita $CsAg_4I_5$ (I) and KAg_4I_5 (II) izdvojen je niz pozitivno naelektrisanih klastera, između ostalih i K_2I^+ (Pogrebnoi i saradnici, 2001). Pomoću *SI* tehnike korišćenjem izvora sa tri niti od Re detektovana je serija klastera K_2X , $X = F, Cl, Br, J$ isparavanjem rastvora odgovarajuće soli kalijum-halogenida (Veljković, 2011).

U prethodno urađenim eksperimentima u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu, omogućeno je detektovanje klastera sa više atoma metala, poput Li_nJ , $n = 2 - 6$, isparavanjem smeše soli $LiJ/LiF/C_{70}$, kada je u višku dodata so LiJ i smeštanjem Knudsen-ove efuzione ćelije u jonizacionu komoru, čime je smanjeno rastojanje između izvora neutrala i elektrona. Sa druge strane, kada se u višku doda LiF, iz smeše soli $LiJ/LiF/C_{70}$, jonizacijom elektronima, nisu detektovani klasteri Li_nF^+ , $n > 2$. U ovom setu eksperimenata, grejanje Knudsen-ove efuzione ćelije bilo je standardno, sa grejačem omotanom oko spoljašnjeg zida (Đustebek i saradnici, 2013, 2011). Navedeno konstrukciono rešenje nije dalo zadovoljavajuće rezultate ni u slučaju drugih soli litijuma. S obzirom da je tačka topljenja LiJ najniža u grupi soli litijuma sa halogenim elementima, može se pretpostaviti da se korišćenjem spoljašnjeg grejača ne razvija dovoljna temperatura u samoj ćeliji koja bi dovela do nastanka klastera tipa Li_nX , $X = F, Cl, Br, n > 2$.

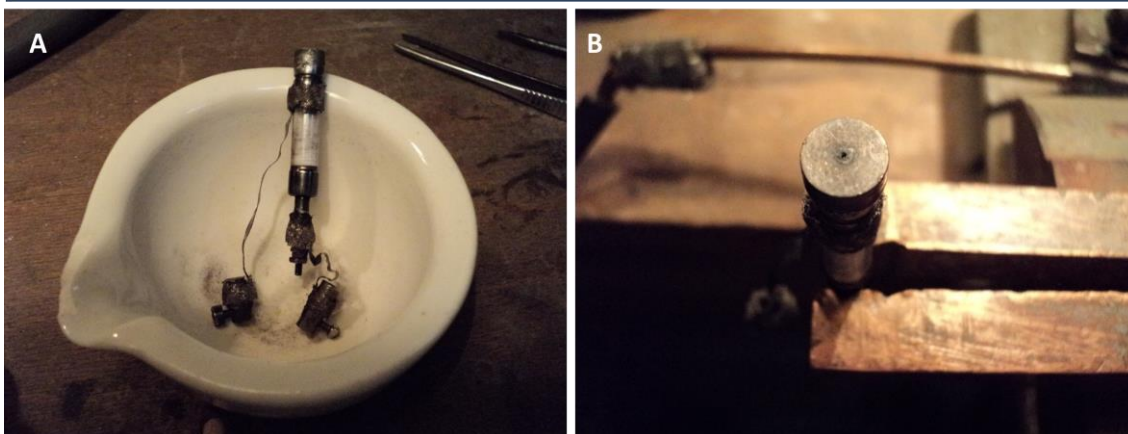
Na osnovu zaključaka iz prethodno navedenih eksperimenata pristupilo se dodatnom setu modifikacija Knudsen-ove efuzione ćelije, koje su predložene u ovoj doktorskoj disertaciji. Shematski prikaz modifikovane Knudsen-ove efuzione ćelije, kao novog konstrukcionog rešenja za sintezu i karakterizaciju klastera kalijum-halogenida dat je na *Slici 24*.



Slika 24. Shematski prikaz jonskog izvora sa modifikovanom Knudsen-ovom efuzionom ćelijom koji je predložen kao novo konstrukciono rešenje u ovoj doktorskoj disertaciji. 1 – Ionizaciona komora; 2 – Knudsen-ova efuzionna ćelija; 3 – Termopar; 4 – Grejači ćelije; 5 – Fokusrajuće sočivo; 6 – Ubrzavajuće sočivo; 7 – Deflektor elektrona; 8 – Jonski snop.

Naime, korišćena Knudsen-ova ćelija je manjih dimenzija nego u standardnim uslovima i smeštena je u jonizacionu komoru, tako da se snop neutrala formiran u samoj ćeliji nalazi na 2 mm od snopa elektrona (oba snopa ukrštaju se pod pravim uglom) (Slika 25). Put jona, koji se formiraju u komori, samim tim, je kraći u odnosu na izlaz prema analizatoru, što zajedno utiče na efikasnost detektovanja nastalih klastera.

Modifikovana Knudsen-ova efuziona ćelija



Slika 25. Modifikovana Knudsen-ova efuziona ćelija. A) Ćelija u pripremi za punjenje ispitivanom supstancom. B) Pripremljena ćelija sa efuzionim poklopcem.

Takođe, modifikacija Knudsen-ove ćelije odnosi se i na promenu u načinu grejanja i tipu grejača koji je korišćen. Umesto klasičnog spoljašnjeg spiralnog grejanja ćelije (opisanog u poglavlju *Teorijski deo*), korišćen je grejač od Re niti, dimenzija: dužina 9 mm, širina 1 mm i debljina 0.15 mm, smešten na dnu ćelije i zagrevan naizmeničnom strujom optimalne vrednosti 500 Hz kako ne bi došlo do elektrolize ispitivane supstance. Upotreba novog načina grejanja podrazumeva da se ispitivana supstanca direktno zagreva, dok se toplota metalne niti prenosi zračenjem i kondukcijom na zidove ćelije, usled čega se povećava temperatura ćelije, koja je niža od temperature same metalne niti. Rad sa ovakvom ćelijom je ekonomičniji jer između ostalog nit za jonizaciju od Re⁷ duže traje, s obzirom da može izdržati nekoliko punjenja ćelije.

Treba istaći da je kod ovakve modifikovane ćelije temperatura merena na dva mesta. Prvo na spoljašnjem zidu ćelije uz pomoć termopara (Pt-PtRh), ali i unutar same ćelije na niti za jonizaciju. Ova druga temperatura određivana je pomoću optičkog pirometra, tako što je prvo sniman kalibracioni dijagram temperature u funkciji struje grejanja niti. Kalibracija temperature zahteva da se ukloni poklopac ćelije, a pirometar uperi u samu nit. Tek nakon snimanja kalibracione krive, ćelija se puni ispitivanom supstancom. U slučaju pregorevanja niti i njene zamene sa novom neophodno je

⁷ Mogućnost višekratne upotrebe iste Re niti značajno utiče na ekonomičnost eksperimentalne postavke.

ponovno snimanje kalibracionog dijagrama usled nemogućnosti postavljana niti identične dužine.

S obzirom da u ćeliji (*Slika 24 i 25*) nije prisutna uniformna temperatura odnosno usled nedostatka termodinamičke ravnoteže u samoj ćeliji, na ovaj način nije moguće sa sigurnošću odrediti termodinamičke parametre (napon pare, entalpija, itd). Međutim, novi način zagrevanja ispitivane supstance omogućava praćenje hemijskih reakcija na temperaturama koje su više nego u standardnoj Knudsen-ovoj ćeliji. Sa druge strane, rezultati koji su prikazani u poglavljima koja slede, ukazuju da gradijent temperature od dna ćelije do vrha, dodatno utiče na efikasnost dobijanja klastera.

Modifikacija u načinu grejanja i tipu grejača omogućava da se, umesto *EI* tehnike (koja se koristi zajedno sa klasičnom Knudsen-ovom efuzionom ćelijom) joni klastera dobijaju *SI* tehnikom na metalnoj niti. Nastali površinski joni na niti, usmeravaju se ka efuzionom otvoru, s obzirom da je sama nit na višem potencijalu od potencijala ćelije za ~ 10 V, čime se smanjuje dužina puta, presek za jonizaciju i samim tim povećava prinos dobijenih jona. Sa druge strane, u slučaju klasične Knudsen-ove efuzione ćelije, u ćeliji nastaju neutrali koji se sudaraju sa snopom jonizujućih elektrona tek u jonizacionoj komori nakon prolaska kroz efuzioni otvor. Prinos ovako dobijenih jona zavisi od energije jonizujućih elektrona, dužine puta i preseka za jonizaciju. Pri ovakvom tipu jonizacije u proseku od 10^4 interakcija tipa $e^- + AB \rightarrow A + B + 2e^-$ dobije se samo jedan jon, dok je primenom *SI* tehnike prinos jona 1000 puta veći.

Primena ovako modifikovane Knudsen-ove ćelije omogućava:

- ✓ da se klasteri dobijaju isparavanjem odgovarajuće soli kalijum-halogenida, a ne upotrebom smeše soli;
- ✓ detektovanje niza klastera različite veličine iz ispitivane supstance pod istovetnim uslovima;
- ✓ veće jonske prinose;
- ✓ lakšu identifikaciju spektra, s obzirom da *SI* eliminiše šum iz spektra odnosno omogućena je detekcija jona, poput heterogenih klastera kalijuma i alkalnih metala, čije su energije jonizacije ispod 7 eV;
- ✓ lakše tumačenje spektra;

- ✓ smanjeno izotopsko preklapanje pikova;
- ✓ ređe pregorevanje niti.

Prikazano konstrukciono rešenje pored, sinteze i precizne identifikacije, ima mogućnost određivanja energije jonizacije klastera⁸ (Tabela 5).

Tabela 5. Energije jonizacije klastera K_2F^+ , K_2Cl^+ , K_2Br^+ i K_2I^+ određene pomoću tronitnog izvora i konstrukcionog rešenja predloženog u ovoj doktorskoj disertaciji.

Klaster	Energije jonizacije (eV) određene pomoću tronitnog izvora	Energije jonizacije (eV) određene pomoću novog konstrukcionog rešenja
K_2F^+	$3,82 \pm 0,1$	$3,99 \pm 0,20$
K_2Cl^+	$3,68 \pm 0,1$	$3,64 \pm 0,20$
K_2Br^+	$3,95 \pm 0,1$	$4,10 \pm 0,20$
K_2I^+	$3,92 \pm 0,1$	$3,98 \pm 0,20$

Kao što je prikazano u Tabeli 5, vrednosti energija jonizacija koje su određene pomoću tronitnog izvora (Veličković i saradnici, 2011; Veljković i saradnici, 2011) i novog konstrukcionog rešenja pokazuju sličnost, mada su detektovani intenziteti jonskih klastera bili i do dva reda veličina veći od intenziteta klastera dobijenih tronitnim izvorom sa *SI*, čime se opravdava dalja upotreba navedenih modifikacija.

Mane predloženog konstrukcionog rešenja su problemi proboja visokog napona same ćelije, kao i veliko prljanje jonskog izvora.

3. KLASTERI KALIJUM-HALOGENIDA

Klasteri, intermedijeri između atoma i čvrstog stanja, mogu se formirati od nekoliko do više hiljada atoma ili molekula. Jedna od važnih odlika klastera je da njihove osobine zavise od broja konstituenata i ta zavisnost nikako nije linearna funkcija. Novija teorijska istraživanja pokazala su da i „superalkalni“ klasteri, kao što je

⁸ Dobijene energije jonizacije određene su na osnovu zavisnosti intenziteta detektovanih pozitivnih jona klastera od temperature metalne niti, koja podrazumeva takozvanu efektivnu temperaturu, koja se izračunava oduzimanjem temperature niti (izmerena optičkim pirometrom) i temperature zida ćelije (izmerena termoparom).

K_3O^+ , mogu da oponašaju atome, da se jedine sa drugim atomima ili molekulima, a da zadrže svoj strukturni i elektronski identitet. Na primer, superalkal K_3O^+ može se jediniti sa „superhalogenom“ Al_{13}^- i nagraditi $Al_{13}K_3O$ (Reber i saradnici, 2007). Iz tog razloga smatra se da „superalkalne“ vrste predstavljaju gradivne jedinice za potencijalno nove, takozvane „klasterske materijale“ (Chaki i saradnici, 2010; Qian i saradnici, 2010; Castelman i Khanna, 2009; Claridge i saradnici, 2009; Tančić i saradnici, 1997).

Klasteri ovog tipa su veoma popularni u poslednjoj deceniji iz dva razloga:

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

Metalni klasteri, posebno oni koji sadrže alkalne metale, kao što su Li, Na i K, imali su značajnu ulogu u razvoju fizike klastera, kao jedne od grana moderne fizike i hemije. Na osnovu veličine klastera, moguće je dobiti informaciju o njihovim svojstvima, poput električne provodljivosti i magnetizma metalnih materijala, što je imalo uticaj i na razvoj različitih grana tehnologije.

Mali heterogeni klasteri tipa kalijum-halogenida (K_nX , $X = F, Cl, Br, I$), značajni su zbog svoje neuobičajene stehiometrije koja ne podleže oktetnom pravilu. Ova vrsta klastera, sa više od osam valentnih elektrona, kao što je pomenuto, naziva se i „hipervalentnim molekulima“. Do danas, u literaturi preovlađuju teorijska u odnosu na eksperimentalna istraživanja. Mada je u nekim slučajevima, eksperimentalno potvrđena teorijska pretpostavka da pripadaju grupi „superalkala“, jer imaju niže vrednosti energije jonizacije nego odgovarajući alkalni metal.

Masena spektrometrija je jedna od ključnih metoda za dobijanje i karakterizaciju „superalkalnih“ klastera. U okviru ove doktorske disertacije, primenom modifikovane Knudsen-ove efuzione ćelije omogućena je sinteza klastera kalijuma sa halogenim elementima. Karakterizacija, u ovom slučaju određivanje energije jonizacije klastera, omogućena je praćenjem jonske struje svakog pojedinačnog klastera u zavisnosti od

temperature metalne niti. Kao referentni jon za određivanje izlaznog rada metalne niti, korišćen je jon $^{39}\text{K}^+$. Joni kalijuma pojavljuju se u istom intervalu temperature kao i detektovani klasteri, pri tome očekivane energije jonizacije klastera i kalijuma su slične tako da je kalijum dobar izbor referentnog jona. Usled poznate energije jonizacije kalijuma (4,34 eV) i iz nagiba krive zavisnosti jonske struje referentnog jona od temperature, jednostavno se određuje vrednost izlaznog rada niti za jonizaciju. Energija jonizacije ispitivanih klastera, koja predstavlja minimalnu potrebnu energiju da se neki molekul jonizuje, određena je korišćenjem Saha-Langmuir-ove jednačine:

$$I_j^+ = A \exp[(\Phi - IE_j)/kT] \quad (33)$$

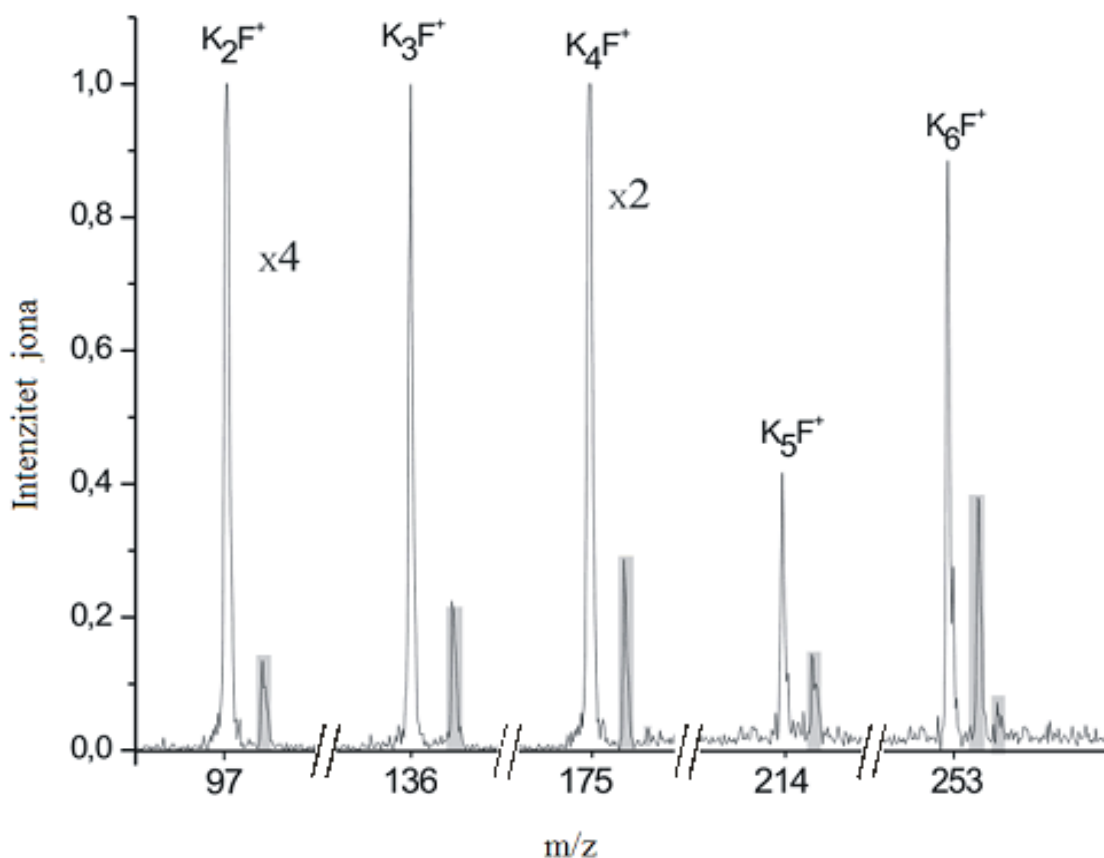
gde I_j^+ predstavlja intenzitet jona; Φ – vrednost radne funkcije za korišćenu nit; IE_j – eksperimentalno određenu energiju jonizacije.

Merenjem jonskih struja u funkciji temperature i na osnovu poznatih vrednosti izlaznog rada, određivana je energija jonizacije klastera kalijum-halogenida.

1.2.1. KLASITERI KALIJUM-FLUORIDA

U cilju određivanja optimalnih uslova za dobijanje klastera kalijuma sa fluorom (KF) proučavan je uticaj hemijskog sastava ispitivane supstance na veličinu detektovanih klastera. Rezultati su pokazali da se korišćenjem *SI* tehnike dobijaju pozitivni joni klastera tipa K_nF^+ ($n = 2 - 6$) isparavanjem čiste soli KF. Velika prednost ovog konstrukcionog rešenja je u mogućnosti istovremene produkcije klastera tipa K_nF ($n = 2 - 6$). Eksperimentalni uslovi za dobijanje ovog tipa klastera optimizovani su prilagođavanjem temperature zidova cilindra i niti u modifikovanoj Knudsen-ovoj efuzionoj ćeliji. Klasteri su dobijeni na temperaturama od 1090 K do 1450 K.

Maseni spektar klastera prikazan na *Slici 26*, dobijen je na sledećim temperaturama: K_2F^+ na 1180 K, K_3F^+ na 1090 K, K_4F^+ na 1100 K, K_5F^+ na 1450 K i K_6F^+ na 1330 K. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da su K_2F^+ i K_4F^+ najvećeg intenziteta, dok su K_3F^+ i K_6F^+ približno dvostruko manjeg intenziteta od K_4F^+ i četverostruko manjeg intenziteta od K_2F^+ , a da je K_5F^+ najmanjeg intenziteta. Izmereni jonski intenziteti mogu se prikazati kao niz $\text{K}_2\text{F}^+ > \text{K}_4\text{F}^+ > \text{K}_3\text{F}^+ > \text{K}_6\text{F}^+ > \text{K}_5\text{F}^+$.

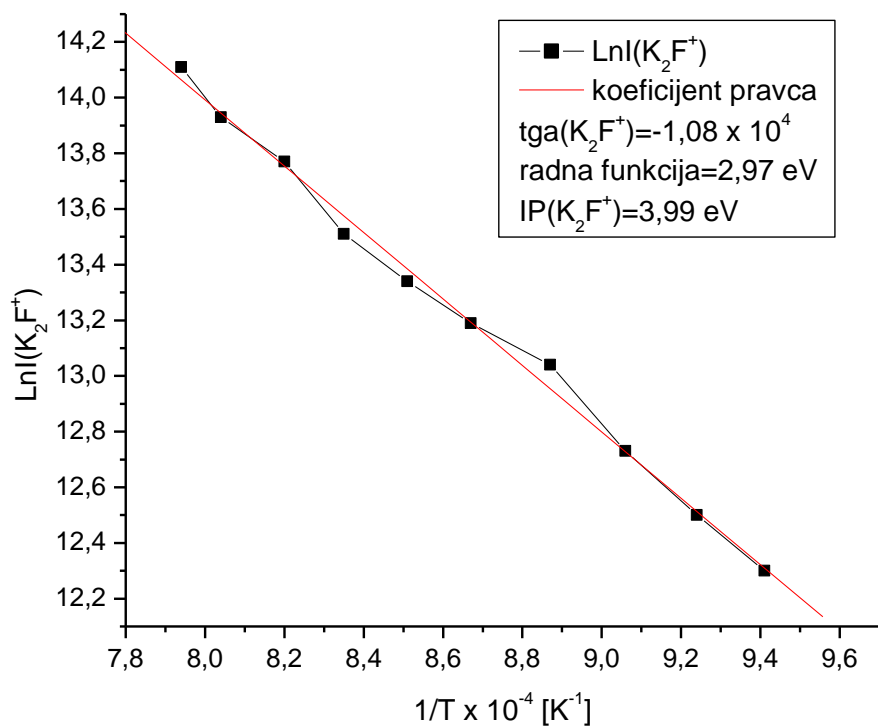


Slika 26. Maseni spektar klastera K_nF^+ ($n = 2 - 6$) dobijenih na temperaturama od 1090 K do 1450 K SI tehnikom.

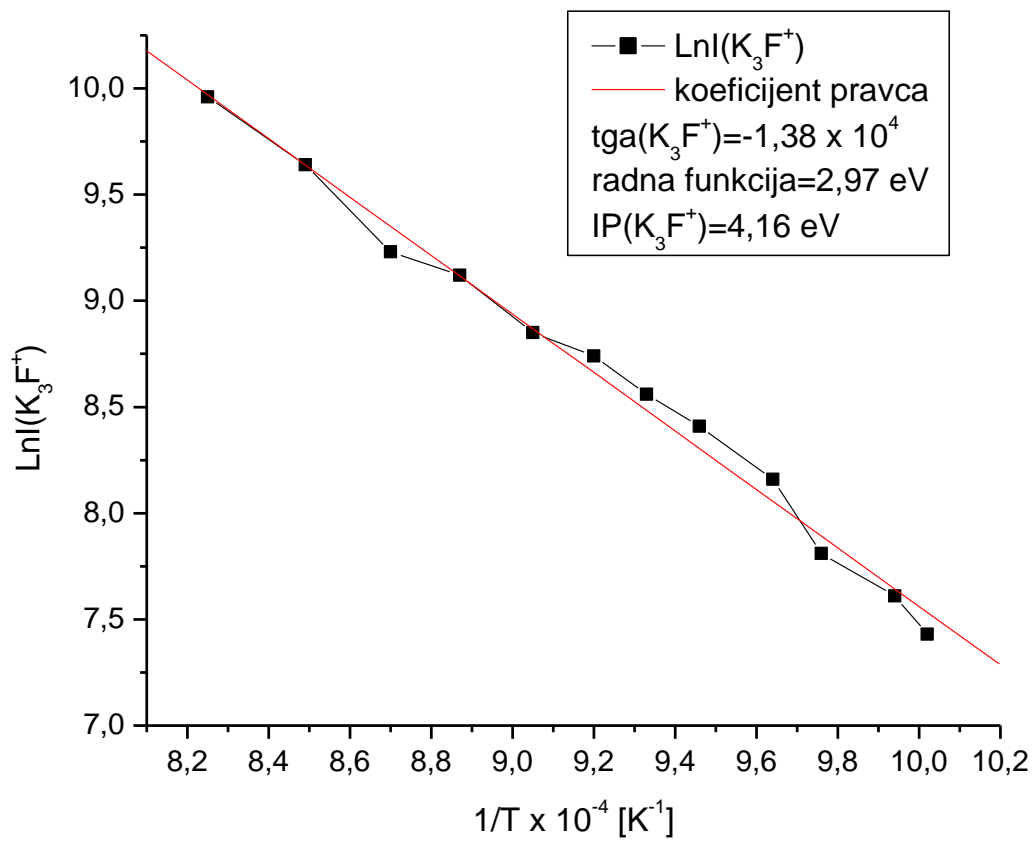
Treba istaći da su klasteri K_nF^+ ($n = 3 - 6$) detektovani po prvi put.

Identifikacija pikova vršena je na osnovu uvek prisutnih pikova u spektru, kao što su joni alkalnih metala, u ovom slučaju kalijuma. Uzimajući u obzir da je fluor monoizotopni hemijski element, dok kalijum ima dva izotopa, ^{39}K koji je znatno zastupljeniji od ^{41}K , dobijeni maseni spektar je jednostavan za identifikaciju. Kao što je predstavljeno na Slici 26, susedni maseni spektri su na apscisi (m/z) međusobno udaljeni tačno za masu 39 koja odgovara izraženijem izotopu ^{39}K , što je još jedan dokaz detekcije ovih klastera.

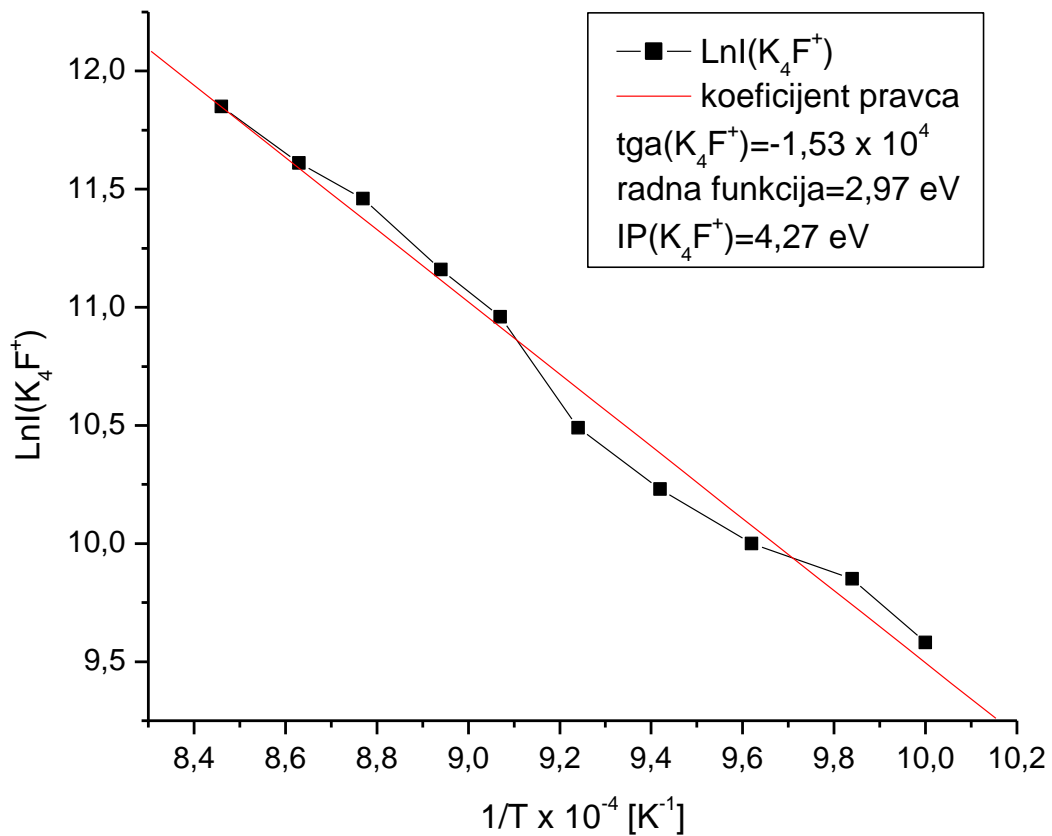
Zavisnost logaritamskih vrednosti jonskih struja od temperature dobijene u ovom setu eksperimenata za svaki pojedinačni ispitivani klaster predstavljene su na Slikama 27 – 32. Temperatura niti merila se optičkim pirometrom i bila je u opsegu 986 – 1572 K, dok je temperatura zida cilindra merena termoparom tipa Pt-PtRh bila u rasponu 920 – 964 K.



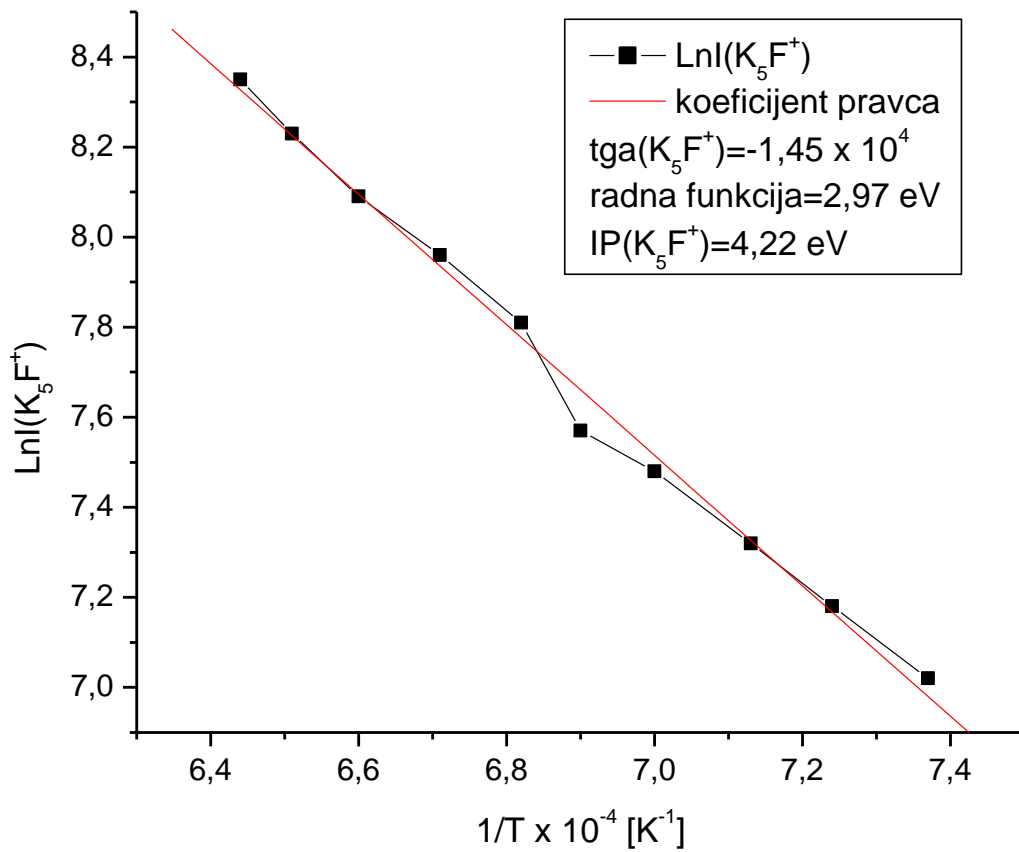
Slika 27. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_2F^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



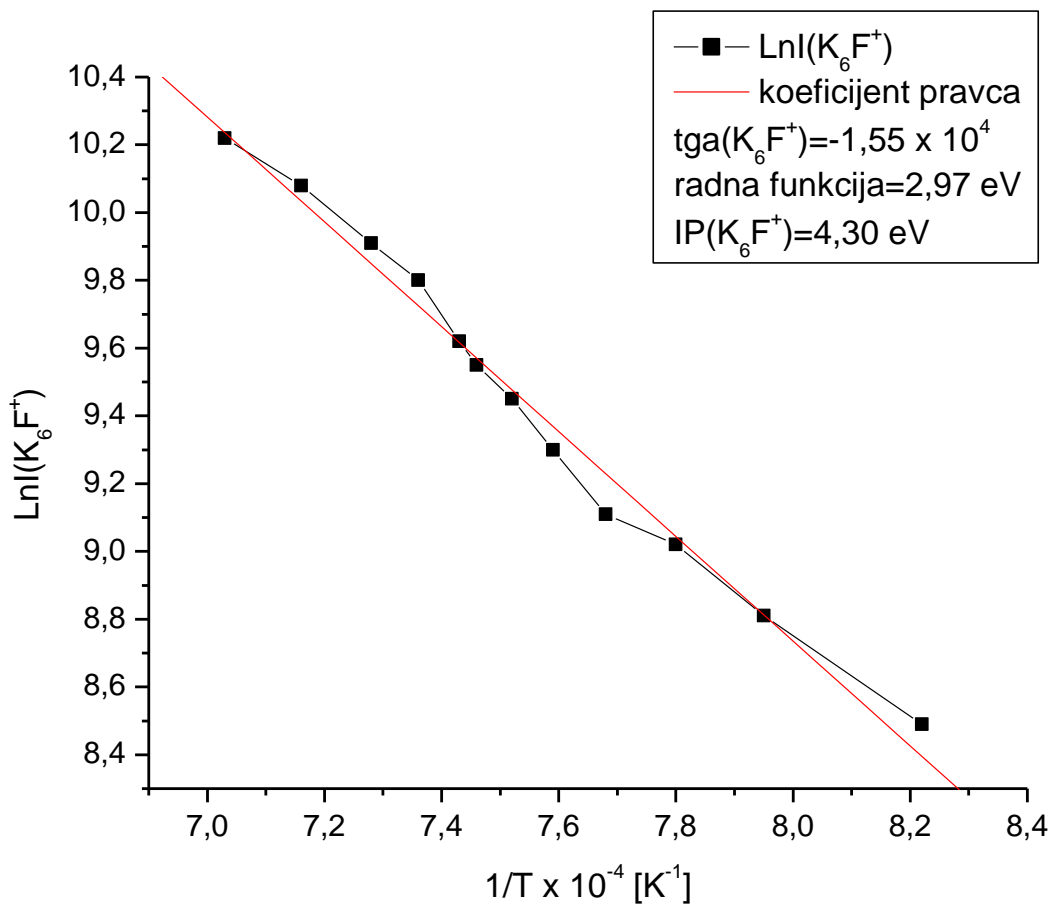
Slika 28. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_3F^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



Slika 29. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_4F^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.

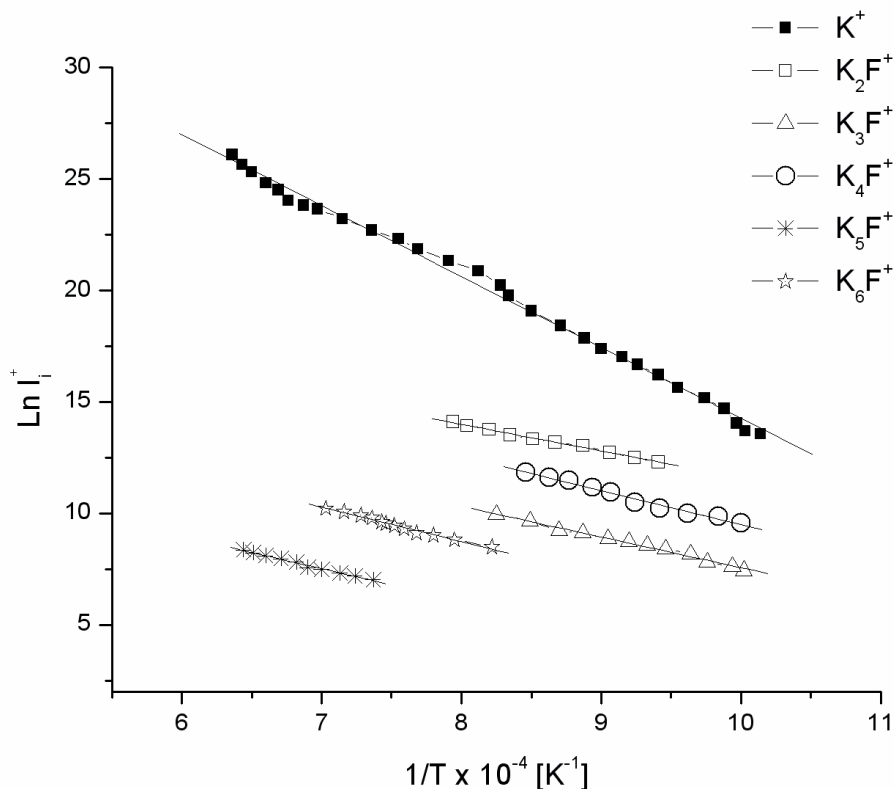


Slika 30. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_5F^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



Slika 31. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_6F^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.

Na Slici 32 prikazane su eksperimentalno dobijene vrednosti intenziteta jonske struje K_nF^+ ($n = 2 - 6$) i referentnog jona K^+ merene na različitim temperaturama jonizacije.



Slika 32. Eksperimentalne vrednosti intenziteta jonske struje klastera tipa K_nF^+ ($n = 2 - 6$) i referentnog jona K^+ merene na različitim temperaturama jonizacije.

Klasteri različite veličine ne dobijaju se u istim intervalima temperature. Naime, klasteri tipa K_2F^+ , K_3F^+ , K_4F^+ dobijaju se u intervalu od 1000 K do 1280 K, dok su klasteri K_5F^+ i K_6F^+ detektovani u intervalu od 1200 K do 1500 K.

Korišćeni izvor dozvoljava određivanje energije jonizacije klastera, kao važne fizičke osobine koja opisuje elektronsku strukturu u zavisnosti od stabilnosti najviše elektronske orbitale. Određivanje energija jonizacije klastera K_nF^+ ($n = 2 - 6$) podrazumeva merenje jonske struje svakog pojedinačnog klastera tipa K_nF^+ , kao i merenje jonske struje K^+ jona u funkciji temperature niti. Jon K^+ iskorišćen je kao referentni jon za izračunavanje energije jonizacije klastera pomoću Saha-Langmuir-ove jednačine. Vrednosti izmerenih energija jonizacije predstavljene su u Tabeli 6 i iznose: $(3,99 \pm 0,20)$ eV za K_2F^+ , $(4,16 \pm 0,20)$ eV za K_3F^+ , $(4,27 \pm 0,20)$ eV za K_4F^+ , $(4,22 \pm 0,20)$ eV za K_5F^+ i $(4,31 \pm 0,20)$ eV za K_6F^+ . Na osnovu dobijenih rezultata može se tvrditi da klasteri K_nF^+ pripadaju grupi „superalkala“ usled niže

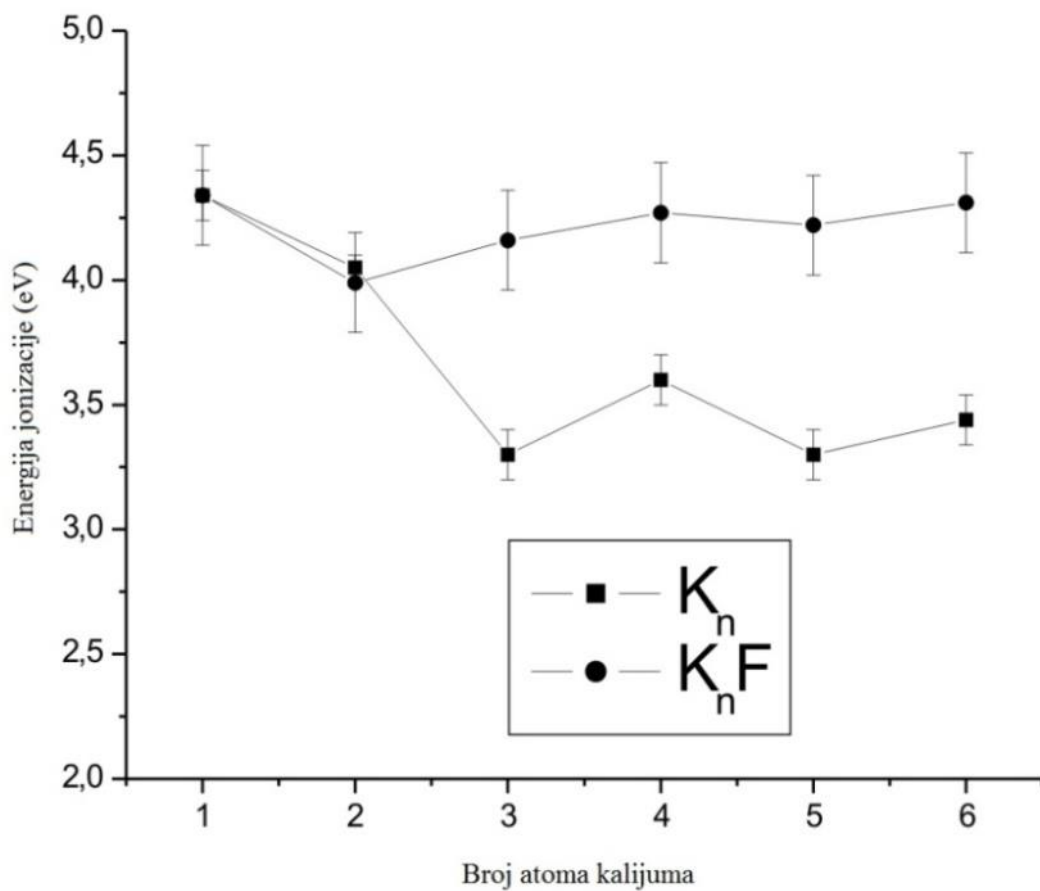
vrednosti energije jonizacije od referentnog jona kalijuma (**4,34 eV**). Takođe, u *Tabeli 6* su pored dobijenih eksperimentalnih vrednosti energija jonizacije klastera K_nF^+ , navedene su i teorijske vrednosti energija jonizacije homogenih klastera kalijuma tipa K_n^+ .

Tabela 6. Vrednosti energija jonizacije klastera K_n^+ i K_nF^+ ($n = 2 - 6$) izračunate na osnovu eksperimentalno određenih parametara.

Klaster	Energije jonizacije K_n^+ (eV)	Klaster	Eksperimentalno dobijene vrednosti energije jonizacije K_nF^+ (eV)
K_2^+	4,05 ± 0,05	K_2F^+	3,99 ± 0,20
K_3^+	3,30 ± 0,10	K_3F^+	4,16 ± 0,20
K_4^+	3,60 ± 0,10	K_4F^+	4,27 ± 0,20
K_5^+	3,30 ± 0,10	K_5F^+	4,22 ± 0,20
K_6^+	3,44 ± 0,10	K_6F^+	4,31 ± 0,20

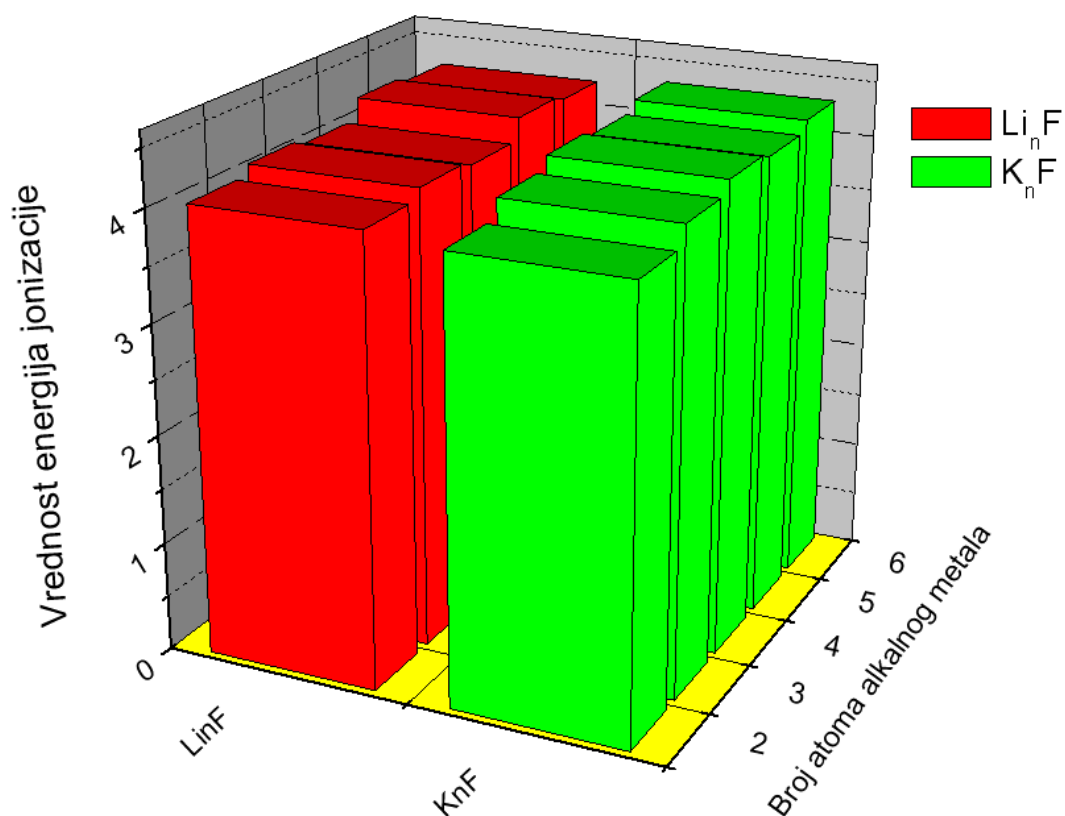
Poređenjem promena energija jonizacije uočen je trend nižih vrednosti kod homogenih klastera sa neparnim brojem kalijumovih jona, dok se kod heterogenih može uvideti trend blagog porasta energije jonizacije sa porastom broja kalijumovih atoma. Takođe, primećeno je da prisustvo fluora znatno povećava vrednosti energija jonizacije heterogenih u odnosu na homogene, za sve klustere koji sadrže više od dva atoma kalijuma. Ovo povećanje energije jonizacije može biti posledica izrazite elektronegativnosti fluora, kao i veličine klastera.

Primećena značajna razlika u energijama jonizacije klastera K_n^+ i K_nF^+ kada je $n = 3 - 6$, što je prikazano je i na *Slici 33*.



Slika 33. Energije jonizacije klastera K_n^+ i K_nF^+ ($n = 1 - 6$) u funkciji broja atoma kalijuma.

Uticaj promene alkalnog atoma na energiju jonizacije klastera tipa M_nF prikazan je na *Slici 34*, odnosno u *Tabeli 7*. Prikazane su energije jonizacije klastera Li_nF^+ (Đustebek, 2012) i K_nF^+ (Veljković i saradnici, 2012) ($n = 2 - 6$) dobijene na osnovu eksperimentalno određenih parametara.



Slika 34. Zavisnost energija jonizacije od broja atoma alkalnog metala.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da zamena alkalnog metala kalijuma, atomom litijuma kod heterogenih klastera sa fluorom tipa M_nF ne utiče značajno na promenu njihove energije jonizacije.

Tabela 7. Vrednosti energija jonizacije klastera Li_nF^+ i K_nF^+ ($n = 2 - 6$) izračunate na osnovu ekperimentalno dobijenih parametara.

Klaster	Eksperimentalno dobijene vrednosti energije jonizacije Li_nF^+ (eV)	Klaster	Eksperimentalno dobijene vrednosti energije jonizacije K_nF^+ (eV)
Li_2F^+	$4,06 \pm 0,20$	K_2F^+	$3,99 \pm 0,20$
Li_3F^+	$4,15 \pm 0,20$	K_3F^+	$4,16 \pm 0,20$
Li_4F^+	$4,10 \pm 0,20$	K_4F^+	$4,27 \pm 0,20$
Li_5F^+	$4,29 \pm 0,20$	K_5F^+	$4,22 \pm 0,20$
Li_6F^+	$4,24 \pm 0,20$	K_6F^+	$4,31 \pm 0,20$

Dobijeni rezultati ukazuju da upotrebljeni modifikovani *SI* izvor, predstavlja efikasan i jednostavan način za dobijanje K_nF^+ klastera, kao i merenje njihovih energija jonizacija.

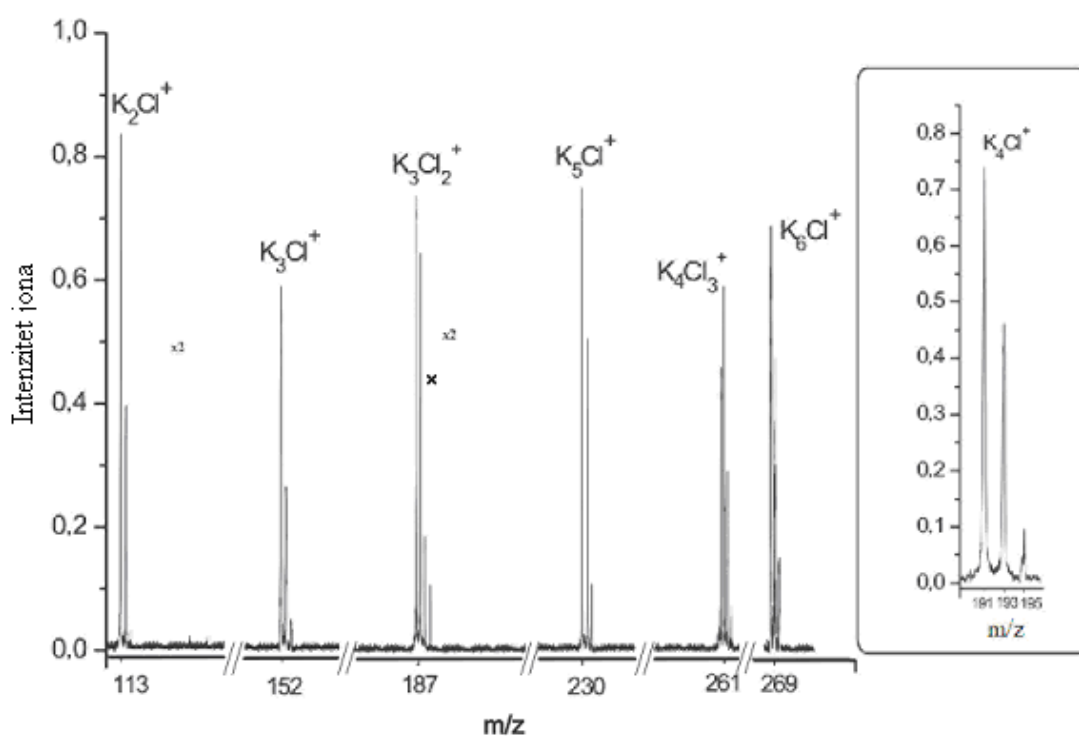
1.2.2. KLASTERI KALIJUM-HLORIDA

U sledećem setu eksperimenata proučavane su mogućnosti dobijanja heterogenih klastera kalijuma sa hlorom (K_nCl^+ i $K_nCl_{n-1}^+$) koji se mogu podvesti u grupu hipervalentnih jedinjenja, što podrazumeva da imaju barem jedan elektron viška u odnosu na 8 standardnih u valentnoj ljusci. Višak valentnih elektrona dovodi do formiranja metalnog „kaveza“. Teorijska istraživanja koja su sproveli Honea i saradnici (1993) sugerišu da je višak valentnih elektrona u klasterima K_2Cl^+ i $K_3Cl_2^+$ smešten blizu anjonskih šupljina kao u takozvanim F-centar klasterima. Proračuni koje su Hebant i Pickard sproveli, pokazuju da rastojanje između atoma kalijuma i hlora iznosi $2,85 \text{ \AA}$, dok ugao K-Cl-K iznosi $100,05^\circ$. Grupu klastera M_2X ($M = Li, Na, K, Rb$, i $X = F, Cl, Br, I$) nazvali su „subhalogenidima“ (Hebant i Pickard, 1997). Do sada detektovani su samo klasteri K_2Cl^+ i $K_3Cl_2^+$. U klasi nestehiometrijskih KCl klastera, dostupan je ograničen broj rezultata.

Rezultati prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji pokazali su da se heterogeni klasteri kalijum-hlorida dobijaju isparavanjem čvrste soli KCl iz modifikovane Knudsen-ove efuzione ćelije *SI* tehnikom. U ovom slučaju detektovani su heterogeni

klasteri dva tipa K_nCl^+ i $K_nCl_{n-1}^+$. Temperatura metalne niti zagrevana je do odgovarajuće temperature za otparavanje uzorka koja se kretala od 1000 K do 1500 K, dok je temperatura samog cilindra⁹ bila ~960 K, i vrlo malo se menjala u toku eksperimenta (temperatura centralne niti se merila optičkim pirometrom, dok je temperatura cilindra određivana pomoću termopara Pt-PtRh koji je bio povezan sa spoljašnjim delom zida tog cilindra).

Maseni spektri klastera K_nCl^+ i $K_nCl_{n-1}^+$ dobijeni su na temperaturskom opsegu od 1250 K do 1450 K (Slika 35).

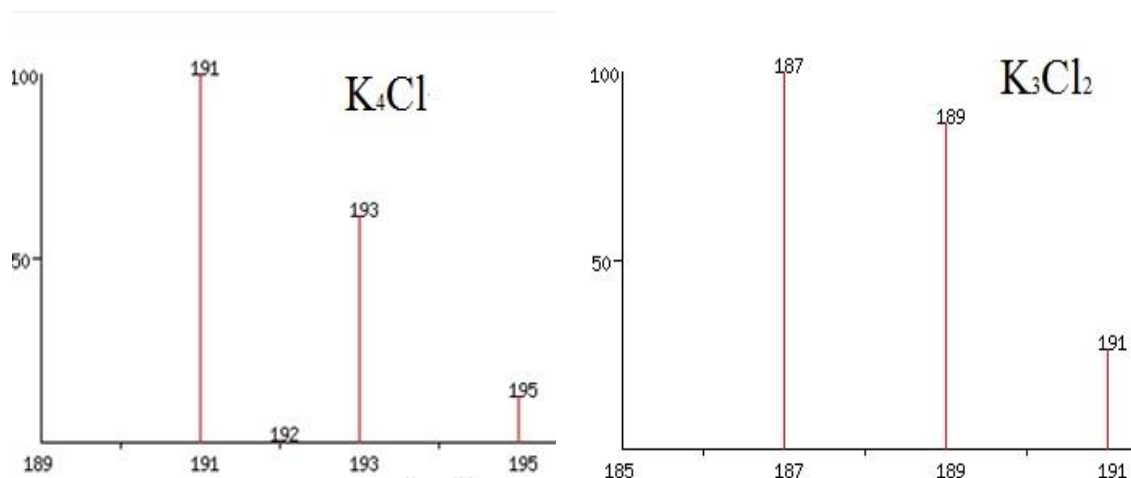


Slika 35. Zajednički maseni spektar klastera K_nCl^+ ($n = 2 - 6$) i $K_nCl_{n-1}^+$ ($n = 3$ i 4).

Hemijski elementi, kalijum (100 % ^{39}K i 7.2 % ^{41}K) i hlor (100 % ^{35}Cl i 32 % ^{37}Cl) imaju po dva izotopa, a kombinacije ^{39}K i ^{35}Cl daju pikove najvećeg intenziteta usled njihovog izotopskog sastava. Spektri klastera K_nCl^+ ($n = 2 - 6$) pojavili su se na masama 113, 152, 191, 230 i 269, dok mase 187 i 261 predstavljaju nestehiometrijske klustere $K_3Cl_2^+$ i $K_4Cl_3^+$ (Slika 35). Spektar klastera K_4Cl^+ izdvojen je na Slici 35 zasebno, usled delimičnog preklapanja mase ovog klastera sa jednim od tri izotopa klastera $K_3Cl_2^+$ ($m/z = 191$).

⁹ Temperaturska stabilnost centralne niti je bila ± 20 K, a cilindra ± 10 K.

Na *Slici 36* prikazani su teorijski izotopski sastavi K_4Cl^+ i $K_3Cl_2^+$.



Slika 36. Teorijski izotopski sastavi klastera K_4Cl^+ i $K_3Cl_2^+$.

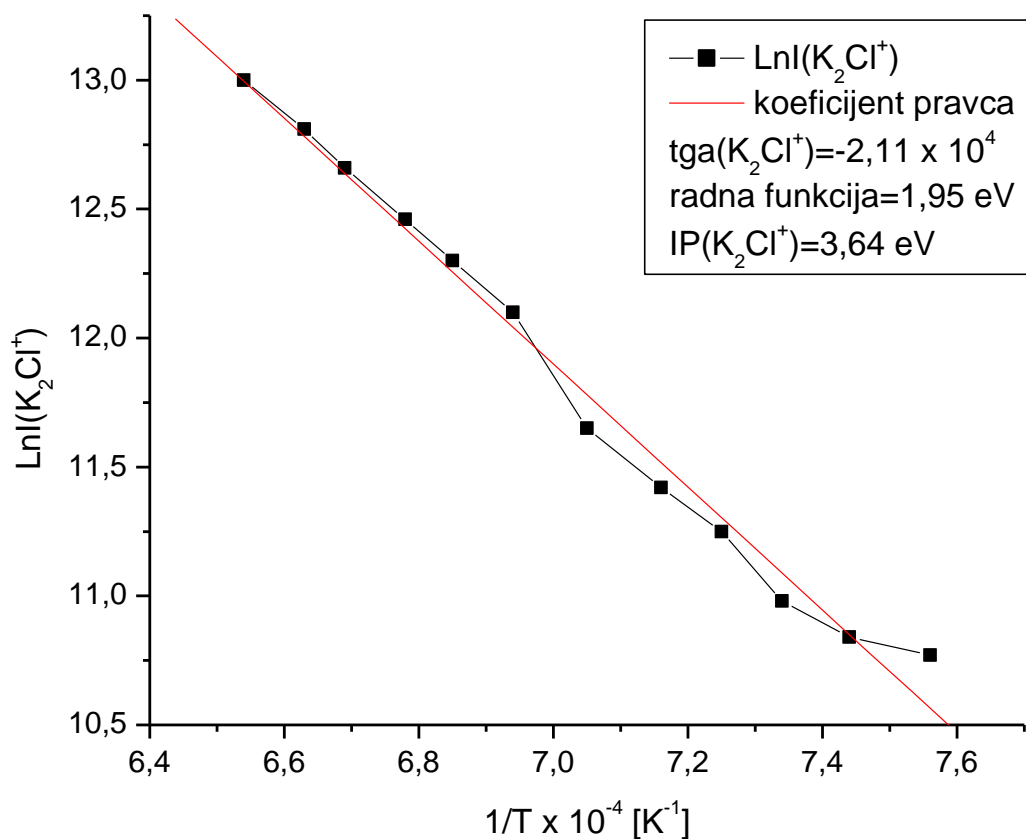
Usled temperaturske razlike u njihovom detektovanju, spektri ova dva klastera mogli su uspešno da se rastumače. Klaster $K_3Cl_2^+$ uočen je isključivo na temperaturama ispod 1300 K, a klaster K_4Cl^+ na temperaturama između 1200 K i 1500 K. Zbog toga je na *Slici 36* prikazan jonski intenzitet klastera K_4Cl^+ dobijen na temperaturi od 1450 K. Pored njega, na sličnoj temperaturi dobijeni su i klasteri tipa K_2Cl^+ i K_6Cl^+ . Na nižim temperaturama od ~1300 K uočeni su i nestehiometrijski klasteri tipa K_3Cl^+ i K_5Cl^+ . Na spektru može se uvideti da klasteri K_nCl^+ ($n = 3, 5$ i 6) i $K_4Cl_3^+$ imaju slične intenzitete, dok su K_2Cl^+ i $K_3Cl_2^+$ približno dvostruko izraženiji.

Treba istaći da su tokom izrade ove doktorske disertacije, prvi put detektovani klasteri tipa K_nCl^+ i $K_nCl_{n-1}^+$ ($n > 3$) isparavanjem čiste KCl soli. Takođe, po prvi put su uočeni i klasteri K_nCl^+ ($n = 3 - 6$) otparavanjem KCl u modifikovanom *SI* izvoru.

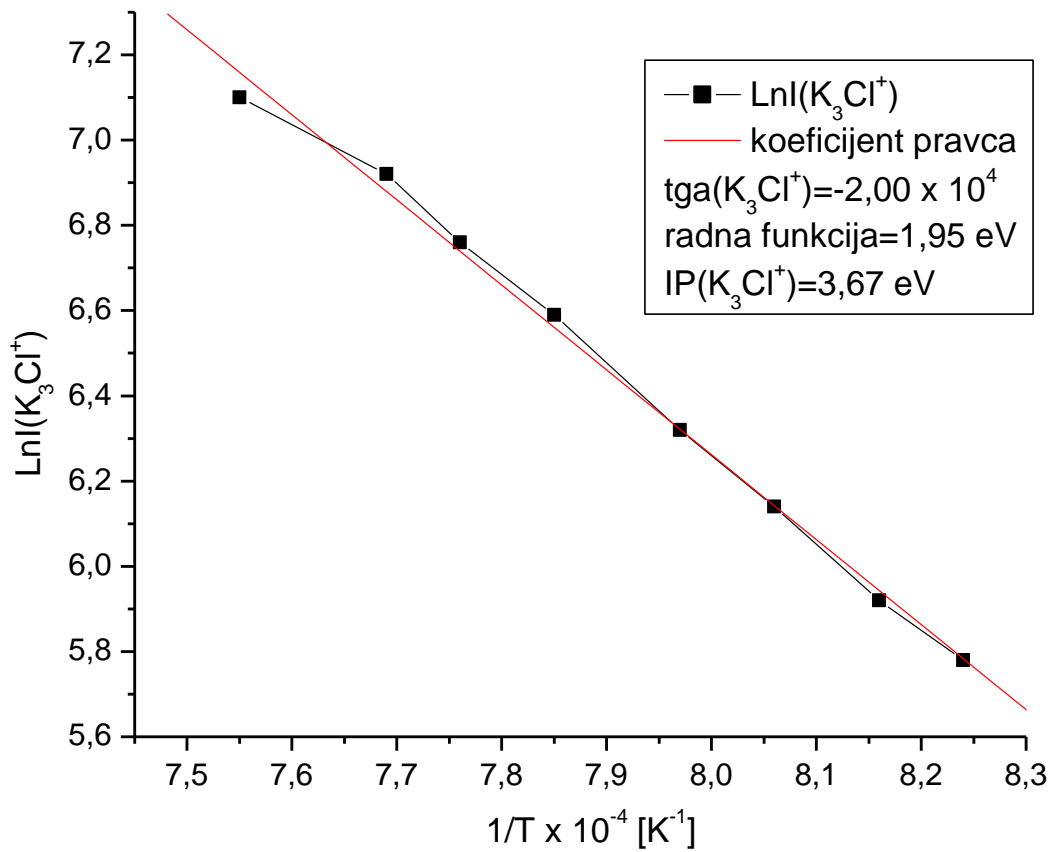
Dobra korelacija između energije jonizacije određene u ovoj eksperimentalnoj postavci i energije jonizacije dobijene korišćenjem *PI* tehnike na primeru K_2Cl^+ ukazuje da je modifikovani *SI* izvor u okviru Knudsen-ove ćelije, odgovarajući za proučavanje malih nestehiometrijskih klastera.

Na osnovu eksperimentalno dobijenih jonskih struja klastera K_nCl^+ ili $K_nCl_{n-1}^+$ i određenog izlaznog rada pomoću referentnog jona K^+ , izračunata je energija jonizacije klastera pomoću Saha-Langumuir-ove jednačine.

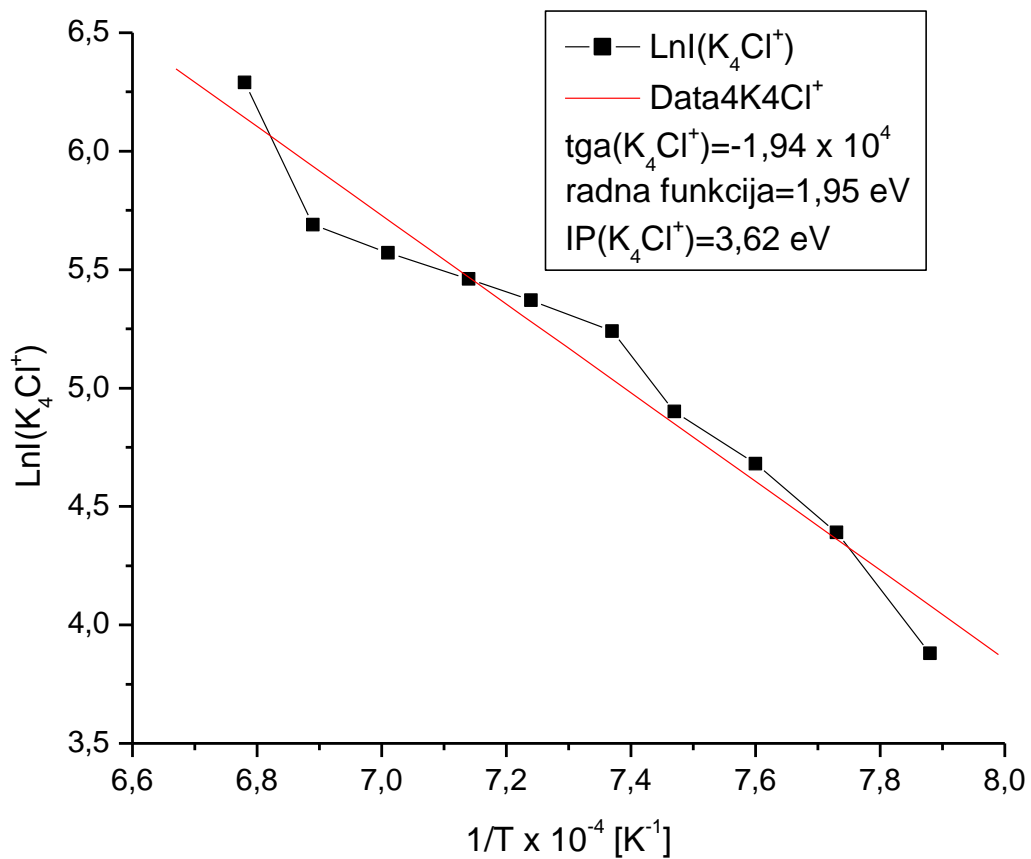
Na Slikama 37 – 43 predstavljeni su eksperimentalno dobijeni podaci izmerene zavisnosti jonske struje od temperature za pojedinačne klustere (Veljković i saradnici, 2012).



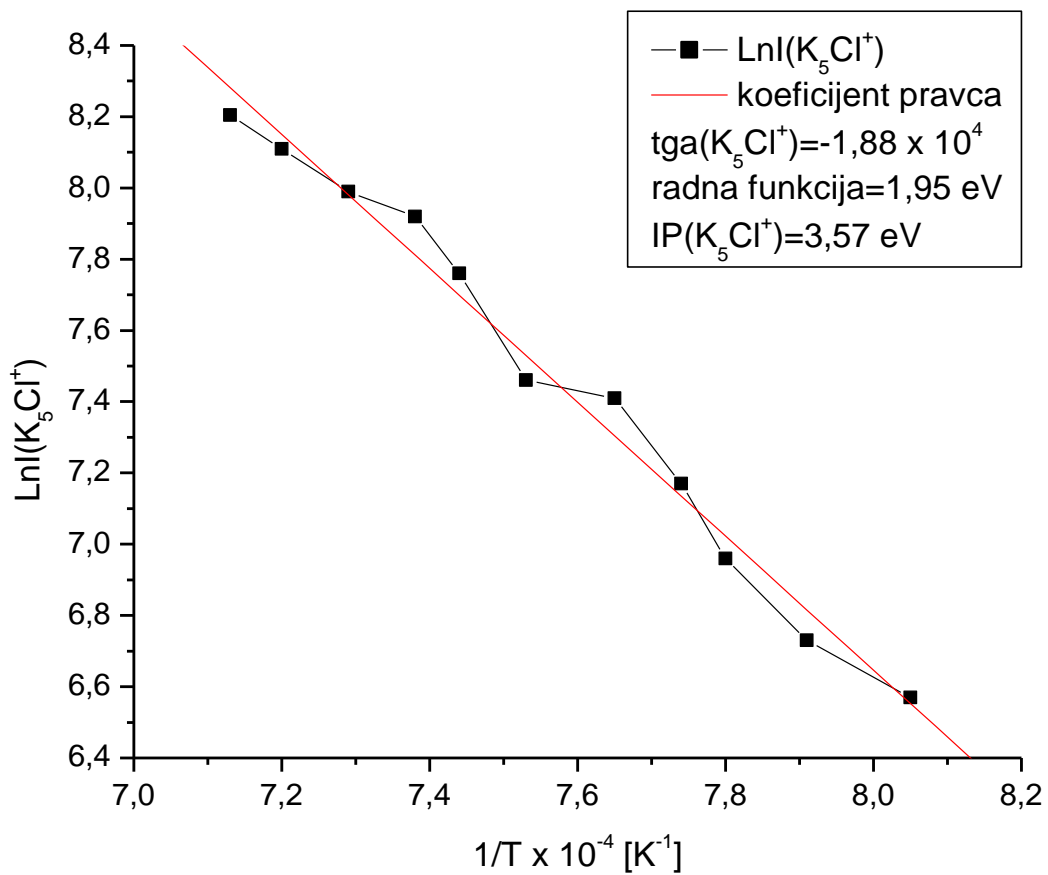
Slika 37. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_2Cl^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



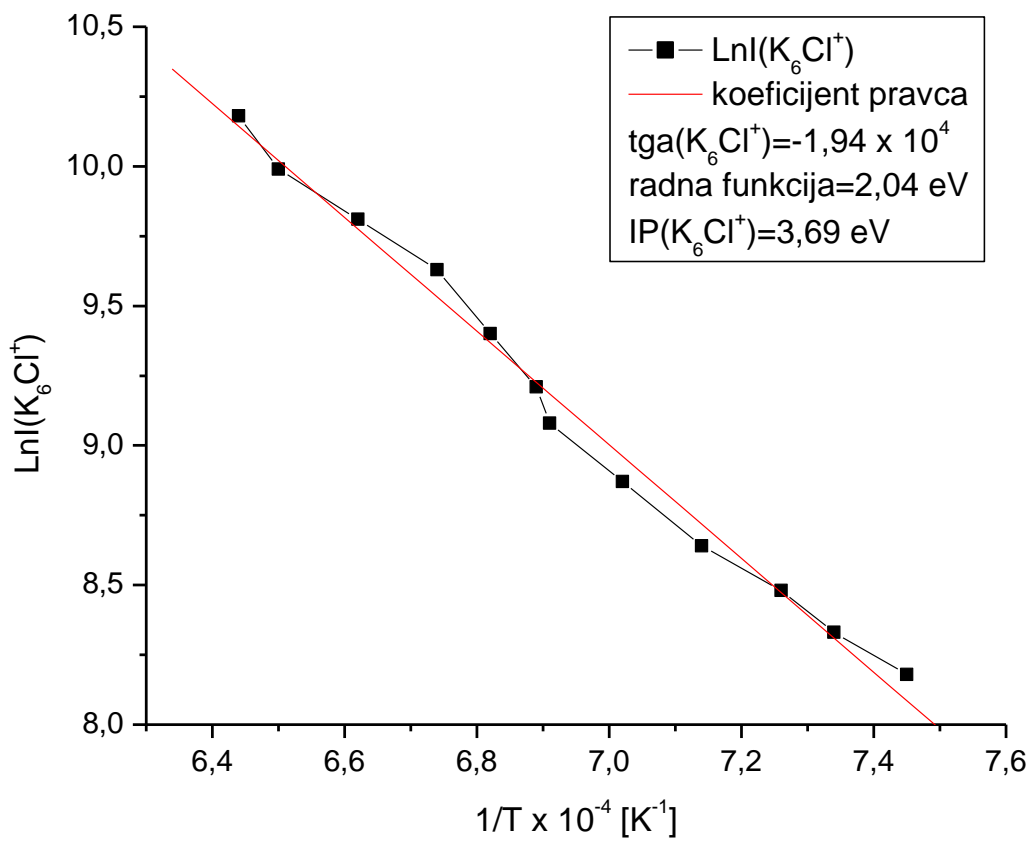
Slika 38. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_3Cl^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



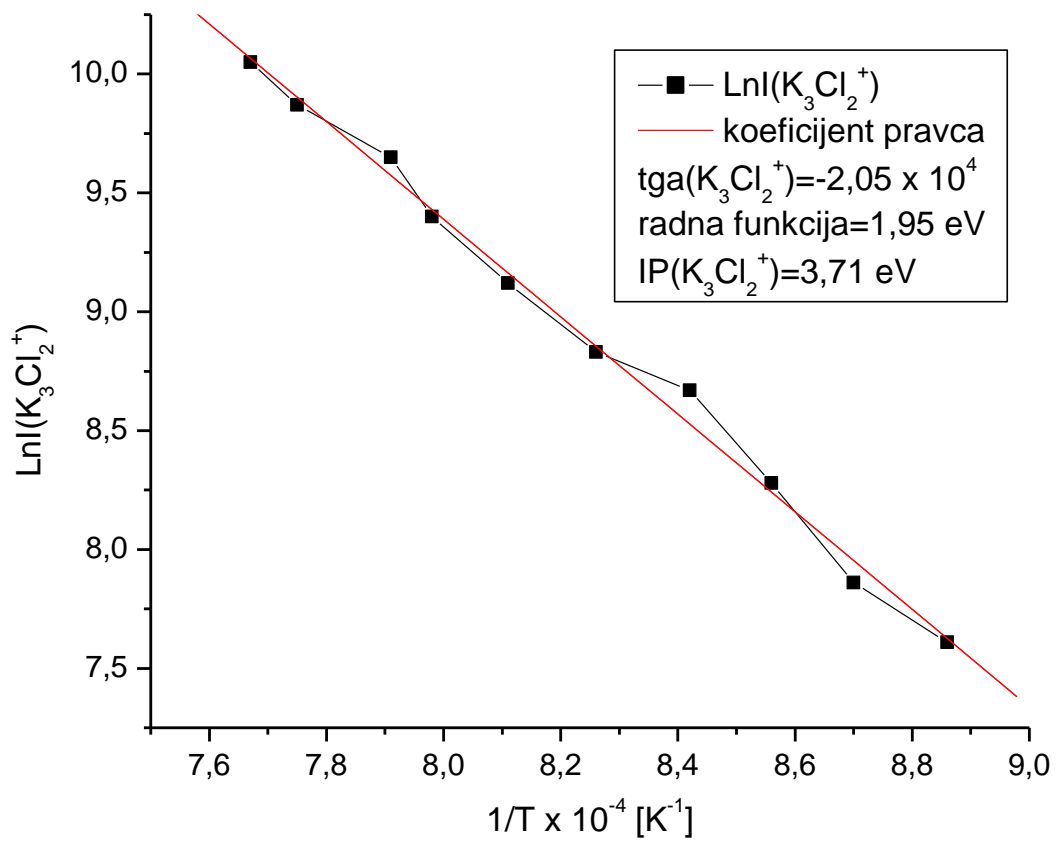
Slika 39. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_4Cl^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



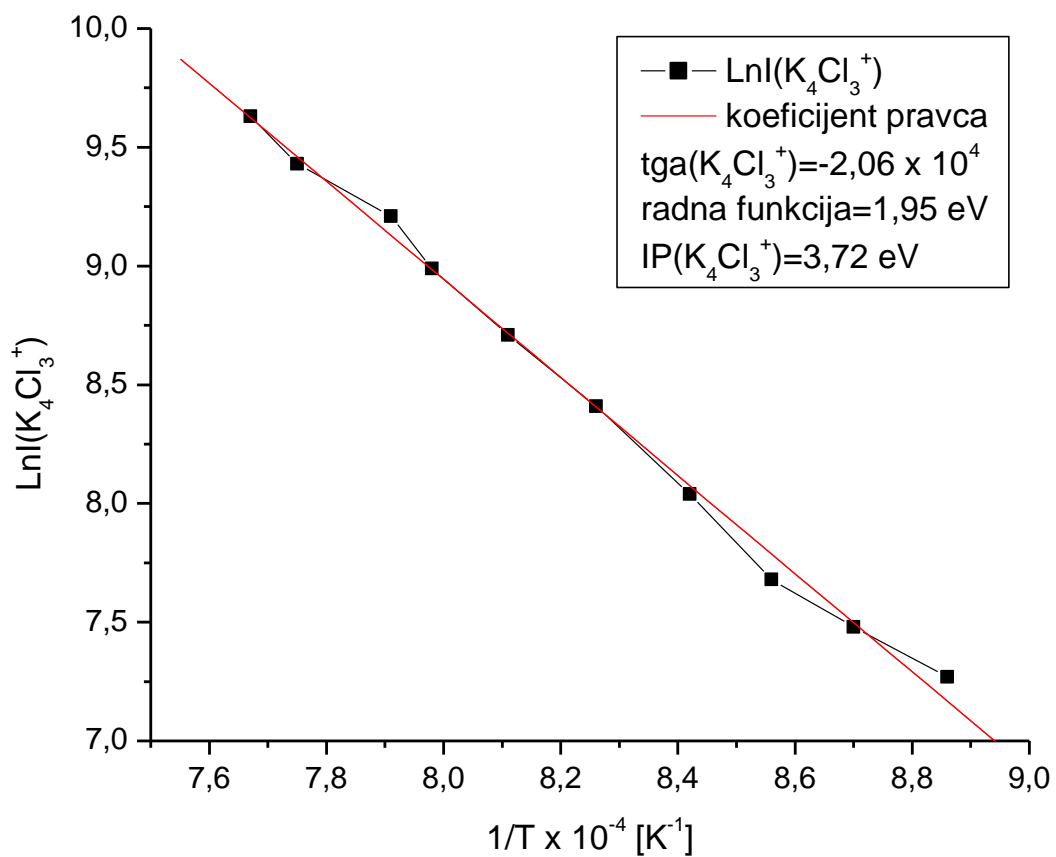
Slika 40. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_5Cl^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



Slika 41. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_6Cl^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.

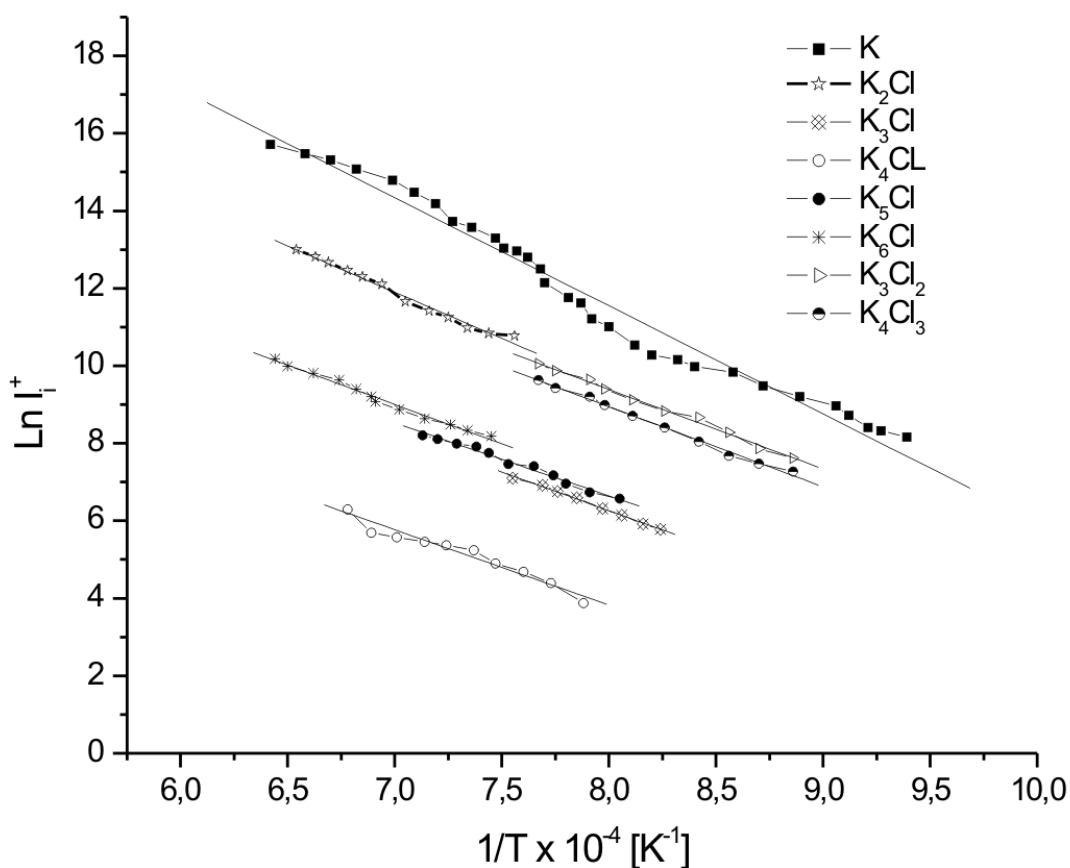


Slika 42. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera $K_3Cl_2^+$ merena na različitim temperaturama jonizacije.



Slika 43. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_4Cl_3^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.

Na *Slici 44* prikazana je temperaturna zavisnost jonske struje svih detektovanih klastera.



Slika 44. Eksperimentalne vrednosti intenziteta jonske struje klastera K_nCl^+ ($n = 2 - 6$), $K_nCl_{n-1}^+$ ($n = 3$ i 4) i referentnog jona K^+ merene na različitim temperaturama jonizacije.

Klasteri tipa $K_nCl_{n-1}^+$, kao što su $K_3Cl_2^+$ i $K_4Cl_3^+$ dobijeni su u intervalu temperature 1130 – 1300 K. Klasteri K_2Cl^+ i K_6Cl^+ uočeni su na temperaturama od 1320 do 1540 K, dok su klasteri K_3Cl^+ , K_4Cl^+ , K_5Cl^+ detektovani na 1212 – 1480 K.

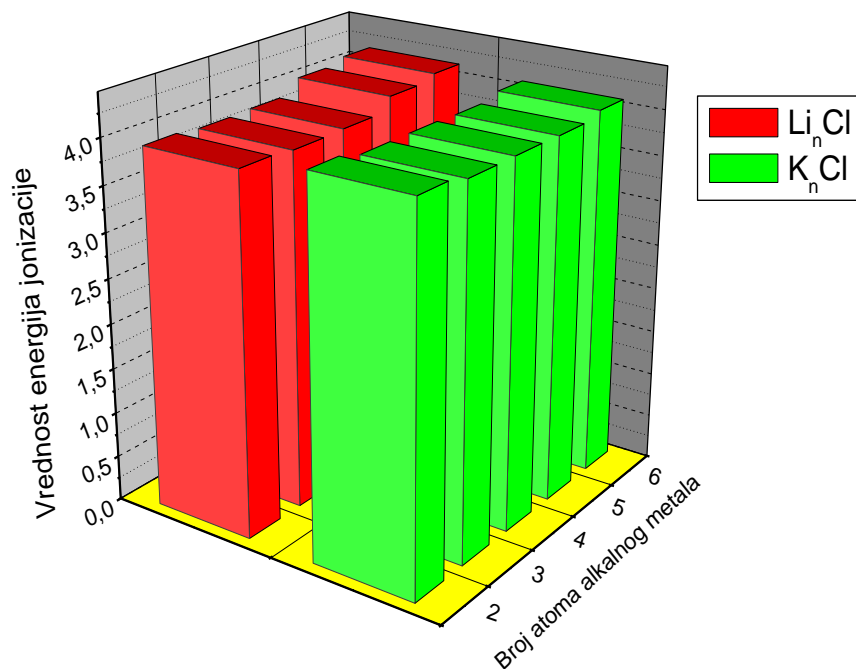
Vrednosti za energije jonizacije klastera K_nCl^+ i $K_nCl_{n-1}^+$ prikazane su u *Tabeli 8*, koja prikazuje uticaj atoma kalijuma na energiju jonizacije homogenih i heterogenih klastera metanih klastera K_n ($n = 2 - 6$) (Veljković i saradnici, 2012a, b). Kao što je i očekivano, heterogeni klasteri pokazuju veoma niske vrednosti energije jonizacije, posebno u odnosu na energiju jonizacije kalijuma (4,34 eV). Zbog toga se svi K_nCl^+ i $K_nCl_{n-1}^+$ klasteri mogu smatrati „superalkalima“.

Tabela 8. Vrednosti energija jonizacije klastera K_n^+ , K_nCl^+ ($n = 2 - 6$) i $K_nCl_{n-1}^+$ ($n = 3$ i 4) izračunate na osnovu eksperimentalno određenih parametara.

Klasteri	Energije jonizacije K_n^+ (eV)	Klasteri	Eksperimentalno dobijene energije jonizacije K_nCl^+ (eV)
K_2^+	$4,05 \pm 0,05$	K_2Cl^+	$3,64 \pm 0,20$
K_3^+	$3,30 \pm 0,10$	K_3Cl^+	$3,67 \pm 0,20$
K_4^+	$3,60 \pm 0,10$	K_4Cl^+	$3,62 \pm 0,20$
K_5^+	$3,30 \pm 0,10$	K_5Cl^+	$3,57 \pm 0,20$
K_6^+	$3,44 \pm 0,10$	K_6Cl^+	$3,69 \pm 0,20$
		$K_3Cl_2^+$	$3,71 \pm 0,20$
		$K_4Cl_3^+$	$3,71 \pm 0,20$

Vrednosti energije jonizacije u nizu od K_2Cl^+ do K_6Cl^+ neznatno se menjaju, što ukazuje da mala promena u broju atoma kalijuma ne utiče na energiju jonizacije klastera kalijuma. Najveća promena uočava se poređenjem klastera K_2^+ i K_2Cl^+ . Takođe, vrednost energije jonizacije homogenih klastera kalijuma i heterogenih klastera kalijuma sa jednim atomom hlora su vrlo bliske. Uticaj elektronegativnog hlora ($3,16$ eV) u slučaju klastera K_nCl^+ je znatno je manji nego u slučaju klastera kalijum-florida.

Vrednosti energije jonizacije klastera K_nCl^+ prikazane su u *Tabeli 8* (Veljković i saradnici, 2012a, b), dok su za klastere tipa Li_nCl^+ dobijene sledeće vrednosti: za Li_2Cl^+ ($3,98 \pm 0,25$) eV, Li_3Cl^+ ($4,10 \pm 0,25$) eV, Li_4Cl^+ ($3,90 \pm 0,25$) eV, Li_5Cl^+ ($4,01 \pm 0,25$) eV i Li_6Cl^+ ($4,09 \pm 0,25$) eV (Veličković i saradnici, 2012). Kao i u slučaju klastera kalijum-florida i litijum-florida, može se zaključiti da zamena alkalnog metala kod heterogenih klastera kalijuma sa hlorom ne utiče značajno na promenu njihove energije jonizacije (*Slika 45*).



Slika 45. Zavisnost energija jonizacije od broja atoma alkalnog metala.

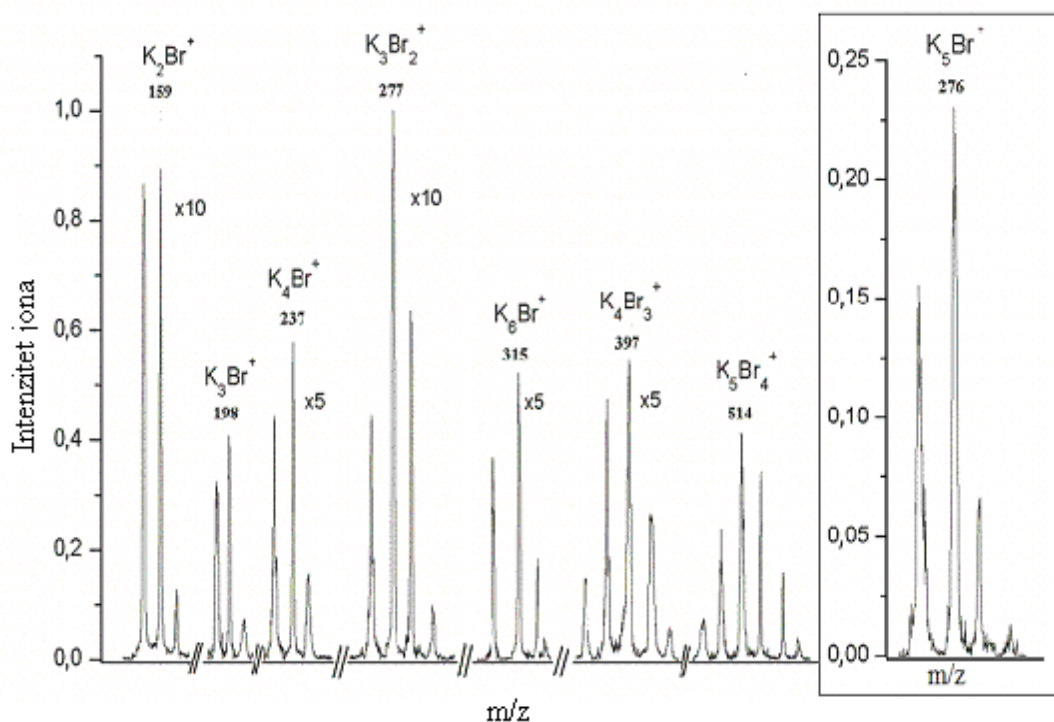
Rezultati ove doktorske disertacije ukazuju da se klasteri K_nCl^+ , kao i klasteri tipa $K_nCl_{n-1}^+$ mogu uspešno dobiti iz čvrstog uzorka soli KCl pomoću modifikovane Knudsen-ove ćelije u kombinaciji sa *SI* tehnikom. Najbolji prinos imali su K_3Cl^+ i $K_3Cl_2^+$ klasteri, a najviše energije jonizacije pokazali su klasteri sa većim brojem kalijumovih atoma.

1.2.3. KLASITERI KALIJUM-BROMIDA

Klasteri kalijum-bromida (K_nBr^+) dobijeni su pomoću modifikovanog *SI* izvora. Za dobijanje snopa jona korišćena je so kalijum-bromida (KBr) u čvrstom stanju, presovana u obliku prstena unutar modifikovane Knudsen-ove efuzione ćelije. Temperatura cilindra ćelije bila je ~ 950 K, dok je temperatura niti za jonizaciju bila u opsegu 1000 – 1600 K.

Pozitivni klasteri K_nBr^+ ($n = 3 - 6$) i $K_nBr_{n-1}^+$ ($n = 4$ i 5) istovremeno su detektovani po prvi put u okviru jednog seta merenja. Na *Slici 46* prikazan je zajednički

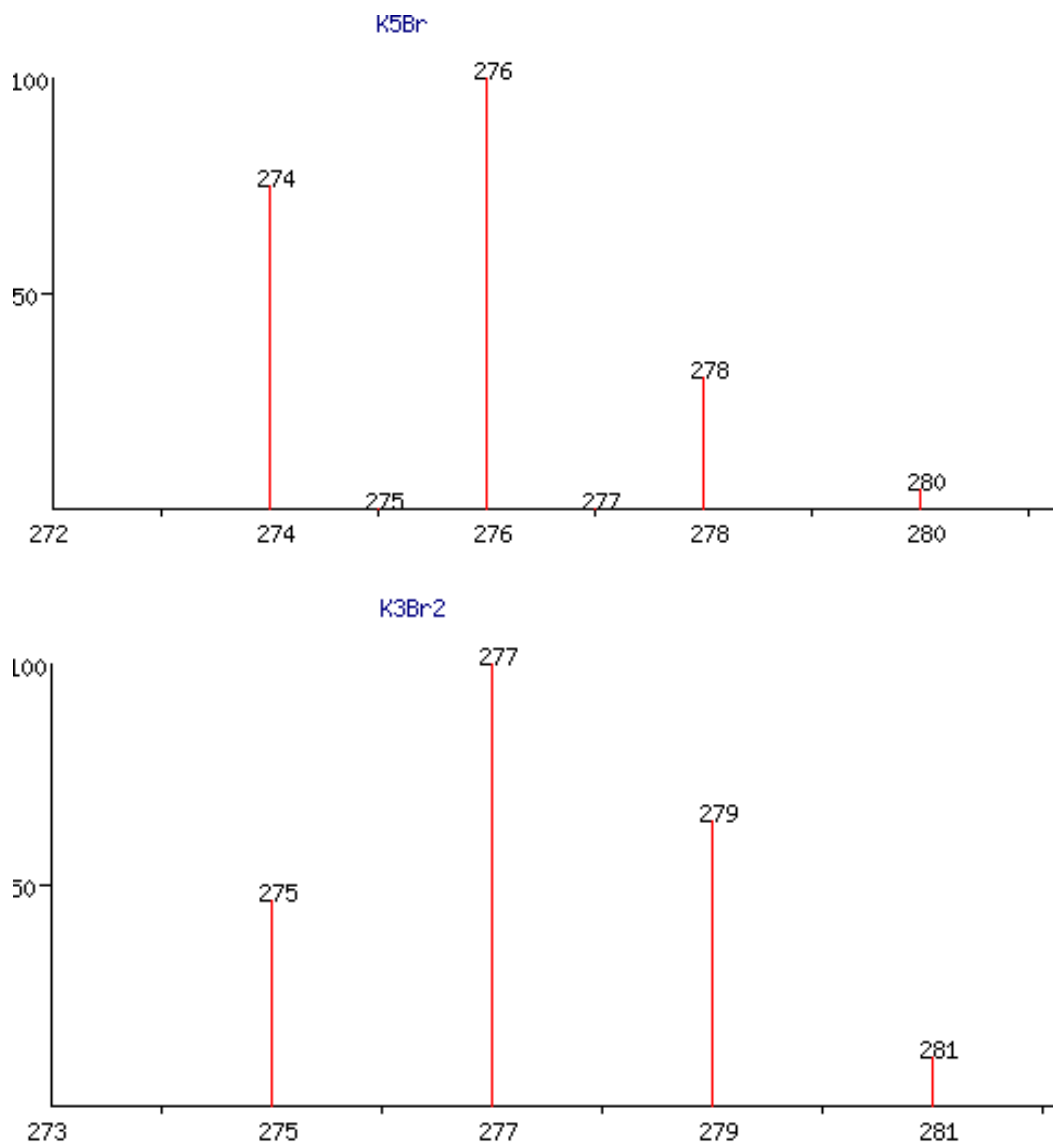
maseni spektar klastera K_nBr^+ i $K_nBr_{n-1}^+$, dobijen na temperaturi od 1150 do 1600 K. Hemijski elementi, kalijum (100 % ^{39}K i 7.2 % ^{41}K) i brom (100 % ^{79}Br i 97 % ^{81}Br) imaju po dva izotopa, kombinacije ^{39}K i ^{79}Br ili ^{81}Br dali su pikove najvećeg intenziteta usled njihovog izotopskog sastava. Spektri klastera K_nBr^+ ($n = 2 - 6$) pojavili su se na masama 159, 198, 237, 276 i 315, dok mase 198, 277 i 514 predstavljaju nestehiometrijske klustere $K_3Br_2^+$, $K_4Br_3^+$ i $K_5Br_4^+$. Spektar klastera K_5Br^+ izdvojen je na *Slici 46* zasebno usled delimičnog poklapanja mase ovog klastera sa jednim od tri izotopa klastera $K_3Br_2^+$ ($m/z = 277$), kao i usled značajno većeg intenziteta $K_3Br_2^+$ u odnosu na K_5Br^+ . Treba napomenuti, da je klaster K_5Br^+ detektovan na temperaturi od 1600 K¹⁰, dok su svi ostali bili detektovani na temperaturama ne višim od 1553 K. Tako su klasteri kalijum-bromida sa 2, 3, 4 i 6 kalijumovih atoma uočeni u opsegu temperatura od 1150 K do 1350 K, dok su preostala dva nestehiometrijska klastera $K_4Br_3^+$ i $K_5Br_4^+$ snimljena na temperaturama od 1270 K odnosno 1210 K.



Slika 46. Zajednički maseni spektar klastera K_nBr^+ ($n = 2 - 6$) i $K_nBr_{n-1}^+$ ($n = 3 - 5$).

¹⁰ Ovaj klaster je detektovan u izuzetno kratkom vremenskom periodu, stoga nije bilo moguće precizno izmeriti potrebne veličine za računanje njegove energije jonizacije.

Na *Slici 47* prikazani su teorijski izotopski sastavi K_5Br^+ i $K_3Br_2^+$.



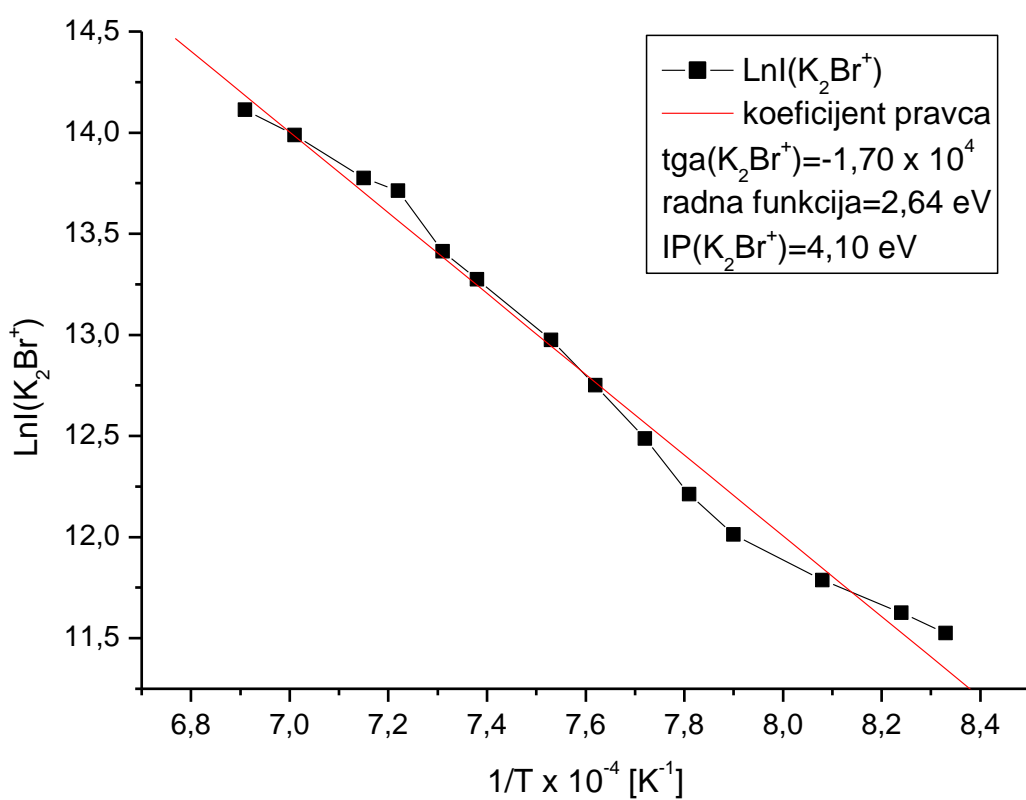
Slika 47. Teorijski izotopski sastavi klastera K_5Br^+ i $K_3Br_2^+$.

Najveći intenzitet pokazuju K_2Br^+ i $K_3Br_2^+$, dok su klasteri $K_5Br_4^+$ i K_3Br^+ najmanjeg intenziteta. Klasteri K_4Br^+ , $K_4Br_3^+$ i K_6Br^+ su sličnog intenziteta, pet puta intenzivniji od $K_5Br_4^+$ i K_3Br^+ , ali dvostruko manjeg intenziteta od K_2Br^+ i $K_3Br_2^+$. Red izmerenih jonskih intenziteta u temperaturskom opsegu od 1150 K do 1600 K može se predstaviti na sledeći način:

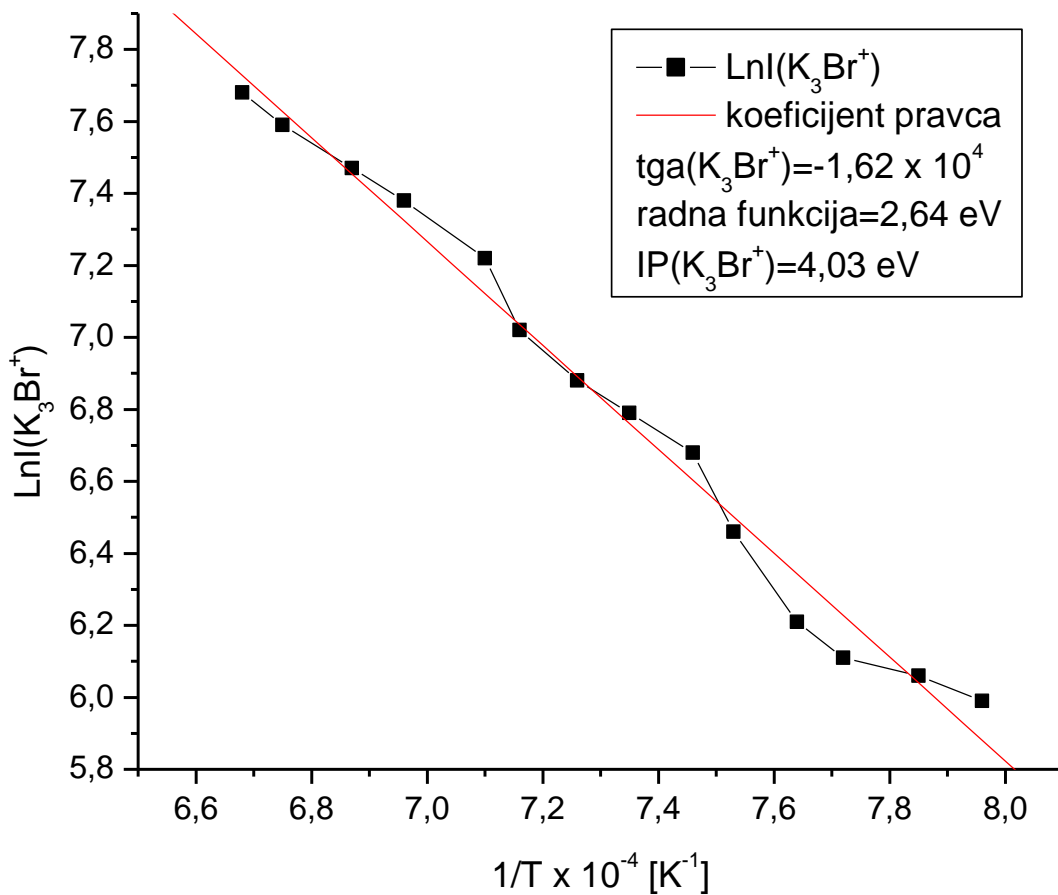


U ranijim istraživanjima dokazano je da modifikovani *SI* izvor uspešno određuje funkcionalnu zavisnost jonske struje ispitivanih klastera od temperature niti za jonizaciju.

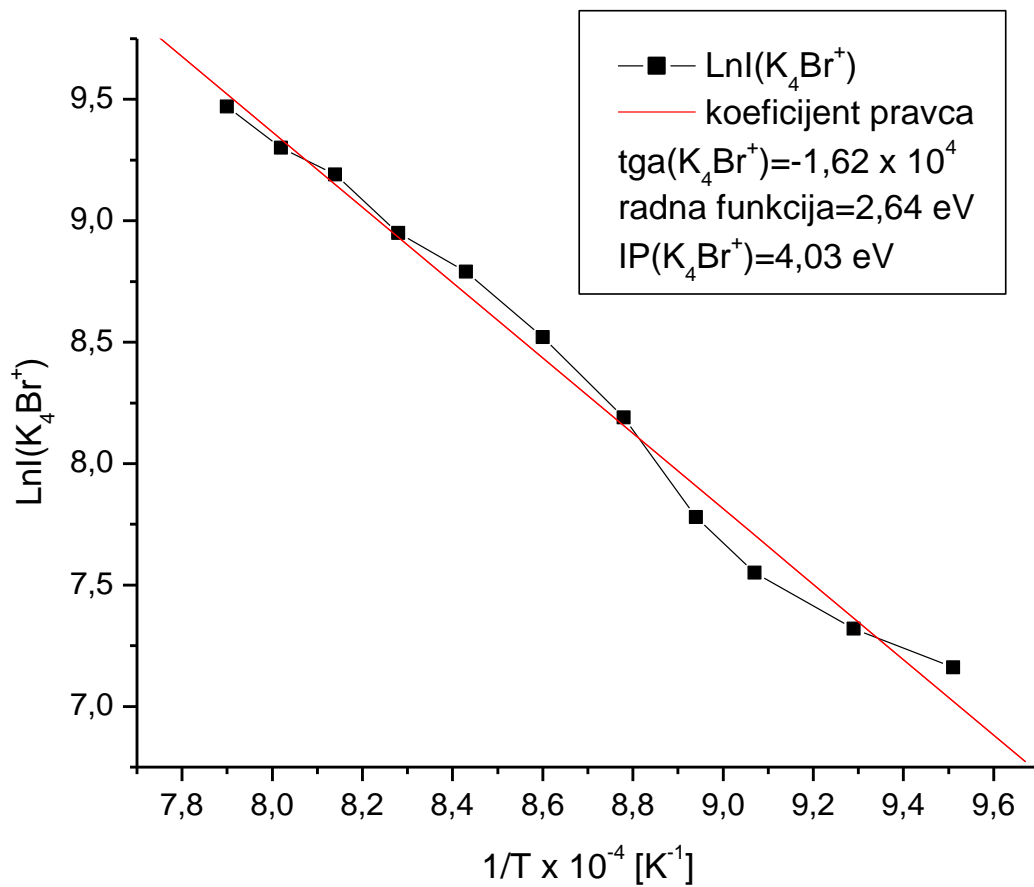
Na *Slici 46* prikazana je temperaturska zavisnost jonske struje klastera K_nBr^+ i $K_nBr_{n-1}^+$, dok je na *Slikama 48 – 54* predstavljena eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_nBr^+ i $K_nBr_{n-1}^+$ tipa merena na različitim temperaturama jonizacije.



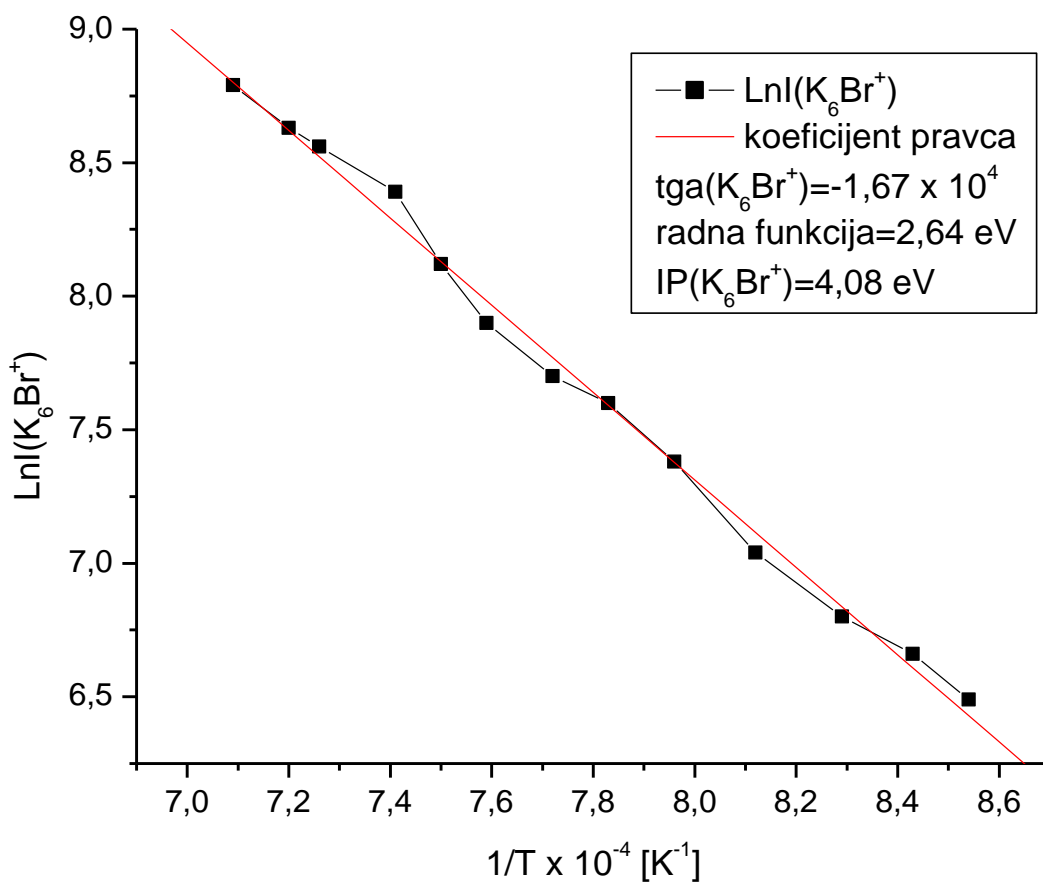
Slika 48. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_2Br^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



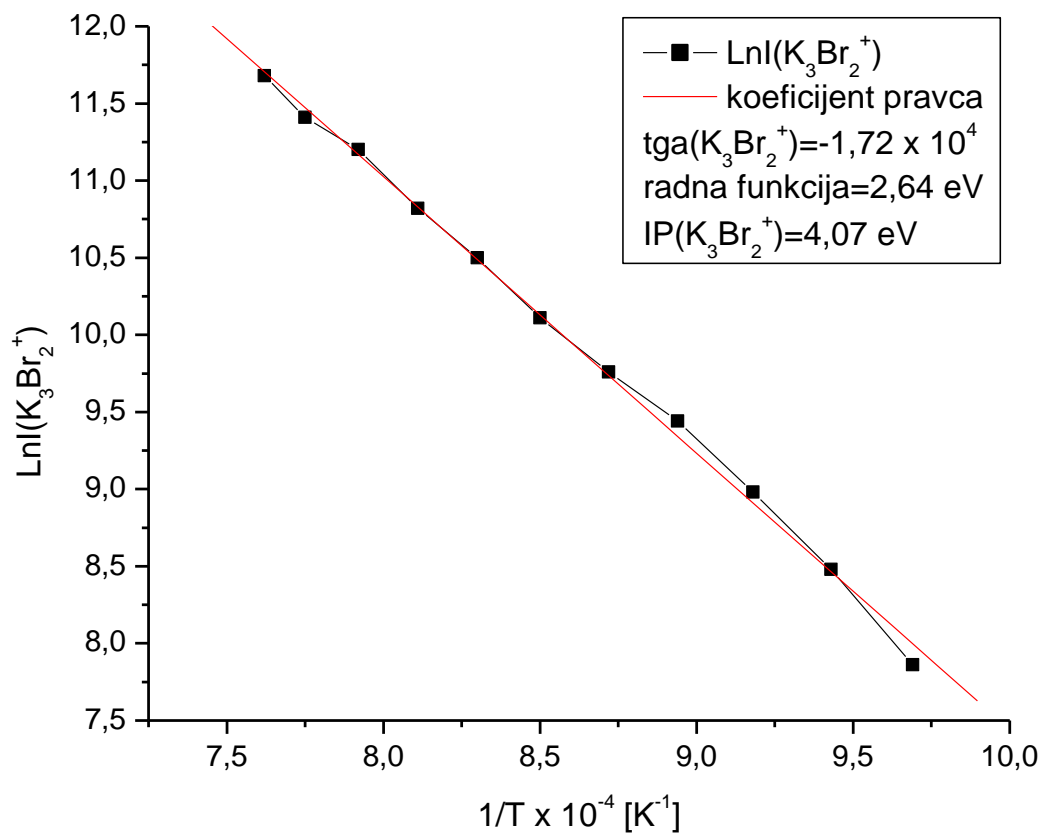
Slika 49. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_3Br^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



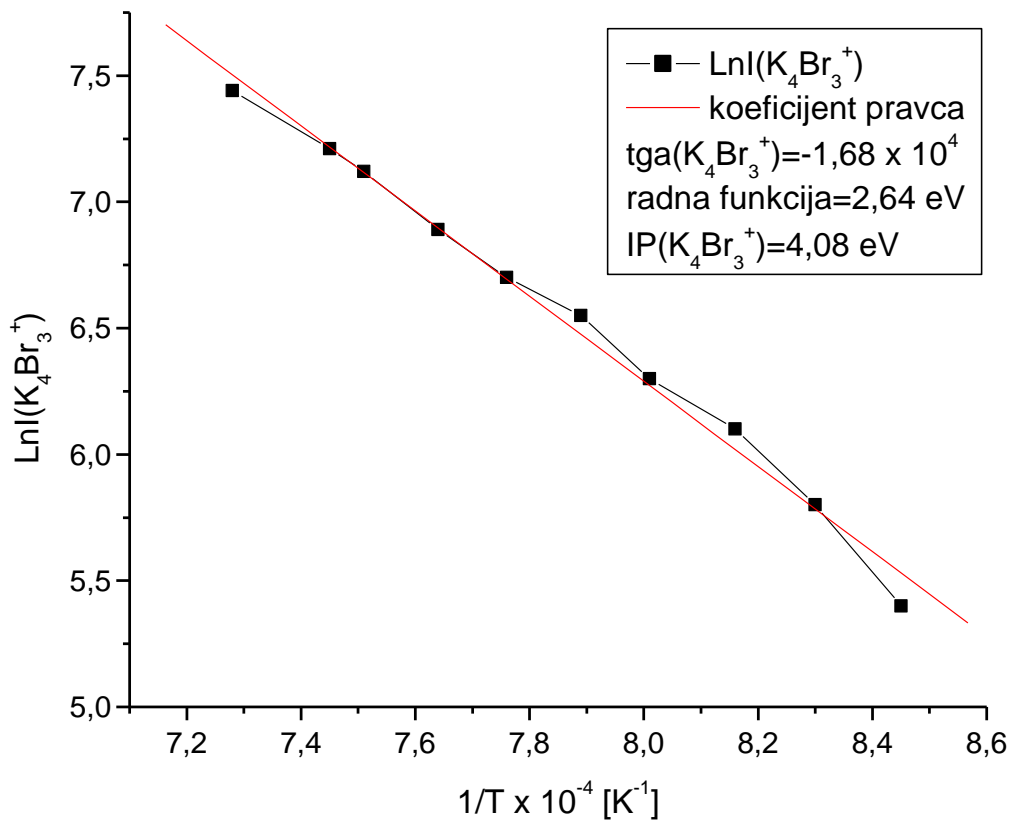
Slika 50. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_4Br^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



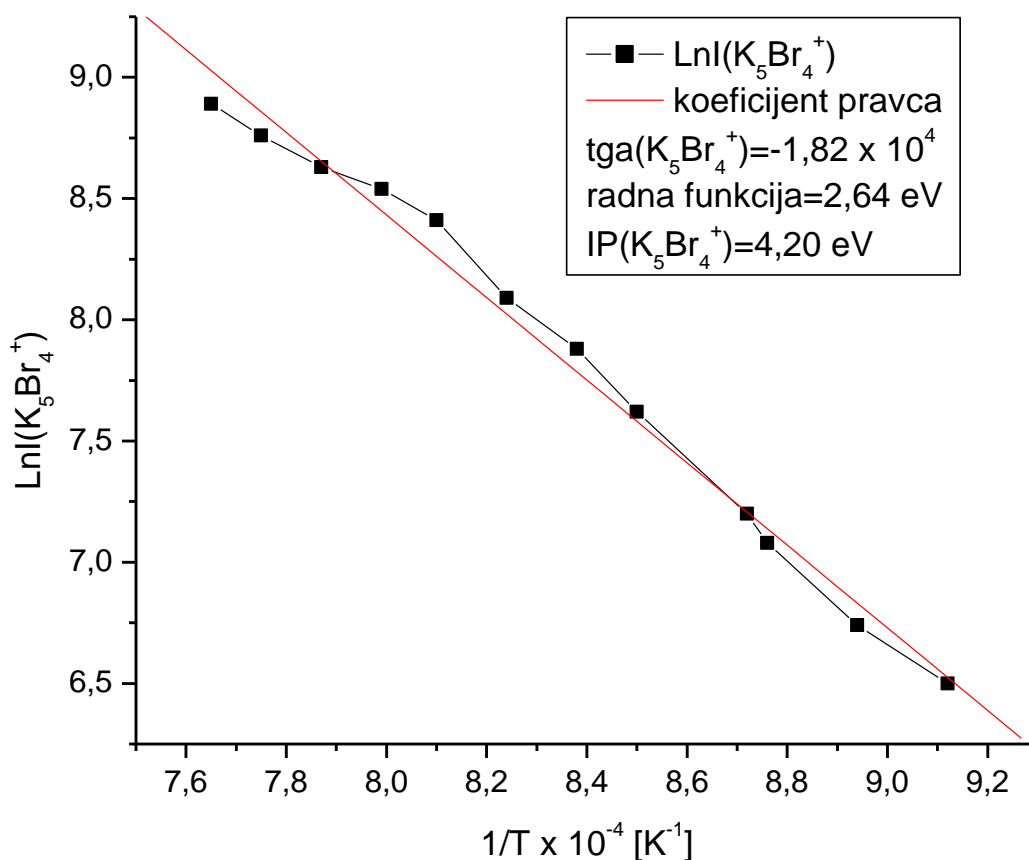
Slika 51. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_6Br^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



Slika 52. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_3Br_2^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



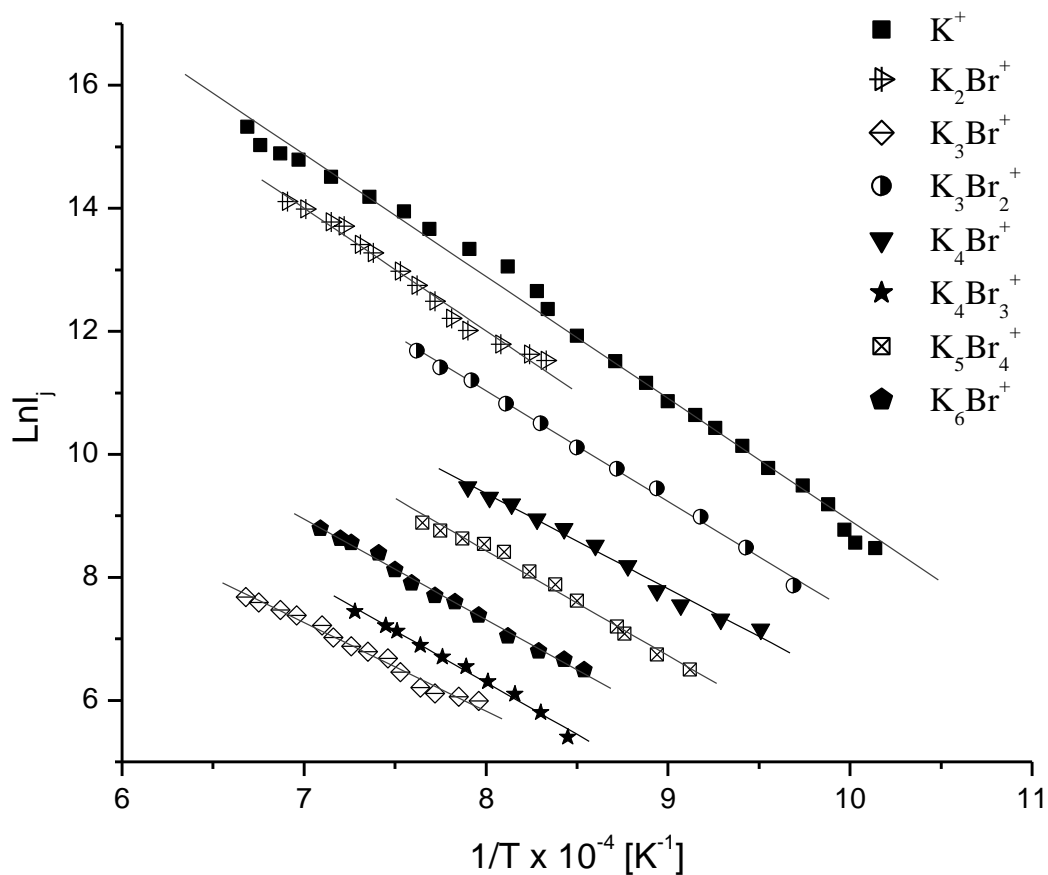
Slika 53. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera $K_4Br_3^+$ merena na različitim temperaturama jonizacije.



Slika 54. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera $K_5Br_4^+$ merena na različitim temperaturama jonizacije.

Klaster K_5Br^+ nije predstavljen na prethodnim graficima, s obzirom da je na temperaturama većim od 1600 K, gde je bilo moguće detektovati spektar ovog klastera, vremenski period njegovog postojanja bio izuzetno kratak, pa samim tim nije bilo moguće dobiti potrebne parametre za izračunavanje energije jonizacije ovog klastera.

Slika 55 predstavlja prikaz eksperimentalnih vrednosti intenziteta jonske struje klastera K_nBr^+ ($n = 2 - 4, 6$), $K_nBr_{n-1}^+$ ($n = 4 - 6$) i referentnog jona K^+ merenog na različitim temperaturama jonizacije.



Slika 55. Eksperimentalne vrednosti intenziteta jonske struje klastera $K_n\text{Br}^+$ ($n = 2 - 6$), $K_n\text{Br}_{n-1}^+$ ($n = 4 - 6$) i referentnog jona K^+ merene na različitim temperaturama jonizacije.

U Tabeli 9 prikazane su izmerene energije jonizacije ispitivanih klastera kalijum-bromida, koje iznose $(4,10 \pm 0,20)$ eV za $K_2\text{Br}^+$, $(4,03 \pm 0,20)$ eV za $K_3\text{Br}^+$, $(3,97 \pm 0,20)$ eV za $K_4\text{Br}^+$, $(4,08 \pm 0,20)$ eV za $K_6\text{Br}^+$, $(4,07 \pm 0,20)$ eV za $K_3\text{Br}_2^+$, $(4,08 \pm 0,20)$ eV za $K_4\text{Br}_3^+$ i $(4,20 \pm 0,20)$ eV za $K_5\text{Br}_4^+$.

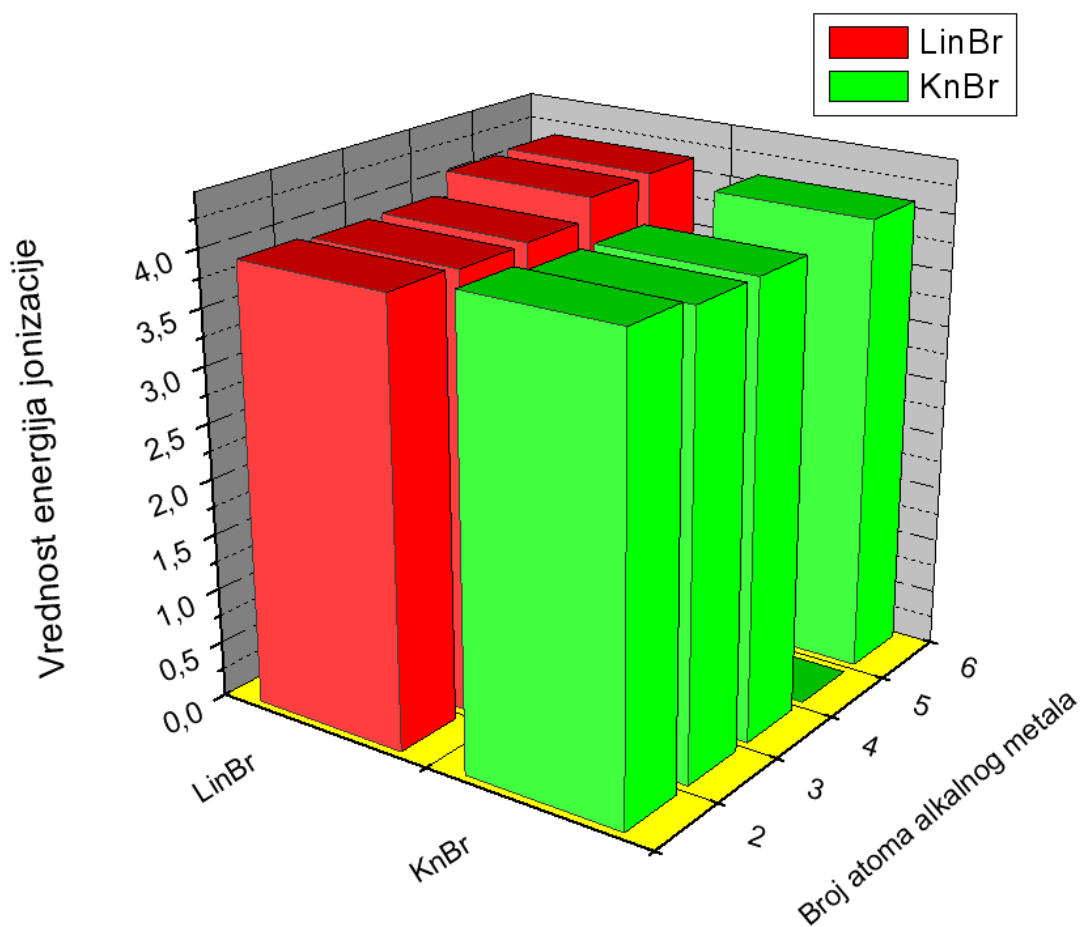
Tabela 9. Vrednosti energija jonizacije klastera K_n^+ , K_nBr^+ ($n = 2 - 4, 6$) i $K_nBr_{n-1}^+$ ($n = 3 - 5$) izračunate pomoću eksperimentalno dobijenih parametara.

Klasteri	Energije jonizacije K_n^+ (eV)	Klasteri	Eksperimentalno dobijene energije jonizacije K_nBr^+ (eV)
K_2^+	$4,05 \pm 0,05$	K_2Br^+	$4,10 \pm 0,20$
K_3^+	$3,30 \pm 0,10$	K_3Br^+	$4,03 \pm 0,20$
K_4^+	$3,60 \pm 0,10$	K_4Br^+	$4,03 \pm 0,20$
K_5^+	$3,30 \pm 0,10$	K_6Br^+	$4,08 \pm 0,20$
K_6^+	$3,44 \pm 0,10$	$K_3Br_2^+$	$4,07 \pm 0,20$
		$K_4Br_3^+$	$4,08 \pm 0,20$
		$K_5Br_4^+$	$4,20 \pm 0,20$

S obzirom na vrednost energije jonizacije kalijuma (**4,34 eV**) koja je veća od gore nabrojanih, može se zaključiti da klasteri kalijum-bromida, takođe, pripadaju grupi „superalkalnih“ klastera. Niže energije jonizacije se mogu povezati sa elektrostatičkim privlačnim silama između „kaveza“ K_n^+ i Br^- .

U ranijim istraživanjima u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu, određena je vrednost energije jonizacije klastera K_2Br^+ (**3,95 ± 0,1**) eV (Veličković i saradnici, 2011), koja je potvrđena i u ovoj eksperimentalnoj postavci, iako je korišćen drugačiji tip izvora (Tabela 5). Vrednosti energije jonizacije homogenih klastera kalijuma su niže od vrednosti energije jonizacije K_nBr^+ klastera. Ovaj trend je bio izraženiji kod K_nF^+ klastera, dok kod K_nCl^+ klastera nije primećen.

Na Slici 56, odnosno u Tabeli 10, prikazane su energije jonizacije klastera Li_nBr^+ (Veličković i saradnici, 2012) i K_nBr^+ ($n = 2 - 4, 6$) izračunate pomoću eksperimentalno određenih parametara, na osnovu kojih može se zaključiti da zamena alkalnog metala kod klastera bromida ne utiče značajno na promenu njihove energije jonizacije.



Slika 56. Zavisnost energija jonizacije od broja atoma alkalnog metala.

Tabela 10. Izračunate vrednosti energija jonizacije klastera Li_nBr^+ i K_nBr^+ ($n = 2 - 4, 6$) na osnovu eksperimentalno određenih parametara.

Klaster	Eksperimentalno dobijene vrednosti energije jonizacije Li_nBr^+ (eV)	Klaster	Eksperimentalno dobijene vrednosti energije jonizacije K_nBr^+ (eV)
Li_2Br^+	$3,95 \pm 0,20$	K_2Br^+	$4,10 \pm 0,20$
Li_3Br^+	$3,92 \pm 0,20$	K_3Br^+	$4,03 \pm 0,20$
Li_4Br^+	$3,93 \pm 0,20$	K_4Br^+	$4,03 \pm 0,20$
Li_6Br^+	$4,14 \pm 0,20$	K_6Br^+	$4,08 \pm 0,20$

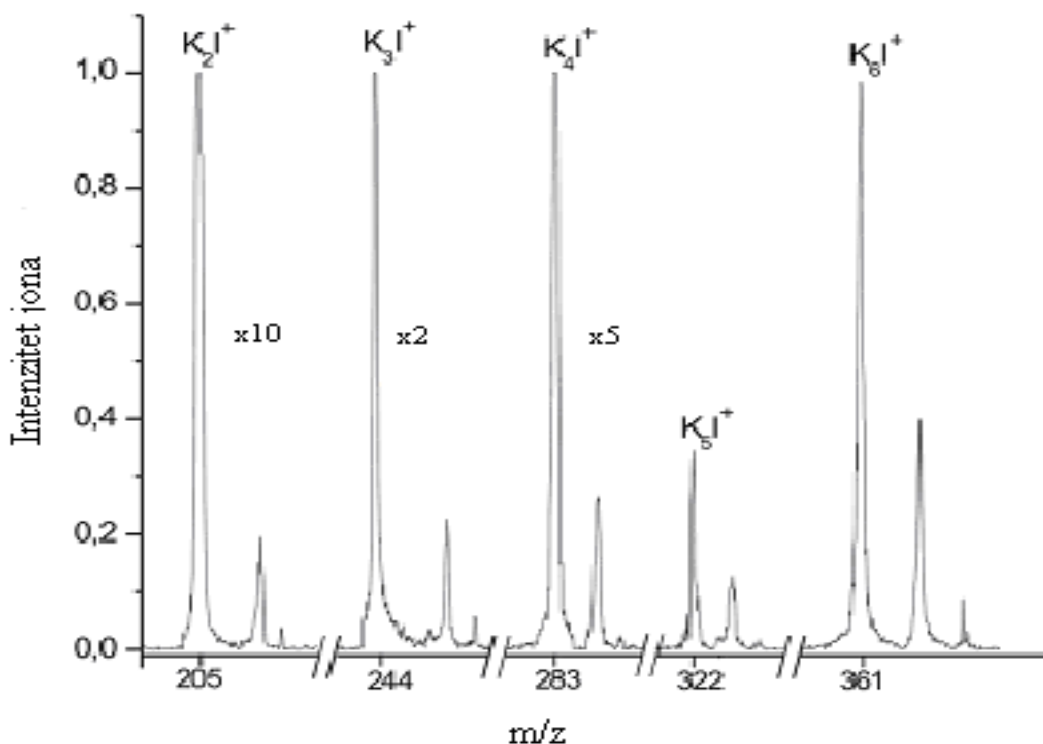
Korišćeni modifikovani *SI* izvor pokazao se uspešnim za istovremeno dobijanje nestehiometrijskih klastera tipa K_nBr^+ i $K_nBr_{n-1}^+$. Pokazano je da kod klastera tipa K_nBr^+

energija jonizacije postepeno opada sa povećanjem broja atoma kalijuma, dok se kod ispitivanih klastera drugog tipa ova energija uvećava sa porastom broja atoma broma.

1.2.4. KLASITERI KALIJUM-JODIDA

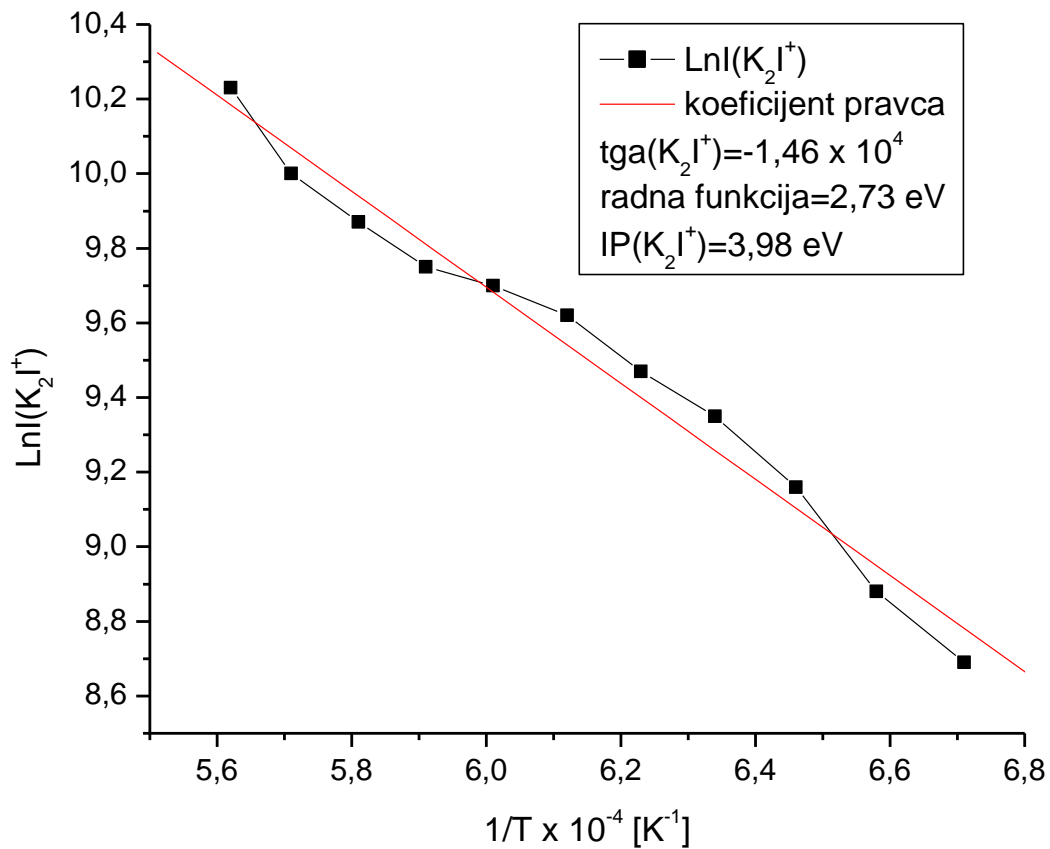
U ovoj eksperimentalnoj postavci, klasteri kalijum-jodida (K_nI^+) dobijeni su iz soli kalijum-jodida (KI) koja je bila smeštena u obliku prstena uz unutrašnju stranu zida modifikovane Knudsen-ove ćelije. Temperatura centralne niti koja je merena optičkim pirometrom, kretala se od 1400 K do (1800 ± 20) K, dok je temperatura cilindra merena termoparom Pt-PtRh iznosila (950 ± 10) K. S obzirom na izotopski sastav kalijuma (100 % ^{39}K i 7.2 % ^{41}K), kao i joda (100 % ^{127}I), izotopi sa kombinacijom ^{39}K i ^{127}I su dominantniji od izotopa koji su sadržali ^{41}K .

Kao što je prikazano na *Slici 57*, klasteri tipa K_2I^+ i K_4I^+ bili su najvećeg intenziteta; nešto manji intenzitet pokazivali su K_3I^+ i K_6I^+ , dok je klaster K_5I^+ imao najmanji intenzitet. Klaster K_2I^+ detektovan je na znatno višim temperaturama (temperaturni opseg bio je 1500 – 1770 K) u odnosu na ostale, koji su uočeni na temperaturama od 1340 K do 1640 K.

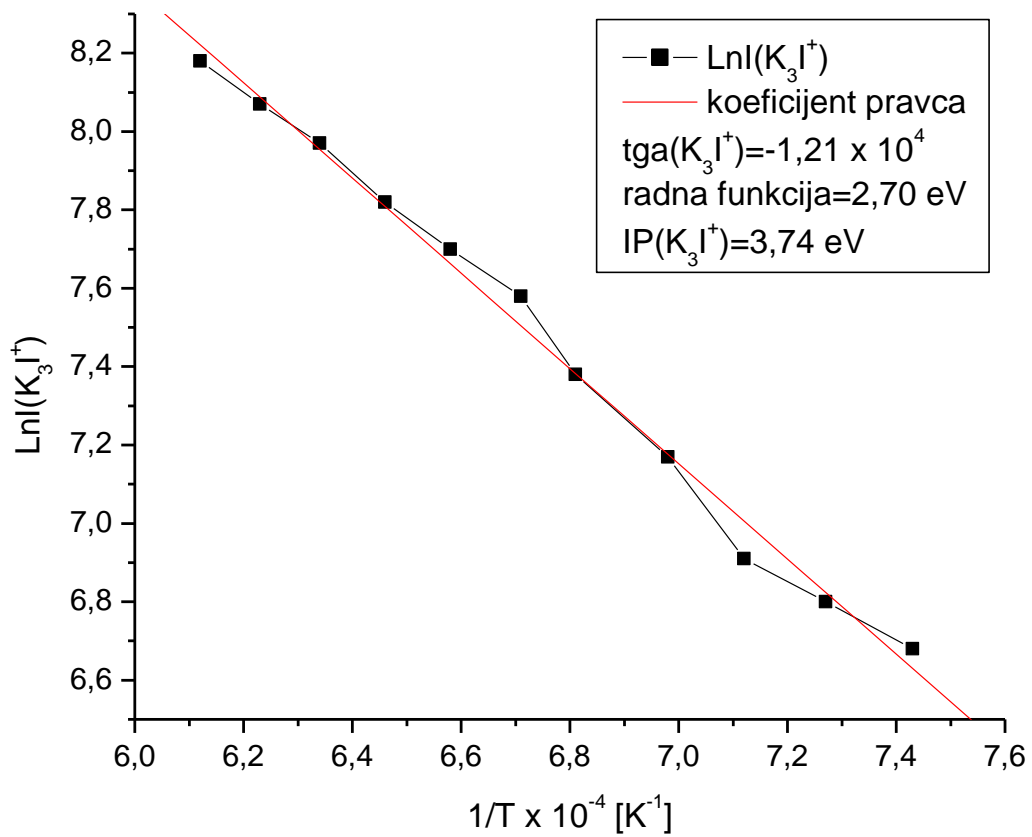


Slika 57. Maseni spektar klastera K_nI^+ ($n = 2 - 6$) dobijenih na temperaturi od 1340 K do 1770 K SI tehnikom.

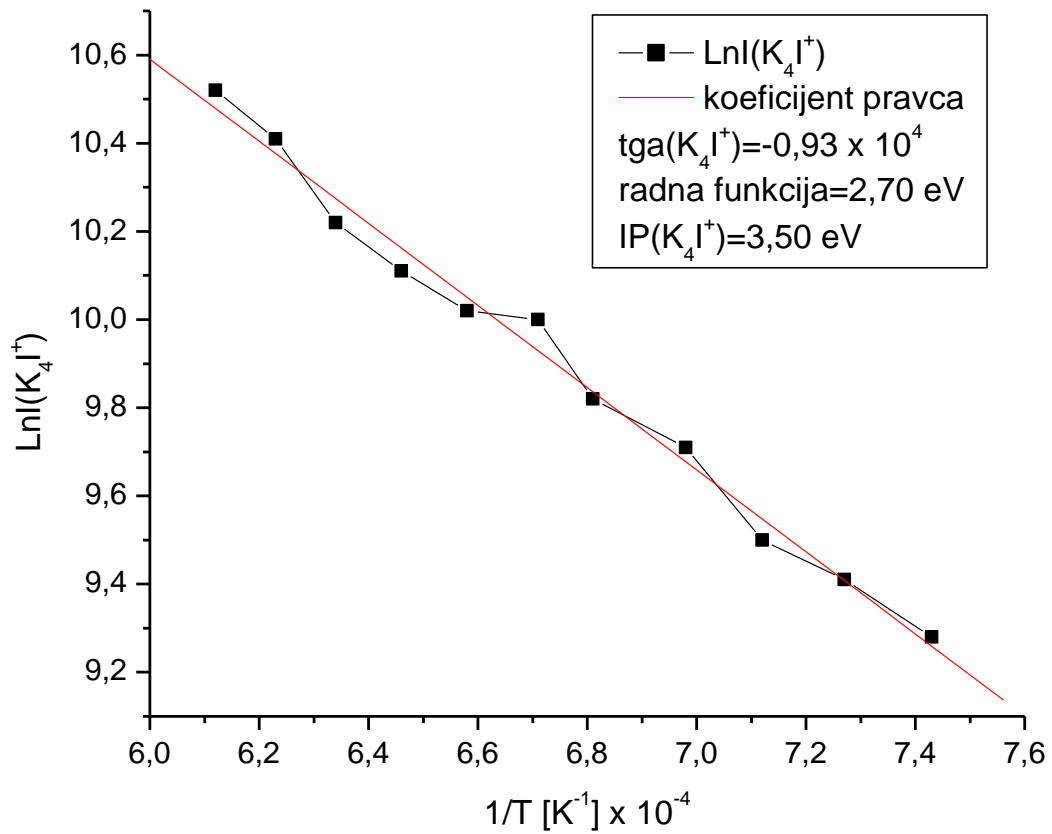
Na Slikama 58 – 62 prikazane su eksperimentalno dobijene vrednosti intenziteta jonske struje klastera K_nI^+ merene na različitim temperaturama jonizacije, koje su poslužile za izračunavanje energije jonizacije ovih klastera (Tabela 11).



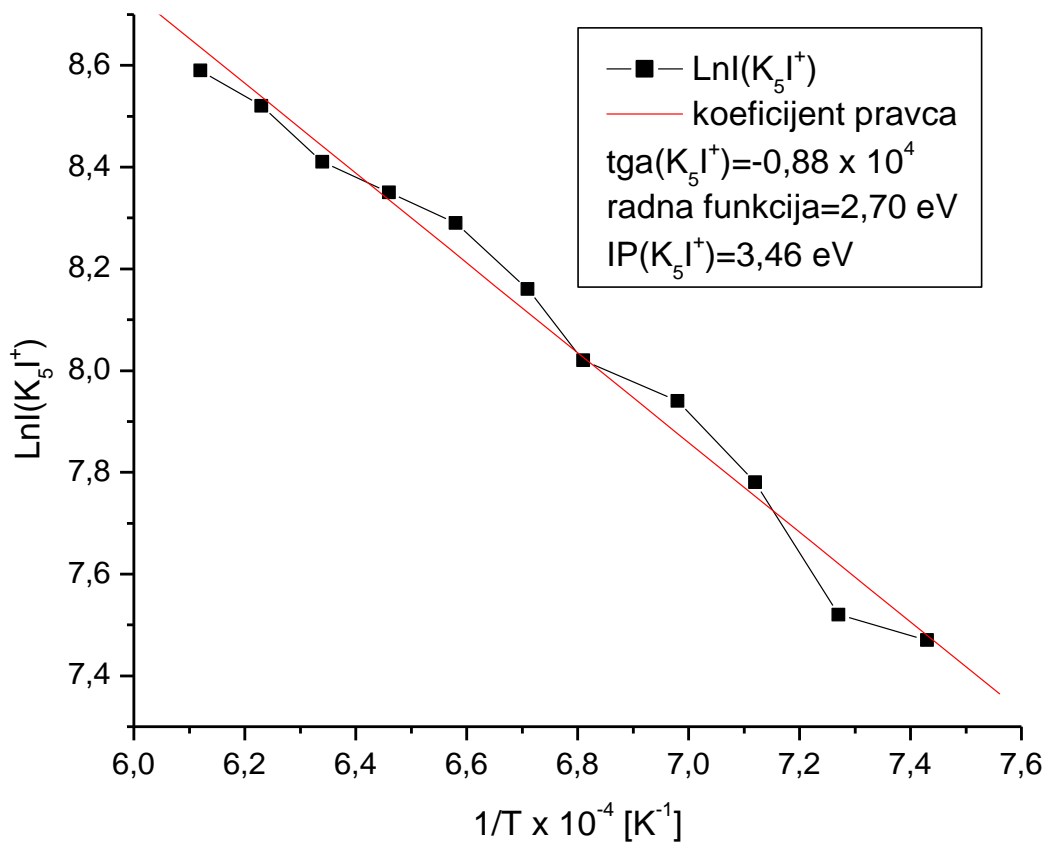
Slika 58. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_2I^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



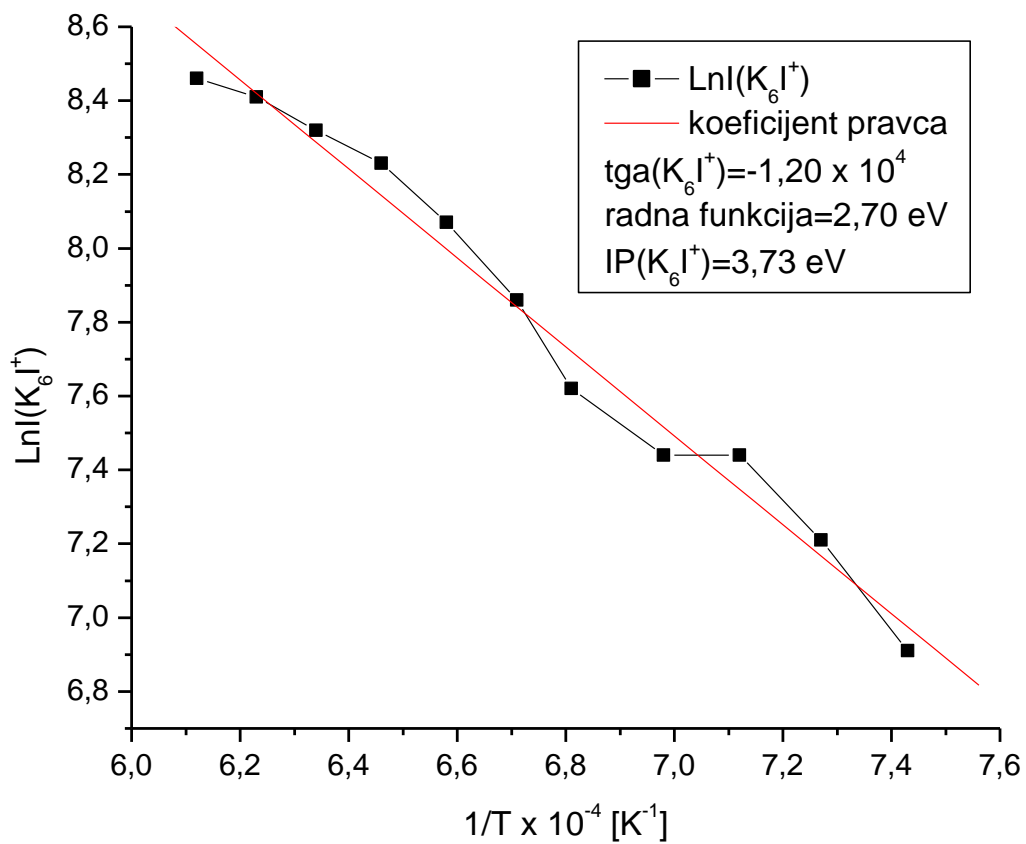
Slika 59. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_3I^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



Slika 60. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_4I^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.

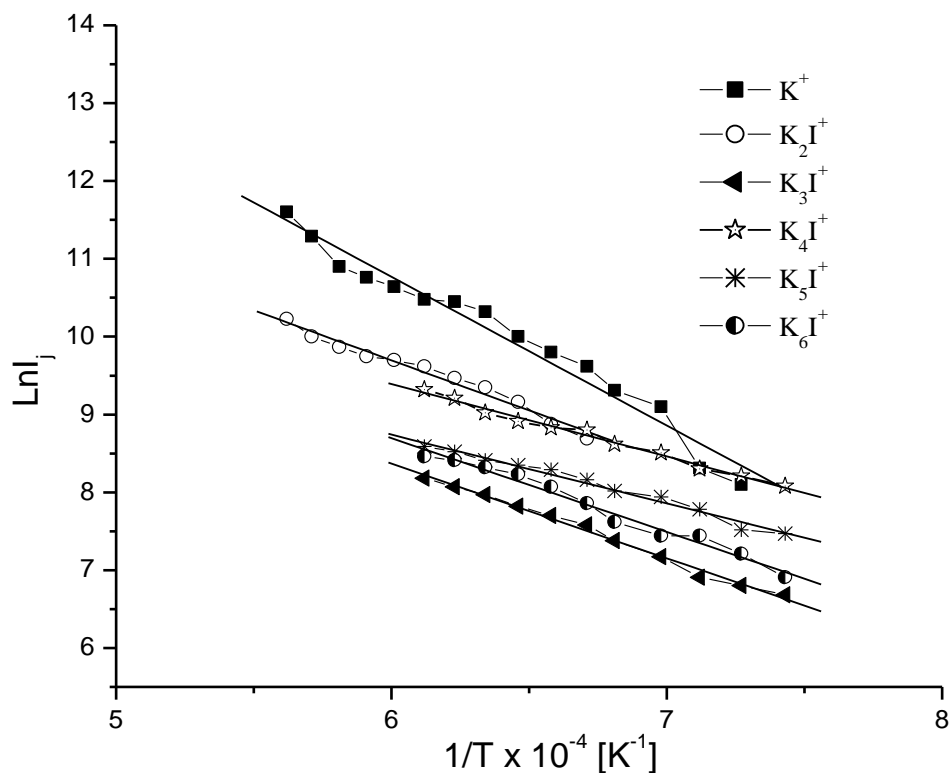


Slika 61. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_5I^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.



Slika 62. Eksperimentalna vrednost intenziteta jonske struje klastera K_6I^+ merena na različitim temperaturama jonizacije.

Slika 63 daje prikaz eksperimentalno određenih vrednosti intenziteta jonske struje klastera K_nI^+ ($n = 2 - 6$) i referentnog jona K^+ merenih na različitim temperaturama jonizacije, dok su u Tabeli 8 predstavljene eksperimentalne vrednosti energija jonizacije za klasterne K_n^+ i K_nI^+ ($n = 2 - 6$).



Slika 63. Eksperimentalne vrednosti intenziteta jonske struje klastera K_nI^+ ($n = 2 - 6$) i referentnog jona K^+ merene na različitim temperaturama jonizacije.

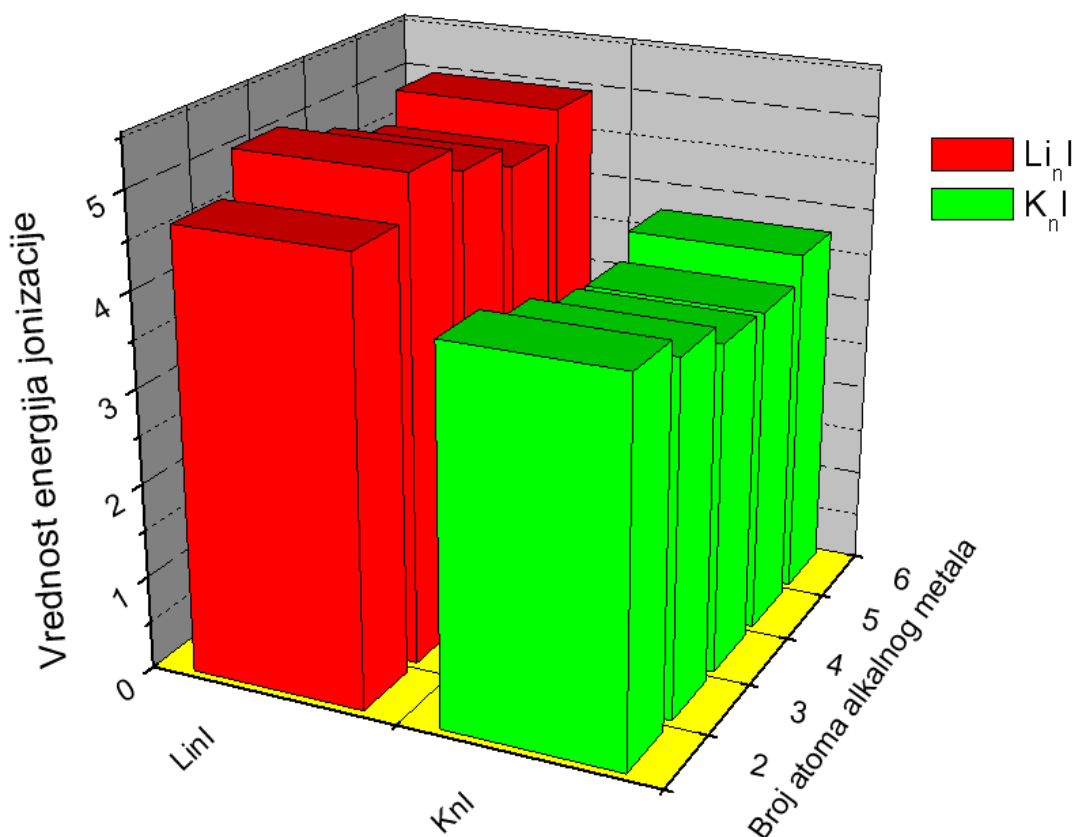
Klaster K_2I^+ dobijen je u opsegu temperatura od 1520 K do 1790 K, dok su klasteri K_3I^+ , K_4I^+ , K_5I^+ i K_6I^+ detektovani na temperaturama od 1350 K do 1650 K.

Tabela 11. Vrednosti energija jonizacije klastera K_n^+ i K_nI^+ ($n = 2 - 6$) izračunate na osnovu eksperimentalno dobijenih parametara.

Klasteri	Energije jonizacije K_n^+ (eV)	Klasteri	Eksperimentalno dobijene energije jonizacije K_nI^+ (eV)
K_2^+	$4,05 \pm 0,05$	K_2I^+	$3,98 \pm 0,20$
K_3^+	$3,30 \pm 0,10$	K_3I^+	$3,74 \pm 0,20$
K_4^+	$3,60 \pm 0,10$	K_4I^+	$3,50 \pm 0,20$
K_5^+	$3,30 \pm 0,10$	K_5I^+	$3,46 \pm 0,20$
K_6^+	$3,44 \pm 0,10$	K_6I^+	$3,73 \pm 0,20$

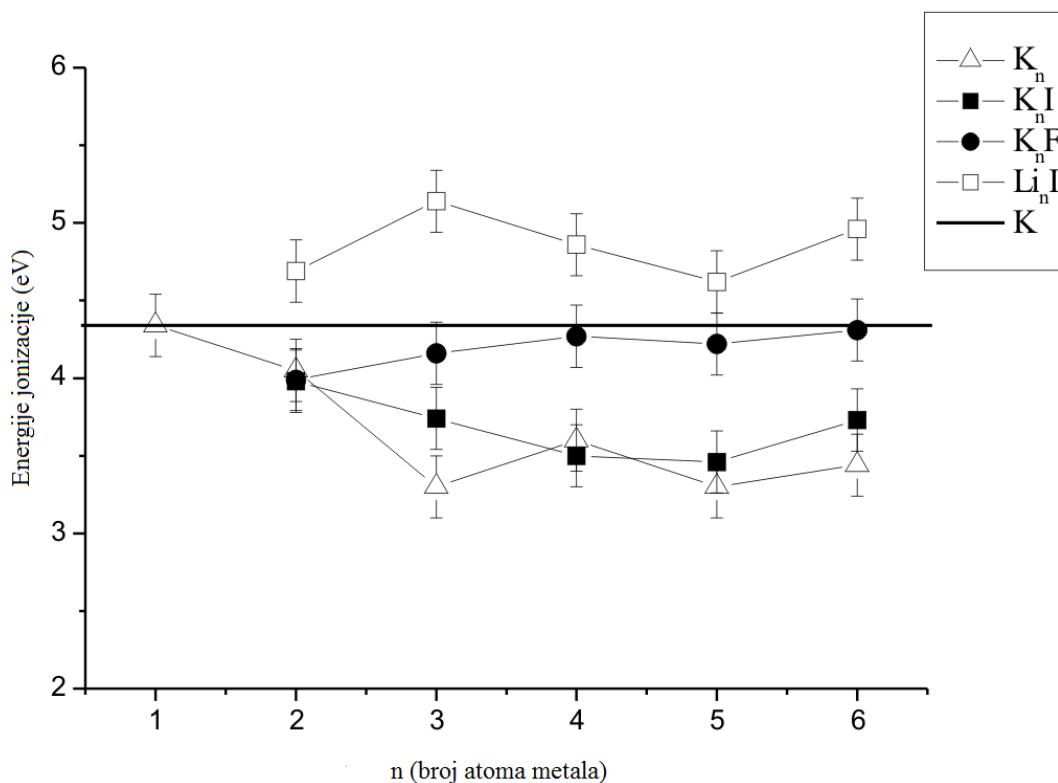
Eksperimentalno dobijena vrednost energije jonizacije klastera K_2I^+ slaže se sa njenom prethodno određenom vrednošću od (**$3,92 \pm 0,1$**) eV pomoću tronitnog izvora (Tabela 5). Vrednosti energija jonizacije K_nI^+ klastera koje su između **3,46 eV** i **3,98 eV** mogu se okarakterisati kao niske, pa se može zaključiti da disocijativna jonizacija velikih stehiometrijskih klastera, poput $K_2I_2^+$, $K_3I_3^+$, $K_4I_4^+$ nije bila dominantan proces.

Kao što je prikazano na Slici 64, u slučaju jodidnih klastera Li_nI^+ i K_nI^+ ($n = 2 - 6$), na izračunate vrednosti energija jonizacije pomoću eksperimentalno dobijenih parametara (za Li_2I^+ (**$4,69 \pm 0,25$**) eV, Li_3I^+ (**$5,14 \pm 0,25$**) eV, Li_4I^+ (**$4,86 \pm 0,25$**) eV, Li_5I^+ (**$4,62 \pm 0,25$**) eV i Li_6I^+ (**$4,96 \pm 0,25$**) eV (Đustebek, 2013, 2011), dok su za K_nI^+ bile K_2I^+ (**$3,98 \pm 0,20$**) eV, K_3I^+ (**$3,74 \pm 0,20$**) eV, K_4I^+ (**$3,50 \pm 0,20$**) eV, K_5I^+ (**$3,46 \pm 0,20$**) eV i K_6I^+ (**$3,73 \pm 0,20$**) eV) značajno utiče promena alkalnog metala, time što smanjuje energije jonizacije, što nije bio slučaj u prethodna tri ispitivana sistema.



Slika 64. Zavisnost energija jonizacije od broja atoma alkalnog metala.

Na Slici 65 prikazane su energije jonizacije u funkciji broja metalnih atoma. Vrednosti energije jonizacije klastera K_2I^+ i K_4I^+ su približno iste, kao i kod homogenih klastera kalijuma K_2^+ i K_4^+ , dok preostala tri KI klastera imaju više energije jonizacije od odgovarajućih atoma kalijuma. Dobijeni rezultati ukazuju da prisustvo atoma joda u klasterima kalijum-jodida uvećava energiju jonizacije u odnosu na metalne klasterne sa 3, 5 i 6 atoma kalijuma. Poređenjem eksperimentalnih vrednosti energija jonizacije sistema K_nI^+ i K_nF^+ ($n = 3 - 6$) uočeno je da prisustvo fluora uvećava energiju jonizacije K_n^+ klastera više nego u slučaju joda, što može biti posledica veće elektronegativnosti fluora, kao i većeg elektrostatičkog privlačenja klastera K_n^+ i F^- u odnosu na K_n^+ i I^- .



Slika 65. Energije jonizacije klastera K_n^+ , K_nF^+ , K_nI^+ i Li_nI^+ ($n = 1 - 6$) u funkciji broja atoma metala.

Dobijeni rezultati ukazuju da se, kao i u prethodna tri ispitivana sistema, i klasteri kalijum-jodida mogu dobiti pomoću predloženog konstrukcionog rešenja za Knudsen-ovu ćeliju i SI izvor. Prednost ove metode ogleda se u tome da se istovremeno mogu uočiti klasteri K_nI^+ ($n = 2 - 6$) tipa. Njihov intenzitet bio je u sledećem rangu: $K_2I^+ > K_4I^+ > K_3I^+ > K_6I^+ > K_5I^+$, dok je idealni temperaturni opseg za njihovu detekciju bio od 1400 K do 1700 K. Eksperimentalno određene energije jonizacije bile su $(3,98 \pm 0,20)$ eV za K_2I^+ , $(3,74 \pm 0,20)$ eV za K_3I^+ , $(3,50 \pm 0,20)$ eV za K_4I^+ , $(3,46 \pm 0,20)$ eV za K_5I^+ i $(3,73 \pm 0,20)$ eV za K_6I^+ , što ih čini „superalkalnim“ klasterima.

* * * *

Poređenjem eksperimentalnih vrednosti energija jonizacije sistema K_nI^+ i K_nF^+ ($n = 3 - 6$) uočava se veći uticaj fluora na energiju jonizacije K_n^+ klastera u odnosu na jod, što može biti posledica veće elektronegativnosti fluora, kao i većeg elektrostatičkog

privlačenja jona K_n^+ i F^- u odnosu na K_n^+ i I^- . Sa druge strane, iako hlor ima veći afinitet prema elektronu od joda, klasteri K_nI^+ i K_nCl^+ imaju slične vrednosti energije jonizacije.

Rezultati merenja sva četiri ispitivana sistema ukazuju da zavisnosti promena energija jonizacije klastera K_nX nije moguće vezati isključivo za elektronegativnost halogenih elemenata. Najverovatnije, da na vrednosti energije jonizacije, pored elektronegativnosti utiču i drugi faktori, kao što je veličina halogenog elementa ili tačke topljenja soli kalijum-halogenida. Za razmatranje porekla promene vrednosti energija jonizacije klastera tipa K_nX potrebna su dalja eksperimentalna i teorijska istraživanja.

V
ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji, maseno spektrometrijskom tehnikom površinske ili termalne jonizacije pomoću modifikovane Knudsen-ove efuzione ćelije prvi put su eksperimentalno dobijeni klasteri kalijum-halogenida tipa K_nX , $n = 2 - 6$, $X = F, Cl, Br, I$, isparavanjem odgovarajućih soli u opsegu temeprature niti grejača od 1000 K do 1800 K. Optimalni eksperimentalni uslovi za stvaranje ovih klastera dobijeni su izmenama konstrukcije aparature, tačnije, u načinu zagrevanja ispitivane supstance u okviru Knudsen-ove efuzione ćelije. Uvedeno je direktno zagrevanje ispitivane supstance grejačem, u obliku niti površine 9 mm^2 , koji je smešten na dnu Knudsen-ove ćelije, na taj način ostvaren je gradijent temperature u okviru reakcione komore.

Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

- predloženo konstrukciono rešenje ima višestruki značaj, sa jedne strane omogućilo je rešavanje problema niskog jonskog prinosa, kao i istovremene sinteze i karakterizacije klastera, a sa ekonomske strane obezbeđena je višekratna upotreba niti za jonizaciju. Naime, promenom položaja ćelije u odnosu na jonsku komoru, kao i načina zagrevanja ispitivane supstance, dobijen je stabilan izvor jona klastera, direktno iz ćelije za razliku od klasične Knudsen-ove efuzione ćelije iz koje su efundovali neutrali. Takođe, detektovani su klasteri niskih jonskih prinosa i određene su njihove vrednosti jonizacija. Potvrđeno je postojanje teorijski okarakterisanih klastera sa niskim energijama jonizacije;
- modifikovanom Knudsen-ovom ćelijom omogućeno je detektovanje velikog broja klastera, poput klastera kalijum-halogenida isparavanjem čiste soli, a ne smeše. Takođe, nije bilo potrebno menjati površinu metalne niti;
- dobijeni klasteri pokazivali su trend nižih energija jonizacija nego atom kalijuma, što ih svrstava u grupu „superalkala“. Dobijene vrednosti energija jonizacija su potvrda hipervalentne elektronske strukture u kojoj je višak elektrona delokalizovan između atoma kalijuma;
- elektronegativnost halogenog elementa utiče na energiju jonizacije klastera, mada nije uočena pravilna, jednostavna zavisnost, što ukazuje da i drugi parametri utiču na vrednosti energije jonizacije klastera;

- fluor sa kalijumom gradi klasterne nešto veće energije jonizacije nego ostali halogenidi, što se može pripisati njegovoj hemijskoj prirodi i činjenici da je element najveće elektronegativnosti;
- klasteri kalijum-hlorida i kalijum-bromida imaju tendenciju da grade i nestehiometrijske klasterne iz kalijum hloridne soli, KCl odnosno kalijum bromidne soli, KBr, dok takvo ponašanje nije detektovano u eksperimentima sa preostala dva halogenida, fluorom i jodom;
- kod sva četiri sistema uočen je trend dominantnih i stabilnih pikova klastera K_2X^+ ($X = F, Cl, Br, I$). Pomenuti klasteri su dobijeni na znatno širem opsegu temperatura nego ostali klasteri.

Rezultati ove doktorske disertacije pokazuju da predloženo konstrukciono rešenje omogućava, kroz konstruisanje stabilnog izvora jona klastera, direktno stvaranje jona, detektovanje klastera niskih jonskih prinosa, kao i sintezu, karakterizaciju i određivanje svojstava određenih vrsta klastera. Pokazano je da su dobijene vrednosti energije jonizacije klastera tipa K_nX , $X = F, Cl, Br, I$, niže od energije jonizacije kalijumovog atoma, što predstavlja potvrdu teorijski dobijene hipervalentne elektronske strukture u kojoj je „višak“ elektrona delokalizovan između atoma kalijuma. Nadalje, to ukazuje da opisani klasteri pripadaju grupi „superalkalnih“ klastera, a samim tim i da mogu da se iskoriste kao gradivna jedinica novih „klasterskih materijala“. Sinteza, klastera definisane veličine i sastava pruža mogućnost stvaranja novih, stabilnih i nereaktivnih materijala koristeći klasterne kao elementarne komponente. Upravo, s obzirom da osobine klastera zavise od veličine i sastava, upotrebom odgovarajućeg stabilnog i nereaktivnog klastera, moguće je dobiti nove materijale sa unapred definisanim osobinama.

Na osnovu svega navedenog izvedeni su sledeći opšti zaključci:

1. predloženo konstrukciono rešenje u smislu modifikacije klasičnog magnetnog masenog spektrometra sa Knudsen-ovom efuzionom ćelijom i površinskom ili termalnom jonizacijom pokazalo se kao efikasan reakcioni sistem za sintezu, karakterizaciju i određivanje svojstava klastera kalijum-halogenida;

2. eksperimentalno određene energije jonizacije nastalih klastera predstavljaju trenutno jedine parametre za proveru teorijskih istraživanja koji ukazuju na prirodu hemijskih veza klastera;
3. značajnost „superalkalnih“ klastera tipa kalijum-halogenida ogleda se u njihovoj primeni kao elementarnih komponenti nereaktivnih stabilnih materijala sa unapred definisanim osobinama.

VI
LITERATURA

- Allison J., Stepnowski R. M. The hows and whys of ion trapping. *Anal Chem* 59 (1987) 1072A
- Armatys K. A. Thermochemical characterisation of the gas circulation in the relevant cement industry processes. Doctoral Thesis (2011)
- Ashman C., Khanna S. N., Liu F., Jena P., Kaplan T., Mostoller M. (BA112)Cs: A cluster-assembled solid. *Phys Rev B* 55 (1997) 15868
- Ashman C., Khanna S. N., Pederson M. R. Reactivity of Al_nC clusters with oxygen: search for new magic clusters. *Chem Phys Lett* 324 (2000) 137
- Ashman C., Khanna S. N., Pederson M. R., Kortus J. Al₇CX (X = Li-Cs) clusters: Stability and the prospect for cluster materials. *Phys Rev B* 62 (2000) 16956
- Ashman C., Khanna S. N., Pederson M. R.; Electron attachment and dynamics of alkali atoms in Al₁₃X (X=Li-Cs) clusters. *Phys Rev B* 66 (2002) 193408
- Aston F. W. LXXIV. A positive ray spectrograph. *Philosophical Magazine Series 6* 38 (1919) 707
- Aston F.W. A new mass-spectrograph and the whole number rule. *Proceedings of the Royal Society of London Series A* 115 (1927) 487
- Aston F.W. A Second-Order Focusing Mass Spectrograph and Isotopic Weights by the Doublet Method. *Proceedings of the Royal Society of London Series A* 163 (1937) 391
- Aulinger F. Massenspektroskopische Geräte, in *Massenspektrometrie*, Kienitz H., editor; Verlag Chemie: Weinheim, (1968) 125
- Barlak T. M., Campana J. E., Colton R. J., DeCorpo J. J., Wyatt J. R. Secondary Ion Mass Spectrometry of Metal Halides. 1. Stability of Alkali Iodide Clusters. *J Phys Chem* 85 (1981) 3840
- Berkowitz J., Tasman H. A., Chupka W. A. Double-Oven Experiments with Lithium Halide Vapors. *J Chem Phys* 36 (1962) 2170
- Beynon J. H. Instruments, in *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, (1960) 4
- Biemann K., Dibeler V. H., Grubb H. M., Harrison A. G., Hood A., Knewstubb P. F., Krauss M., McLafferty F. W., Melton C. E., Meyerson S., Reed R. I., Rosenstock H. M., Ryhage R., Saunders R. A., Stenhagen E., Williams A. E. *Mass Spectrometry of Organic Ions*; 1st ed.; McLafferty, F.W., editor; Academic Press: London (1963)
- Blades A. T., Pescahke M., Verkerk U. H., Kebrale P.. Hydration Energies in the Gas Phase of Select (MX)_mM⁺ Ions, Where M⁺= Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺ and X⁻= F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₂⁻, NO₃⁻. Observed Magic Numbers of

- (MX) mM^+ Ions and Their Possible Significance. *J Am Chem Soc* 126 (2004) 11995
- Borshchevskii Ya., Aleshina V. E., Markov V. Yu., Dorzhkin E. I., Sidorov L. N. Formation of gaseous negative ions of fluoro and trifluoromethyl derivatives of C₆₀ fullerene studied by Knudsen-cell mass spectrometry. *Inorganic Materials* 41 (2005) 1318
- Brechignac C., Cahuzac P. Coulombic fission in metal-atom clusters. *Surface review and letters* 3 (1996) 607
- Brechignac C., Cahuzac P. Evolution of photoionization spectra of metal clusters as a function of size. *Z Phys D* 3 (1986) 121
- Brechignac C., Cahuzac P. Threshold behavior of laser ionization spectra for small potassium clusters. *Chem Phys Lett* 117 (1985) 365
- Brechignac C., Cahuzac P., Carlier F., de Frutos M., Barnett R. N., Landman U. Dynamics and energy release in fission of small doubly charged clusters. *Phys Rev Lett* 72 (1994) 1636
- Butman, M. F.; Kudin, L. S. Mass spectrometric study of ionic sublimation from KI single crystal. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 77(6) (2003) 997
- Butman M. F., Nakamura J., Kawano H. Thermal ion emission from potassium fluoride deposited on a substrate-metal surface. *App Surf Sci* 78 (1994) 421
- Butman M. F., Smirnov A. A., Kudin L. S., Munir Z. A. Mass spectrometric study of the vaporization kinetics of potassium bromide single crystals. *J Mater Synth Process* 8 (2000) 55
- Butman M. F., Smirnov A. A., Kudin L. S., Munir Z. A. Vacancy formation energies and mechanisms of ion-molecule reactions from ionic sublimation measurements on potassium bromide single crystals. *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties* 80 (2000) 1653
- Butman M. F., Smirnov A. A., Kudin L. S., Munir Z. A.. Mass-spectrometric study of the kinetics of ionic and molecular sublimation of sodium chloride single crystals. *J Mater Synth Process* 7 (1999) 379
- Castleman A. W., Khanna S. N. Clusters, Superatoms, and Building Blocks of New Materials. *J Phys Chem* 113 (2009) 2664
- Chaki N. K., Mandal S., Reber A. C., Qian M., Saavedra H. M., Weiss P. S., Khanna S. N., Sen A. Controlling Band Gaps in Cluster-Assembled Ionic Solids through Internal Electric Fields. *ACS Nano* 4 (2010) 5813

- Chatillon C. La spectrometrie de mass a haute temperature: donnees accessibles et developements recents. La Revue de Metallurgie-CIT/Science et Genie des Materiaux 14 (1998)
- Chatillon C., Pattoret A., Drowat J. Thermodynamic Studies of Condensed Phases by High-Temperature Mass Spectrometry. Analysis of the Method and Review of the Results“ (in Fr.). High Temp High Press 7 (1975) 119
- Chupka W. A., Inghram M. G. Direct determination of the heat of sublimation of Carbon with Mass Spectrometer. J Phys Chem 59 (1955) 100
- Claridge S. A., Castleman A. W. J., Khanna S. N., Murray C. B., Sen A., Weiss P. S. Cluster-Assembled Materials. ACS Nano 3 (2009) 244
- Cotter R. J. The New Time-of-Flight Mass Spectrometry. Ana. Chem 71 (1999), 445A
- Cotter R. J. Time-of-flight mass spectrometry for the structural analysis of biological molecules. Anal Chem 64 (1992) 1027A
- Cotter R. J. Time-of-Flight Mass Spectrometry, ACS Symposium Series, No. 549, American Chemical Society, Washington, DC (ed.) (1994).
- Cotter R. J. Time-Of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and Applications in Biological Research, American Chemical Society, Washington, DC (1997).
- de Hoffmann E., Stroobant V. Mass Spectrometry, Principles and Applications. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, Third Edition, (2007)
- de Maria G., Guido M., Malaspina L., Pesce B. Mass-Spectrometric Study of the Yttrium-Carbon System. J Chem Phys 43 (1965) 4449
- DeMercurio T. A., Grimley R. T. Characterization of the sodium iodide and the potassium iodide vapor systems. Proceedings - Electrochemical Society 86 (1986) 59
- Dempster, A. J. A New Method of Positive Ray Analysis. Phys Rev 11 (1918) 316
- Djustebek J. B. Dobijanje litijum halogenidnih klastera tipa LinX ($X = \text{F, I}$, $n = 2 - 6$) pomoću Knudsenove ćelije postavljene u jonizacionu komoru masenog spektrometra i određivanje njihovih svojstava. Doktorska disertacija (2012)
- Dresser M. J. The Saha-Langmuir Equation and its Application. J Appl Phys 39 (1968) 338
- Duckworth H. E., Barber R. C., Venkatasubramanian V. S. Mass Spectroscopy; 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge (1986)
- Duncan M. A. ed. Metal Ion Solvation and Metal-Ligand Interactions. Elsevier Science, Amsterdam (2001)

- Dustebek J. B., Veličković S. R., Veljković F. M., Veljković M. V. Production of heterogeneous superalkali clusters LinF ($n = 2 - 6$) by Knudsen – cell mass spectrometry. *Dig J Nanomater Bios* 7 (2012) 1365
- Dustebek J., Milovanović M., Jerosimić S., Veljković M., Veličković S. Theoretical and experimental study of the non-stoichiometric LinI ($n = 3$ and 5) clusters. *Chem Phys Lett* 556 (2013) 380
- Dustebek J., Veličković S., Jerosimić S., Veljković M. Mass spectrometric study of the structures and ionization potential of LinI , ($n = 2, 4, 6$) clusters. *J Anal At Spectrom* 26 (2011) 1641
- Goldstein E. Ueber eine noch nicht untersuchte Strahlungsform an der Kathode inducirter Entladungen. *Analen der Physik* 300 (1898) 38
- Green F. T., Gilles P. W. New classes of high molecular weight boron sulfides. *J Am Chem Soc* 84 (1962) 3598
- Grimley R. T., LaRue J.. Mass-spectrometric study of the angular distribution of vapor species effusing through cylindrical orificies at high temperatures. *Rarefied Gas Dynamics* 2 (1971) 1455
- Gross J. H. *Mass Spectrometry. A Text Book.* Springer. Springer Berlin Heidelberg New York (2004)
- Guilhaus M. Principles and Instrumentation in Time-of-flight Mass Spectrometry Physical and Instrumental Concepts. *J Mass Spectrom* 30 (1995) 1519
- Gutsev G. L., Boldyrev A. I.DVM- $X\alpha$ calculations on the ionization potentials of MX_{k+1}^- complex anions and the electron affinities of MX_{k+1} “superhalogens“. *Chem. Phys.* 56 (1981) 277
- Gutsev G. L., Boldyrev A. I.DVM $X\alpha$ calculations on the electronic structure of “superalkali“ cations. *Chemical Physics Letters* 92 (1982) 262
- Hebant P., Picard G. S. Conformational and thermodynamic studies of alkaline subhalides M_2X ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$). *J Mol Struc-Theochem* 390 (1997) 390
- Heumann K. G., Eisenhut S., Gallus S., Hebeda E. H., Nusko R., Vengosh A., Walczyk T. Recent developments in thermal ionization mass spectrometric techniques for isotope analysis. *The Analyst* 120 (1995) 1291
- Heyrman M., Chatillon C., Collas H., Chemin J. L. Improvements and new capabilities for the multiple Knudsen cell device used in high-temperature mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 18 (2014) 163
- Hillenkamp F., Karas M., Ingeldoh A., Stahl B. Matrix assisted UV-laser desorption ionization: a new approach to mass spectrometry of large molecules, in

- Biological Mass Spectrometry (eds A.L. Burlingame and J.A. McCloskey), Elsevier, Amsterdam, (1990)
- Hofstadler S., Bakhtiar R., Smith R. Electrospray Ionization Mass Spectrometry Part I: Instrumentation and Spectral Interpretation. *J Chem Educ* 73 (1996) A82
- Hogan J. D., Laude D. A.. Potassium Halide Adducts as Reagent Ions in Infrared Laser Desorption/Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom* 3 (1992) 301
- Honea E. C., Homer M. L., Whetten R. L. Electron binding and stability of excess-electron alkali halide clusters: Localization and surface states. *Phys Rev B* 47 (1993) 7480
- Honing R. E. Mass Spectrometric study of the molecular sublimation of graphite. *J Chem Phys* 22 (1954) 126
- <https://nationalmaglab.org>
- <http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/07/astons-mass-spectrograph>
- <http://www.rsc.org/education/eic/issues/2010May/MassSpectrometryTheEarlyDays.asp>
- Huang E. C., Wachs T., Conboy J. J., Henion J. D. Atmospheric pressure ionization mass spectrometry. Detection for the separation sciences. *Anal Chem* 62 (1990) 713A
- Huang J., Bartell L. S. Molecular Dynamics Simulation of Nucleation in the Freezing of Molten Potassium Iodide Clusters. *J Phys Chem A* 106 (2002) 2404
- Huang J., Bartell L. S. Structure and properties of potassium iodide nanoparticles. A molecular dynamics study. *J Molec Struct* 567 (2001) 145
- Huh S. H., Jeong H.S., Koyasu K., Miyajima K., Mitsui M., Nakajima A. Mass spectroscopic study of metal-rich $K_2-5(KI)_n^+$ nanoclusters. *J Molec Struct* 886 (2008) 39
- Huh S. H., Lee G. H. Mass spectrometric study of negative, positive, and mixed KI cluster ions by using fast Xe atom bombardment. *J Korean Phys* 38 (2001) 107
- Inghram M. G., Chupka W. A. Surface ionization source using multiple filaments. *Rev Sci Instrum* 24 (1953) 518
- Ionov N. I. Ionisation of KI, NaI and CsCl molecules by electrons. *Dokl Akad Nauk SSSR* 59 (1948) 467
- Jena P., Khanna S. N., Rao B. K. Designing clusters as superelements. *Surf Rev Lett* 3 (1996) 993
- Kappes M. M., Radi P., Schar M., Schumacher E. Probes for electronic and geometrical shell structure effects in alkali-metal clusters. Photoionization

- measurements on K_xLi , K_xMg and $K_xZn(x < 25)$. *Chem Phys Lett* 119 (1985) 11
- Kappes M. M., Schar M., Radi P., Schumacher E. On the manifestation of electronic structure effects in metal clusters. *J Chem Phys* 84 (1986) 1863
- Khanna S. N., Jena P. Assembling crystals from clusters. *Phys Rev Lett* 69 (1992) 1664
- Khanna S. N., Jena P. Atomic clusters: Building blocks for a class of solids. *Phys Rev B* 51 (1995) 13705
- Khanna S. N., Jena P. Designing ionic solids from metal clusters. *Chem Phys Lett* 219 (1994) 479
- Knight W. D., Heer d. W. A., Saunders W. A. Shell structure and response properties of metal clusters. *Z Phys D* 3 (1986) 109
- Knudsen M. Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren. *Annalen der Physik* 29 (1909) 75
- Koppenaal D. W., Barinaga C. J., Denton M. B., Sperline R. P., Hieftje G. M., Schilling G. D., Andrade F. J., Barnes J. H. Mass spectrometry detectors. *Anal Chem* 77 (2005) 419A
- Kudo H. Observation of hypervalent CL_6 by Knudsen-effusion mass spectrometry. *Nature* 355 (1992) 432
- Kudo H. Studies on chemical thermodynamics of hyperlithiated molecules by Knudsen-effusion mass spectrometry. *J Mass Spectrom Soc Jpn* 41 (1993) 317
- Kudo H. The nature of bonding of hyperlithiated molecules beyond the octet rule. *J Nucl Radiochem Sci* 2 (2001) R13
- Kudo H., Zmbov K. F. Observation of gaseous Li_4P : a hypervalent molecule. *Chem Phys Letters* 187 (1991) 77
- Liu F., Mostoller M., Kaplan T., Khanna S. N., Jena P. Evidence for a new class of solids. First-principles study of $K(Al_{13})$. *Chem Phys Lett* 248 (1996) 213
- Mamyrin B. A. Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects). *Int J Mass Spectrom* 206 (2001) 251
- McLafferty F. W., Tureck F. *Interpretation of Mass Spectra*; University Science Books: Mill Valley (1993)
- McLuckey S. A. Instrumentation for Mass Spectrometry: 1997. *Adv Mass Spectrom* 14 (1998) 153
- McLuckey S., Van Berkel G., Goeringer D., Glish G. Ion trap mass spectrometry of externally generated ions. *Anal Chem* 66 (1994) 689A
- Meiwes-Broer K. *Metal Clusters at Surface: Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry*. Springer, Berlin (2000)

- Miller M., Armatys K. Twenty years of Knudsen effusion mass spectrometry: Studies performed in the period 1990-2101. *Open Therm J* 7 (2013) 2
- Nordhoff E., Schürenberg M., Thiele G., Lübbert C., Kloeppe K.-D., Theiss D., Lehrach H., Gobom J. Sample Preparation Protocols for MALDI-MS of Peptides and Oligonucleotides Using Prestructured Sample Supports. *Int J Mass Spectrom* 226 (2003) 163
- Ochsenfeld C., Ahirichs R. Excess-electron alkali halide clusters $\text{Kn}+1\text{Cl}_n$ and $\text{Ln}+1\text{Fn}$; A theoretical study. *J Chem Phys* 101 (1994) 5977
- Paul W. Electromagnetic Traps for Charged and Neutral Particles, in Nobel Prize Lectures in Physics 1981-1990. World Scientific Publishing: Singapore (1993) 601
- Paul W., Steinwedel H. S. Apparatus for separating charged particles. US Patent 2939952 (1960)
- Picard J.F. Experience fait à l'Observatoire sur la Barometre simple touchant un nouveau Phenomene qu'on y a découvert". *Journal des Savants* (Paris edition) (1676) 112
- Price P. Standard definitions of terms relating to mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom* 2 (1991) 336
- Pogrebnoi, A. M.; Kudin, L. S.; Rakov, K. V. Thermal emission of molecules and ions from the CsAg_4I_5 and KAg_4I_5 solid electrolytes. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 75(5) (2001) 825
- Qian M., Reber A. C., Ugrinov A., Chaki N. K., Mandal S., Saavedra H. M., Khanna S. N., Sen A., Weiss P. S. Cluster-Assembled Materials: Toward Nanomaterials with Precise Control over Properties. *ACS Nano* 327 (2010) 1061
- Rao B. K., Khanna S. N., Jena P. Designing new materials using atomic clusters. *J Cust Science* 10 (1999) 477
- Rao B. K., Khanna S. N., Jena P. Electronic signature of the magicity and ionic bonding in Al_{13}X (X=Li-K) clusters. *Phys Rev B* 65 (2002) 125105
- Rao B. K., Khanna S. N., Jena P. Isomers of Al_{13} - clusters and their interaction with alkali atoms. *Phys Rev* 62 (2000) 4666
- Rashidezadeh H., Baochuan G. Investigation of Metal Attachment to Polystyrenes in MALDI. *J Am Soc Mass Spectrom* 9 (1998) 724
- Rashidezadeh H., Hung K., Baochuan G. Probing Polystyrene Cationization in Matrix-Assisted Laser/Desorption Ionization. *Eur Mass Spectrom* 4 (1998) 429
- Reber A., Khanna S, Castleman A. Superatom Compounds, Clusters, and Assemblies: Ultra Alkali Motifs and Architectures. *J Am Chem Soc* 129 (2007) 10189

- Rehm E., Boldyrev A. I., Schleyer P. v. R. Ab initio study of superalkalis. First ionization potentials and thermodynamic stability. *Inor Chem* 31 (1992) 4834
- Reinhard P. G., Suraud E. *Introduction to Cluster Dynamics*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2004)
- Rossini F. D. *Chemical Thermodynamics*. John Wiley & sons, Inc., New York (1950).
- Rykov A. N., Korenev Y. M., Novoselova A. V. Mass-spectrometric study of the thermodynamic properties of the potassium fluoride-beryllium fluoride system. *Russ J Phys Chem A* 18 (1973) 2493
- Saunders W. A., Clemenger K., Heer d. W. A., Knight W. D. Photoionization and shell structure of potassium clusters. *Phys Rev B* 32 (1985) 1366
- Schleyer P. V. R., *New Horizons in Quantum Chemistry*. Lowdin P-O, Pullman B (eds). Reidel Dorrecht (1983)
- Schmid G. ed. *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*. Weinheim, New York (1994)
- Schmidt M., Kusche R., Hippler T., Donges J., Kronmüller W., von Issendorff B., Haberland H. Negative Heat Capacity for a Cluster of 147 Sodium Atoms. *Physical review letters*, 86 (2001) 1191
- Sharma K.S. Mass spectrometry–The early years. *International Journal of Mass Spectrometry* 349–350 (2013) 3
- Sidorov L. N., Boltalina O. V. Endohedral metallofullerenes and exohedral fluorofullerenes. *Usp Khim*, 71 (2002) 609
- Smith R. D., Wahl J. H., Goodlett D. R., Hofstadler S. A. Capillary Electrophoresis/Mass Spectrometry. *Anal Chem* 65 (1993) 574A
- Stafford G. C., Kelley P. E., Syka J. E. P., Reynolds W. E., Todd J. F. J. Recent improvements in and analytical applications of advanced ion trap technology. *Int J Mass Spectrom Ion Processes* 60 (1984) 85
- Steel C., Henschman M. Understanding the quadrupole mass filter through computer-simulation. *J Chem Educ* 75 (1998) 1049
- Stephens W. A pulsed mass spectrometer with time dispersion. *Phys Rev* 69 (1946) 691
- Stump M. J., Fleming R. C., Gong W-H., Jaber A. J., Jones, J. J., Surber C. W., Wilkins C. L. Matrix-assisted laser desorption mass spectrometry. *Appl Spectrosc Rev* 37 (2002) 275
- Tamboli V. F. *An Electrospray Ionization Mass Spectrometric Study on Reactivity of Resveratrol Induced by Metal Ions*. Dottorato di ricerca in fisica xiv cycle, University of Trento- Italy, Department of Physics (2012)

- Tančić A., Filipović D., Cvejanović D., Kurepa M., Josifov G., Lukić D., Čadež I., Stamatović A., Kermendi F. Interakcija elektrona i klastera atoma i molekula u „Interakcija niskoenergetskih elektrona“. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd (1997)
- Thompson G. A., Lindsay D. M. ESR spectra of matrix isolated potassium atom clusters. *J Chem Phys* 74 (1981) 959
- Thomson J.J. Cathode Rays. *Philosophical Magazine* 44 (1897) 293
- Thomson J.J. Further experiments on positive rays. *Philosophical Magazine* 24 (1912) 209
- Thomson J. J. Rays of positive electricity. *Philosophical Magazine* 21 (1911) 225
- Todd J. F. J. Ion trap mass spectrometer—past, present, and future (?). *Mass Spectrom Rev* 10 (1991) 3
- van Bramer S. E. An introduction to mass spectrometry. Widener University, Department of Chemistry, One University Place, Chester, PA 19013, USA (1998)
- Veličković S. R., Djustebek J. B., Veljković F. M., Radak B. B., Veljković M. V. Formation and ionization energies of small chlorine-doped lithium clusters by thermal ionization mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 26 (2012) 443
- Veličković S. R., Djustebek J. B., Veljković F. M., Veljković M. V. Formation of positive cluster ions Li_nBr ($n = 2-7$) and ionization energies studied by thermal ionization mass spectrometry. *J Mass Spectrom* 47 (2012) 627
- Velickovic S. R., Veljkovic F.M., Peric-Grujic A. A., Radak B. B., Veljkovic M. V., Ionization energies of $\text{K}(2)\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) clusters. *Rapid Commun Mass Spectrom* 25 (2011) 2327
- Veljković F. M. Masenospektrometrijsko određivanje energija jonizacije klastera tipa K_2X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Diplomski rad (2011)
- Veljkovic F. M., Djustebek J. B., Veljkovic M. V., Peric-Grujic A. A., Velickovic S. R. Study of small chlorine-doped potassium clusters by thermal ionization mass spectrometry. *J Mass Spectrom* 47 (2012) 1495
- Veljkovic F. M., Djustebek J. B., Veljković M. V., Veličković S. R., Peric-Grujic A. A. Production and ionization energies of KnF ($n=2 - 6$) clusters by thermal ionization mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 26 (2012) 1761
- Veljković F. M., Perić – Grujić A. A., Veličković S. R. Maseno spektrometrijsko dobijanje metalnih heterogenih klastera primenom Knudsenove ćelije. *Hemijska industrija* DOI:10.2298/HEMIND150922070V

- Veljković M. V. Masenospektrometrijsko ispitivanje termodinamičkih osobina sistema Li-B-F. Doktorska disertacija (1991)
- Vogel M., Hansen K., Herlert A., Schweikhard L. Model-Free Determination of Dissociation Energies of Polyatomic Systems. *Phys Rev Lett* 87 (2001) 013401
- Vorm O., Mann M. Improved Mass Accuracy in MALDI-TOF-MS of Peptides. *J Am Soc Mass Spectrom* 5 (1994) 955
- Vorm O., Roepstorff P., Mann M. Improved Resolution and Very High Sensitivity in MALDI-TOF of Matrix Surfaces Made by Fast Evaporation. *Anal Chem* 66 (1994) 3281
- Wang G. D., Cole R. B. Solvation energy and gas-phase stability influences on alkali metal cluster ion formation in electrospray ionization mass spectrometry. *Anal Chem* 70 (1998) 873
- Weickhardt C., Moritz F., Grottemeyer, J. Time-of-flight mass spectrometry: state-of-the-art in chemical analysis and molecular science. *Mass Spectrom Rev* 15 (1996) 139
- Wien W. Ueber die Möglichkeit einer elektromagnetischen Begründung der Mechanik. *Annalen der Physik* 310 (1901) 501
- Wiley W. C., McLaren J. B. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Rev Sci Instrum* 16 (1955) 1150
- www.chromacademy.com
- Xiao Y. K., Wei H. Z., Liu W. G., Wang Q. Z., Zhou Y. M., Wang Y. H., Lu H. Emission of M_2X^+ cluster ions in thermal ionization mass spectrometry in the presence of graphite. *Fresenius J Anal Chem* 371 (2001) 1098
- Yabana K., Bertch G. F. Time-dependent local-density approximation in real time. *Phys Rev B* 54 (1996) 4484
- Yang Y. A., Bloomfield L. A., Jin C., Wang L. S., Smalley R. E. Ultraviolet photoelectron spectroscopy and photofragmentation studies of excess electrons in potassium iodide cluster anions. *J Chem Phys* 96 (1992) 2453
- Zmbov K. F. Masenospektrometrijska istraživanja hemijskih reakcija na visokim temperaturama. *Glasnik Hemijskog društva Beograd* 42 (1977) 793

BIOGRAFIJA

Filip M. Veljković rođen je 07.05.1984. u Beogradu, Republika Srbija, gde je završio osnovnu školu i Šestu beogradsku gimnaziju, prirodno – matematički smer. Osnovne studije na smeru Hemijsko inženjerstvo, Tehnološko – metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, upisao je školske 2003/2004. godine. Diplomski rad sa temom „*Masenospektrometrijsko određivanje energije jonizacije klastera K_2 u halogenidima tipa K_2X* “ uradio je pod rukovodstvom dr Suzane Veličković, višeg naučnog saradnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu. Diplomirao je 07.02.2011. godine sa prosečnom ocenom 8.14 i ocenom 10 na diplomskom ispitu.

Doktorske studije na smeru Hemijsko inženjerstvo, Tehnološko – metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, upisao je školske 2011/2012. godine. Od 01.07.2011. godine zaposlen je na projektu 172019 „*Efekti dejstva laserskog zračenja i plazme na savremene materijale pri njihovoj sintezi modifikaciji i analizi*“ finansiranom od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, pod rukovodstvom dr Milana Trtice, naučnog savetnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu. Zvanje istraživač saradnik stekao je 26.04.2012. godine.

Autor je dvai koautor četiri rada publikovana u vrhunskim međunarodnim naučnim časopisima, autor je jednog rada objavljanog u međunarodnom naučnom časopisu i jednog saopštenjasa međunarodnog skupa štampanog u izvodu.

Član je Srpskog hemijskog društva i Društva istraživača Vinča.

PRILOZI

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а ФИЛИП М. ВЕЉКОВИЋ

број индекса 4022/2011

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И СВОЈСТВА
КЛАСТЕРА КАЛИЈУМ - ХАЛОГЕНИДА

- 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, 16.05.2016.

Ф. Вељковић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора ФИЛИП М. ВЕЉКОВИЋ

Број индекса 4022/2011

Студијски програм ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

Наслов рада СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И СВОЈСТВА КЛАСТЕРА
КАЛИЈУМ - ХАЛОГЕНИДА

Ментори ДР АЛЕКСАНДРА ПЕРИЋ - ГРУЈИЋ

ДР СУЗАНА ВЕЛИЧКОВИЋ

Потписани/а Филип Вељковић

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, 16.05.2016.

Ф. Вељковић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

**СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И СВОЈСТВА
КЛАСТЕРА КАЛИЈУМ - ХАЛОГЕНИДА**

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, 16.05.2016.



1. Ауторство - Дозвољава 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. Дозвољава 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. Дозвољава 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. Дозвољава 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. Дозвољава 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. Дозвољава 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.