

ПРИСТУПНА
ПРЕДАВАЊА
ДОПИСНИХ ЧЛАНОВА

БЕОГРАД • 2019



1841-2019

*Српска академија наука и уметности
178 година*



ПРИСТУПНА ПРЕДАВАЊА
ДОПИСНИХ ЧЛАНОВА

Књига I

ISSN 2683-4251

SERBIAN ACADEMY OF SCIENCES AND ARTS

PRESIDENCY

INAUGURAL LECTURES OF THE CORRESPONDING MEMBERS

Volume 1

The volume is published on account of the SASA
Presidency resolution adopted at its 1st session of 28
February 2019 and the SASA Executive Board resolution
adopted at its 18th session of 19 September 2019

Editor

academician
MIRO VUKSANOVIĆ

BELGRADE
2019

СРПСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЕТНОСТИ

ПРЕДСЕДНИШТВО

**ПРИСТУПНА ПРЕДАВАЊА
ДОПИСНИХ ЧЛАНОВА**

Књига 1

Књига је објављена на основу одлуке Председништва
САНУ са I седнице 28. фебруара 2019. и одлуке
Извршног одбора САНУ са XVIII седнице
19. септембра 2019. године

Уредник

академик
МИРО ВУКСАНОВИЋ

БЕОГРАД
2019

SASA PRESIDENCY

academician Vladimir S. Kostić,
President of SASA

academician Zoran V. Popović,
Vice President of SASA for Natural Sciences

academician Ljubomir Maksimović,
Vice President of SASA for Social Sciences

academician Marko Anđelković,
Secretary General of SASA

academician Stevan Pilipović,
President of SASA Branch in Novi SAD

academician Ninoslav Stojadinović,
President of SASA Branch in Niš

academician Gradimir Milovanović,
*Secretary of the Department of Mathematics,
Physics and Geo Sciences*

academician Vladimir Stevanović,
*Secretary of the Department of Chemical
and Biological Sciences*

academician Zoran Lj. Petrović,
Secretary of the Department of Technical Sciences

academician Dragan Micić,
Secretary of the Department of Medical Sciences

academician Zlata Bojović,
Secretary of the Department of Language and Literature

academician Kosta Čavoški,
Secretary of the Department of Social Sciences

academician Mihailo Vojvodić,
Secretary of the Department of Historical Sciences

academician Milan Lojanica,
Secretary of the Department of Fine Arts and Music

ПРЕДСЕДНИШТВО САНУ

академик Владимир С. Костић,
п̄редседник САНУ

академик Зоран В. Поповић,
п̄ошп̄редседник САНУ за п̄риродне науке

академик Љубомир Максимовић,
п̄ошп̄редседник САНУ за друшп̄вене науке

академик Марко Анђелковић,
п̄енерални секретар САНУ

академик Стеван Пилиповић,
п̄редседник Опранка САНУ у Новом Саду

академик Нинослав Стојадиновић,
п̄редседник Опранка САНУ у Нишу

академик Градимир Миловановић,
*секретар Одељења за математичку,
физику и тео-науке*

академик Владимир Стевановић,
*секретар Одељења хемијских
и биолошких наука*

академик Зоран Љ. Петровић
секретар Одељења п̄техничких наука

академик Драган Мицић,
секретар Одељења медицинских наука

академик Злата Бојовић,
секретар Одељења језика и књижевности

академик Коста Чавошки,
секретар Одељења друшп̄вених наука

академик Михаило Војводић,
секретар Одељења историјских наука

академик Милан Лојаница,
секретар Одељења ликовне и музичке уметности

Портретне фотографије су из фототеке Библиотеке САНУ.
Илустрације на корицама и празним страницама књиге
представљају детаље са фасаде Палате САНУ.

САДРЖАЈ

Академик Миро Вуксановић <i>Три књије чланова САНУ</i>	15
Одељење за математику, физику и гео-науке	
Дописни члан Жељко Шљиванчанин <i>Компјутерско моделовање наносструктура на површинама кристала</i>	27
Одељење хемијских и биолошких наука	
Дописни члан Тања Ћирковић Величковић <i>Дојринос еројеоомике наукама о храни, исхрани и живојној средини: разматрање деградација и модификација хране током обраде и дигестије хране и од утицајем запађења живојне средине</i>	51
Одељење техничких наука	
Дописни члан Влада Вељковић <i>Развој и примена вишефазној реактора са вибрационом мешалицом у производњи биодизела</i>	81
Одељење медицинских наука	
Дописни члан Татјана Симић <i>Поремећај редокс хомеостазе у хроничној бубрежној слабости</i>	109

Одељење језика и књижевности

- Дописни члан Љубинко Раденковић
*Источнословенска бојиња Мокош: ишћања
реконструкције* 131
- Дописни члан Јован Делић
Памћење поезије и ујеловљење традиције 145
- Дописни члан Зоран Пауновић
Данило Киш и Џејмс Џојс: случај Уликс 157

Одељење друштвених наука

- Дописни члан Павле Петровић
*Инфлација: ошћуд, како се развија
и како је зауставиши?* 173
- Дописни члан Алпар Лошонц
Да ли су идеје још релевантне? 201

Одељење историјских наука

- Дописни члан Вујадин Иванишевић
*Методолошки ишћуи у ироучавању новца
средњовековне Србије* 219
- Дописни члан Драган Војводић
*Оружје с небеса. Иконолоија средњовековних
иредсћава инвестииуре владара
војним инсћнијама* 235
- Дописни члан Мира Радојевић
*Преиензије Централнои комииеи
Комунистичке иартије Хрваиске
на Срем (1941–1944)* 259

Одељење ликовне и музичке уметности

- Дописни члан Сава Халугин
Токови вајареве маіме 279
- Дописни члан Јелена Јовановић
*Еиномузиколошки и уеићнички рад у домену
итрадиционалнои фолклорнои вокалнои наслеђа* 289

Радне биографије предавача

- Желько Шљиванчанин 323

Тања Ћирковић Величковић	327
Влада Вельковић	333
Татјана Симић	337
Љубинко Раденковић	343
Јован Делић	347
Зоран Пауновић	349
Павле Петровић	353
Алпар Лошонц	357
Вујадин Иванишевић	361
Драган Војводић	365
Мира Радојевић	369
Сава Халугин	371
Јелена Јовановић	375





Жељко Шљиванчанин

*Компјутерско моделовање
наноструктура на
површинама кристала*



Предавање одржано на 3. скупу Одељења за математику, физику и
гео-науке, 25. априла 2019. године.

1. Увод

Кључна открића у вези са материјалима одређивала су технолошке домете појединих цивилизацијских епоха, а коришћени материјали су свој печат утиснули у њихове називе. Ако камено доба карактерише настојање праисторијских људи да од камена направе оруђа која ће им обезбиједити храну и заштиту од предатора са врха ланца исхране, метално доба се подударило са формирањем већих људских заједница и њиховом међусобном борбом за превласт. У тој борби је камен замијењен металима, првенствено гвожђем. Метали су задржали примат током средњег вијека и индустријске револуције, да би им 20. вијек као озбиљног конкурента донио пластику. Прошли вијек памтимо и као доба атомске енергије и успона силицијумске електронике. Данас учимо како да манипулишемо појединачним атомима и слажемо их у наноструктуре способне да одговоре на технолошке изазове неоствариве употребом до сада познатих материјала.

Задивљујући научни и технолошки напредак човјечанства почива на неколико фактора, међу којима посебно мјесто припада људској способности апстрактног мишљења и открићу писма, што је омогућило ефикасну акумулацију знања и његово преношење на будућа покољења. Електронска тунелна микроскопија, откривена 80-их година прошлог вијека, дала нам је прилику да посредно видимо атоме, али се идеја о сићушним, недјеливим честицама од којих је саткан свијет око нас јавила неколико хиљада година раније, у филозофским расправама Демокрита. Физичари ће тек крајем 19. и почетком 20. вијека бити у стању да изведу прве експерименте и потврде Демокритуову идеју, проникну у структуру атома и додају им језгра и електроне. Затим ће формулисати квантну механику и показати да се

свијет атома покорава законима суштински различитим од оних који су темељ класичне физике. Нека од предвиђања ове теорије биће потврђена тек у експериментима спроведеним деценијама касније.

Теоријска физика представља један од тријумфа апстрактног мишљења и наше способности да расположиве чињенице о свијету око нас преточимо у скуп општих идеја, а онда их искористимо за разумијевање много ширег спектра појава од оног на основу којег су те идеје формулисане. Компјутерска физика је њен дио у којем се постојеће физичке теорије комбинују са нумеричким методама, да би се примјеном модерних рачунара решавала широка палета проблема, од понашања субатомских честица до образовања и еволуције галаксија.

У савременим теоријским методама моделовања материјала посебно мјесто припада теорији функционала густине (DFT, што је скраћеница за енглески назив density functional theory), ефикасном нумеричком методу заснованом на основним законима квантне механике. Врло тачним описом особина електронског гаса распршеног између атомских језгара, DFT омогућава да одгонетнемо зашто су неки материјали проводници, а други не проводе струју, откуда магнетизам у наноструктурама метала чији су макроскопски узорци немагнетни или зашто је платина добар катализатор, а многи други метали нису.

Методи нумеричког моделовања материјала засновани на DFT-у достигли су ниво тачности који омогућава дизајнирање вјештачких структура пожељних карактеристика прије њихове лабораторијске синтезе. Дугачак списак успјеха нумеричког моделовања укључује допринос развоју ефикасних оптичких материјала употребљених у новим соларним ћелијама, предвиђање хемијског састава и структуре катализатора за синтезу амонијака, ефикасних катодних материјала у литијум-јонским батеријама и дизајнирање материјала за складиштење водоника. Последњих година је посебно успјешна примјена нумеричких метода у откривању више десетина стабилних квази-дводимензионалних (2D) материјала, чије је постојање накнадно експериментално потврђено.

Ово предавање је кратак приказ одабраних резултата добијених примјеном DFT-а, уз осврт на експерименте са којима су нумеричке симулације комбиноване.

2. О компјутерском моделовању материјала

У зависности од физичких закона уграђених у основе нумеричких симулација и детаља у опису разматраних структура, постоји неколико категорија компјутерских модела материјала. Континуални модели физички систем посматрају као непрекидну средину, при чему не укључују информације о честицама које ту средину чине. Почивају на класичној физици, а просторна скала описаних физичких појава обично није мања од једног микрометра. У мезоскопским моделима нагласак је на опису мноштва наночестица или зрнаца материје, изабраних за градивне елементе материјала који се моделује. Градивни елементи се сматрају непромјењивим, модели се не баве њиховом структуром, а кретање им се описује једначинама класичне механике. Атомистички модели посматрају материјал као скуп атома, и осим класичних, могу бити и квантни. У класичним атомистичким моделима игнорише се постојање електрона, а међуатомске интеракције описују емпиријским потенцијалима. Методи омогућавају моделовање компликованих струк-



Валтер Кон (Walter Kohn), добитник Нобелове награде за хемију 1998. године за „развој теорије функционала густине“.

тура са милионима атома и разноврсних процеса у њима. Резултати зависе од избора интеракционог потенцијала и немају тачност модела у којима су узети у обзир закони квантне механике. Квантно-механички атомистички модели експлицитно укључују електроне, описују их директно Шредингеровом једначином или коришћењем алтернативних квантно-механичких теорија, као што је DFT. На основу израчунатих особина електронског система врло тачно се одређује интеракција међу атомима. Квантно-механички модели су нумерички врло захтевни и примјенљиви су у истраживањима система чије

ефективне димензије нису веће од неколико нанометара, а број разматраних атома не прелази неколико хиљада. Комбиновањем набројаних модела, могућ је опис материјала на скалама дужина од дјелића нанометра до метра, са циљем да се на основу микроскопске слике разматраних структура објасне њихове макроскопске особине. Резултати приказани у овом тексту ограничени су на атомистичке моделе засноване на DFT-у.

3. Врло кратко о теорији функционала густине

Парче полупроводника интегрисано у процесор рачунара, двојна спирала ДНК и зрно пијеска примјери су физичких система чије основне особине одређује огроман број електрона расутих око атомских језгара. Опис електрона почива на законима квантне механике, израженим компликованим математичким формализмом, у коме централну улогу игра Шредингерова једначина. Њена решења, позната као таласне функције, зависе од просторних координата свих електрона присутних у разматраном систему, а проблем налажења релевантне вишечестичне таласне функције нажалост постаје безнадежно компликован већ за системе са свега неколико електрона.

DFT је заснована на идеји да се, умјесто многочестичне таласне функције, физичке особине система који проучавамо опишу помоћу његове електронске густине. Ова величина је много простија од таласне функције, зависи само од три координате и описује просторну расподелу електрона на сличан начин као што, на примјер, густина нехомогеног флуида описује просторну расподелу његове масе. Примјеном DFT компликована вишечестична Шредингерова једначина своди се на тзв. једночестични проблем, а затим се, уз помоћ напредних нумеричких метода и модерних суперрачунара, добијају врло тачна рјешења електронског спектра истраживаног система. Након тога је могуће израчунати међуатомске силе, и третирајући атомска језгра као класичне честице, прецизно одредити дужине хемијских веза у молекулу, кристалну структуру метала или нпр. међуатомска растојања у наночестици коју разматрамо.

4. И још краће о методу електронске тунелне микроскопије

Уџбеници квантне механике, у опису тунеловања честице кроз енергијску баријеру вишу од енергије те честице, обично истичу одсуство аналогне појаве у класичној физици, а као примјер се наводи да до сада нису забиљежени случајеви не-станка аутомобила паркираног у гаражи услед тунеловања кроз њене зидове.

Међутим електрони могу да тунелују кроз врло танке енергијске баријере, а вјероватноћа за то експоненцијално опада са дебљином баријере. Ова квантно-механичка појава искоришћена је за конструкцију електронског тунелног микроскопа. Када се метални шиљак, чији врх чини тек један или неколико атома, приближи површини материјала који је проводник на растојање од око 1 nm (милијардити дио метра), услед тунеловања електрона, између шиљка и површине ће потећи врло слаба струја. Пребрисавајући површину шиљком тако да он није у механичком контакту са њом, при томе одржавајући јачину тунелне струје константном, могуће је конструисати слику површине на којој су видљиви положаји појединачних атома. Описана експериментална метода у литератури на енглеском је позната као Scanning Tunneling Microscopy (STM).

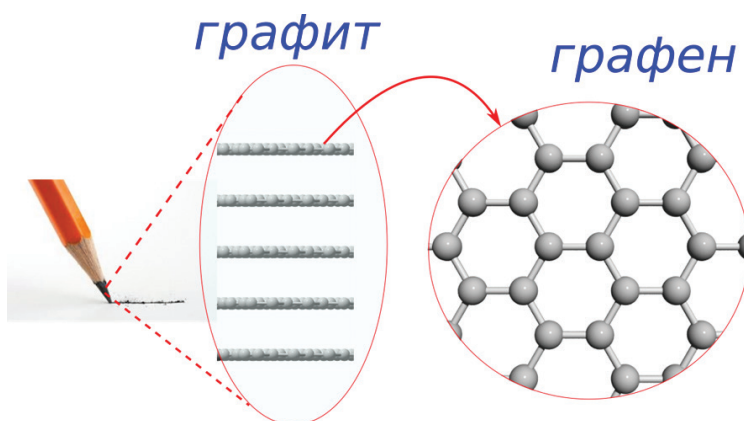
5. Примјери примјене DFT-а

Примјери који слиједу су из истраживачких пројектата у којима сам учествовао и дочаравају тек дјелић могућности DFT-а у опису физичких система и процеса на њима. Овдје је нагласак на наноструктурама на површинама кристала и 2D материјала, њиховим електронским, магнетним и каталитичким особинама, а теоријска истраживања су комбинована са експериментима. У неким примјерима компјутерске симулације објашњавају резултате експеримената, а у другим су предвидјеле нове структуре и појаве, стимулишући тако експерименте којима су та предвиђања накнадно потврђена.

5.1. Наноструктуре водоника на графену

Графен је полуметал и контролисаном адсорпцијом водоника се може учинити полупроводником. Како то постићи и како изгледају водоничне структуре на њему крајко је описано у овом поглављу. Али прво неколико ријечи о графиту и образовању молекула водоника од адсорбованих атома. То је проблем који интересује астропизичаре.

Приче о новом и необичном 2D материјалу, графену, обично почињу старим, добро познатим графитом. Између осталог, стотинама година се користи у графитним оловкама, којима је већина нас учила да пише. Иако се некада вјеровало да је графит врста олова, он је угљенични материјал. Чине га слојеви графена у којима су атоми угљеника распоређени у тјеменима шестоуглова, тако да је сваки атом повезан са три сусједна (Слика 1). Атоми унутар слојева



Слика 1: Графит чине слојеви графена, једнослојне структуре угљеникових атома распоређених у тјеменима шестоуглова.

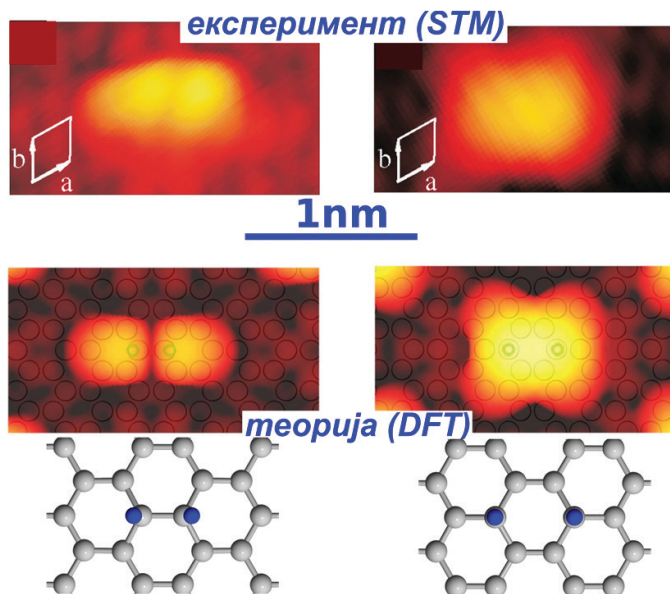
су везани јаким хемијским везама, док су везе међу слојевима врло слабе, што омогућава релативно лако цијепање графита у танке листове. Типичан траг графитне оловке на папиру је дебео око 20 nm и садржи 50–60 слојева графена. Користећи самољепљиву траку, руски физичари Новоселов (Константин Новоселов) и Гејм (Андрей Константинович



Андреј Гејм (Андрей Гејм) и Константин Новоселов (Константин Новоселов) добитници Нобелове награде за физику 2010. године за „револуционарне експерименте са дводимензионалним материјалом графеном“.

Гејм) су успјели да траг графитне оловке истање до једног слоја и на тај начин изолују графен. За низ оригиналних експеримената којима су показали да графен посједује фасцинантне физичке особине, Новоселову и Гејму је 2010. године додијељена Нобелова награда за физику.

Моје интересовање за графен је почело незнатно прије експеримената Новоселова и Гејма и било је мотивисано сасвим другачијим разлозима од њихових. Данска група са којом сам сарађивао је вршила експерименте са адсорпцијом водоника на графиту, интересујући се за микроскопске механизме којима адсорбовани атоми образују молекуле. Наиме, интеракција атома водоника са честицама међузвездане прашине јесте проблем који деценијама заокупља пажњу астрофизичара, јер се сматра да управо на њима адсорбовани атоми формирају молекуле водоника. Иако њихова структура није до краја разјашњена, претпоставља се да су честице међузвездане прашине углавном састављене од комадића графита и силиката. Експерименти данске групе су показали да при малим дозама водоника, атоми адсорбовани на графиту образују двије врсте стабилних наноструктура, које су јасно уочене на сликама добијеним помоћу STM-а (Слика 2). Без обзира на способност да разликује објекте мање од 1 nm, електронска микроскопија није могла да утврди о каквим наноструктурама је ријеч.



Слика 2: Снимци стабилних структура водоника на графиту добијени помоћу STM-а и одговарајуће компјутерске симулације (DFT). У експериментима су најситнији детаљи величине 1 nm. У компјутерским симулацијама су положаји атома одређени са тачношћу од 0.01 nm. На сликама на дну су приказани положаји адсорбованих атома водоника у обе наноструктуре, добијени помоћу DFT-а; угљеникови и воденикови атоми су представљени као сиве и плаве сфере.

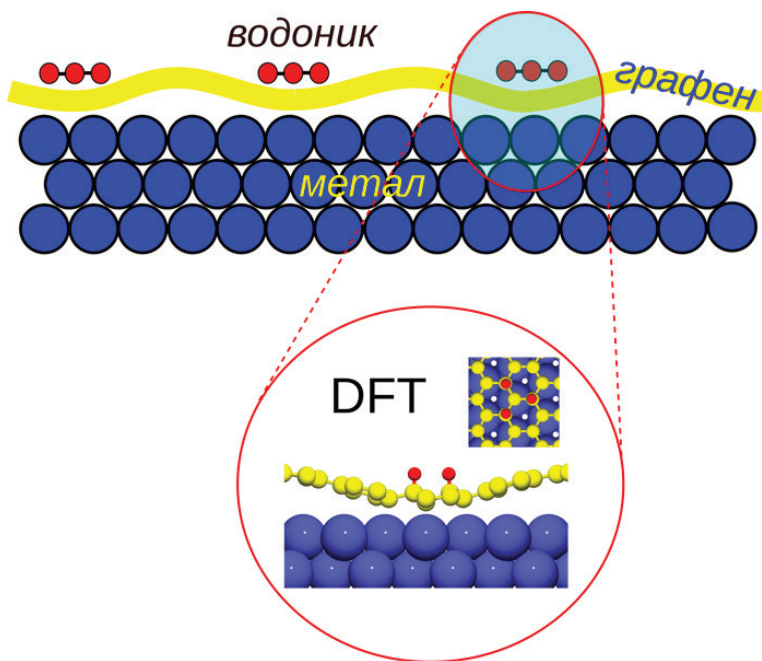
DFT је међутим у стању да да одговор на ово питање и након вишемјесечних компјутерских симулација добили смо јасну слику о томе шта се види под електронским тунелним микроскопом. Стабилне водоничне наноструктуре су димери – парови воденикових атома адсорбовани на начине приказане на Слици 2. У компјутерским симулацијама адсорпције водоника, графит је представљен једним слојем графена, оправдано занемарујући утицај осталих. Положаји атома су одређени са тачношћу од 0.01 nm, а поређењем енергија различитих наноструктура врло прецизно је одређена њихова стабилност и структуре – на Слици 2 су идентификоване као најстабилније.

Примјеном DFT-а је такође могућа теоријска симулација слика снимљених електронским тунелним микроскопом, са јасном интерпретацијом присутних детаља. Слагање резултата

теоријских симулација и експеримената је, као што се види на Сlici 2, изузетно добро. Додатни DFT прорачуни су објаснили зашто су димери доминантне водоничне наноструктуре, на којим температурама испаравају са површине и какви су микроскопски механизми њихове рекомбинације у молекуле водоника. Ови резултати су драгоцјени за објашњење чињенице да, без обзира на сталну разградњу под утицајем ултраљубичастиг зрачења, у међузвезданом простору има изненађујуће много водоника у молекулском облику. То је могуће само ако постоје ефикасни механизми његовог образовања. Описане DFT симулације показују да такви механизми заиста постоје на графиту, материјалу незаобилазном у честицама међузвездане прашине.

У међувремену је графен стекао статус магичног материјала и било је логично да се знање стечено током неколико година истраживања основних водоничних структура на њему и блиском му рођаку графиту искористи за рјешавање другог важног проблема: дизајнирању материјала на бази графена, чији би се електронски спектар контролисаном адсорпцијом водоника мијењао у складу са унапријед дефинисаним захтјевима. А захтјеви се првенствено односе на развој постсилицијумске електронике, у којој би због своје 2D структуре, изузетне стабилности и електронске проводљивости, графен водио главну ријеч.

Контролисану адсорпцију водоника међутим није једноставно реализовати, јер експерименти показују да при спонтаној адсорпцији, димери и остале водоничне наноструктуре образоване на графену бивају насумице разбацане по његовој површини. Испоставља се да се слика потпуно мијења када се адсорпција врши на графену синтетисаном на површини метала као што је иридијум. Због разлика у константама решетке (параметрима који одређују периодичност кристалних структура), слој графена образован на иридијуму није идеално раван, већ је благо таласаст, тако да су на њему примјетна улегнућа и испупчења. Она се периодично понављају, образујући тзв. моаре (moiré) шаре. Ове структуре су погодне мустре за контролисану адсорпцију водоника јер, како је показано у теоријским симулацијама, нехомогеност у слоју графена, изазвана присуством иридијума, узрокује водоникову адсорпцију искључиво на одређеним сегментима графенског слоја (Слика 3).



Слика 3: Шематски приказ уређених структура водоника на графену, адсорбованом на иридијуму и атомска структура издвојеног сегмента, добијена примјеном DFT-а.

Полазећи од моаре структура графена на иридијуму, додавањем водоника је реализован пионирски подухват добијања првог графенског полупроводника са значајним енергијским процјепом у електронском спектру. Измјерени процјеп од 0.4 eV је довољан за примјену у наноелектроници и стотинак је пута већи од вриједности достигнуте коришћењем алтернативних метода промјене електронских особина овог полуметала. Синтеза и детаљна карактеризација графена са периодичним водоничним наноструктурама остварена је комбиновањем неколико експерименталних техника и теоријског моделовања као јединственог метода, способног да обезбједи потпуни опис његових структурних и електронских особина. Теоријска разматрања су дала јасан одговор на којим сегментима графенске моаре структуре се везују атоми водоника, зашто се то дешава и какав је ефекат на електронску структуру. Због компликоване процедуре контролисања

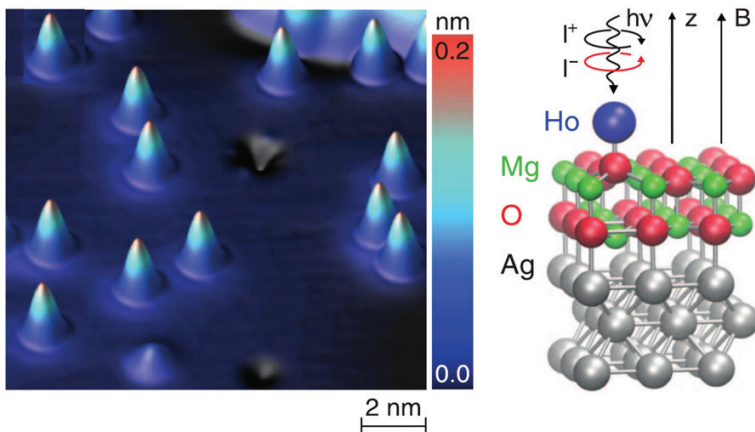
адсорпције водоника, добијени графенски полупроводник је у практичним примјенама остао у сјенци других 2D полупроводника, у првом реду дисулфида молибдена.

5.2. Једноатомски магнети

Користећи слојеве оксида магнезијума на сребру као подлоју за адсорпцију атома холмијума, елементи из породице метала ријетких земаља, могуће је да се најправе знатно стабилнији једноатомски магнети него када се они нанесу директно на метал. Компјутерске симулације објашњавају зашто.

Вишедценијски успон информационих технологија почива на експоненцијалном расту процесорске снаге рачунара и изузетно брзим унапређењима меморијских уређаја у којима се подаци записују. У данашњим компјутерима преовлађују полупроводнички дискови, познатији под скраћеницом SSD, и класични магнетни дискови (за њих се користи скраћеница HDD), код којих се информације складиште у ситним магнетним честицама, утиснутим на њиховим површинама. Два стабилна физичка стања одговарају дјелом различитим оријентацијама магнетног момента металних зрнаца. Њима се представљају јединице и нуле у дигиталном запису података.

У модерним дисковима један бит информације је записан у 60–80 магнетних зрнаца, свако величине око 10 nm. Повећање капацитета дискова захтијева даље смањење величине магнетних честица. Међутим, ова минијатуризација има своје физичке границе, којима се убрзано приближавамо. Енергија магнетне анизотропије (MAE), величина одговорна за очување оријентације магнетног момента, у врло малим честицама се смањује на вриједност истог реда величине као и енергија термалних флукуација. Појава спонтане промјене оријентације магнетног момента наночестица под утицајем температуре позната је као суперпарамагнетизам и доводи до губитка записане информације. Узимајући у обзир да је типична MAE по атому кобалта у његовим макроскопским узорцима око 40 eV и да је према важећим стандардима захтијевана стабилност дигиталног записа информација



Слика 4: STM слика на којој се атоми холмијума виде као испупчења и одговарајући теоријски модел добијен примјеном DFT-а. Атоми холмијума су адсорбовани на двослоју оксида магнезијума, синтетисаном на површини сребра.

10 година, једноставно је процијенити да је минималан број атома кобалта у магнетним доменама стабилним на собној температури око 30.000.

Очигледна стратегија у покушају избегавања ефеката суперпарамагнетизма при повећању густине информација записаних на меморијском диску јесте развој нових материјала са знатно већим вриједностима МАЕ по атому од оних карактеристичних за макроскопске узорке најчешће коришћених феромагнетних метала. Испоставља се да таквој врсти материјала припадају магнетне наноструктуре. МАЕ атома кобалта адсорбованог на платини је неколико стотина пута већа него код истог таквог атома у његовим макроскопским кристалним узорцима. Зато се наноструктуре кобалта на површинама подесно изабраних кристала намећу као примамљив избор при развоју нове генерације магнетних дискова, у којима би се бит информације могао записати користећи зрнца од свега неколико стотина атома.

Ипак, кобалт није једини избор. Од свих познатих елемената периодног система метали ријетких земаља посједују највеће вриједности магнетног момента. Квантна механика као разлог за то наводи дјелимичну попуњеност f -електронских љуски, у којима може да буде до 7 неспарених електрона. Ово отвара могућност да на истим температурама

наночестице са стабилном оријентацијом магнетног момента буду знатно мање ако су умјесто од кобалта направљене од атома метала ријетких земаља.

Физичка граница у минијатуризацији магнетних честица је, наравно, један атом и неколико истраживачких група је посљедњих година конструисало једноатомске магнете, а затим покушавало да границу до које задржавају стабилну оријентацију магнетног момента помјере ка што је могуће вишим температурама. Испоставља се да стабилност једноатомског магнета, осим од врсте магнетног атома, јако зависи и од површине на којој је адсорбован. Швајцарска група истраживача са којима сам сарађивао изабрала је да атоме холмијума стабилизује на двослоју оксида магнезијума, синтетисаном на површини сребра (Слика 4). Њихови експерименти су показали да су једноатомски магнети холмијума стабилни на температурама до 30К, што је био огроман напредак у односу на раније покушаје са изолованим атомима адсорбованим директно на металним површинама, гдје се стабилност оријентације магнетног момента губила већ на температурама испод 1К.

Ипак, информације добијене на основу спроведених експеримената биле су непотпуне и захтијевале су теоријске прорачуне у којима би се освијетлило неколико аспеката овог проблема. Тек на основу DFT прорачуна добијена је јасна микроскопска слика о томе гдје се на површини оксида адсорбује холмијум и како на његове магнетне особине утичу двослој оксида, као и сребро испод њега. Теоријско разматрање вибрација атома оксида и сребра открива да и на врло ниским температурама вибрације атома сребра могу да изазову промјену оријентације магнетног момента на атомима холмијума. Због своје нееластичности, такве вибрације на врло ниским температурама нису могуће у оксиду магнезијума, а уз то двослој оксида, уметнут између холмијума и површине метала, спречава да вибрације атома са површине сребра обрну магнетни момент на холмијуму. Тиме се подиже температурска стабилност једноатомских магнета холмијума за више од 10 пута у односу на претходне резултате, измјерене за магнетне атоме адсорбоване директно на металима. Даља истраживања магнетних наноструктура на површинама кристала вјероватно ће бити усмјерена ка магнетима са неколико атома, са намјером да се температуре на

којима су магнети стабилни знатно повећају, јер 30 K, а то је око -240 Целзијусових степени, није температура на којој бисте жељели да сједите за својим компјутером, да би његов диск сигурно сачувао податке које сте записали.

5.3. DFT у катализи – од објашњења резултата ка њиховом предвиђању

Зашто структурни дефекти на површинама катализатора играју кључну улогу у њиховој реактивности и како их искористити за манипулисање кралним молекулима су проблеми описани у овом поглављу.

Кованица катализатор приписује се шведском хемичару Берцелијусу (Berzelius) који ју је, инспирисан грчком ријечју катаλυσis (разлагање), употребио средином 19. вијека за опис супстанци способних да убрзају хемијске реакције.

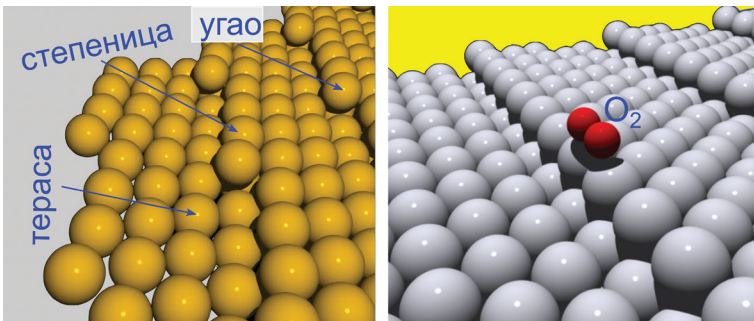


Герхард Ертл (Gerhard Ertl), добитник Нобелове награде за хемију 2007. године за „истраживање хемијских процеса на површинама чврстих тијела“.

Модерна хемијска и петрохемијска индустрија, производња лекова и хране, уштеда енергије или заштита животне средине незамисливе су без катализатора. У живим организмима су присутни као ензими и милионима година убрзавају биохемијске процесе. Катализатори се дијеле на хомогене и хетерогене, у зависности од тога да ли су молекули укључени у каталитичке реакције да ли су сами катализатори у истом или различитим агрегатним стањима. Хемијски састав и атомска структура катализатора са једне стране, и притисак и температура гасова који учествују у каталитичким реакцијама са друге, пресудно утичу на њихову ефикасност.

Индустријски катализатори су компликоване структуре састављене од ситних металних честица распршених по површини одабраног оксида. Каталитичке реакције се одвијају на металним наночестицама при притисцима који могу бити и 100 пута већи од атмосферског, а првенствена улога оксида је да обезбиди структурну стабилност поменутих наночестица. Предмет овог текста је искључиво катализа на површинама метала, у условима ултрависоког вакуума, омиљеног окружења у физици површина због могућности јасне интерпретације резултата комбиновањем метода електронске микроскопије и теоријских модела заснованих на DFT-у. Иако су у условима ултрависоког вакуума каталитички процеси често битно другачији од оних при атмосферском притиску, идеја-водиља овог приступа је да је једноставније схватити основне кораке каталитичких процеса ако се они разматрају у ултрависоком вакууму него када су каталитичке површине изложене високим притисцима интерагујућих гасова.

Разумијевање реактивности површина метала на микроскопском нивоу важан је корак у новом начину дизајнирања катализатора којим би се, контролом особина материјала на нанометарским растојањима, контролисале њихове каталитичке особине. Тиме би се замијениле традиционалне, скупе и неефикасне методе засноване на идеји да се неуспешни покушаји у синтези катализатора, уз одређене измене, настављају док се из њих не изроди прихватљиво решење.



Слика 5: Најчешћи дефекти на површинама метала и приказ адсорпције кисеониковог молекула на ступеници на површини платине, добијен примјеном DFT-а.

Моделовање елементарних корака каталитичких реакција у високом вакууму, као начин да се дође до потпуне молекулске слике хемијских реакција на површинама стварних катализатора, је стаза је коју је од 70-их година прошлог вијека крчио Нијемац Герхард Ертл (Gerhard Ertl). Деведесетих година прошлог вијека на тој стази се појавило и теоријско моделовање засновано на DFT-у. Захваљујући брзом развоју компјутерске технологије, по први пут су постале изводљиве довољно тачне компјутерске симулације хемијских реакција на површинама кристала.

Први компјутерски модели катализатора су подразумијевали идеално равне површине метала и испитивана је њихова реактивност при једноставним реакцијама, као што су дисоцијација молекула кисеоника или оксидација угљен-моноксида. Без обзира на то што су добијени драгоцјени резултати, врло брзо је постало јасно да је основни недостатак оваквих модела одсуство такозваних активних зона, одговорних за функционалност катализатора. Активне зоне (на енглеском active sites), јесу структурни дефекти, у стварности присутни на свакој металној површини (Слика 5). На прелазу два миленијума, сложиле су се коцкице за изградњу мозаика са атомистичком сликом каталитичких површина. STM је узнапредовао до нивоа када је било могуће јасно идентификовати основне структурне дефекте на површинама метала, унапријед су нумерички алгоритми, а суперрачунари су постали довољно снажни да омогуће прве DFT симулације интеракција молекула са компликованим кристалним површинама.

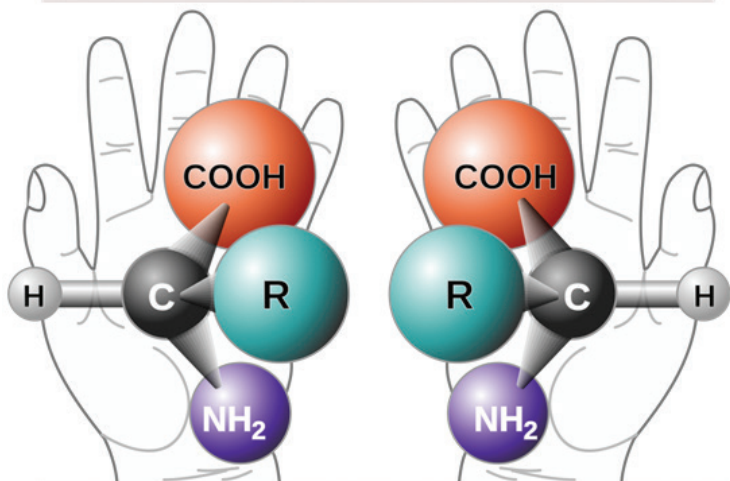
У то вријеме сам започео своју постдокторску специјализацију у Данској, гдје су такве симулације заокупљале пажњу водећих истраживача у теоријској физици површина. Након моделовања интеракције водоника са дефектима на површини бакра, сарадња са експериментаторима из Швајцарске ме је усмјерила на платину и кисеоник на њој. Овај тада већ детаљно разматран проблем у катализи смо, узимајући у обзир кључну улогу структурних дефеката, осветлили из другог угла. Експерименти на површини платине са степеничастим дефектима јасно су показали да се дисоцијација кисеоника одвија искључиво на њима. Зашто је то тако и како долази до дисоцијације питања су на која су одговор могле да дају само компјутерске симулације. На основу израчунатих енергијских баријера за ову реакцију, први пут је

квантификована улога степеничастих дефеката и показано је да су атоми платине на дефектима неколико милијарди пута реактивнији од оних на идеално равним површинама. Теоријска разматрања су била у складу са резултатима добијеним примјеном електронске тунелне микроскопије, гдје је видљиво груписање кисеоника на степеничастим дефектима. Примјеном DFT-а утврђено је да је примијећени ефекат квантно-механички и последица је локалне промјене електронских особина платине. Уз степеничaste, изузетно високу реактивност посједује и неколико врста тачкастих дефеката, што је јасно показано на примјеру адсорпције и дисоцијације молекула водоника на бакру.

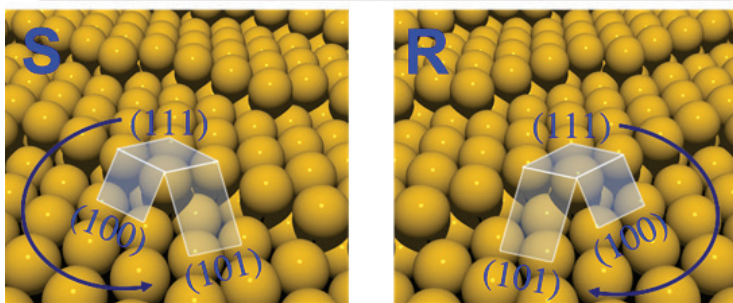
Осим улоге у објашњењу резултата открића насталих у лабораторијама, DFT је метод способан да усмјерава експерименте, предвиђајући нове материјале или наноструктуре необичних особина. Примјер који слиједи описује једно такво предвиђање, али не говори о новом материјалу, већ о обичном злату и његовој површини исјеченој на необичан начин. Степенице на површини злата се могу исјећи тако да буду жељене дужине, а њихови крајеви су тачкасти дефекти интересантних особина. На њима се, као што је приказано на Слици 6, пресијецају три различите кристалографске равни, чији је просторни распоред различит за површину S и њен лик у огледалу R. Ознаке S и R су позајмљене из органске хемије. Ове површине су асиметричне или киралне, јер припадају врсти објеката код којих се оригинал и његов лик у огледалу не могу свести на идентичан облик помјерањем и ротацијом. Типичан примјер су лијева и десна шака наших руку.

Много више примјера постоји међу органским молекулима. Кирални молекул и његов пар – лик у огледалу – називају се енантиомерима (на грчком *εναντιος* значи супротан, а *μερος* дио). Истог су хемијског састава, али различитог просторног распореда функционалних група. Кирални молекули играју посебно важну улогу у фармацији. Они су активне супстанце у многим љековима, при чему је у њима најчешће пожељно присуство само једног енантиомера. Други је бескористан, а понекад и штетан. Стандардни поступци хемијске синтезе нису у стању да раздвоје енантиомере, већ се за то користи посебна врста катализатора. Специфичним комбиновањем неколико структурних дефеката могуће је

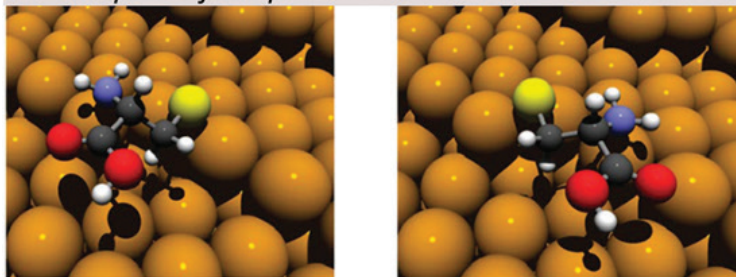
а) кирални молекул и његов лик у огледалу



б) кирална површина и њен лик у огледалу



в) адсорпција енантиомера цистена на киралној површини злата



Слика 6: Примјер киралног молекула и киралне површине и аналогија са нашим шакама. Користећи DFT је показано да се два енантиомера аминокиселине цистена на киралној површини злата адсорбују на потпуно различите начине.

дизајнирати металне површине које имају особину да различито интерагују са енантиомерима киралног молекула (Слика 6). Овај ефекат смо по први пут предвидјели у теоријским истраживањима површине злата са поменутиим специфичним структурним дефектима. Показано је да би се она могла примијенити у раздвајању енантиомера различите киралности. Наши DFT резултати су неколико година касније инспирисали експерименте у којима је разматрана адсорпција аминокиселине цистеина на површина злата, идентичној оној предложеној у нашим компјутерским симулацијама. Експерименти су јасно потврдили предвиђања у теоријским разматрањима да се два енантиомера на истој киралној површини адсорбују на различите начине. Узимајући у обзир да је за енантиомере са различитом адсорпционом геометријом енергија везе за површину различита, ово истраживање је указало на могућност да се киралне површине употребе за раздвајање стереоизомера различите киралности и добију супстанце у којима је присутан само изомер једне киралности. Међутим, израчунате разлике у енергијама су врло мале и није јасно да ли би процес раздвајања енантиомера био изводљив на собној температури.

6. Неколико ријечи као закључак

Компјутерско моделовање, заједно са новим методама синтезе и карактеризације, отвара могућност развоја поступака дизајнирања нових материјала, при којима бисмо контролом структуре и хемијског састава нанометарских градивних компоненти могли да контролишемо макроскопске особине новостворених, вјештачких структура. Тиме би се открића нових материјала знатно убрзала, процедура би појевтинила, а фактор случајности, који је кроз историју науке пратио многа значајна открића, би у знатној мјери уступио мјесто тзв. рационалном дизајну.

Литература

Поглавље 5.1:

- [1] Hornekær, L., Ž. Šljivančanin, W. Xu, R. Otero, E. Rauls, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher. "Metastable structures

and recombination pathways for atomic hydrogen on the graphite (0001) surface". *Physical Review Letters* 96 (2006): 156104.

- [2] Balog, R., B. Jorgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Laegsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Ž. Šljivančanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T. G. Pedersen, P. Hofmann and L. Hornekær. "Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption". *Nature Materials* 9 (2010): 315–319.

Поглавље 5.2:

- [1] Donati, F., S. Rusponi, S. Stepanow, C. Wackerlin, A. Singha, L. Persichetti, R. Baltic, K. Diller, F. Patthey, E. Fernandes, J. Dreiser, Ž. Šljivančanin, K. Kummer, C. Nistor, P. Gambardella and H. Brune. "Magnetic Remanence in Single Atoms". *Science* 352 (2016): 318–321.

Поглавље 5.3:

- [1] Gambardella, P., Ž. Šljivančanin, B. Hammer, M. Blanc, K. Kuhnke and K. Kern. "Oxygen dissociation at Pt steps". *Physical Review Letters* 87 (2001): 056103.
- [2] Šljivančanin, Ž., K. V. Gothelf and B. Hammer. "Density Functional Study of Enantiospecific Adsorption at Chiral Surfaces". *Journal of American Chemical Society* 124 (2002):14789
- [3] Greber, T., Ž. Šljivančanin, R. Schillinger, J. Wider and B. Hammer. "Chiral Recognition of Organic Molecules by Atomic Kinks on Surfaces". *Physical Review Letters* 96 (2006): 056103.

За Слику 6 дјелимично је коришћен материјал са <https://en.wikipedia.org/wiki/Chirality>