



УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ



Душица М. Јовановић

**ПРЕДВИЂАЊЕ СТРУКТУРА, ЕНЕРГЕТСКИ
ПЕЈЗАЖИ И ИСПИТИВАЊЕ СВОЈСТАВА
ЧИСТИХ И ДОПИРАНИХ ЈЕДИЊЕЊА НА
БАЗИ TiO_2 И ХИБРИДНИХ ОРГАНСКО-
НЕОРГАНСКИХ МАТЕРИЈАЛА**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Ниш, 2026.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS



Dušica M. Jovanović

**STRUCTURE PREDICTION, ENERGY
LANDSCAPES AND INVESTIGATION OF
PROPERTIES OF PRISTINE AND DOPED TiO₂
BASED COMPOUNDS AND HYBRID
ORGANIC-INORGANIC MATERIALS**

DOCTORAL DISSERTATION

Niš, 2026.

МЕНТОР:

др Александра Зарубица,

редовни професор Природно-математичког факултета у Нишу, Департмана за хемију, Универзитета у Нишу

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

др Јелена Загорац,

научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду

др Марјан Ранђеловић,

редовни професор Природно-математичког факултета у Нишу, Департмана за хемију, Универзитета у Нишу

др Радомир Љупковић,

научни сарадник Природно-математичког факултета у Нишу, Департмана за хемију, Универзитета у Нишу

др Тамара Шкундрић,

научни сарадник Института за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду

Датум одбране:



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	монографска
Тип записа, ТЗ:	текстуални / графички
Врста рада, ВР:	докторска дисертација
Аутор, АУ:	Душица М. Јовановић
Ментор, МН:	Александра Зарубица
Наслов рада, НР:	ПРЕДВИЂАЊЕ СТРУКТУРА, ЕНЕРГЕТСКИ ПЕЈЗАЖИ И ИСПИТИВАЊЕ СВОЈСТАВА ЧИСТИХ И ДОПИРАНИХ ЈЕДИЊЕЊА НА БАЗИ TiO_2 И ХИБРИДНИХ ОРГАНСКО-НЕОРГАНСКИХ МАТЕРИЈАЛА
Језик публикације, ЈП:	српски
Језик извода, ЈИ:	српски / енглески
Земља публикавања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје, УГП:	Србија
Година, ГО:	2026
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	14 поглавља, 378 страна, 405 референци, 67 табела, 173 слика, 1 Додатак
Научна област, НО:	Хемија
Научна дисциплина, НД:	Примењена и индустријска хемија
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Енергетски пејзажи, предвиђање структура, DFT, TiO_2 , адсорпција глутаминa, чврсти раствори (TiO_2/TiS_2), хибридни органско–неоргански перовскити
УДК	544.022+546.824]:620.3
Чува се, ЧУ:	библиотека

Важна напомена, **ВН:** Дисертација је део истраживања у оквиру пројеката Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (пројекат ИИИ 45012), истраживачких тема број 1702001, 1702101, 1702201 и 1702313, и Европског *HPC-Horizon2020* пројекта, *HPC Europa3 Transnational Access* програма за 2019. (HPC173IKA7) и 2020. годину (HPC17ENYRZ).

Коришћене лабораторије: „*Nanoscale Science*“ департмана, Макс Планк Института за истраживање чврстог агрегатног стања, у Штутгарту, у Немачкој; Лабораторија за материјале и Лабораторија за атомску физику, ИНН „Винча“; Лабораторија за индустријску и примењену хемију, Департмана за хемију, Природно-математичког факултета у Нишу.

Извод, ИЗ: Дизајнирани су и испитани неоргански и хибридни органско-неоргански материјали са потенцијалном применом у медицини и енергетици, уз повезивање теоријских и експерименталних приступа. Посебна пажња посвећена је титан(IV)-оксиду у различитим кристалним модификацијама, у 2D и 3D облицима, укључујући ањонско и катјонско допирање и утицај супституције кисеоника сумпором у $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$ чврстим растворима на структурна и електронска својства. Испитиване су и интеракције површина анатаза (001 и 101), недопираних и допираних Au , Ag и Cu катјонима, са глутамином у вакууму. Одабрани материјали су синтетисани, експериментално карактерисани и примењени у одабраним фотокаталитичким реакцијама, чиме су потврђени теоријски резултати и успостављена веза између структуре и својстава. Други део рада обухвата дизајн безоловних хибридних органско-неорганских перовскита формуле ABX_3 , са гванидинијум катјоном и нетоксичним металним катјонима (Sn^{2+} , Ge^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Be^{2+}) и халогеним ањонима (I^- , Br^- , Cl^- , F^-), са циљем повећања хемијске стабилности и смањења ширине енергетског процепа ради унапређења ефикасности соларних ћелија. Добијени резултати потврђују поузданост примењених рачунских метода и пружају основу за даљи развој функционалних материјала у енергетици, биомедицини и хемији животне средине.

Датум прихватања теме, ДП:	25.01.2023.
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, КО:	Председник:
	Члан:
	Члан:
	Члан, ментор:



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	monograph
Type of record, TR :	textual / graphic
Contents code, CC :	doctoral dissertation
Author, AU :	Dušica M. Jovanović
Mentor, MN :	Aleksandra Zarubica
Title, TI :	STRUCTURE PREDICTION, ENERGY LANDSCAPES AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF PRISTINE AND DOPED TiO ₂ BASED COMPOUNDS AND HYBRID ORGANIC-INORGANIC MATERIALS
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	Serbian / English
Country of publication, CP :	Serbia
Locality of publication, LP :	Serbia
Publication year, PY :	2026
Publisher, PB :	author's reprint
Publication place, PP :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, PD : <small>(chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)</small>	14 chapters, 378 pages, 405 references, 67 tables, 173 pictures, 1 Appendix
Scientific field, SF :	Chemistry
Scientific discipline, SD :	Applied and Industrial Chemistry
Subject/Key words, S/KW :	Energy landscapes, structure prediction, DFT, TiO ₂ , Glutamine adsorption, Solid solutions (TiO ₂ /TiS ₂), Hybrid organic–inorganic perovskites
UC	544.022+546.824]:620.3
Holding data, HD :	library

Note, N:	<p>The dissertation is part of the research projects funded by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Project III 45012), topics 1702001, 1702101, 1702201, and 1702313, as well as the European HPC-Horizon2020 project, HPC Europa3 Transnational Access Programme for 2019 (HPC173IKA7) and 2020 (HPC17EHYZ).</p> <p>Laboratories used: Laboratories of the “Nanoscale Science” Department, Max Planck Institute for Solid State Research in Stuttgart, Germany; Department of Materials and Department of Atomic Physics of the Institute of Nuclear Sciences "Vinča" in Belgrade; Laboratories of Faculty of Sciences and Mathematics in Niš.</p>
Abstract, AB:	<p>Inorganic and hybrid organic–inorganic materials with potential applications in medicine and energy were designed and investigated, integrating theoretical and experimental approaches. Particular attention was devoted to titanium(IV) oxide in different crystalline polymorphs and in both 2D and 3D forms, including anionic and cationic doping, and the effect of oxygen substitution by sulfur in TiO₂/TiS₂ solid solutions on structural and electronic properties. Surface interactions of anatase (001 and 101), both undoped and doped with Au, Ag, and Cu cations, with glutamine in vacuum were also examined. Selected materials were synthesized, experimentally characterized, and applied in chosen photocatalytic reactions, thereby confirming theoretical results and establishing a relationship between structure and properties. The second part of the work focused on the design of lead-free hybrid organic–inorganic perovskites with the general formula ABX₃, incorporating the guanidinium cation and non-toxic metal cations (Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺) combined with halides (I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻). The goal was to enhance chemical stability and reduce the band gap in order to improve solar cell efficiency. The obtained results confirm the reliability of the applied computational methods and provide a solid foundation for the further development of functional materials in energy applications, biomedicine, and environmental chemistry.</p>
Accepted by the Scientific Board on, ASB:	25.01.2023.
Defended on, DE:	
Defended Board, DB:	President:
	Member:
	Member:
	Member:
	Member, Mentor:

Подаци о докторској дисертацији

Ментор: Др Александра Зарубица, редовни професор, Департман за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу

Наслов: Предвиђање структура, енергетски пејзажи и испитивање својстава чистих и допираних једињења на бази TiO_2 и хибридних органско-неорганских материјала

Резиме: Дизајнирани су и испитани неоргански и хибридни органско-неоргански материјали са потенцијалном применом у медицини и енергетици уз повезивање теоријских и експерименталних приступа. Посебна пажња посвећена је титан(IV)-оксиду у различитим кристалним модификацијама, у 2D и 3D облицима, укључујући анјонско и катјонско допирање и утицај супституције кисеоника сумпором у $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$ чврстим растворима на структурна и електронска својства. Испитиване су и интеракције површина анатаза (001 и 101), недопираних и допираних Au, Ag и Cu катјонима, са глутамином у вакууму. Одабрани материјали су синтетисани, експериментално карактерисани и примењени у одабраним фотокаталитичким реакцијама, чиме су потврђени теоријски резултати и успостављена веза између структуре и својстава. Други део рада обухвата дизајн безоловних хибридних органско-неорганских перовскита формуле ABX_3 , са гванидинијум катјоном и нетоксичним металним катјонима (Sn^{2+} , Ge^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Be^{2+}) и халогеним анјонима (I^- , Br^- , Cl^- , F^-), са циљем повећања хемијске стабилности и смањења ширине енергетског процепа ради унапређења ефикасности соларних ћелија. Добијени резултати потврђују поузданост примењених рачунских метода и пружају основу за даљи развој функционалних материјала у енергетици, биомедицини и хемији животне средине.

Научна област: Хемија
Научна дисциплина: Примењена и индустријска хемија

Кључне речи: Енергетски пејзажи, предвиђање структура, DFT, TiO_2 , адсорпција глутаминa, чврсти раствори ($\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$), хибридни органско-неоргански перовскити

УДК: 544.022+546.824]:620.3

CERIF
класификација: Р 410: Теоријска хемија, квантна хемија
Т 150: Технологија материјала

Тип лиценце
Креативне
заједнице: **CC BY-NC-ND**

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor: Dr Aleksandra Zarubica, Full Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Mathematics, University of Niš

Title: Structure prediction, energy landscapes and investigation of properties of pristine and doped TiO₂ based compounds and hybrid organic-inorganic materials

Abstract: Inorganic and hybrid organic–inorganic materials with potential applications in medicine and energy were designed and investigated, integrating theoretical and experimental approaches. Particular attention was devoted to titanium(IV) oxide in different crystalline polymorphs and in both 2D and 3D forms, including anionic and cationic doping, and the effect of oxygen substitution by sulfur in TiO₂/TiS₂ solid solutions on structural and electronic properties. Surface interactions of anatase (001 and 101), both undoped and doped with Au, Ag, and Cu cations, with glutamine in vacuum were also examined. Selected materials were synthesized, experimentally characterized, and applied in chosen photocatalytic reactions, thereby confirming theoretical results and establishing a relationship between structure and properties. The second part of the work focused on the design of lead-free hybrid organic–inorganic perovskites with the general formula ABX₃, incorporating the guanidinium cation and non-toxic metal cations (Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺) combined with halides (I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻). The goal was to enhance chemical stability and reduce the band gap in order to improve solar cell efficiency. The obtained results confirm the reliability of the applied computational methods and provide a solid foundation for the further development of functional materials in energy applications, biomedicine, and environmental chemistry.

Scientific Field: Chemistry

Scientific Discipline: Applied and Industrial Chemistry

Key Words: Energy landscapes, structure prediction, DFT, TiO₂, Glutamine adsorption, Solid solutions (TiO₂/TiS₂), Hybrid organic–inorganic perovskites

UDC: 544.022+546.824]:620.3

CERIF
Classification:

P 410: Theoretical chemistry, quantum chemistry
T 150: Material technology

Creative
Commons
License Type:

CC BY-NC-ND

Захвалница

Ова докторска дисертација је резултат вишегодишње посвећености истраживању и научном усавршавању, али и резултат стрпљења и непоколебљиве вере у научни процес, интелектуалну искреност и потрагу за истином. Године одрицања и труда уткане су у овај рад, баш као и дубоко уверење да наука поседује моралну вредност која надилази појединца и усмерава нас ка вишим циљевима.

На овом путу сусретала су се многа отворена и затворена врата, свака пружајући различите прилике и искуства која су обликовала како рад, тако и сам процес његовог стварања. Због тога дугујем посебну захвалност свима који су ме подржавали, инспирисали и охрабривали да истрајем и растем, као истраживач, али и као личност.

Израдом ове докторске дисертације руководили су проф. др Александра Зарубица, редовни професор Природно-математичког факултета, Универзитета у Нишу, и проф. др Јелена Загорац, научни саветник ИНН „Винча“.

Теоријска и експериментална истраживања спроведена су у оквиру пројекта Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (пројекат ИИИИ 45012), под руководством проф. др Бранка Матовића, у оквиру тема 1702001, 1702101, 1702201 под руководством др Јелене Малеташкић и теме 1702313 којом руководи проф. др Дејан Загорац; НРСЕуропа3 Transnational Access програма за 2019. (НРС173ІКА7) и 2020. годину (НРС17ЕНYRZ), у сарадњи са Макс Планк Институтом за истраживање чврстог агрегатног стања, у Штутгарту, у Немачкој, у оквиру добијеног Европског НРС-Horizon2020 пројекта, под руководством проф. др J. Christian Schön и проф. др Дејана Загорца; билатералног пројекта – „ZnO/ZnS хетероструктуре, од теорије до експеримента“, сарадње између Републике Србије и Савезне Републике Немачке, (2020–2021); као и пројекта ESTEEM3 Transnational Access (ТА) – бр. 823717 (2022–2023), под руководством проф. др. Јелене Загорца.

Теоријски део истраживања обухваћен овом дисертацијом урађен је у „Лабораторији за теоријско испитивање материјала“ у Лабораторији за материјале

170, Института за нуклеарне науке „Винча“ и на „Nanoscale Science“ департману, Макс Планк Института за истраживање чврстог агрегатног стања, у Штутгарту, у Немачкој. Експериментална истраживања обухваћена овом дисертацијом урађена су у Лабораторији за материјале 170 и Лабораторији за Атомску физику 040, Института за нуклеарне науке „Винча“ и у Лабораторији за индустријску и примењену хемију, Департамана за хемију, Природно-математичког факултета у Нишу.

Најискренију захвалност дугујем свом ментору, проф. др. Александри Зарубици, на прихватању менторства, стручном вођству, безрезервној подршци, разумевању, ангажовању и помоћи током целог процеса, како израде ове дисертације, тако и током докторских студија. Посебно се захваљујем на поверењу, професионалном интегритету и спремности да заступа мој рад и професионалне квалитете у изазовним околностима.

Председнику комисије и свом супервизору у оквиру теоријске групе „Лабораторије за теоријско испитивање материјала“, проф. др Јелени Загорац посебну захвалност дугујем на ангажовању, подељеном знању, уложеном времену, стрпљењу и стручној помоћи приликом израде дисертације, као и пажљивом читању и конструктивним коментарима који су додатно унапредили квалитет рада.

Њихове смернице, сугестије и савети, били су од кључног значаја за обликовање ове дисертације.

Најискреније се захваљујем проф. др Бранку Матовићу на безрезервној подршци и поверењу од првог дана приступа Лабораторији за материјале ИИН „Винча“, на свим саветима, идејама и дискусијама током израде дисертације, као и научним смерницама и указаним приликама.

Захваљујем и руководиоцу Лабораторије за теоријско испитивање материјала, проф. др Дејану Загорцу на дугогодишњој сарадњи у оквиру теоријске групе, као и на бројним конструктивним дискусијама, размењеним идејама, подељеном знању и вештинама, те руковођењу пројектима од кључне важности за израду ове дисертације, а највише на непроцењивим смерницама за будуће научне изборе и каријеру.

Посебну захвалност изражавам проф. др J. Christian Schön на безрезервној научној и моралној подршци приликом израде ове дисертације, као и на руковођењу пројектима од значаја за овај рад и моје научно искуство, на успешној међународној сарадњи и интелектуалним разменама које су значајно обогатиле ово истраживање и обликовале моје научне вештине, као и на срдачном гостопримству током истраживачког боравка на Макс Планк Институту за истраживање чврстог агрегатног стања, у Штутгарту, у Немачкој.

Захваљујем и својим колегама и сарадницима из ИНН „Винча“, посебно др Марији Прекајски Ђорђевић и др Светлани Бутулији из Лабораторије за материјале 170, затим др. Јелени Поточник из Лабораторије за Атомску физику 040, као и колегама са Департмана за хемију, Природно-математичког факултета у Нишу, др Радомиру Љупковићу, др Марији Васић и Катарини Степић на помоћи приликом извођења експерименталног дела дисертације и несебичној подршци, саветима и размени мишљења.

На подршци и бодрењу, колегијалности, подељеном искуству, помоћи и размени идеја које су значајно допринеле истраживачком процесу, као и на заједничким студентским, докторандским годинама и бројним научним скуповима који су обогатили професионално искуство, посебно се захваљујем колегама Милану Пејићу, др Тамари Шкундрић, Алекси Луковићу, др Марији Чебели, др Игору Попову, др Владимиру Дамљановићу, др Драгани Јорданов, др Милени Росић, проф др. Ивани Цвијовић-Алагић, проф. др Матеју Фоновићу, колегама са Макс Планк Института за истраживање чврстог агрегатног стања, у Штутгарту, у Немачкој, и многим другим.

На крају, најдубљу захвалност дугујем својој породици, која ми је од најранијих дана улила подстрек и подршку да храбро бирам и пратим свој пут, као и драгим пријатељима и колегама, чија су вера у мене, присуство и стална подршка били неизоставни и у најизазовнијим тренуцима.

Садржај

1. Увод.....	1
1.1. Предвиђање структура, својстава материјала и енергетски пејзажи	6
1.2. Чиста и допирана једињења на бази TiO_2	8
1.3. Хибридни органско-неоргански материјали	13
2. Основи теоријских метода.....	21
2.1. Хартри-Фок теорија	24
2.2. Теорија функционала густине (DFT)	26
2.3. Базични сетови	30
2.4. Методе предвиђања структура.....	32
2.4.1. Метода атомске замене у примитивној ћелији (РСАЕ)	32
2.4.2. Генерисање 2D слабова и 3D суперћелија	33
2.4.3. Метода рударења података (ДМ)	33
2.5. Методе структурне оптимизације.....	34
2.5.1. Локална оптимизација (ЛО)	34
2.6. Визуализација структура	36
3. Принципи експерименталних метода	38
3.1. Рендгенска структурна анализа (XRD)	39
3.2. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)	39
3.3. ВЕТ метода порозиметрије	40
3.4. Фотокаталитичке реакције	41
4. Резултати и дискусија проучавања једињења на бази TiO_2	46
4.1. Резултати испитивања структура и својстава чистог TiO_2 једињења на <i>ab initio</i> нивоу	47
4.1.1. Предвиђање структура методама РСАЕ, ДМ и суперћелије.....	47
4.1.2. Структурна оптимизација методом ЛО.....	48
4.1.3. Упоредна анализа пронађених експерименталних и теоријских структура	54
4.1.4. $E(V)$ криве зависности енергије од запремине	55
4.1.5. $H(p)$ криве зависности енталпије од притиска	56
4.1.6. Теоријско испитивање својстава чистог TiO_2 једињења.....	57
4.2. Резултати испитивања структура и својстава допираних једињења на бази TiO_2 на <i>ab initio</i> нивоу.....	58
4.2.1. Предвиђање структура методама РСАЕ и суперћелије	58

4.2.2. Структурна оптимизација методом ЛО	60
4.2.3. Упоредна анализа пронађених структура	61
4.2.4. $E(V)$ криве зависности енергије од запремине	79
4.2.5. $H(p)$ криве зависности енталпије од притиска	83
4.2.6. Теоријско испитивање својстава допираних једињења на бази TiO_2	84
5. Резултати и дискусија испитивања допираних прахова наноструктурних материјала на бази TiO_2 експерименталним методама	93
5.1. Фазна карактеризација прахова рендгенском структурном анализом	95
5.2. Одређивање процента појединачних фаза у узорцима.....	95
5.3. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) за карактеризацију рељефа површине материјала	99
5.4. Нискотемпературна адсорпција и десорпција (течног) азота за карактеризацију порозног система материјала применом Брунауер, Емет и Телер методе (<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>)	112
5.5. Испитивање потенцијалне примене наноструктурних материјала у одабраним фотокаталитичким реакцијама	115
6. Резултати и дискусија проучавања хибридних органско-неорганских материјала	129
6.1. Резултати испитивања структура и енергетских пејзажа различитих конформација аминокиселине глутамин (Л) на чистим и допираним 2D структурама на бази TiO_2	130
6.2. Резултати испитивања структура и енергетских пејзажа 3D перовскитских структура на бази органског катјона гванидинијума и различитих неорганских катјона и анјона	148
7. Закључак	178
8. Литература	193
9. Додатак	216
9.1. Додатак 2. поглавља.....	217
Додатак 2.3. под-поглавља.....	217
9.2. Додатак 4. поглавља.....	223
9.3. Додатак 5. поглавља.....	225
Додатак 5.5. под-поглавља.....	225
9.4. Додатак 6. поглавља.....	260
Додатак 6.1. под-поглавља.....	260
Додатак 6.2. под-поглавља.....	311
10. Извод	338

11. Summary	341
12. Биографија	344
13. Библиографија	346
14. Изјаве аутора	358

Неки од актуелних проблема данашњице у оквиру научних истраживања су проналажење нових лекова и нових, обновљивих, извора енергије [1]. Унапређивање већ познатих материјала, као и дизајнирање нових, посебно хибридних органско-неорганских материјала, њихове структуре и карактеристика, могу бити нека од потенцијалних решења ове проблематике. У науци о материјалима, а посебно у примењеној хемији, комплементарност теоријског и експерименталног приступа је од великог значаја [2]. Ово је често тешко постићи на самом почетку истраживања нових материјала, али теоријска предвиђања умногоме доприносе и подстичу унапређивање и развој експерименталних метода [3].

Оксиди метала структуре типа AX_2 , као и једињења структуре перовскита типа ABX_3 , недопирана и допирана различитим катјонима, односно анјонима, као и дизајнирани хибридном структуром додавањем органских молекула, предмет су истраживања ове дисертације [4, 5]. Моделоване су 3D и 2D структуре, различитих морфологија, као и предвиђани ефекти допирања ових једињења на њихову структуру и различите карактеристике, укључујући и њихове интеракције са органским молекулима.

Прегледом литературе, за испитивање је одабран титан(IV)-оксид као једињење структуре типа AX_2 чије су кристалне модификације, као и полупроводничка и фотокаталитичка својства опште познати, са различитим применама у хемији и индустрији (од електронике и катализе, преко хемије животне средине до производње соларних ћелија и медицине) и чија се синтеза релативно лако спроводи експериментално [6].

Изведено је теоријско испитивање више различитих кристалних модификација титан(IV)-оксида, као и њихових фазних прелаза и електронско-оптичких својстава [4, 7]. Теоријско допирање и анјонска измена сумпором у различитим концентрацијама (0 %, 25 %, 50 %, 75 % и 100 %) три различита типа структуре титан(IV)-оксида (анатаз, рутил и CdI_2 тип) у облику чврстих раствора TiO_2/TiS_2 , може довести до важних сазнања на нивоу зависности особина од структуре ових једињења и концентрације присутних анјонских врста. Запажене су различите промене у структури, под условима повишених

притисака, као и промена карактера електронских и оптичких особина ових једињења, потенцијално применљивих у производњи термоелектричних материјала, материјала за складиштење електричне енергије, пуњивих батерија и слично. Модификација анатаз, која је термодинамички метастабилна, са вредношћу ширине енергетског процепа (енг. *band gap*) од 3,2 eV [7], показује већу хемијску реактивност са аспекта хемије површина и површинских процеса од термодинамички најстабилније модификације рутил [5], те је, стога, била доминантна структура у експерименталним и теоријским истраживањима у оквиру ове дисертације. У циљу побољшања различитих особина и потенцијално шире примене, допирани су 2D и 3D структуре анатаза различитим катјонима. Теоријско допирање атомима Au, Ag и Cu кристалне 3D структуре анатаза, дизајнирањем суперћелија, као и експерименталном синтезом, вршено је у концентрацијама допанта од 0,93 %, 1,85 % и 6,25 %. Након синтезе ових нанопрахова из раствора и након калцинисања, вршена је карактеризација нанопрахова методама рендгенске дифракционе анализе, скенирајуће електронске микроскопије, порозиметрије и испитивање могуће примене у различитим фотокаталитичким процесима. Повезивање неорганских система са органским је један од важних путева проналажења нових лекова, метода лечења и корисних увида у различите биолошке процесе [5]. Туморске ћелије имају повећану потребу за аминокиселинама због њихове брзе пролиферације, а поједине аминокиселине, као што је нпр. глутамин (Л), имају важне улоге у метаболизму ћелија рака. Како је један од неорганских материјала који може показати антитуморска својства титан(IV)-оксид, а његова модификација анатаз показала највећу површинску реактивност, у овој дисертацији се теоријски испитује органско-неорганска интеракција молекула глутамин са површином анатаза. Моделоване су и локално оптимизоване 2D структуре анатаза, недопирани и допирани (Au, Ag и Cu катјонима) са морфологијом површина типа 001 и 101, а затим на сличан начин и оптимизован молекул глутамин (Л) у вакууму. Постављање унапред оптимизованог молекула глутамин у различитим оријентацијама на релаксирани површине супстрата и вршење *ab initio* релаксација молекула и површинских слојева супстрата могу симулирати и показати неке од

потенцијалних физичких интеракција између молекула и површине, применљивих у биомедицини (дизајнирање антитуморских лекова, нових метода циљане доставе лекова и сл.).

Такође, преглед литературе показује да је последњих година развој соларних ћелија типа перовскита привукао велику пажњу као потенцијални „зелени” извор енергије који би ускоро могао да замени фосилна горива [8, 9]. Дизајн чврстих хибридних органско-неорганских соларних ћелија типа перовскита показује брз напредак у повећању ефикасности конверзије енергије, са резултатима до 24 % постигнутим у 2019. години и добија на значају на тржишту фото-напонских уређаја. Јединствена оптичка и електронска својства хибридних перовскита подстичу проучавање ових структура и експериментално и теоријски. Ова истраживања имају за циљ повећање хемијске стабилности, као и смањење вредности ширине енергетског процепа кристалних перовскита што омогућава бољу проводљивост и померање опсега апсорбације, како би се произвеле најефикасније соларне ћелије овог типа. Конвенционалне соларне ћелије типа перовскита углавном садрже токсично олово, које доприноси загађењу животне средине, па је решење пронађено у замени олова неким нетоксичним металом. 3D структуре перовскита имају општу формулу ABX_3 , а хибридне органско-неорганске структуре перовскита у овој дисертацији дизајниране су помоћу органског катјона, гванидинијума, $A = (C(NH_2)_3^+)$, и различитих неорганских катјона $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$ и анјона $X = (I^-, Br^-, Cl^-, F^-)$. Неоргански катјони и анјони су изабрани на основу њиховог места у периодном систему елемената и њиховог оксидационог броја.

Циљ ове докторске дисертације је унапређивање карактеристика неких од већ познатих материјала и дизајнирање нових, хибридних органско-неорганских материјала на теоријском нивоу са потенцијалном експерименталном применом у области заштите животне средине, потом у биомедицини, производњи соларних ћелија и развоју обновљивих извора енергије. Један од циљева дисертације је унапређивање досадашњих метода и софтвера који се користе у теоријској хемији, у виду прикупљања нових

података и прилагођавања што оптималнијем испитивању нових хемијских система или једињења/модификација које до сада нису испитиване. Такође, подаци добијени овим теоријским истраживањима могу бити од користи за унапређивање потенцијалних експерименталних приступа и метода у циљу синтезе и карактеризације ових материјала, као и њихове потоње примене. Конкретно, циљеви дисертације се заснивају на побољшању полупроводничких и фотокаталитичких својстава титан(IV)-оксида допирањем, односно анјонском/катјонском изменом атомима S, Au, Ag и Cu, чиме се постиже смањење ширине енергетског процепа и тиме потенцијално повећава проводљивост материјала, односно, проширује спектар потенцијално апсорбујућих таласних дужина из спектра електромагнетног зрачења [7]. Такође, запажена антитуморска својства титан(IV)-оксида се циљано побољшавају катјонском изменом са Au, Ag и Cu атомима, чиме се индукују јаче интеракције између материјала и органског молекула од интереса, у циљу спречавања раста ћелија канцера. Моделовање оваквих интеракција је посебан изазов у теоријској хемији, с обзиром да се спроводи изузетно захтевним квантно-хемијским прорачунима, који трају дуго и захтевају велику количину компјутерских ресурса [5]. Такође, моделовање и прорачуни ових структура се по први пут изводе одабраним софтверима и методама, што такође има за циљ тестирање и потенцијално унапређење истих. На овај начин се теоријским предвиђањима добија увид у промену структуре и одређених карактеристика једињења структуре типа AX_2 у 2D и 3D облику, као и њихових интеракција са одабраним органским молекулом, која се тестирају и упоређују накнадним одабраним експерименталним методама синтезе и карактеризације.

Моделовање хибридних органско-неорганских 3D структура перовскита опште формуле ABX_3 , са одабраном органском компонентом катјона гванидинијума и различитих неорганских катјона и анјона, има за циљ повећање хемијске стабилности и смањење вредности ширине енергетског процепа, што омогућава бољу проводљивост и померање опсега апсорбације, како би се повећала ефикасност соларних ћелија овог типа структуре [9]. Такође, поред циља да се дизајнира потенцијално најефикаснији

извор „зелене енергије“, одабране органске и неорганске компоненте за дизајнирање соларних ћелија типа перовскита доприносе смањењу будућег загађења животне средине изазваног одлагањем материјала овог типа структуре.

Сва наведена истраживања у циљу побољшања одређених карактеристика материјала, пружају увид у структуру и стабилност моделованог материјала, што се постиже бројним теоријским прорачунима и добијањем минималних енергија за новонастале дизајниране системе. Ови подаци отварају низ могућности за будућа испитивања ових и сличних материјала, како на теоријском, тако и на експерименталном нивоу, као и будуће планиране примене материјала.

1.1. Предвиђање структура, својстава материјала и енергетски пејзажи

Потрага за новим једињењима са интересантним особинама једно је од кључних задатака неорганске хемије и науке о материјалима. Иако су научници успешно синтетисали многе нове материјале и проучили њихова својства, чисто експериментални приступ више није једини начин за откривање нових једињења. Теоријско предвиђање нових једињења и (мета)стабилних модификација постојећих материјала, праћено њиховом синтезом, брзо се развија као алтернативни приступ [3, 10-16]. На основу теоријских истраживања може се предложити експериментални пут хемијске синтезе, предвидети њихов исход, као и предвидети или оповргнути првобитно постављена хипотеза. Једно од најбитнијих питања савремене хемије чврстог стања и нанотехнологија је развој опште методологије за предвиђање могућих (мета)стабилних кристалних и нанокристалних модификација, као и истраживање могућих транзиционих путева између њих. Истраживање енергетских пејзажа има кључну улогу у детерминисању или предвиђању могућих структура наноматеријала, као и испитивању њихове стабилности. Један од савремених начина решавања овог проблема је комбинација рударења података и квантно-механичких алата у циљу предвиђања нових једињења и њихових структура [17-19].

У зависности од потенцијалне примене материјала, коришћењем теоријских метода могуће је испитати њихове структурне, електронске, оптичке, механичке особине, итд. [19, 20] У овој дисертацији испитивани су енергетски пејзажи изабраних хемијских система, а потом њихове структурне и електронске особине на основу добијених података и коришћених алгоритама, док су особине синтетисаних једињења испитиване и различитим експерименталним методама карактеризације, као комплементаран приступ теоријском испитивању материјала. Концепт енергетског пејзажа све више добија на значају у разумевању структурних, термодинамичких и динамичких својстава чврстих неорганских материјала [21]. Примери „енергетских“ пејзажа у природним наукама су бројни, посебно у контексту функција атомских конфигурација: потенцијалне енергије или енталпије хемијских или физичких система, као и слободне енергије која се односи на метастабилна стања представљена као локално ергодичне области пејзажа [21, 22]. Енергетски пејзаж функције састоји се од три елемента: стање простора, однос окружења или класа кретања у стању простора, и функција енергије. Стање простора је скуп свих микростања система који се истражује, на пример, свих могућих распореда N атома у тродимензионалном простору, свих могућих распореда атома унутар периодично понављане кристалографске ћелије (периодична апроксимација бесконачног кристала) заједно са параметрима ћелије, или свих могућих рута које атом може прећи унутар изолованог система. Стање простора овде може бити континуалано или дискретно.

Што се тиче типова алгоритама за истраживање пејзажа, они се могу класификовати према својствима предела који се анализирају: глобалне оптимизације, односно тражења глобалног минимума, као и идентификације (свих) локалних минимума од физичког или хемијског значаја; истраживања баријера, која обухватају проналажење седластих тачака и мерење вероватноћа фазних прелаза; и процене густине стања или густине локалних минимума у односу на енергију, било на локалном или глобалном нивоу. У ове сврхе развијен је велики број алгоритама, од којих су многи усмерени на идентификацију глобалних и локалних минимума. Упркос њиховој разноврсности,

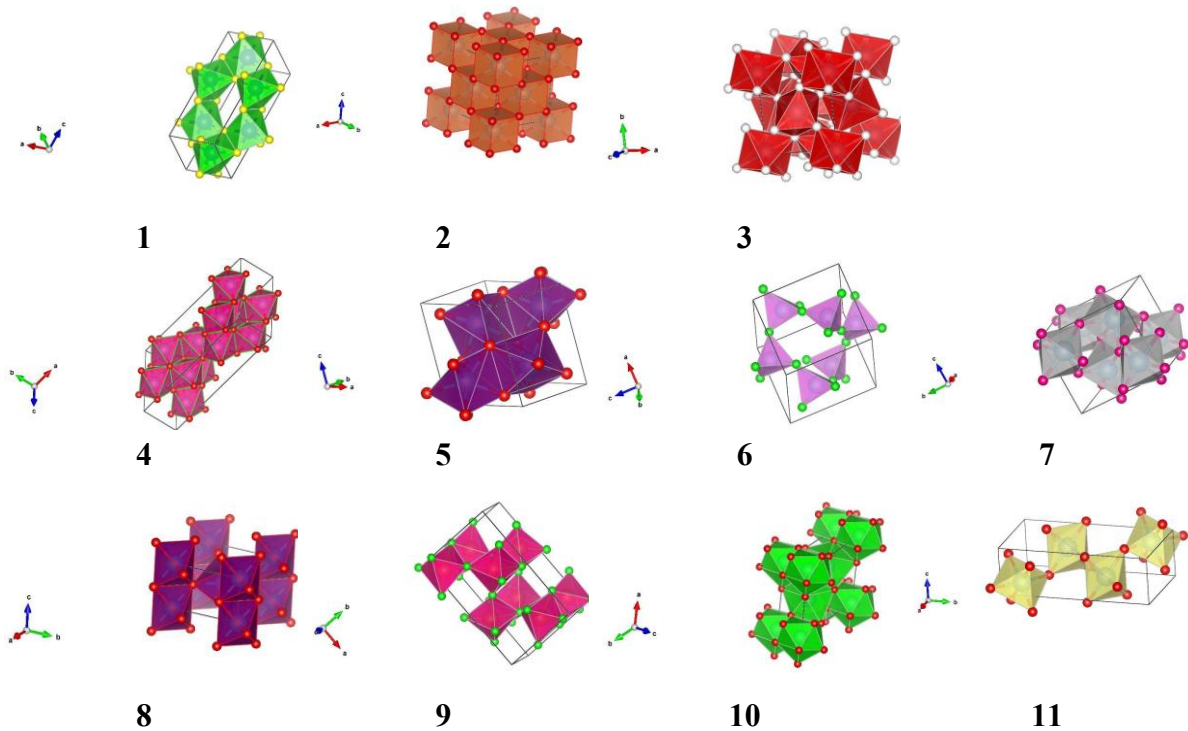
већина ових алгоритама се састоји од интелигентних комбинација неколико основних елемената или елементарних корака, уз додатак сложених мета-алгоритама. Ови мета-алгоритми комбинују основне технике претраживања у сложеније варијанте, често користећи информације прикупљене у раним фазама алгоритама. Они такође могу истовремено покретати више инстанци алгоритама, било као интерактивне или независне ансамбле „шетача“ који истражују пејзаж. Истраживања енергетских пејзажа, од идентификације и класификације локалних минимума до развоја све прецизнијих модела пејзажа, представљају важан алат у хемији, физици, биологији, математици и свим областима где се појаве и процеси могу описати или визуализовати као дешавања на хиперповршини функција у простору микростања [22].

1.2. Чиста и допирана једињења на бази TiO_2

Значај истраживања кристалних оксидних структура формуле AX_2 огледа се у различитим својствима која таква структура пружа и тиме налази примену у разним областима науке и индустрије. У овој дисертацији ће бити представљен AX_2 тип структуре једињења и преглед теоријских испитивања једињења TiO_2 и његових различитих кристалних модификација. Титанијум оксиди граде неорганска једињења титаната [6, 23] који су дијамагнетици беле боје нерастворљиви у води. Последњих година је полупроводнички материјал титан(IV) оксид, који има велики број полиморфних фаза у широком опсегу притисака и температура, привукао посебну пажњу [24]. Једињења опште хемијске формуле AX_2 могу бити јонске, ковалентне или молекулске структуре, што зависи од величине атома и поларизационих особина атома који граде једињење [25].

Титанијум диоксид (TiO_2), оксид прелазног метала Ti, добро је истражен и експериментално и теоријски [1, 4], међутим и даље привлачи пажњу као широкопојасни полупроводник са фотокаталитичким својствима и применљивошћу у различитим областима (производња соларних ћелија, деконтаминација од загађујућих материја, елиминација микроорганизама, супресија ћелија рака итд.) [1, 26-30]. Експериментална и теоријска проучавања овог материјала могу пружити различите податке о стабилности

појединих кристалних модификација и њихових прелаза. Поред најпознатијих кристалних TiO_2 структура, анатаза ($I4_1/amd$) и рутила ($P4_2/mnm$), у природи се могу наћи и неке друге модификације, теоријски симулиране и добијене експериментално под одређеним условима, са следећим просторним групама (ПГ): $Pbca$ (брукит), $C2/m$ ($\text{TiO}_2\text{-B}$), $P2_1/c$ (ZrO_2), $P3_12_1$ (кварц-нискосиметричан), $Pa-3$ (пирит), $Fm-3m$ (флуорит), $Pbcn$ ($\text{TiO}_2\text{-II}$), $P-62m$ (Fe_2P тип), $Pbnm$ ($\text{TiO}_2\text{-R}$) [27, 28] (Слика 1.1.), чији се структурни параметри добијени експериментално или теоријски могу наћи у ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) бази података [31, 32]. Термодинамички најстабилнија модификација TiO_2 је тетрагонални рутил, док се на повишеним температурама метастабилни тетрагонални анатаз и метастабилни ромбични брукит иреверзибилно трансформишу у рутил [1]. Истраживањем широког спектра модификација TiO_2 и њихових фазних прелаза може се стећи увид у њихов однос структура/својства и неопходне услове за будућа потенцијална експериментална/теоријска истраживања [33-35]. Важна информација о њиховим оптичким и електронским својствима је вредност ширине енергетског процепа (енг. *band gap*), одређена за рутил 3,02 eV и за анатаз 3,2 eV [29, 36-38], чије се сужавање може омогућити допирањем различитим катјонима и ањонима [7, 39, 40].



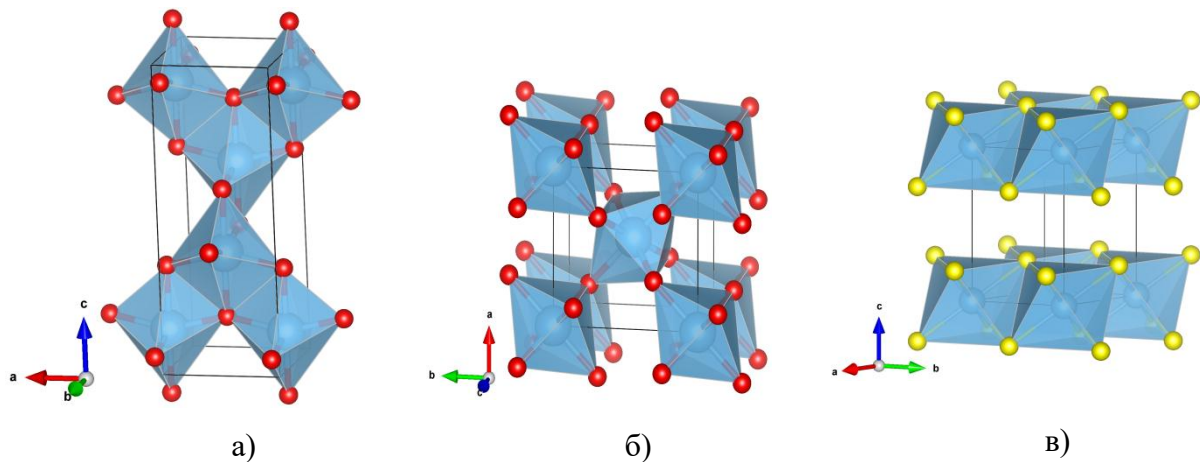
Слика 1.1. Структуре 11 различитих модификација TiO_2 : 1) анатаз, 2) флуорит, 3) пирит, 4) $\text{TiO}_2\text{-B}$, 5) ZrO_2 , 6) кварц-нискосиметричан, 7) $\text{TiO}_2\text{-II}$, 8) рутил, 9) брукит, 10) Fe_2P , 11) $\text{TiO}_2\text{-R}$, преузетих из ICSD базе података, визуализоване VESTA програмом [41, 42].

Пошто се природна сунчева светлост састоји од 5 % ултраљубичастог (енг. *Ultraviolet*, UV), 43 % видљивог (енг. *Visible*, Vis) и 52 % инфрацрвеног (енг. *Infrared*, IR; IC у даљем тексту) зрачења, TiO_2 има ограничену UV активност, а чист TiO_2 не апсорбује видљиву светлост. Да би се побољшала његова фотокаталитичка ефикасност, једно од потенцијалних решења је померање апсорпционог распона од UV до Vis области спектра електромагнетног зрачења, што се може постићи допирањем TiO_2 металима и неметалима [43-56].

Када је реч о потенцијалним металним и неметалним допантима, у овој докторској дисертацији испитиване су структуре анатаза допирани атомима S, Au, Ag и Cu, у различитим концентрацијама (0–100 %), на различите начине, као и са различитим циљевима.

У случају 100 % теоријске измене кисеоника сумпором, добијен је TiS_2 који има примену као катодни материјал у пуњивим батеријама, материјал за складиштење

водоника и у производњи термоелектричних материјала [57-59]. Титанијум дисулфид (TiS_2) кристалише у хексагоналној просторној групи $P3m1$, показујући структурни тип CdI_2 са карактеристичним слојевима [60-63] (Слика 1.2. (в)).



Слика 1.2. а) структура TiO_2 анатаз, б) структура TiO_2 рутил, в) структура TiS_2 , типа CdI_2 ; Атоми кисеоника и сумпора су означени црвеном и жутом бојом, респективно.

С обзиром на електронску структуру TiS_2 , у литератури се налази много противречних резултата, у распону од полуметалног [58, 62, 64-67] до полупроводничког понашања [59, 68-75]. Експерименти такође остављају ово питање отвореним, јер постоје резултати о природном, благом одступању од стехиометрије TiS_2 , са присуством атома Ti у ван дер Валсовом процепу. Ово компликује одређивање електронског својства, јер експерименталисти не могу да одреде тачан хемијски састав материјала чија су физичка својства одређена. *Stoliaroff* и др. (2019) [76] показују да ван дер Валсове интеракције морају да се третирају коришћењем ефеката дисперзије како би се добила експериментална кристална структура и одговарајући c/a однос. Заиста, теоријски прорачуни доказују да када се користе прецизни рачунски алати, хексагонални кристални TiS_2 је полупроводник са малом ширином енергетског процепа, док се приликом коришћења апроксимације генерализованог градијента (GGA) PBE (енг. *Generalised Gradient Approximation*, GGA; PBE, функционал који су предложили *Perdew*, *Burke* и *Ernzerhof*) функционала добија полуметални карактер.

Пошто ова два крајња члана (TiO_2 и TiS_2) чврстог раствора $\text{TiO}_{1-x}\text{S}_x$ имају различите кристалне структуре и електронска својства, било је занимљиво пратити ефекат мешања ових једињења и поменуте карактеристике. Сумпор као елемент халогена из исте групе периодног система елемената као и кисеоник (и као ањон са -2 оксидационим стањем) изабран је као допант TiO_2 структура код многих аутора [56, 77-80].

Wang & Lewis (2006) [53] и *Chen & Burda* (2008) [43] истраживали су чисте и сумпором допирание структуре анатаза и рутила и њихова електронска својства. Теоријски одређене вредности ширине енергетског процепа биле су следеће: за анатаз 3,26 eV [43], 2,22 eV [81], 2,0 eV [82]; а за рутил 3,05 eV [43], 2,0 eV [83], док су експериментално одређени подаци за анатаз били 3,2 eV [84] и 3,42 eV [85], а за рутил 3,06 eV [86].

Добијени теоријски подаци о допирању сумпором од истих аутора [43] (*Chen & Burda*, 2008) сугерисали су да нижа концентрација од 0,26 % допираног сумпора није показала значајно сужавање енергетског процепа (> 3 eV), док је концентрација од 5,6 % сумпора показала значајан црвени помак ивице валентног појаса, 2,2 eV за анатаз и до 2,3 eV за рутил, што значи да су фотокаталитичка својства побољшана вишим концентрацијама допаната. Ти резултати су се добро слагали са експерименталним подацима. Недавно је коришћена једноставна метода за синтезу слојева титанијум-оксида допираног сумпором и откривене су хетероструктуре $\text{TiS}_2\text{-TiO}_2$ у том систему [87].

У овој дисертацији су теоријски испитане структурне особине три различита кристална типа структуре и проучавани њихови фазни прелази након ањонске измене сумпором (S^{2-}) у различитим концентрацијама. Изабрани су типови структуре анатаз, рутил и CdI_2 модификације за $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$ *ab initio* оптимизацију структура. Титанијум диоксид је замењен са 25 %, 50 %, 75 % и 100 % сумпора, а потом су одређена електронска својства и израчунате и анализирани вредности ширине енергетског процепа.

Такође, да би се испитала и побољшала потенцијална примена TiO_2 у биомедицини, у овој дисертацији је анатаз допиран катјонима Au, Ag и Cu у три различите концентрације: 0,93 %, 1,85 % и 6,25 %, експериментално и теоријски, у циљу проналаска структуре материјала који може дати најоптималнију вредност енергетског процепа или показати најоптималније интеракције са биолошким системима.

1.3. Хибридни органско-неоргански материјали

Проучавање интеракције неорганских система са органским је веома важан пут за проналажење нових лекова и метода лечења [5, 88]. Туморске ћелије због своје брзе пролиферације показују повећану потражњу за аминокиселинама, стога циљани утицај на њихов метаболизам постаје потенцијална онколошка терапијска стратегија. Један од неорганских материјала који показује антитуморска својства је титанијум диоксид, док је утврђено да се његовим допирањем појачава интеракција са биолошким системима. Разумевање молекуларних органско-неорганских интеракција у биолошким срединама је од великог значаја за расветљавање физиолошких процеса, безбедну примену медицинских импланата, лекова, система за испоруку лекова, ефикасност површинских биосензора, генетски инжењеринг итд [89, 90]. Генерално, аминокиселине, које чине градивне блокове ћелијске мембране, пептиди, протеини и генетски материјал, играју главну улогу у биолошким системима, док неке од туморских ћелија (које изазивају болести које се налазе на врху стопе морталитета - карцином плућа, дојке и дебелог црева) показују повећану потражњу за аминокиселинама због њихове брзе пролиферације [91].

Последњих година теоријске студије су могле да подрже и допуњују експериментални рад у области (био)молекула на разним врстама метала или неорганских површина, као што су теоријске студије адсорпције одређене аминокиселине на анатазу [90], ZnO [91], Pt [92], или механизми везивања за рутил [93, 94], док су транспортни и унутрашњи путеви синтезе за цистеин, серин и глутамин били најзанимљивије мете за развој нових редокс-базираних терапија [95, 96]. Недавне студије су показале да туморске ћелије мењају метаболичке путеве који укључују глутамин који је недавно идентификован као алтернативно гориво, уместо глукозе, у циклусу

трикарбоксилне киселине (енг. *Tricarboxylic Acid Cycle* - ТСА) у ћелијама рака [96], а многе туморске ћелије зависе од екстрацелуларног глутаминског азота за преживљавање. Глутамин ($C_5H_{10}N_2O_3$) који се састоји од 20 атома и аминске, амидне и карбоксилне функционалне групе, није есенцијална аминокиселина, али је често препозната као условно есенцијална аминокиселина [97], јер игра централну улогу у хуманом метаболизму азота, протеина и енергије [98-103], и главни је извор горива за ћелије. Неки метаболички процеси захтевају високу потражњу за глутамином за пролиферацију туморских ћелија, који подржавају раст тумора олакшавајући производњу енергије и изградњу материјала у биосинтези [98] и може регулисати редокс контролу, транскрипцију гена и интрацелуларну сигнализацију [104-106]. Стога, циљан утицај на метаболизам глутаминског азота постаје обећавајућа онколошка терапијска стратегија [97].

Поред тога, аминокиселине се често користе као модел система при проучавању својстава протеина у различитим срединама [107, 108]. Таква истраживања могу описати адсорпцију аминокиселина на, нпр., нанокристалним површинама неких модификација TiO_2 и анализу Гибсове слободне енергије адсорпције, као и термодинамичке и каталитичке карактеристике аминокиселина. Овде је примећено да је TiO_2 , као фотокаталитички материјал са много практичних примена [109], посебно занимљив, јер је један од неорганских материјала који показују антитуморска својства; на пример, фотодеградација аминокиселина преко UV-побуђених TiO_2 честица је показала неке обећавајуће резултате [110]. Функционалне групе аминокиселина имају важну улогу у фотокаталитичкој деградацији — карбоксилна група обезбеђује формирање стабилног површинског комплекса, док аминска група може допринети формирању површинског комплекса механизмима водоничног везивања или размене лиганда [104, 111-113]. Конкретно, познато је да присуство $-NH_2$ и $-OH$ група значајно појачава токсичне ефекте у поређењу са $-COOH$ групом [28]. Да бисмо боље разумели утицај адсорпције на структуре протеина, потребно је свеобухватно разумевање интеракција аминокиселина-наночестица [113, 114]. Утврђено је да допирање TiO_2 побољшава интеракције са биолошким системима: Au / Ag / Cu-допирани TiO_2 честице показале су токсичне ефекте

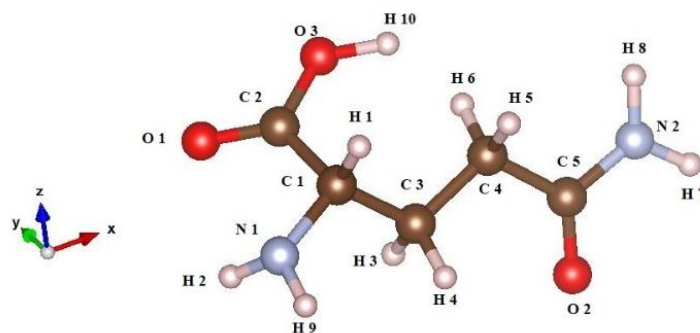
на ћелијске линије рака грлића материце [115] и на хуманом карциному дебелог црева [116-124].

Додавање наночестица сребра побољшава патофизиолошке ефекте фотокаталитичких система, и слично, цитотоксична активност Cu допанта у TiO_2 резултира високом бактерицидном активношћу чак и под врло slabим зрачењем UV светлости [125]. Присуство ових метала на површини TiO_2 може побољшати пренос наелектрисања и ефикасност одвајања, што доводи до побољшаних фотокаталитичких перформанси. Штавише, примећено је да виталност ћелија зависи од концентрације честица, типова ћелија и површинске хемије [126]. Још једна потенцијална примена проучавања интеракција глутамин- TiO_2 је развој нових фотокаталитичких материјала, одржавање животне средине и конверзија енергије [127]. Многе студије се фокусирају на (101) површинску оријентацију анатаза (једна од модификација кристала TiO_2) [88, 89, 109, 110, 128], међутим, површинска оријентација (001) има мању стабилност и реактивнија је и може значајно допринети активности у површинској хемији анатаза у овим интеракцијама [88-90, 109, 110, 129]. Студије су показале да глутамин може да ступи у интеракцију са TiO_2 слојевима кроз различите врсте механизма, укључујући водоничну везу, електростатичке интеракције и ван дер Валсове силе [128, 130].

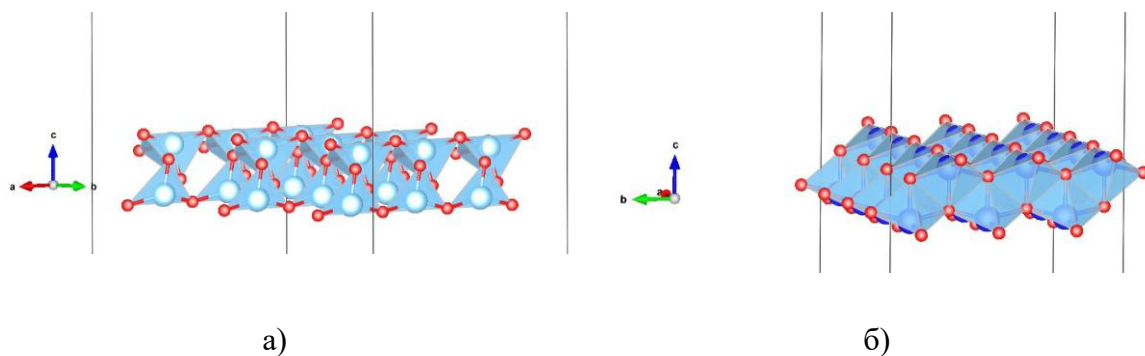
Дакле, моделовање молекула [131], површина [132], нискодимензионалних система [133], као и њихове комбинације су од великог значаја у истраживању глутамин на површинама TiO_2 . Пошто племенити метали побољшавају нека својства титанијум диоксида, као што су антиканцерогена и антимикробна својства, оптимизоване структуре титанијум диоксида у овој дисертацији су допирани Au , Ag и Cu катјонима стварајући велике суперћелије, како би се подржала аминокиселина и опонашале потенцијалне експерименталне поставке. Поред тога, различите конформације молекула глутамин (L) на различитим површинама анатаза и њихове интеракције у вакууму, односно без растварача, испитане су извођењем квантно-хемијских прорачуна. Откривено је да у зависности од оријентације молекула при интеракцији са површином

и у зависности од врсте присутног допанта, опажају се различите појаве, укључујући дисоцијацију атома водоника и декомпозицију молекула глутамин.

Систем који се проучава, састоји се од једног молекула глутамин (Слика 1.3.) који је постављен на две различите површине (101 и 001) анатаз модификације TiO_2 (Слика 1.4). Испитивана су оба типа површине чистог анатаза и допираног једним атомом метала (Au, Ag и Cu). Овде нису били присутни молекули растварача, односно моделовани глутамин-анатаз систем је стављен у вакуум.



Слика 1.3. Молекул глутамин (Л), визуализован VESTA програмом [41, 42] (Легенда боје атома: С – браон, О – црвено, N – светло плаво, H – розе).



Слика 1.4. 2D слабови анатаза, визуализовани VESTA програмом [41, 42] – а) 101 тип површине; б) 001 тип површине; (Легенда боје атома: Ti – плаво, O – црвено).

У овој дисертацији су такође испитивана једињења перовскитске структуре, чија је општа формула ABX_3 . Тетрагонални перовскити имају примитивну, P кристалну решетку, и кристалишу у просторној групи $Pm-3m$ [2, 134]. Катјонске позиције А и В може заузети већина катјона из периодног система елемената, али врста ањона X

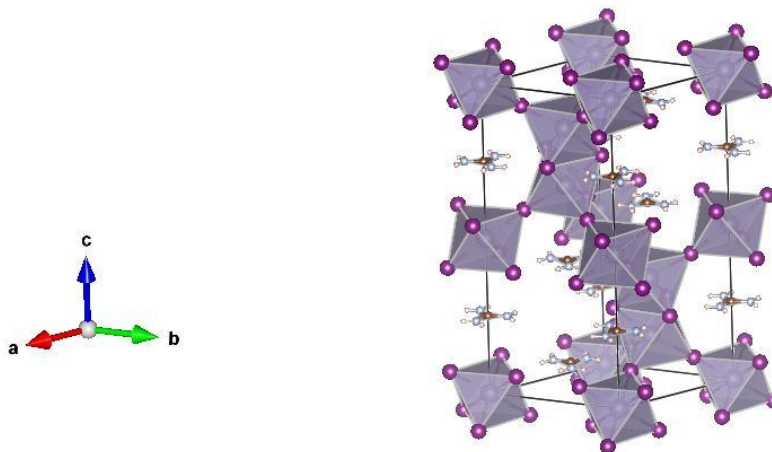
одређује који катјон се може јавити у перовскитској структури. Код присуства једновалентних анјона као што су H^- , F^- , Cl^- , Br^- и I^- , катјон А такође мора бити једновалентан (Na^+ , K^+ , Rb^+), а катјон В двовалентан (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} ...). У овој дисертацији су испитиване хибридне перовскитске структуре, уз присуство органског једновалентног катјона гванидинијума на месту А катјона, док је на месту В катјона и Х анјона вршена измена различитим хемијским елементима, у циљу добијања што повољнијих електронских својстава материјала, са што већом хемијском стабилношћу.

Последњих година, развој перовскитских соларних ћелија (енг. *Perovskite Solar Cell* - PSC) привукао је велику пажњу као извор „зелене” енергије који би ускоро могао да замени фосилна горива [135]. Дизајн чврстих хибридних органско-неорганских перовскитских (енг. *Hybrid Organic-Inorganic Perovskites*, HOIP) соларних ћелија показао је брз напредак у повећању ефикасности конверзије енергије (енг. *Power Conversion Efficiency* - PCE) до 24 % у 2019. години и добио је на значају на тржишту фото-напонских уређаја [8, 135, 136]. Конвенционалне перовскитске соларне ћелије углавном садрже токсично олово, које доприноси загађењу животне средине, па је решење пронађено у замени олова неким нетоксичним металом. 3D перовскити у те сврхе имају општу формулу ABX_3 , где је А већи катјон [137], обично неоргански Cs^+ [138], или органско једињење у хибридном органско-неорганским перовскитским структурама (метиламонијум (МА), формаидинијум (FA), диметиламонијум (DMA), гванидинијум (GA) [139]...); В је мањи катјон, обично метал, који је у досадашњим студијама и пракси био Pb^{2+} , али је успешно замењен са $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$, Ge^{4+} , Co^{2+} , Mn^{2+} ... [135, 137, 139]; Х је анјон, који је у халогеним перовскитима атом халогена (I^- , Cl^- , Br^- ...) [139-141].

Јединствена оптичка и електронска својства хибридних перовскита подстичу проучавање ових структура и експериментално и теоријски [139]. Ова истраживања имају за циљ повећање хемијске стабилности, као и смањење вредности ширине енергетског процепа кристалних перовскита, што омогућава бољу проводљивост и помера опсег апсорпције, како би се произвеле најефикасније соларне ћелије од

перовскита [9]. Та побољшања се могу постићи заменом органског једињења са практичнијим, коришћењем обрнуте планарне (p-i-n) архитектуре уређаја и коришћењем мешаних ко-катјона или ко-додатака, да би се формирале хибридне 2D/3D кристалне структуре, итд. [135].

Једна од кључних предности перовскита је једноставност њихове припреме [139], а нека од истраживања су показала успешне експериментално добијене резултате као што је вредност од 2,5 eV за енергетски процеп једињења GA-GeI₃ [142]. *Stoumpos* и сарадници [8] су синтетисали GA-SnI₃ у хексагоналној просторној групи *P6₃/m* и доказали снажну тенденцију халогених перовскита да стабилизују фазе хексагоналног перовскита (Слика 1.5. - параметри јединичне ћелије предложене структуре пронађени су у бази података ICSD и визуализовани су програмом VESTA [41]).



Слика 1.5. Експериментално одређена јединична ћелија GA-SnI₃ (GA – гванидинијум катјон, C(NH₂)₃⁺; Sn – Durand базични сет) структуре (просторна група *P6₃/m* (176)), преузета из *Stoumpos* и др. [8] студије и ICSD базе података [32], визуализовано програмом VESTA [41].

Кајал и др. [142] су се бавили побољшањем оптичких својстава α -Cs-PbI₃ перовскита стабилованих са Ва. *Manzhos* и др. [143] су извршили DFT студију са GGA и хибридном функционалима за GA и FA супституцију органског једињења MA у MA-центричним MA-PbI₃ и MA-PbBr₃ хибридном перовскитима. Резултати сугеришу да MA и GA уводе (празна) стања дубоко у проводном појасу, док постоје FA-центрична стања

на удаљености од 1 eV од ивице проводљивог појаса у оба типа перовскита [143]. Хе и др. [144] су извршили неадијабатску (енг. *Nonadiabatic*, NA) молекулску динамику на MA-PbI₃ хибридним перовскитима и предложили разматрање симултаних промена у саставу и органских (MA⁺, FA⁺, GA⁺) или неорганских (Cs⁺) катјона, и халогенида (I⁻, Br⁻, Cl⁻), да би се постигле чврсте и стабилне структуре са жељеним ширинама енергетског процепа. Многи аутори су успешно користили гванидинијум као органску фазу у хибридним органско-неорганским перовскитима за предвиђање теоријске структуре и потенцијално побољшање њихових особина [145-148].

Надаље, постоје претходни извештаји о побољшаној фазној стабилности перовскита на бази халогенида олова путем допирања органским катјонима [149-151], стварањем слојевитих хибридних перовскита на бази гванидинијума са Sn/Pb или Sn/Ge В-катјоном [141, 152, 153] или соларних ћелија перовскита без олова са широким енергетским процепом путем уградње гванидинијум бромида [154, 155]. Шира истраживања укључују синтезу кристалне структуре и оптичка својства хексагоналних варијанти перовскита ABX₃ (B = Ni, A = Cu, FA, MA, X = Cl, Br; B = Mn, A = MA, X = Br) [156], мултиваријантну анализу мешаних тернарних и квартарних органских катјона на А-позицији у соларним ћелијама перовскита на бази калај-јодида [157], истраживање синтезе нетоксичних перовскитских материјала на бази раствора са Mg, Ca, Mn, Fe, Cu и Zn као В-катјонима за фото-напонске примене [158], и модулацију оптоелектронских својстава у Cl и Br допираним GA-SnI₃ перовскитским соларним ћелијама [159].

Органски катјони који се користе у хибридним перовскитима значајно се разликују по својој величини, геометрији и способности формирања водоничних веза, што има утицаја на структурну стабилност и електронска својства материјала [160]. Метиламонијум (MA, CH₃NH₃⁺) је мали катјон са могућношћу за умерено формирање водоничних веза, што обично даје добра оптоелектронска својства, али ограничену дугорочну стабилност. Формамидинијум (FA, HC(NH₂)₂⁺) је већи и планаран катјон, са две амино групе које омогућавају формирање јачих водоничних веза, што генерално побољшава топлотну стабилност и доводи до ужих енергетских процепа у поређењу са

МА-системима [161, 162]. Диметиламонијум (DMA, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$) заузима више простора због две метил групе, које стерички ометају формирање водоничних веза и често спречавају стабилно формирање 3D перовскитске структуре, фаворизујући уместо тога фазе ниже димензионалности. Гванидинијум (GA, $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$), већи, планаран и резонантно стабилизован катјон са три амино групе, формира снажне усмерене водоничне везе, али је обично превелик за 3D перовскитску решетку, па уместо тога стабилизује 2D или квази-2D структуре које побољшавају отпорност на влагу и обезбеђују дуготрајнију стабилност. На основу доступних експерименталних кристалографских података о структури органских катјона унутар хибридне перовскитске решетке (ICSD база података), за потребе овог истраживања као најпогоднији је одабран гванидинијум. Основни разлог за овакав избор лежи у чињеници да је само за овај катјон доступна потпуно одређена структура, што омогућава детаљна теоријска разматрања и прецизне прорачуне коришћењем доступних кодова. Насупрот томе, за друге потенцијалне органске компоненте положаји атома у оваквим системима високе симетрије – која је пожељна због значајно ефикаснијег и бржег извођења квантно-механичких прорачуна – експериментално су утврђени само делимично. Другим речима, атомске позиције су у литератури често описане као парцијално окупиране, што онемогућава јасно дефинисање улазних параметара неопходних за моделовање и упоредну анализу.

Фокус у овој дисертацији је било теоријско и потенцијално експериментално истраживање различитих хибридних органско-неорганских система где се перовскитска структура појављује као нискоенергетски минимум, почевши од оних на бази гванидинијума ($\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$), GA-BX₃, са супституцијом неорганских катјона и ањона, који нису раније истраживани у овим типовима система. Неоргански катјони и ањони су изабрани на основу њиховог места у периодном систему елемената и њиховог оксидационог броја.

2. Основи теоријских метода

У овој дисертацији вршени су теоријски прорачуни кристалних структура и молекула применом теоријске, односно рачунарске хемије. Теоријска хемија описује хемијске процесе математичким путем, док рачунарска хемија користи математичке методе рачунарски имплементирани у циљу добијања информација о тоталној енергији, ексцитованим стањима, вибрационим фреквенцијама, слободној енергији, структурама, реакционим механизмима итд. Такође, рачунарска хемија се ослања на апроксимативне методе и приближна решења, те не пружа егзактна решења осим у неколико специфичних случајева. Како закони квантне механике различито делују у зависности од агрегатног стања система, у овој дисертацији је поред основних квантно-механичких закона у хемији примењена и квантна хемија чврстог агрегатног стања, имплементирана у коришћене кодове за вршење прорачуна.

Програми коришћени у квантној хемији заснивају се на методама квантне механике за решавање молекулске Шредингерове једначине (1):

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1)$$

(H – хамилтонијан – оператор тоталне енергије хемијског система, ψ је таласна функција – својствена функција оператора тоталне енергије, E – тотална енергија система).

Методе које не користе емпиријске податке, већ су засноване на основним принципима квантне механике, називају се *ab initio* методе (лат. „од почетка“), чија је сврха приступа у квантној хемији рачунање особина молекула или кристала без употребе експерименталних података [2, 163, 164]. *Ab initio* рачуни укључују све атомске честице (електроне и језгро), док је решење поједностављено применом Борн – Опенхајмерове апроксимације, тако да се електронски систем испитује за различите атомске конфигурације да би се добила потенцијална енергија површине, а потом пронашли оптимизовани положаји атома који дају минималну тоталну енергију по примитивној ћелији кристала, у хемији чврстог стања. У квантној хемији чврстог агрегатног стања прорачуни се заснивају на испитивању хемијских и физичких особина зависних од електронске структуре, а исто важи и за непериодичне системе, те су они увек у вези са избором електронског хамилтонијана. Код кристалних структура се бира хамилтонијан

чија примена не мења транслационе и тачкасте елементе симетрије кристала. Методе које су најчешћи избор за опис великих система су Хартри-Фокова метода (енг., *Hartree-Fock*, HF) и теорија функционала густине (енг. *Density Functional Theory* - DFT) [3, 165-177].

Распоред атома који доводи до стабилне или метастабилне модификације углавном зависи од расподеле електрона. Атоми племенитих гасова међусобно слабо интерагују, због чега је гасовита фаза термодинамички стабилна на собној температури, док је код свих других елемената међудејство атома довољно снажно да формира чврсту фазу. На високим температурама, атоми су изоловани и стварају гасовиту фазу, док при стандардним условима, атоми морају бити повезани како би формирали стабилну структуру. Електрони у групи атома могу постојати само у одређеним стањима, слично као код појединачних атома чије се енергије изражавају као својствене вредности хамилтонијана датог система, док се одговарајуће таласне функције налазе као теоријска решења Шредингерове једначине. Математичко решење ове једначине за систем са више атома је обично немогуће наћи, али из експерименталних података и прорачуна који користе математичке апроксимације, може се доста сазнати о таласним функцијама ψ , односно о електронима у атомском систему [178, 179].

Како су кристали сложени квантно-механички системи састављени од великог броја атомских језгара (Na) и електрона (Ne), могу се моделовати користећи нерелативистички хамилтонијан (H) (једначине 2 и 3):

$$H_{\text{укупан}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \Delta_{\vec{r}_i} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{Na} \frac{1}{M_j} \Delta_{\vec{R}_j} + V(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (2)$$

где је:

$$V(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \sum_{j_1 < j_2} \frac{z_{j_1} z_{j_2} e^2}{|\vec{R}_{j_1} - \vec{R}_{j_2}|} + \sum_{i_1 < i_2} \frac{e^2}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|} - \sum_{i,j} \frac{z_j e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (3)$$

где су: \vec{r}_i координате електрона ($i = 1, 2, \dots, N_e$), \vec{R}_j су координате атомских језгара ($j = 1, 2, \dots, N_a$), Z_j је наелектрисање језгра j , а $V(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$ је енергија Кулонове интеракције електрона и језгра [176, 180].

Након примене Борн–Опенхајмерове апроксимације [181] на таласну функцију Ψ , кретање електрона може бити разматрано независно од кретања језгара (једначина 4):

$$\Psi_{\text{укупна}} = \Psi_{\text{електрона}} \times \Psi_{\text{језгра}} \quad (4)$$

Први корак је решавање Шредингерове једначине за електроне док се језгра сматрају непокретним. Ово је познато као Борн-Опенхајмерова апроксимација, која поједностављује проблем одвајањем кретања језгара и електрона због велике разлике у њиховим масама. Након што се реше електронске таласне функције, разматра се кретање језгара око њихових просечних положаја. Ово обично укључује вибрационе модове језгара, познате као фонони.

Интеракција између електрона и фонона се често узима у обзир применом методе пертурбације, што омогућава да се израчунају ефекти на енергетске нивое и друге особине система који произилазе из те интеракције. Честа прва апроксимација за решавање проблема многих електрона је апроксимација једног електрона, где се сваки електрон третира као да се креће у просечном потенцијалу створеном од стране свих других електрона и језгара. Ова апроксимација води до Хартријеве апроксимације. Хартријева апроксимација се може побољшати Хартри-Фоковом теоријом, која укључује изменљиву интеракцију између електрона. Као резултат, добија се низ од N једначина за један електрон, где сваки електрон „види” ефективни потенцијал који долази од преосталих $N-1$ електрона. Ове једначине се решавају итеративно, наизменично решавајући једначине за једну честицу док се не постигне конвергенција.

2.1. Хартри-Фок теорија

Нерелативистички Хамилтонијан H представља већ сам по себи апроксимацију јер не узима у обзир спин-орбиталну интеракцију, нити друге релативистичке ефекте. Решавање временски независне Шредингерове једначине могуће је тек након примене

додатних поједностављења. Хартри-Фок метода (HF) је једна од таквих апроксимација, којом се процењују таласна функција и енергија основног стања квантно-механичког система са више честица [182].

Методу су развили Владимир Фок (*V. Fock*) и Даглас Хартри (*Douglas Hartree*), са основном идејом да се вишеелектронски Хамилтонијан може представити као збир једноелектронских оператора h_i , док се укупна таласна функција изражава као Хартријев производ – производ једноелектронских таласних функција, односно орбитала [171, 172]. HF метода се најчешће користи за решавање временски независне Шредингерове једначине у случајевима вишеелектронских атома, молекула и чврстих тела, уз примену апроксимације непокретног језгра.

С обзиром на сложеност диференцијалних једначина које проистичу из овог приступа, аналитичко решење није увек могуће, па се примењују нумеричке методе. Да би се додатно поједноставио проблем, често се користи Борн-Опенхајмерова апроксимација којом се занемарују релативистички и корелациони ефекти међу електронима. Таласна функција система тада се приказује једноструком Слејтеровом детерминантом (једначина 5), док се у прорачунима користи коначан скуп базичних функција [183, 184].

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(x_1) & \Psi_2(x_1) & \dots & \Psi_N(x_1) \\ \Psi_1(x_2) & \Psi_2(x_2) & \dots & \Psi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(x_N) & \Psi_2(x_N) & \dots & \Psi_N(x_N) \end{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_N \quad (5)$$

HF метода се убраја међу најједноставније *ab initio* приступе, засноване на варијационом принципу – почетна таласна функција зависи од скупа параметара, који се оптимизују како би се добила минимална вредност енергије. У оквиру HF методе, таласна функција за систем од N електрона представља Слејтерову детерминанту која обезбеђује антисиметричност функције (у складу са Паулијевим принципом искључења) и мења знак при пермутацији било која два електрона. Кретање сваког појединачног електрона се моделује у ефективном, просечном пољу које генеришу сви остали електрони, чиме се добија усредњен ефекат електронског одбијања, али не и његова

експлицитна репрезентација. Вероватноћа проналажења електрона зависи првенствено од његове удаљености од језгра, а не директно од других електрона. На тај начин се комплексни вишеелектронски проблем своди на скуп једноелектронских проблема.

Једноелектронски Фоков оператор \hat{F} конструисан је на основу атомских орбитала свих електрона, и садржи једноелектронски оператор h_i , Кулонов оператор, као и оператор размене, који представља енергију спаривања између појединачних електрона. Хартри је увео и поступак самоусаглашеног поља, познат као SCF (енг. *self-consistent field* - SCF), којим се итеративно долази до приближних решења таласних функција као производа једноелектронских функција [171].

Код сложенијих система, попут молекула и кристала, често се полази од претпоставке линеарне комбинације атомских орбитала (енг. *linear combination of atomic orbitals* - LCAO). Ради смањења рачунарског оптерећења, користи се апроксимација са орбиталама Гаусовог типа, које доминирају у доступним базама података и сетовима функција које се најчешће користе у пракси [183, 184].

Међутим, поједностављење HF методе, посебно занемаривање међуелектронске корелације, могу довести до значајних одступања у поређењу са експерименталним резултатима. Због тога се све чешће користе алтернативни приступи као што је теорија функционала густине (DFT) [185, 186], која укључује приближне изразе за размену и корелацију. У пракси се често примењују и хибридне методе, међу којима је најпознатија B3LYP методологија [187, 188].

2.2. Теорија функционала густине (DFT)

Теорија функционала густине (енг. *Density Functional Theory* - DFT), заснива се на идеји замене вишечестичне таласне функције (која описује систем од $3N$ просторних и N спинских координата) електронском густином [171]. Енергија основног електронског стања одређена је електронском густином. Уколико знамо електронску густину, можемо одредити таласну функцију и потенцијал. Једначина (6) описује електронску густину ρ , где је N број електрона чији је вектор положаја r , а V спољашњи потенцијал.

$$\rho(r) = \psi(r_1, r_2 \dots r_N) = V(r) \quad (6)$$

DFT се заснива на теоремама Хоенберга и Кона које су постављене шездесетих година 20. века. Прва теорема тврди да су спољашњи потенцијал и укупна енергија система јединствени функционали електронске густине (тј. функције функције електронске густине), док друга теорема омогућава да се енергија основног стања израчуна користећи електронску густину применом варијационе методе.

Примену ових теорема омогућили су Кон и Шам (*Kohn & Sham*), који су развили формализам у коме се електронска густина изражава као линеарна комбинација атомских орбитала. Решење Кон-Шамових једначина подсећа на HF методу, па се могу користити слични алгоритми. Од ових орбитала, познатих као Кон-Шамове (КШ) орбитале, формира се детерминанта, јер електронска густина мора бити добијена из антисиметричних таласних функција. Функционал густине користи се за израчунавање енергије, која је функција електронске густине, док је та густина функција КШ орбитала. У КШ теорији, кључна компонента је рачунање кинетичке енергије неинтерагујућих електрона. Међутим, мала разлика у енергији која настаје због искључивања корелације у односу на тачно решење уводи члан на основу којег се разликују различити функционали и методе [171]. Израз за рачунање енергије DFT методом је дат једначином (7), а функционали $E_{ne}[\rho]$ и $J[\rho]$ су дати једначинама (8) и (9) редом (где су чланови $T_s[\rho]$ – кинетичка енергија неинтерагујућег КШ система, $E_{ne}[\rho]$ – потенцијална енергија језго-електрон интеракције и $J[\rho]$ – класична електрон-електрон потенцијална енергија):

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] \quad (7)$$

$$E_{ne}[\rho] = -\sum_a^M \int \frac{Z_a \overline{(R_a)} \rho(\vec{r})}{|R_a - r|} d\vec{r} \quad (8)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (9)$$

Када се израз за E_{DFT} изједначи са егзактном једначином, добија се енергија измене и корелације E_{xc} која преостаје након одузимања некорелационе кинетичке енергије и потенцијалних енергија E_{ne} и J . У једначини (10) први члан представља кинетичку

корелациону енергију ($T[\rho]$ – кинетичка енергија интерагујућег система, $T_s[\rho]$ – кинетичка енергија неинтерагујућег система), а други потенцијалне енергије корелације и измене ($E_{ee}[\rho]$ – потенцијална енергија електрон-електрон интеракције и $J[\rho]$ – класична електрон-електрон потенцијална енергија).

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (10)$$

Егзактан функционал густине није познат, па се апроксимира различитим методама, које ће бити приказане у даљем тексту. Разлика између DFT метода огледа се у избору облика функционала измене и корелације. При томе, функционал енергије не треба да зависи од „самоинтеракције” (енергије измене за једноелектронски систем), већ да поништава Кулонову интеракцију, а да корелациона енергија буде нула. За константну густину требало би да се добија резултат униформног електронског гаса. Скалирање координата енергије измене треба да буде линеарно, а корелациони фактор скалирања већи од 1 повећава величину корелације и обрнуто. Вредности функционала измене и корелације се одређују на основу задатих критеријума, фитовањем експерименталних података или комбинацијом ова два. Енергија измене корелације се раздваја на два дела, чисте измене (E_x) и чисте корелације (E_c), $E_{xc} = E_x + E_c$, где је E_{xc} дато једначином (11).

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] dr + \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (11)$$

У последњих 50 година, DFT је постала најзаступљенија метода за теоријске прорачуне у науци о материјалима. У многим случајевима, DFT у комбинацији са локалном апроксимацијом густине (енг. *Local Density Approximation* - LDA) пружа задовољавајуће резултате у поређењу са експерименталним подацима, уз релативно ниске рачунарске захтеве у поређењу са другим методама за решавање квантно-механичких проблема вишечестичних система. До 1990-их година, DFT није била сматрана довољно прецизном за теоријска хемијска израчунавања, али то се променило усавршавањем апроксимација коришћених за опис корелације и размене између електрона. Данас је DFT једна од водећих метода за прорачуне електронских структура [189, 190].

У прорачунима се често користе и хибридне методе које комбинују DFT са другим приступима. На пример, BLYP метода (названа по ауторима: *Becke, Lee, Yang* и *Parr*) и B3LYP метода која комбинује функционал електронске размене из DFT-а и HF теорије [186, 187]. Резултати добијени хибридним методама обично су довољно прецизни за већину примена, али се њихова тачност може проценити једино поређењем са резултатима добијеним другим методама за исти систем или са експерименталним подацима [190].

LDA - апроксимација локалне густине је функционал који зависи само од електронске густине, за коју се претпоставља да локално може бити третирана као униформни гас, односно споро промењива функција. LSDA (енг. *Local Spin Density Approximation* - LSDA) зависи и од електронске густине и спина електрона, замењује LDA када густине α и β нису једнаке [170]. У даљем садржају једначина (12, 13) за функционале важи: $A = E_x, E_c$.

$$\text{LDA} \quad E_x^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (12)$$

$$A = \int a(\rho) \rho d\vec{r} \quad (13)$$

где су A и C изведене нумеричке константе.

Од електронске густине и њених извода зависе GGA - функционали апроксимације градијента густине (енг. *Generalised Gradient Approximation*, GGA), којих за корелациону енергију постоји више различитих. GGA-PBE функционал који су предложили *Perdew, Burke* и *Ernzerhof* је један од највише коришћених функционала који даје квалитетне резултате у близини равнотежног растојања ван дер Валсове интеракције, али описује само кратак опсег понашања, не и дугог домета [171]. Наредне једначине (14–17) представљају изразе за функционале измене и корелације код GGA и GGA-PBE метода, при чему функције $F(x)$ и $H(t)$ зависе од неемпиријских параметара.

$$\text{GGA} \quad \varepsilon_{x/c}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_{x/c}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] + \Delta\varepsilon_{x/c} \left[\frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})} \right] \quad (14)$$

$$A = \int a(\rho, \nabla\rho) \rho d\vec{r} \quad (15)$$

$$\varepsilon_x^{PBE} = \varepsilon_x^{LDA} F(x) \quad (16)$$

$$\varepsilon_c^{PBE} = \varepsilon_c^{LDA} H(t) \quad (17)$$

Хибридни функционали зависе од електронске густине и њеног извода, а интеграл измене састоји се од *Hartree-Fock* (HF) функционала измене и додатка који зависи од типа функционала. Најуспешнији хибридни функционал данас је B3LYP, који су предложили *Burke, Lee, Yang* и *Parr* (једначине 18 и 19) [171].

$$\mathbf{B3LYP} \quad E_{xc} = (1 - a)E_{xc}^{DFT} + aE_x^{HF} \quad (18)$$

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LDA} + cE_c^{LYP} \quad (19)$$

Генерално, DFT је јако популарна метода у последње време, јер даје брже и тачније резултате од HF за неке системе [176, 177]. DFT прорачуни користе нумеричку интеграцију, а тачност резултата зависи од базичног сета и избора функционала. HF не укључује електронску корелацију већ има усредњен ефекат, што код прелазних метала онемогућава квалитетан опис система. Корелацију је могуће увести као екстра корекцију за рад високе тачности. DFT рачуни мање зависе од величине базичног сета него HF. Предност се јавља у томе што је електронска густина тродимензиона функција, па су интегрални Кулоновог одбијања једноставнији. Побољшање тачности се постиже увођењем функционала који зависе од првог и другог извода густине, са укључивањем поправки, а параметризацијом функција се добијају резултати који репродукују експерименталне. Главна мана DFT-а је немогућност описивања неких важних особина, као што су интеракције дугог домета.

2.3. Базични сетови

Базични сет представља скуп функција за представљање атомских орбитала, чијом се линеарном комбинацијом добијају молекулске орбитале [174]. Код електронских структуралних прорачуна, ове орбитале су једноелектронске таласне функције. Функције, односно орбитале могу бити Слејтеровог типа (енг. *Slater-type Orbitals*, STO), Гаусовог типа (енг. *Gaussian-type Orbitals*, GTO) или контраховане Гаусове орбитале (енг. *Contracted Gaussian-type Orbitals*, CGTO).

Прорачуни у квантној хемији се најчешће изводе коришћењем коначног низа базичних сетова. Избор одговарајућег базичног сета је посебно важан код периодичних структура због варијација врста хемијских веза, док три основна типа базичних сетова дефинишу три приступа за рачунање електронских структура у кристалима: метода атомских сфера (енг. *atomic-sphere*, AS), методе базиране на равним таласима (енг. *plane-wave*, PW) и методе линеарне комбинације атомских орбитала (енг. *linear combination of atomic orbitals*, LCAO). Свака од ових метода има своје предности и недостатке [182, 186].

У овој дисертацији за прорачуне електронских структура коришћени су равноталасни (PW) и базични сетови сачињени од коначног броја атомских орбитала (LCAO).

Равно-таласни базични сетови у практичним прорачунима се уносе у терминима „кинетичке енергије – *cut-off*“ вредности, која је енергија електрона у периодичном систему као јединствена ћелија и равноталасна функција са таласним вектором дужине G_{max} . По конструкцији равни таласи имају исту периодичност као и Бравеова решетка, јер су G вектори реципрочни вектори решетки. Базични сет је ограничен на све равне таласе са дужинама таласа мањим од неке вредности G_{max} [191].

LCAO атомске орбитале су засноване на орбиталама Слејтеровог типа, које одговарају функцијама које се експоненцијално смањују са удаљеношћу од језгра, слично таласној функцији атома водоника. Касније су ове орбитале замењене линеарном комбинацијом орбитала Гаусовог типа, што је значајно смањило време потребно за прорачун [182, 186]. Постоји много врста базичних сетова састављених од Гаусових орбитала. Обично су ови сетови конципирани да обухвате све електроне у сваком атому. Ови основни базични сетови означавају се као STO-XG, где X представља број Гаусових примитивних функција. Резултати добијени коришћењем малих базичних сетова обично нису толико квалитетни као они добијени са већим сетовима, али омогућавају брже прорачуне [192-195].

Валентни електрони, који су обично највиши енергетски нивои, кључни су за формирање веза у молекулима и чврстим телима. Стога се у базичним сетовима често

валентне орбитале представљају са више од једне базичне функције. Такви сетови се означавају са X -YZG, где X представља број Гаусових примитивних функција, а Y и Z означавају да се валентне орбитале састоје из две базичне функције.

Једна од опција је и употреба псеудо-потенцијала (енг. *pseudopotentials*, PP), који омогућавају усредсређивање на валентне електроне, док се остали електрони, који не учествују у формирању веза, представљају ефективним средњим потенцијалом и не посматрају као честице. Ова апроксимација додатно убрзава прорачуне без компромитовања квалитета резултата [186, 196].

Корисни линкови за псеудо-потенцијале и базичне сетове коришћене у овој дисертацији могу се пронаћи на следећим интернет страницама: CRYSTAL [197], Stuttgart/Cologne group [194], EMSL [198], и другим.

Базични сетови коришћени у овој дисертацији приказани су у Додатку, Табела Д.Т.2.1..

2.4. Методе предвиђања структура

2.4.1. Метода атомске замене у примитивној ћелији (PCAE)

Метода атомске замене у примитивној ћелији (енг. *Primitive Cell approach for Atom Exchange*, PCAE) је једноставна метода која омогућава брз и рачунарски јефтин приступ у поређењу са коришћењем суперћелија [199, 200]. Ова метода функционише тако што се прво трансформише кристалографска (конвенционална) ћелија у примитивну ћелију, која има минималну запремину јединичне ћелије, а задржава симетрију и вишеструкост положаја атома. Матрице које описују трансформације из конвенционалне у примитивну ћелију Бравеове решетке кодирани су, на пример, у програмима Crystal [180, 197, 199, 201] или KPLOT [163] и у потпуности су у складу са симетријом просторних група у Међународним табелама за кристалографију [202]. Након трансформације, изводе се локалне минимизације структурних кандидата на *ab initio* нивоу, и са и без ограничења симетрије током минимизације градијента. У циљу провере стабилности структурних кандидата, мењају се параметри ћелије и померају атоми са њихових привидно равнотежних положаја за одређени опсег помераја, за све минимуме конфигурација, након чега се поново изводи локална минимизација без симетријских ограничења.

2.4.2. Генерисање 2D слабова и 3D суперћелија

Кристална модификација титан(IV)-оксида, анатаз, била је од посебног интереса у овој докторској дисертацији, те је моделована и коришћена у чистом и допираном 2D и 3D облику. Како би се добиле 3D структуре одређених концентрација допаната Au, Ag и Cu, респективно у анатазу, у софтверу Crystal17 [201] (17 представља верзију софтвера) су помоћу команде SUPERCEL генерисане суперћелије $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$ и $6 \times 6 \times 6$, а потом је један атом Ti замењен атомом Au, Ag или Cu. На овај начин су конструисане структуре анатаза чије се јединичне ћелије мултипликују у унапред задатој размери, а атоми периодично понављају задржавајући у простору почетну симетрију система, са измењеним по једним атомом титанијума одговарајућим атомом допанта. Приликом генерисања и допирања 2D структура анатаза, поступак је био сличан, међутим, првобитно је кристална решетка 3D чистог анатаза помоћу команди REDEFINE и SLABCUT подељена у 6 структурних слојева, одређен је енергетски најповољнији слој за површину слаба, а потом је 2D структура слаба са енергетски најповољнијом површином мултипликована у суперћелију 3×3 и преведена из кристалографске у примитивну ћелију. Таква примитивна 2D суперћелија анатаза је коришћена за допирање једним атомом допанта Au, Ag или Cu, изменом једног атома титанијума, са редним бројем Ti8.

2.4.3. Метода рударења података (ДМ)

Метода рударења података (енг. *Data Mining*, ДМ) представља методу претраге структура у доступним базама података, попут ICSD [32]. На овај начин се приступа доступним експерименталним подацима хемијских система у различитим просторним групама [203].

Потрага за новим кристалним једињењима једно је од главних питања неорганске хемије и науке о материјалима, док чисто експериментални приступ више није једини пут у откривању нових једињења. Као алтернатива користи се теоријско предвиђање нових једињења и нових (мета)стабилних модификација већ постојећих чврстих система, након чега следи њихова синтеза [17, 163, 198, 199, 201-209]. Један од модерних приступа

решавања овог проблема је комбиновање рударења података и квантно-механичких алата [210]. ICSD је највећа база података са неорганским кристалним структурама, а доступна је са претплатом на годишњем нивоу и садржи преко 300 000 различитих фајлова са структурним подацима. Поред кристалографских података, садржи информације о методи и условима при којима је нека структура стабилна и одређена, као и податке о публикацији датог рада [32].

2.5. Методе структурне оптимизације

2.5.1. Локална оптимизација (ЛО)

У овој докторској дисертацији су коришћена два различита софтвера за вршење локалних оптимизација испитиваних хемијских система. Први је Crystal17, а потом и Quantum Espresso [211, 212].

Компјутерски програм Crystal17 користи се за рачунање електронских структура периодичних система применом Хартри-Фок (HF) теорије, теорије функционала густине (DFT) или различитих хибридних апроксимација [32, 180, 201]. У овом софтверу су Блохове (*Bloch*) функције периодичних система проширене, те се посматрају као линеарне комбинације атомских орбитала (LCAO). Помоћу Crystal17 [211] програма могу се моделовати различите 0D (молекули), 1D (полимери), 2D (слабови) и 3D (кристали) структуре, као и проучавати њихове физичке, електронске и магнетне особине. Програм је направљен у сарадњи Групе за теоријску хемију Универзитета у Торину (*R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, B. Civalleri*) и Групе за компјутерску науку о материјалима Daresbury лабораторије у Великој Британији (*V. R. Saunders, N. M. Harrison, I. J. Bush*) уз значајан допринос научника који су сарађивали на пројекту (*C. M. Zicovich-Wilson, K. Doll, Ph. D'Arco, M. Llunell*).

Quantum Espresso (QE) је свеобухватан софтверски пакет за квантно-механичке симулације материјала [212]. Име QE је акроним за *Quantum opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*. Овај пакет је заснован на методи теорије функционала густине (DFT) и омогућава проучавање електронске структуре и својстава материјала са високом прецизношћу.

Главне карактеристике Quantum Espresso кода:

- метода теорије функционала густине (DFT): користи DFT као основу за прорачун електронске структуре, што омогућава прецизно одређивање енергије, структуре и других физичких својстава система са много електрона.
- Базични сет са равним таласима (енг. *Plane-Wave Basis Sets*): користи равне таласе за представљање таласних функција електрона, што омогућава ефикасне и тачне прорачуне.
- Псеудопотенцијали: QE користи псеудопотенцијале за поједностављење интеракција између језгра и валентних електрона, што значајно смањује рачунарско оптерећење без губитка тачности.
- Модуларност и прилагодљивост: QE је дизајниран да буде модуларан, што значи да се различити делови кода могу користити самостално или заједно, у зависности од потреба истраживања. Корисници могу лако прилагодити и проширити код за специфичне апликације.

Компоненте Quantum Espresso:

PWscf (енг. *Plane-Wave Self-Consistent Field*): Главни програм за DFT прорачуне користећи равне таласе и псеудопотенцијале.

CP (*Car-Parrinello*): Модул за молекулско-динамичке симулације користећи *Car-Parrinello* методу.

PP (*Post-Processing*): Алати за постпроцесирање резултата, укључујући анализу густине електрона, густине стања (енг. *Density of States* - DOS) и друге анализе.

PHonon: Програм за прорачун фононских спектра и других вибрационих својстава кристалних материјала.

EPW (енг. *Electron-Phonon Wannier*): Алат за прорачун електронско-фононске интеракције коришћењем Ванијер функције.

Примене Quantum Espresso кода:

- Материјали за електронику: Прорачун електронских својстава полупроводника, метала и изолатора.

- Катализа и хемијска реактивност: Истраживање каталитичких својстава површина и реакција на атомском нивоу.
- Наноматеријали: Симулације наноструктура, као што су наноцеви, графен и други дводимензионални материјали.
- Биомолекули: Прорачуни структуре и својстава биомолекула и њихових интеракција са материјалима.

Quantum Espresso је развијен и одржаван од стране међународне заједнице истраживача, што омогућава континуирано унапређење и проширење његових могућности. Овај пакет је постао један од најпопуларнијих алата у области теоријске и рачунарске хемије и физике материјала, захваљујући својој флексибилности, тачности и подршци за напредне рачунарске технике.

2.6. Визуализација структура

Визуализација испитиваних структура у овој дисертацији вршена је помоћу два различита програма, VESTA и KPLOT.

VESTA је програм за 3D визуализацију структурних модела неограниченог броја објеката попут атома, веза, полиедара и изоповрши, а такође омогућава визуализацију и анализу кластера и морфологије кристала са подацима о запремини, дужини веза и положају атома, као и њихову трансформацију у виду проширења или редуковања запремине. Могуће је прављење слика анализираних структура у различитим екстензијама фајла. Програм је подржан од стране оперативних система Windows, Mac OS и Linux, и бесплатно доступан на интернет сајту за некомерцијалне кориснике [41].

KPLOT је програм намењен цртању, конструкцији и анализирању кристалних структура. Осмишљен је 1979. године од стране Рудолфа Хунда (*Rudolf Hundt*), од када се константно унапређује. Омогућава комплетну анализу задате структуре система, симетријске податке, положаје атома у кристалографској и примитивној ћелији, дужине веза, параметре кристалографске ћелије и одређивање просторне групе. Предност употребе овог програма је аналитичко упоређивање две структуре, као и анализа прецизних података о структури система израчунатих Crystal софтвером, па се након

добиања *.out* фајла често врши провера у KPLOT-у. Такође је бесплатно доступан на интернет сајту [198].

3. Принципи експерименталних метода

3.1. Рендгенска структурна анализа (XRD)

Дифракција X-зрачења на кристалном праху је метода која се примењује као први корак у карактеризацији синтетисаног узорка и има вишеструки значај – у одређивању квалитативног и квантитативног састава испитиваног узорка [2, 213]. Основе ове методе се заснивају на дифракцији X-зрака са кристалних равни испитиваних прахова, а како свако кристално једињење има јединствен положај рефлексација, снимањем дифрактограма је могуће коришћење неке од расположивих база података у циљу испитивања структуре кристалних једињења, као нпр. ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) или ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) које могу извршити поуздану идентификацију фаза присутних у узорку. Интензитет снимљених дифракционих максимума (рефлексација) омогућава да се изврши и квантитативна анализа узорка и одреди масени удео појединачних компоненти у узорку. Применом ове методе могуће је прецизно одређивање структурних и микроструктурних параметара испитиваног узорка (параметри решетке, фракционе координате, величине кристалита, микронапрезања и сл.). Математичке методе попут Ритвелдове (*Rietveld*) омогућавају потпуну анализу, али се због једноставности, за утврђивање неких од структурних параметара (као што је величина кристалита) могу израчунати коришћењем једноставне Шерерове (*Scherrer*) једначине (20):

$$b_{hkl} = 0.89\lambda / \beta_{1/2}\cos\theta \quad (20)$$

где λ представља таласну дужину X-зрака, $\beta_{1/2}$ – ширину на полувисини дифракционог максимума, док θ представља угао дифракције.

3.2. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)

Скенирајућа електронска микроскопија (енг. *Scanning Electron Microscopy* – SEM) представља методу која користи фокусирани електронски снап високоенергетских електрона, чијом се дифракцијом са површине узорка омогућава увећавање слике посматраног узорка [213]. Као последица интеракције електронског снопа са узорком, добија се сигнал који пружа информације о морфологији честица узорка и изгледу његове површине. Надоградњом скенирајућег електронског микроскопа компонентом

EDS (енг. *Energy Dispersive Spectrometer* - EDS), омогућава се анализирање хемијског састава изабране површине узорка, што је посебно корисно за квалитативно или семиквантитативно одређивање. Да би се испитивани узорак могао снимати скенирајућом електронском микроскопијом, основни услов је да је неиспарљив.

3.3. BET метода порозиметрије

Специфична површина синтетисаних нанопрахова анатаза допираног Ag и Cu одређивана је BET (енг. BET - *Brunauer, Emmett* и *Teller*; BET) методом која се заснива на физичкој адсорпцији молекула гаса на материјалу у чврстом стању [213]. Експериментални приступ овој методи се заснива на физисорпцији азота на ниским температурама (77 K) и одвија се у две фазе - конструисање дијаграма и одређивање монослојног капацитета азота (n_m), а потом прерачунавање специфичне површине за коју је потребно познавање просечне површине (σ) коју заузима сваки молекул у монослоју. BET изотерма (једначина 21) је у својој линеарној форми представљена у облику:

$$\frac{p/p^0}{n - [1 - p/p^0]} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^0) \quad (21)$$

Величине p и p^0 представљају равнотежни и сатурациони притисак гаса на температури адсорпције, n представља укупну количину адсорбованог гаса, величина n_m се односи на количину једног адсорбованог слоја (монослоја), док је величина C BET константа.

BET једначина (22) се рачуна на следећи начин:

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)x}{cV_m} \quad (22)$$

Где је $x = p/p^0$, V мерена запремина адсорбованог гаса, V_m запремина мономолекулског слоја. Специфична површина се одређује према једначини (23), где је S специфична површина, n_m монослојни капацитет, A_m површина коју заузима један молекул, а N Авогадрова константа:

$$S = n_m A_m N \quad (23)$$

3.4. Фотокаталитичке реакције

Фотокаталитичко поље се фокусира на искоришћавање енергије фотона за иницирање различитих хемијских реакција преко супстрата који нису способни за адсорпцију [214]. Ови процеси укључују пренос једног електрона, пренос енергије и пренос атома. Ефикасност ових реакција зависи од способности фотокатализатора – било да је реч о металним комплексима који апсорбују светлост, органским молекулима или супстанцама – да омогуће поменуте процесе. Фоторедокс технике користе фотокатализаторе са кључном способношћу да функционишу и као оксидациона и као редукциона средства након активације. Утврђено је да фотокатализатори обично показују најбоље перформансе када су изложени нискоенергетским изворима светлости, задржавајући своју каталитичку активност при температурама околине. Имплементација фоторедокс катализе ревитализовала је многе области хемијске синтезе, укључујући хемију радикала и фотохемију. Ове технике пружају могућност развоја нових реакција, као и решавање изазова у медицинској хемији и синтези природних производа. Њихова примена се протеже на бројне домене органске хемије и катализе, укључујући биомедицину, управљање загађењем животне средине и пречишћавање воде. Савремена истраживања такође процењују фотокатализаторе из перспективе економичности, могућности рециклирања и утицаја на животну средину. Ово укључује смањење загађења које потиче од неких фотокатализатора и употребу еколошки прихватљивих боја [214].

Међу добро познатим стратегијама за побољшање оптичких својстава и ефикасности одвајања фото-генерисаних носача наелектрисања код металних оксида издвајају се адсорпција молекула боја, допирање, употреба плазмонских металних наночестица, формирање хетероспојница и селективно стварање слободних места за кисеоник на површини фотокатализатора [215]. Појам катализа односи се на промену брзине (углавном убрзање) хемијске реакције у присуству хемијске супстанце – катализатора – која остаје хемијски непромењена након завршетка реакционог циклуса [1]. Хетерогена катализа најчешће подразумева употребу чврстог катализатора у

контакту са реактантима који се налазе у гасовитој или течној фази. Овакав приступ нуди бројне предности: једноставну припрему и руковање, могућност одвајања катализатора од реакционе смеше, поновну употребу, високу стабилност, ниску цену и малу токсичност [216]. Хетерогени каталитички процеси се генерално сврставају у три велике групе: (1) трансформација фосилних горива у гасовите продукте, (2) синтеза специфичних и финих хемикалија и (3) примена у заштити животне средине [217].

Функција катализатора огледа се у снижењу енергије активације потребне за конверзију реактаната у продукте, чиме се повећава реактивност и/или активност процеса. Тако катализоване реакције могу се спроводити на нижим температурама, брже и под већом контролом у поређењу са некатализованим процесима [216]. Основни механизам хетерогено-катализованих реакција заснива се на површинским феноменима, односно на доступности каталитички активних центара на површини чврстог катализатора. У овим процесима, реакција се одвија директним контактом између површине чврстог катализатора и течних или гасовитих реактаната [217].

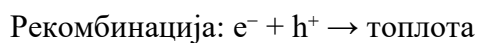
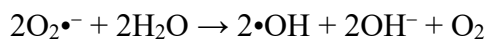
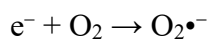
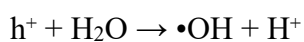
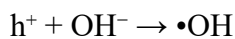
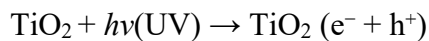
Један од значајних примера хетерогено-катализованих процеса јесте фотокатализа. Активација фотокатализатора захтева присуство фотона светлости одређене таласне дужине. Фотокатализа се дефинише као фотоном индукована реакција чија се брзина повећава у присуству фотокатализатора [218]. Полупроводници се одликују постојањем енергетског процепа између попуњеног валентног и празног проводног енергетског нивоа [218], а електрична проводљивост ових материјала одређена је ширином тог енергетског процепа [219].

Типични фотокатализатори као што су TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS и ZnS имају попуњен валентни и празан проводни ниво. Излагањем фотонима енергије једнаке или веће од енергије енергетског процепа долази до апсорпције фотона, преласка електрона у проводни ниво и формирања парова носилаца наелектрисања – електрона (e^-) и електронске шупљине (h^+). Након генерације, носиоци наелектрисања могу рекомбиновати (што је нежељено) или ступити у реакцију са присутним хемијским врстама [218]. Да би фотокатализатор био ефикасан, мора се обезбедити што ефикасније

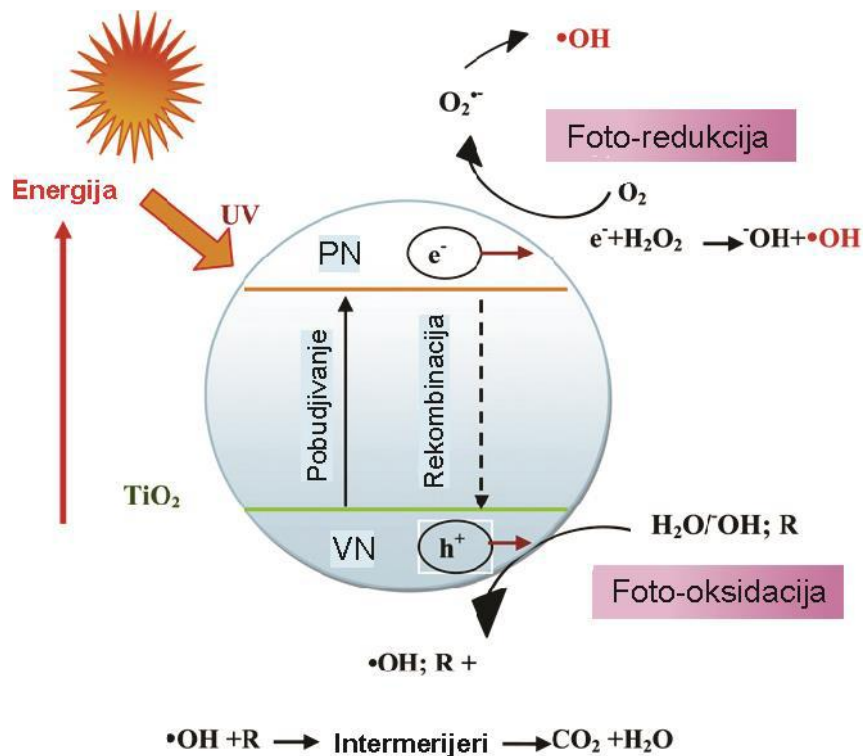
раздвајање носилаца наелектрисања и смањење њихове рекомбинације [220], која представља главни деактивациони процес у фотокаталитичким реакцијама [218, 220].

Међу бројним полупроводничким материјалима, TiO_2 је најчешће примењиван фотокатализатор услед своје хемијске и биолошке инертности, фотокаталитичке стабилности, приступачности, ниске токсичности и добре активности у оксидативним и редукционим реакцијама [218]. Уобичајено се активира под дејством UV зрачења, а све више се испитује и активност под утицајем видљиве светлости [218].

Под дејством UV зрачења, вода и/или хидроксилни јони (OH^-) делују као хватачи електронских шупљина, што доводи до формирања хидроксилних радикала ($\bullet\text{OH}$). Присуство кисеоника је неопходно за спречавање рекомбинације e^- и h^+ , а на површини TiO_2 долази до формирања супероксидног радикал-анјона ($\text{O}_2^{\bullet-}$), који је високо реактиван и у даљим корацима води стварању додатних $\bullet\text{OH}$ радикала. Свеукупни механизам реакција на површини TiO_2 материјала може се описати следећим шемама [221]:



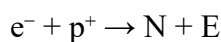
где $h\nu$ представља енергију фотона неопходну за прелазак електрона у проводни ниво [218, 221]. Шематски приказ овог механизма дат је на Слици 3.1. [222].



Слика 3.1. Шематски приказ дијаграма који илуструје TiO_2 фотокатализу [222].

Фотокаталитички процеси имају широку примену у елиминацији загађивача из ваздуха и воде – укључујући уклањање мириса из пијаће воде, разградњу органских загађивача попут хербицида, пестицида, боја, фенола, ароматичних једињења и нафтних деривата [223, 224]. Посебно је значајна примена у третману отпадних вода, где долази до оксидације или редукције органских једињења у интермедијере, а затим у коначне продукте – угљен-диоксид, воду и, у случају присуства хетероатома, одговарајуће минералне киселине [224].

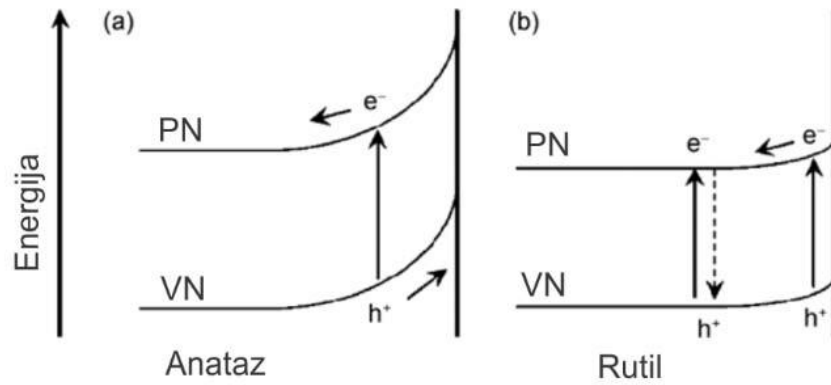
Главни изазов фотокатализе јесте смањење ефикасности процеса услед рекомбинације носилаца наелектрисања:



где су N – неутрални центар, а E – ослобођена енергија (светлосна или топлотна) [225].

У експерименталном делу ове дисертације, као фотокатализатор коришћен је TiO_2 , модификација анатаз. Анатаз се сматра фотокаталитички активном фазом због повољне динамике преноса наелектрисања, стабилне хемијске природе и ефикасности у разградњи органских једињења [27]. Поседује јединствену способност формирања

површинских трака са већим градијентима потенцијала у поређењу са рутилном фазом, што омогућава ефикасно просторно раздвајање носилаца наелектрисања и задржавање шупљина на површини (Слика 3.2.) [27, 226].



Слика 3.2. Савијање површинских нивоа код модификација TiO₂: а) анатаза, б) рутила [27, 226].

4. Резултати и дискусија проучавања једињења на бази TiO₂

4.1. Резултати испитивања структура и својстава чистог TiO_2 једињења на *ab initio* нивоу

За састав TiO_2 извршена је претрага базирана на рударењу података у бази података неорганских кристалних структура (ICSD). На овај начин је пронађено 11 различитих структурних кандидата за локалну оптимизацију. Већина кандидата већ постоји за састав TiO_2 (анатаз, рутил, *Pbca* (брукит), *C2/m* (TiO_2 -B), *P2₁/c* (ZrO_2), *P3₁2₁* (кварц-нискосиметричан), *Pbcn* (TiO_2 -II), *P-62m* (Fe_2P), *Pbnm* (TiO_2 -R). Поред тога, размотрена су још два кандидата за структуру са општом формулом AX_2 који су пронађени у неким уобичајеним минералима: *Pa-3* (пирит) и *Fm-3m* (флуорит) [7].

На Слици 1.1., у првом поглављу, већ је приказано 11 различитих типова структуре који су сматрани почетним модификацијама састава TiO_2 током локалне *ab initio* оптимизације. Структуре су визуализоване у програму VESTA [41]. Оптимизовани параметри за 11 различитих типова почетних структура TiO_2 су представљени у следећим поглављима.

Тоталне енергије по јединици формуле и детаљна кристалографска анализа израчунатих структура коришћењем LDA-PZ функционала (*Perdew & Zunger* параметризација корелационог дела) и хибридног B3LYP, као и поређење са експерименталним подацима из базе података ICSD [32] су изведене и приказане у табелама. Структуре су рангиране према тоталним вредностима енергије у Хартријима (*Hartree* - Ha). За сваку истражену модификацију, вредност енергетског процепа је такође израчуната и представљена.

4.1.1. Предвиђање структура методама *PCAE*, ДМ и суперћелије

За испитиване кандидате – различите модификације чистог титан(IV)-оксида, пре локалне оптимизације за припрему жељене структуре коришћене су методе рударења података (ДМ). Полазни параметри за структурну оптимизацију добијени су рударењем података и коришћењем ICSD базе података одакле су преузети подаци о структури свих кандидата добијени експерименталним путем, што ће бити детаљно објашњено у даљем тексту.

4.1.2. Структурна оптимизација методом ЛО

Структурна оптимизација 11 различитих модификација система TiO_2 , вршена је DFT методом, помоћу LDA функционала и хибридног B3LYP, софтверским пакетом Crystal17 [197]. Полазне структуре које су коришћене за прорачун су експериментално добијене и њихови параметри јединичне ћелије и положаји атома преузети су из ICSD базе података за сваку модификацију. Структуре добијене након локалне оптимизације су анализирани у KPLOT програму [198]. Код структура релаксираних применом LDA функционала, најнижа тотална енергија добијена је за модификацију колумбит, просторне групе $Pbcn$ (ПГ 60), која је задржала полазни тип структуре (Табела 4.1.). Структуре су у табели сортиране према опадајућим тоталним енергијама где је, очекивано, првих седам структурних типова већ познато у TiO_2 систему док су четири најлошије рангиране у енергији први пут оптимизоване за поменути састав. Треба напоменути да су полазни структурни типови задржани након локалне оптимизације код већине структурних кандидата док је до највећих промена и прилагођавања структуре на испитивани састав дошло код кварца где је просторна група $P3_12_1$ (ПГ 152) прешла у структуру просторне групе $P6_422$ (ПГ 181).

Коришћењем хибридног B3LYP функционала успешно је оптимизовано само 9 структура. Прва структура код које је била неуспешна локална оптимизација, а већ је показала код LDA функционала највеће одступање положаја атома у односу на почетну структуру је $\text{TiO}_2\text{-R}$, док је друга структура код које није успела оптимизација ZrO_2 . Оптимизацијом B3LYP хибридном функционалом је најнижа енергија добијена за модификацију $\text{TiO}_2\text{-}\beta$ која кристалише у $C2/m$ (ПГ 12). Код испитиваних структура је након успешне локалне оптимизације задржан полазни тип структуре. С обзиром да је хибридни функционал показао проблем код релаксације структурних типова $\text{TiO}_2\text{-R}$ и ZrO_2 који су успешно оптимизовани са LDA функционалом, подаци добијени LDA функционалом се посматрају као релевантни за овај део истраживања. Разлог више за то је и чињеница да је $\text{TiO}_2\text{-R}$ већ експериментално познат у TiO_2 систему и приликом избора одговарајућег функционала се не очекују проблеми приликом *ab initio* прорачуна.

Из тог разлога ће и у наставку истраживања бити замењен хибридни B3LYP функционал са GGA-PBE функционалом. Структурни подаци за полазне и оптимизоване структуре, као и оптимизоване енергије за сваку модификацију приказане су у Табели 4.1. за рачун добијен LDA функционалом, и у Табели 4.2. за рачун добијен B3LYP хибридном функционалом. Резултати добијени LDA функционалом и B3LYP хибридном функционалом допуњени су и израчунатим вредностима енергетског процепа (E_{gap}) који је битна карактеристика полупроводничких материјала. Најбоље слагање са доступним експерименталним подацима показали су рачуни са LDA функционалом – за анатаз 2,7 eV и рутил 1,9 eV (експериментални подаци: анатаз 3,2 eV, рутил 3,02 eV [29, 36-38]), док је рачун хибридном B3LYP функционалом показао знатно веће вредности енергетског процепа – за анатаз 4,4 eV и рутил 3,6 eV, што је био још један од разлога да се даља истраживања и подешавања вредности енергетског процепа допирањем не настави рачунима са хибридном функционалом. Рачунима са функционалом GGA-PBE су добијене вредности енергетског процепа од 2,70 eV за анатаз и 1,86 eV за рутил, што је блиско вредностима добијеним LDA функционалом, те је ово био додатни разлог да се у даљим рачунима користи GGA-PBE уместо хибридног функционала B3LYP.

Табела 4.1. Експериментални и израчунати параметри јединичне ћелије, тоталне енергије по формулској јединици, и вредности енергетског процепа кристалних модификација TiO₂ испитиваних DFT методом и LDA-PZ функционалом, помоћу Crystal17 кода.

	Модификација	Просторна група, параметри јединичне ћелије (Å) и атомске координате		Тотална енергија/ Формулска јединица (Ha)	E_{gap} (eV)
		Експериментални подаци	Израчунати подаци		
1.	TiO ₂ -II (Колумбит)	<i>Pbcn</i> (ПГ 60) $a = 4,53, b = 5,50$ $c = 4,90$ Ti 0 0,1704 1/4 O 0,2716 0,3814 0,4142	<i>Pbcn</i> (ПГ 60) $a = 4,50, b = 5,41$ $c = 4,87$ Ti 0 0,6724 3/4 O 0,2746 0,8820 0,9175	-997,1031	2,8

2.	Рутил	$P4_2/mnm$ (ПГ 136) $a = 4,65, c = 2,96$ Ti 0 0 0 O 0,3050 0,3050 0	$P4_2/mnm$ (ПГ 136) [7] $a = 4,52, c = 2,94$ Ti 0 0 0 O 0,6965 0,6965 0	-997,1018	1,9
3.	ZrO ₂	$P2_1/c$ (ПГ 14) $a = 4,87, b = 4,92$ $c = 5,11, \beta = 99,90^\circ$ Ti 0,2760 0,0580 0,2170 O 0,0620 0,3210 0,3550 O 0,4490 0,7590 0,4590	$P2_1/c$ (ПГ 14) $a = 4,72, b = 4,82, c = 4,95$ $\beta = 98,92^\circ$ Ti 0,2760 0,5420 0,2110 O 0,0710 0,8360 0,3390 O 0,4430 0,2580 0,4760	-997,1008	2,5
4.	Брукит	$Pbca$ (ПГ 61) $a = 9,28, b = 5,52$ $c = 5,18$ Ti 0,1290 0,0920 0,8620 O 0,2300 0,1080 0,5360 O 0,0100 0,1490 0,1830	$Pbca$ (ПГ 61) $a = 5,37, b = 5,10$ $c = 9,09$ Ti 0,5970 0,8540 0,6290 O 0,6090 0,5280 0,7300 O 0,6490 0,1820 0,5130	-997,1006	2,7
5.	TiO ₂ - β	$C2/m$ (ПГ 12) $a = 12,19, b = 3,75$ $c = 6,53, \beta = 107,04^\circ$ Ti1 0,1960 0 0,2920 Ti2 0,1010 0 0,7010 O1 0,1420 0 0,0250 O2 0,0600 0 0,3600 O3 0,3650 0 0,2980 O4 0,2660 0 0,6670	$C2/m$ (ПГ 12) $a = 12,17, b = 3,68$ $c = 6,49, \beta = 106,85^\circ$ Ti1 0,8050 0 0,7120 Ti2 0,9000 0 0,2900 O1 0,8630 0 0,9960 O2 0,9410 0 0,6300 O3 0,6380 0 0,7010 O4 0,7380 0 0,3530	-997,0993	3,1
6.	Анатаз	$I4_1/amdz$ (ПГ 141) $a = 3,78$ $c = 9,53$ Ti 0 1/4 3/8 O 0 1/4 0,1678	$I4_1/amdz$ (ПГ 141) [7] $a = 3,71$ $c = 9,69$ Ti 0 1/4 7/8 O 1/2 3/4 0,1701	-997,0983	2,7
7.	TiO ₂ -R	$Pbnm$ (ПГ 62) $a = 4,90, b = 9,46$ $c = 2,96$ Ti 0,9350 0,1370 1/4 O1 0,6370 0,2660 1/4 O2 0,2080 -0,0276 1/4	$Pbnm$ (ПГ 62) $a = 5,21, b = 3,04$ $c = 6,09$ Ti 0,7440 3/4 0,6180 O1 0,8590 3/4 0,9270 O2 0,5260 1/4 0,8410	-997,0882	2,2
8.	Fe ₂ P	$P-62m$ (ПГ 189) $a = 5,33, c = 3,13$ Ti1 1/3 2/3 1/2 Ti2 0 0 0 O1 0,2630 0 1/2	$P-62m$ (ПГ 189) $a = 5,40, c = 3,03$ Ti1 1/3 2/3 0 Ti2 0 0 1/2 O1 0,2610 0 0	-997,0863	1,3

		O2 0,6010 0 0	O2 0,5990 0 1/2		
9.	Пирит	<i>Pa-3</i> (ПГ 205) $a = 4,90$ Ti 0 0 0 O 0,3410 0,3410 0,3410	<i>Pa-3</i> (ПГ 205) $a = 4,81$ Ti 0 1/2 0 O 0,6590 0,1590 0,3410	-997,0839	1,6
10.	Флуорит	<i>Fm-3m</i> (ПГ 225) $a = 4,84$ Ti 0 0 0 O 1/4 1/4 1/4	<i>Fm-3m</i> (ПГ 225) $a = 4,74$ Ti 0 0 0 O 3/4 3/4 3/4	-997,0802	1,4
11.	Кварц - нискосиметричан	<i>P3₁2₁</i> (ПГ 152) $a = 5,29, c = 6,13$ Ti 0,4530 0 1/3 O 0,4080 0,3030 0,2150	<i>P6₄22</i> (ПГ 181) $a = 5,70, c = 6,28$ Ti 1/2 0 0 O 0,4380 0,2190 0,8330	-997,0688	3,7

Табела 4.2. Експериментални и израчунати параметри јединичне ћелије, тоталне енергије по формулској јединици, и вредности енергетског процепа кристалних модификација TiO_2 испитиваних DFT методом и B3LYP функционалом, помоћу Crystal17 кода.

B3LYP - TiO_2					
		Просторна група, параметри јединичне ћелије (Å) и атомске координате		Тотална енергија/ Формулска јединица (Ha)	E_{gap} (eV)
	Модификација	Експериментални подаци (ICSD)	Израчунати подаци		
1.	$TiO_2-\beta$	<i>C2/m</i> (ПГ 12) $a = 12,19, b = 3,75$ $c = 6,53, \beta = 107,04^\circ$ Ti1 0,1960 0 0,2920 Ti2 0,1010 0 0,7010 O1 0,1420 0 0,0250 O2 0,0600 0 0,3600 O3 0,3650 0 0,2980 O4 0,2660 0 0,6670	<i>C2/m</i> (ПГ 12) $a = 12,36, b = 3,71$ $c = 6,61, \beta = 107,06^\circ$ Ti1 0,8075 0 0,7150 Ti2 0,9006 0 0,2869 O1 0,8650 0 0,9950 O2 0,9419 0 0,6300 O3 0,6396 0 0,7053 O4 0,7376 0 0,3484	-999,9954	4,8
2.	Анатаз	<i>I4₁/amdz</i> (ПГ 141) $a = 3,78, c = 9,53$ Ti 0 1/4 3/8 O 0 1/4 0,1678	<i>I4₁/amdz</i> (ПГ 141) $a = 3,75, c = 9,93$ Ti 0 1/4 7/8 O 1/2 3/4 0,1723	-999,9939	4,4

3.	TiO₂-II (Колумбит)	<i>Pbcn</i> (ПГ 60) $a = 4,53, b = 5,50$ $c = 4,90$ Ti 0 0,1704 1/4 O 0,2716 0,3814 0,4142	<i>Pbcn</i> (ПГ 60) $a = 4,56, b = 5,51$ $c = 4,94$ Ti 0 0,7388 3/4 O 0,2750 0,8802 0,9175	-999,9939	4,4
4.	Рутил	<i>P4₂/mnm</i> (ПГ 136) $a = 4,65, c = 2,96$ Ti 0 0 0 O 0,3050 0,3050 0	<i>P4₂/mnm</i> (ПГ 136) $a = 4,58, c = 2,99$ Ti 0 0 0 O 0,6952 0,6952 0	-999,9935	3,6
5.	Брукит	<i>Pbca</i> (ПГ 61) $a = 9,28, b = 5,52$ $c = 5,18$ Ti 0,1290 0,0920 0,8620 O1 0,2300 0,1080 0,5360 O2 0,0100 0,1490 0,1830	<i>Pbca</i> (ПГ 61) $a = 5,45, b = 5,19,$ $c = 9,22$ Ti 0,5950 0,8521 0,6286 O2 0,6087 0,5275 0,7294 O3 0,6495 0,1779 0,5131	-999,9933	4,4
6.	Кварц - нискосиметричан	<i>P3₁2₁</i> (ПГ 152) $a = 5,29, c = 6,13$ Ti 0,4530 0 1/3 O 0,4080 0,3030 0,2150	<i>P6₄22</i> (ПГ 181) $a = 5,77, c = 6,35$ Ti 1/2 0 0 O 0,43939 0,2197 1/3	-999,9871	5,4
7.	Пирит	<i>Pa-3</i> (ПГ 205) $a = 4,90$ Ti 0 0 0 O 0,3410 0,3410 0,3410	<i>Pa-3</i> (ПГ 205) $a = 4,88$ Ti 0 1/2 0 O 0,6603 0,1603 0,3397	-999,9697	3,3
8.	Флуорит	<i>Fm-3m</i> (ПГ 225) $a = 4,84$ Ti 0 0 0 O 1/4 1/4 1/4	<i>Fm-3m</i> (ПГ 225) $a = 4,81$ Ti 0 0 0 O 3/4 3/4 3/4	-999,9601	3,1
9.	Fe₂P	<i>P-62m</i> (ПГ 189) $a = 5,33, c = 3,13$ Ti1 1/3 2/3 1/2 Ti2 0 0 0 O1 0,2630 0 1/2 O2 0,6010 0 0	<i>P-62m</i> (ПГ 189) $a = 5,30, c = 3,11$ Ti1 1/3 2/3 0 Ti2 0 0 1/2 O1 0,2628 0 0 O2 0,6008 0 1/2	-999,9525	3,0

Резултати локалне *ab initio* оптимизације за једанаест различитих кристалних модификација TiO₂, коришћењем LDA-PZ, показали су најнижу тоталну енергију израчунату за TiO₂-II (ПГ 60), сугеришући да је то најстабилнија модификација. У нормалним условима, рутил је најстабилнија модификација TiO₂ и према литератури он пролази кроз фазни прелаз првог реда у гушћу ромбичну фазу, TiO₂-II при притисцима

изнад 4 GPa и температури изнад 400 °C [4, 227, 228]. Фаза TiO₂-II је такође позната као колумбит и у претходним истраживањима је откривено да LDA функционал производи секвенцу стабилности, $E_{\text{колумбит}} < E_{\text{анатаз}} < E_{\text{рутил}}$ [229], као што је примећено и у овом испитивању. Међутим, LDA апроксимација у комбинацији са LCAO базичним сетом може бити веома добар алат за истраживање материјала у екстремним условима притиска и температуре. Треба напоменути да се почетна симетрија два различита типа структуре (анатаза и рутила) није променила након оптимизације структуре [7], док је модификација кварц-нискосиметричан (ПГ 152) променила симетрију и појавила се у просторној групи $P6_422$ (ПГ 181), карактеристичној за кварц-високосиметричну модификацију. Узимајући у обзир електронска својства и вредности енергетског процепа дате у табелама, може се видети да сви типови структура показују полупроводничка својства, при чему се најнижа вредност енергетског процепа (1,3 eV) јавља код Fe₂P модификације, а највећа вредност (3,7 eV) код кварц-нискосиметричне модификације, рачунате LDA функционалом. Може се приметити да су израчунате вредности енергетских процепа за анатаз (2,7 eV) и рутил (1,9 eV) биле ниже од познатих, експериментално добијених вредности (3,2 eV за анатаз и 3,02 eV за рутил), што је и очекивано, с обзиром да DFT-LDA обично потцењује величину енергетског процепа.

Поред истраживања структурних модификација чистог TiO₂ део истраживања у оквиру ове докторске дисертације посвећен је и утицају допаната на структуру и особине анатаза и рутила који представљају две најзаступљеније структуре TiO₂. Поред допирања на месту катјона урађено је и допирање сумпором на месту кисеоника. Уколико се сав кисеоник замени сумпором добија се једињење TiS₂ које је експериментално познато и кристалише са CdI₂ типом структуре. Из тог разлога је утицај допирања сумпором праћен за сва три структурна типа, тј. за анатаз, рутил и CdI₂. У првом кораку истраживања оптимизована су сва три структурна типа за TiO₂ састав коришћењем LDA-PZ (LDA са корелационим функционалом Пердев–Зунгер (PZ)) и GGA-PBE функционала и резултати су приказани у Табели 4.3. [76, 230]. Треба нагласити да се почетна симетрија три различита типа структуре (анатаз, рутил и CdI₂ тип) није променила након

оптимизације DFT методом. Ово је донекле очекиван резултат за нискоенергетске структуре анатаз и рутил, међутим, структура CdI₂ типа је задржала тригоналну просторну групу *P3m1* (ПГ 164) после релаксације за састав TiO₂, показујући предвиђене теоријске структурне параметре за нову модификацију TiO₂ (Табела 4.3.).

Табела 4.3. Експериментални и израчунати структурни параметри, просторна група (ПГ), и параметри јединичне ћелије (Å) за TiO₂ добијени помоћу LDA-PZ и GGA-PBE функционала [7].

	Тип структуре (Експериментални подаци)	LDA-PZ [7]	GGA-PBE [7]
TiO₂	Просторна група, параметри јединичне ћелије (Å)		
Анатаз	<i>I4₁/amd</i> (ПГ 141) <i>a</i> = 3,7842 [231] <i>c</i> = 9,5146 Ti 0 1/4 7/8 O 1/2 3/4 0,1669	<i>I4₁/amd</i> (ПГ 141) <i>a</i> = 3,71, <i>c</i> = 9,69 Ti 0 1/4 7/8 O 1/2 3/4 0,1701	<i>I4₁/amd</i> (ПГ 141) <i>a</i> = 3,76, <i>c</i> = 9,92 Ti 0 1/4 7/8 O 1/2 3/4 0,1701
Рутил	<i>P4₂/mnm</i> (ПГ 136) <i>a</i> = 4,6570 [232] <i>c</i> = 3,0093 Ti 0 0 0 O 0,3063 0,3063 0	<i>P4₂/mnm</i> (ПГ 136) <i>a</i> = 4,52, <i>c</i> = 2,94 Ti 0 0 0 O 0,3035 0,3035 0	<i>P4₂/mnm</i> (ПГ 136) <i>a</i> = 4,60, <i>c</i> = 2,99 Ti 0 0 0 O 0,3044 0,3044 0
CdI₂	/	<i>P-3m1</i> (ПГ 164) <i>a</i> = 2,98, <i>c</i> = 4,04 Ti 0 0 0 O 1/3 2/3 0,2264	<i>P-3m1</i> (ПГ 164) <i>a</i> = 3,03, <i>c</i> = 4,46 Ti 0 0 0 O 1/3 2/3 0,2047

*Експериментални подаци за CdI₂ тип структуре нису доступни.

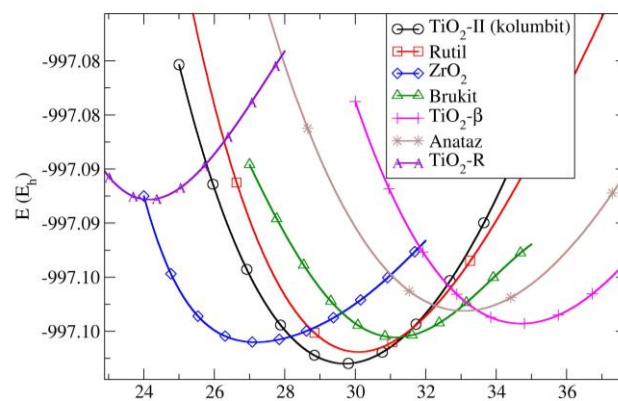
4.1.3. Упоредна анализа пронађених експерименталних и теоријских структура

Резултати ове дисертације се добро слажу са претходним експерименталним и теоријским резултатима. Приликом поређења параметара јединичне ћелије експериментално одређене структуре анатаза, резултати DFT прорачуна показују да је параметар јединичне ћелије *a* незнатно потцењен у прорачуну са GGA-PBE функционалом, док је параметар јединичне ћелије *c* мало прецењен рачуном са функционалом LDA-PZ. Уколико се упореде теоријски са експерименталним

результатима за рутилни тип структуре, вредности оба параметра јединичне ћелије су незнатно потцењене са оба функционала, међутим GGA-PBE показује већу прецизност. У случају типа структуре CdI_2 са саставом TiO_2 , не постоје експериментални или теоријски подаци које треба упоредити у Табели 4.3. У случају рачуна са хибридном функционалом, дошло је до већих структурних промена и проблема са локалном оптимизацијом, те добијени подаци неће били релевантни за наставак истраживања.

4.1.4. $E(V)$ криве зависности енергије од запремине

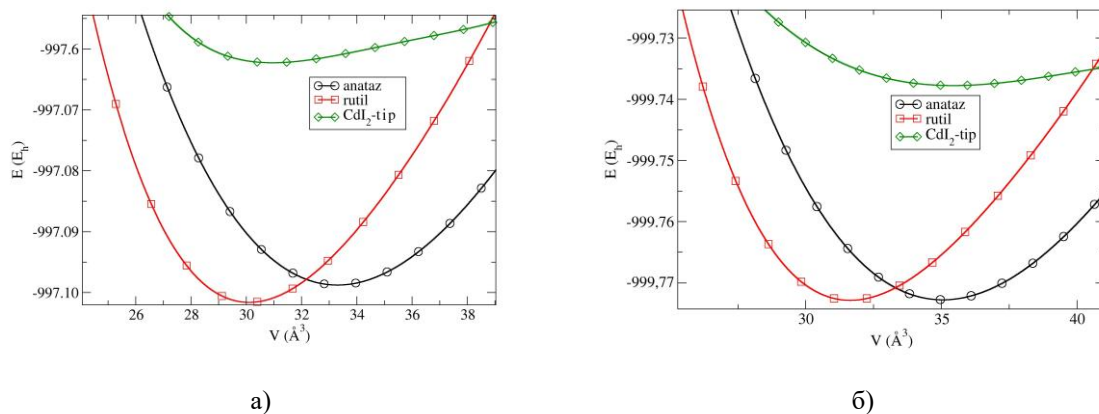
Да би се пратила стабилност различитих структурних типова који су испитивани у систему TiO_2 урађене су $E(V)$ криве које показују зависност тоталне енергије од запремине у испитиваном систему. Криве су израчунате на *ab initio* нивоу коришћењем LDA-PZ функционала и приказане на Слици 4.1. [4]. Када се упореде минимуми тоталне енергије за седам одабраних различитих типова структуре за чист TiO_2 , чини се да је тип TiO_2 -II најстабилнији. Овај тип структуре може постојати у TiO_2 у режиму високог притиска [233]. Тип структуре рутила налази се на другом месту према тоталном енергетском рангу. Брукит и анатаз се такође налазе у регионима негативног притиска према $E(V)$ дијаграму.



Слика 4.1. Енергија у функцији запремине – $E(V)$ криве седам различитих TiO_2 модификација израчунатих помоћу LDA-PZ функционала, DFT методом [4].

Када је у питању поређење рутила и анатаза са CdI_2 типом структуре за састав TiO_2 на исти начин је приказана зависност тоталне енергије од запремине ($E(V)$ криве). На

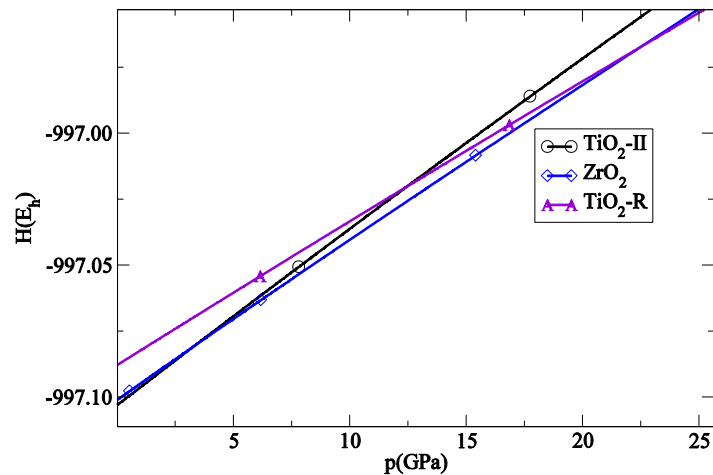
Сликама 4.2. (а) и (б) се примећује да структурном типу рутила одговара најнижа израчуната тотална енергија на LDA-PZ нивоу теорије, док су тоталне енергије рутила и анатаза сличне на нивоу теорије GGA-PBE [7]. Очекивано, тип структуре CdI₂ лежи високо изнад рутила и типа структуре анатаз у тоталној енергији, што указује на висок ниво нестабилности и објашњава зашто фаза CdI₂ није експериментално пронађена у чистом једињењу TiO₂.



Слика 4.2. Криве зависности енергија од запремине, $E(V)$ за TiO₂ састав и за три различита структурна типа: анатаз, рутил и CdI₂ израчунате помоћу а) LDA-PZ и б) GGA-PBE функционала, респективно [7].

4.1.5. $H(p)$ криве зависности енталпије од притиска

Према кривој зависности енталпије од притиска на Слици 4.3., прелаз најстабилнијег типа модификације TiO₂-II у ZrO₂ модификацију јавља се при притиску од 4 GPa [4]. Уз даље повећање притиска, модификација ZrO₂ може да се трансформише у TiO₂-R на приближно 23 GPa.



Слика 4.3. Енthalпија у функцији притиска – $H(p)$ криве у региону високог притиска израчунате помоћу LDA-PZ функционала [4].

4.1.6. Теоријско испитивање својстава чистог TiO_2 једињења

Израчунате су вредности енергетског процепа за све испитиване модификације чистог TiO_2 помоћу функционала – LDA и хибридним B3LYP функционалом. Експериментални подаци из литературе имплицирају структуру рутила као термодинамички најстабилнију, док претходни теоријски подаци указују на најнижу тоталну енергију за структуру типа $\text{TiO}_2\text{-II}$ (колумбит). Вредности енергетског процепа израчунате у овој дисертацији су ниже од оних добијених експериментално за структуре анатаза и рутила, како се и очекује у рачунима са функционалом LDA [4], док је у рачунима са хибридним функционалом дошло до прецењивања вредности енергетског процепа, што је такође очекивано у рачунима испитивања система металних оксида овом врстом комбинације функционала. Рачунима са функционалом GGA-PBE добијене су вредности енергетског процепа од 2,70 eV за анатаз и 1,86 eV за рутил које су блиске најприближнијем слагању са доступним експерименталним подацима који су показали рачуни са LDA функционалом – за анатаз 2,7 eV и рутил 1,9 eV (експериментални подаци: анатаз 3,2 eV, рутил 3,02 eV [29, 36-38]), док је рачун хибридним B3LYP функционалом показао знатно веће вредности енергетског процепа – за анатаз 4,4 eV и рутил 3,6 eV (Табеле 4.1. и 4.2.).

4.2. Резултати испитивања структура и својстава допираних једињења на бази TiO₂ на *ab initio* нивоу

4.2.1. Предвиђање структура методама РСАЕ и суперћелије

За испитиване допиране кандидате чистог титан(IV)-оксида, кристалне модификације анатаз – коришћене су методе рударења података, метода суперћелије и метода атомске замене у примитивној ћелији – РСАЕ. Полазни параметри за структурну оптимизацију добијени су рударењем података и коришћењем ICSD базе података одакле су преузети подаци о структури добијени експерименталним путем. За структуру анатаза, која је допирана, коришћена је метода суперћелије, како би се постигле жељене концентрације допаната Au, Ag и Cu у 2D и 3D структурама, а потом и метода атомске замене у примитивној ћелији за допирање сумпором у одређеним концентрацијама, при чему су испитивани исти ефекти и на струкутама рутилне и CdI₂ фазе, што ће бити детаљно објашњено у даљем тексту.

Ab initio прорачуни су обављени коришћењем Crystal17 [32] софтверског пакета, који се заснива на линеарној комбинацији атомских орбита (LCAO). Базични сетови свих електрона (енг. *all electrons basis set*, AEBS) коришћени за прорачуне – [4s3p1d] за титанијум [234, 235], [4s3p] за кисеоник [236, 237] и [5s4p1d] за сумпор [238, 239] (Додатак 2. поглавља, Табела Д.Т.2.1.). Локална оптимизација је извршена методом теорије функционала густине (DFT) коришћењем два функционала – апроксимација локалне густине (LDA) са корелационим функционалом Пердев–Зунгер (PZ) [230], и апроксимацијом генерализованог градијента (GGA) са функционалом Пердев–Бурке–Ернзерхоф (PBE) [240]. Експериментални подаци који су коришћени за почетне структурне параметре у прорачунима и преузети су из ICSD базе података [32]. Потпуна структурна релаксација извршена је коришћењем аналитичких градијената [241-243]. Симетрије и просторне групе израчунатих структура одређиване су коришћењем алгоритама SFND и RGS [244], а дупле структуре су уклоњене помоћу CMPZ алгорита [245], имплементираног у програму KPLOT. Резултати су анализирани у програмском пакету KPLOT [198] и визуализовани у програму VESTA [41]. Више информација о

претходним теоријским студијама које су верификоване експерименталним подацима налазе се у радовима Загорац и др. (2017), Чебела и др. (2017), Луковић и др. (2017), Цвијовић-Алагић и др. (2019, 2020) и Матовић и др. (2020) [235, 246-250].

За креирање мешовитих кристалних структура $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$ коришћене су две методе: РСАЕ метода и суперћелијски приступ. Експерименталне структуре тетрагоналног анатаза (просторна група ПГ 141) и рутила (просторна група ПГ 136) [83, 197, 251] оптимизовани су DFT методом са два функционала (LDA-PZ и GGA-PBE) и користе се као почетне структуре за даљу супституцију анјона (кисеоника сумпором у различитим концентрацијама). Структуре анатаза и рутила су преведене у примитивну јединичну ћелију са шест атома (два Ti атома и четири O атома), где се 25 % измене сумпором у анатазу или рутилу добија заменом једног кисеоника, једним атомом сумпора; за 50 % S у структурама, два O са два S атома; за 75 % S у структурама, три O са три S атома, и на крају, четири замењена атома кисеоника са четири сумпора дала су TiS_2 структуру – 100 % S у анатазу и рутилу. Почетна структура за прорачуне типа $\text{CdI}_2 \text{TiO}_2$ била је структура TiS_2 (преузето из базе података ICSD) просторне групе ПГ 164 [252]. Слично као и у претходним случајевима, извршена је оптимизација структуре на DFT нивоу, што је био случај са CdI_2 фазом праћеном конструисањем $2 \times 2 \times 2$ суперћелије. Нова суперћелијска структура има укупно 24 атома (осам Ti атома и шеснаест O атома) и коришћена је за анјонску супституцију у четири различите концентрације.

Структуре анатаза допиране различитим концентрацијама сребра, злата и бакра, генерисане су методом замене једног Ti атома у суперћелијама типа $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$, и $6 \times 6 \times 6$ за концентрације допанта 6,25 %, 1,85 % и 0,93 %, респективно.

Матричне трансформације од конвенционалних до примитивних ћелија су кодиране у, нпр. Crystal [176, 253] или KPLOT [198] кодовима. Прорачуни електронских својстава су изведени коришћењем Crystal17 [176, 253], док су к-вектори од Брилијунских зона идентификовани коришћењем базе података Кристалографског сервера у Билбау [254] и литературе [211, 255].

4.2.2. Структурна оптимизација методом ЛО

Допирањем TiO_2 може се постићи сужење енергетског процепа. Циљ овог истраживања био је да се испита утицај допирања сумпором, као и металима (Au, Ag и Cu) на структурна и електронска својства TiO_2 .

Имајући на уму да су структурни типови анатаза и рутила две најзаступљеније и експериментално познате структуре TiO_2 , циљ студије је био да се изврши ањонска супституција кисеоника сумпором у ова два типа структуре. Поред тога, ефекат допирања је такође праћен на структурном типу CdI_2 , пошто TiS_2 као крајњи члан испитиваног чврстог раствора кристалише у овом структурном типу. TiO_2 типично показује рутилну или анатазну структуру (Слика 1.2.(а) и 1.2.(б)). Термодинамички стабилан облик TiO_2 је рутил, али чак и анатаз може бити стабилан у наноструктурама. Комплетна термодинамичка анализа са утицајем температуре, величине честица и услова синтезе полиморфног TiO_2 може се наћи у литератури [256]. У обе полиморфне модификације, катјони титанијума су у координацији са шест атома кисеоника, а ови октаедри су међусобно повезани дељењем октаедарских ивица и врхова. Међутим, TiS_2 кристалише у структурном типу CdI_2 [257] (Слика 1.2.(в)), где се граде октаедри повезани ивицом слојева у ab равни коју држе ван дер Валсове (vdW) силе. У овом теоријском истраживању започето је са три структурна типа: анатаз, рутил и CdI_2 и извршена је *ab initio* оптимизација за сваки од њих почевши из различитих састава: TiO_2 , $\text{TiO}_{1,5}\text{S}_{0,5}$, TiOS , $\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{1,5}$ и TiS_2 . Било је изазовно открити колико рутил и анатаз типови структуре толеришу присуство сумпора уместо кисеоника у структурама и како допирање утиче на вредност тоталне енергије. Штавише, испитиван је утицај допирања на структуру и анализирана су електронска својства, као и фазни прелази под условима високог притиска.

Поред допирања сумпором, извршена је и локална оптимизација структуре анатаза, допирана атомима Au, Ag и Cu у суперћелијама, DFT методом, помоћу LDA функционала, чији ће резултати бити приказани у наредним поглављима.

4.2.3. Упоредна анализа пронађених структура

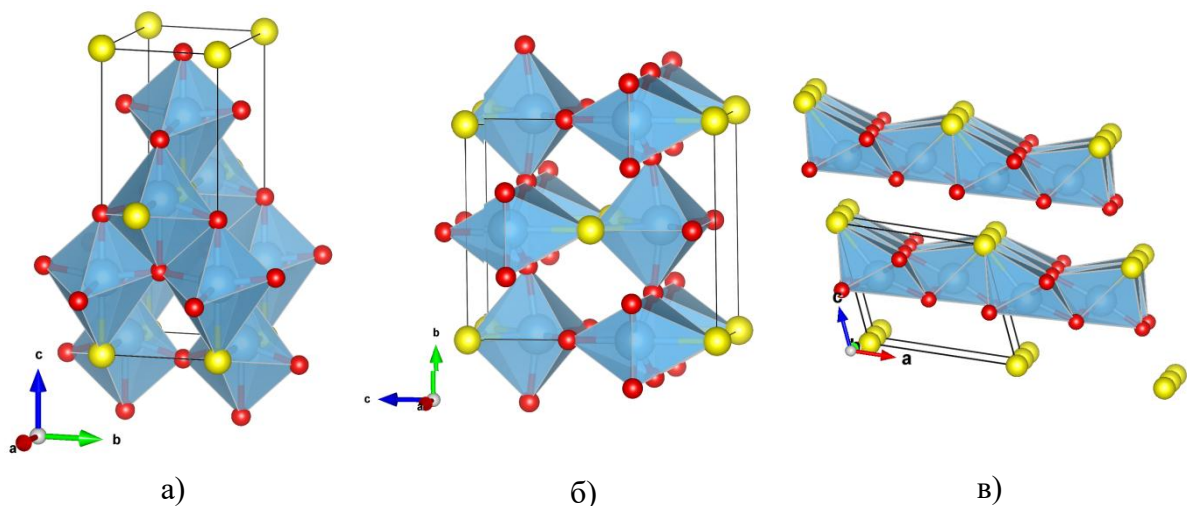
TiO_{1,5}S_{0,5}

Коришћењем РСАЕ методе и заменом у примитивној ћелији анатаза и рутила једног атома кисеоника сумпором добијен је састав TiO_{1,5}S_{0,5} док је за добијање идентичног састава са структуром типа CdI₂ конструисана 2 × 2 × 2 суперћелија са укупно 24 атома (8 атома Ti и 16 атома O) од којих су четири кисеоника замењена сумпором. Резултати оптимизације структуре након увођења 25 % сумпора у TiO₂ приказани су у Табели 4.4.

Табела 4.4. Предвиђене структуре, просторне групе и параметри јединичних ћелија (Å) за TiO_{1,5}S_{0,5} помоћу LDA-PZ и GGA-PBE функционала [7].

TiO _{1,5} S _{0,5}	Тип структуре	LDA-PZ	GGA-PBE
Просторна група, параметри јединичне ћелије (Å)	Анагаз	<i>Imm2</i> (ПГ 44) $a = 4,46, b = 3,68$ $c = 9,35$ Ti1 0 0 0,2520 Ti2 0 1/2 0,5186 S 0 0 0 O1 0 1/2 0,7119 O2 0 0 0,4588 O3 0 1/2 0,2809	<i>Imm2</i> (ПГ 44) $a = 4,57, b = 3,72$ $c = 9,74$ Ti1 0 0 0,2455 Ti2 0 1/2 0,5116 S 0 0 0 O1 0 1/2 0,6973 O2 0 0 0,4475 O3 0 1/2 0,2707
	Рутил	<i>Amm2</i> (ПГ 38) $a = 3,03, b = 6,33$ $c = 7,33$ Ti1 0 0 0,3266 Ti2 1/2 0 0,7616 S 0 0 0 O1 0 0 0,5933 O2 1/2 0,1915 0,2953	<i>Amm2</i> (ПГ 38) $a = 3,07, b = 6,46$ $c = 7,44$ Ti1 0 0 0,3281 Ti2 1/2 0 0,7641 S 0 0 0 O1 0 0 0,5964 O2 1/2 0,1906 0,2989
	CdI₂	<i>Pm</i> (ПГ 6) $a = 5,50, b = 3,14$ $c = 4,60, \beta = 113,42^\circ$ Ti1 0,2372 0 0,6513 Ti2 0,7343 1/2 0,6964 S 0,0425 0 0,0568 O1 0,4386 1/2 0,8532 O2 0,9745 1/2 0,5116 O3 0,5438 0 0,5129	<i>Pm</i> (ПГ 6) $a = 5,43, b = 3,13$ $c = 5,28, \beta = 109,26^\circ$ Ti1 0,2521 0 0,7131 Ti2 0,7320 1/2 0,6622 S 0 0 0 O1 0,4514 1/2 0,8633 O2 0,0060 1/2 0,5256 O3 0,5293 0 0,5180

Генерално, уочава се смањење симетрије у свакој од истраживаних кристалних структура. Увођење већег анјона сумпора у структуру (јонски радијус S^{2-} је 1,84 Å) у поређењу са атомом кисеоника (јонски радијус O^{2-} је 1,4 Å према *Shannon*-у (1976)) деформише структуру и смањује њену симетрију, али без обзира на то задржава се структурни тип анатаза и рутила након DFT оптимизације (потврђено коришћењем CMPZ алгоритма [245] имплементираног у софтверу KPLOT [198]) што указује да су модификације анатаза и рутила добри кандидати структуре у хемијском систему $TiO_{1,5}S_{0,5}$. Штавише, структуре обе модификације су биле благо деформисане, а симетрије анатаза и рутила имају редуковану симетрију, из тетрагоналне у ромбичну симетрију (Слика 4.4(а) и 4.4.(б)).



Слика 4.4. а) Анатаз структура; б) Рутил структура, и в) CdI_2 структурни тип за $TiO_{1,5}S_{0,5}$. Атоми кисеоника и сумпора су означени црвеном и жутом бојом, респективно [41].

Наиме, симетрија фазе анатаз је снижена из просторне групе $I4_1/amd$ (ПГ 141) у просторну групу $Imm2$ (ПГ 44), а симетрија типа структуре рутила је снижена из просторне групе $P4_2/mnm$ (ПГ 136) у просторну групу $Amm2$ (ПГ 38). За разлику од случајева анатаза и рутила, CdI_2 тип структуре није сачуван након DFT оптимизације, и уместо тога, посматрамо нови тип структуре налик CdI_2 једињењу $TiO_{1,5}S_{0,5}$ (Слика 4.4.(в)). Структура слична CdI_2 структури не изгледа као добар кандидат за овај систем,

пошто је јако деформисана, са драстично редукованом симетријом из тригоналне просторне групе високе симетрије $P3m1$ (ПГ 164) до моноклиничне ниске симетрије Pm (ПГ 6) просторне групе. Међутим, нова структура слична CdI_2 (Слика 4.4.(в)) показује карактеристичну слојевиту структуру из полазне CdI_2 као на Слици 1.2.(в). Штавише, рангирање у тоталној енергији се разликује у поређењу са чистим TiO_2 . Структура рутила је енергетски минимум за састав $TiO_{1,5}S_{0,5}$ без обзира на рачунски приступ, док је за чист TiO_2 то био тип анатаза.

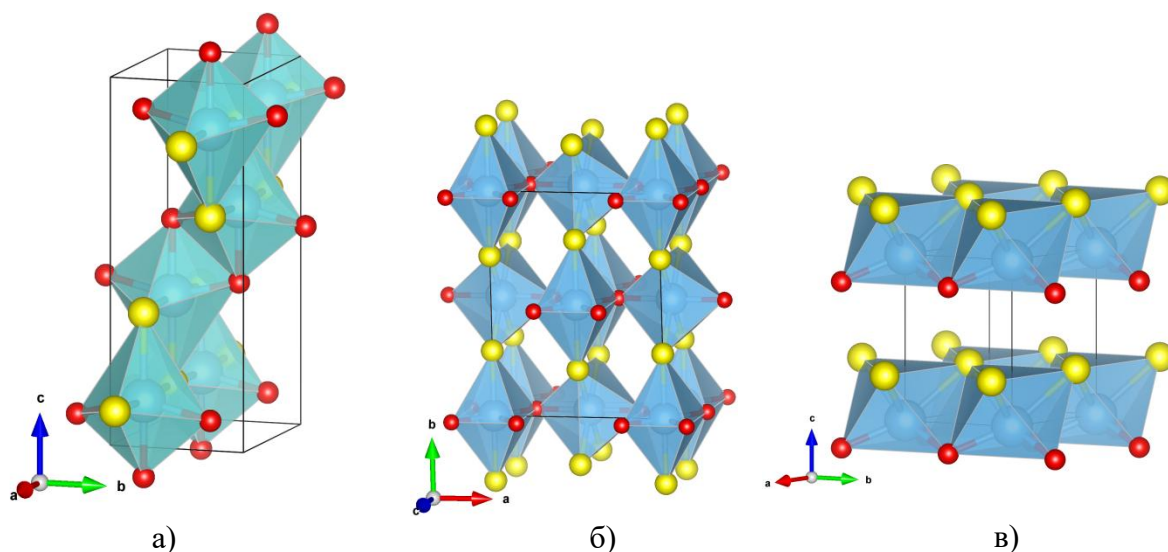
TiOS

Увођење 50 % сумпора у систем TiO_2 резултира једињењем TiOS и додатно повећава сложеност испитаних структура. Занимљиво је да сваки од струкурних кандидата (анатаз, рутил и CdI_2) изгледа као добар кандидат за структуру у TiOS систему, са сачуваним оригиналним типом структуре након DFT оптимизације (потврђено коришћењем SMPZ алгорита). У случају модификације анатаз, структура је благо деформисана и симетрија смањена са тетрагоналне $I4_1/amd$ (ПГ 141) просторне групе на ромбичну $Imma$ (ПГ 74) просторну групу (Табела 4.5., Слика 4.5.(а)).

Табела 4.5. Предвиђене структуре, просторне групе и параметри јединичних ћелија (Å) за TiOS (50 % S) рачунати помоћу LDA-PZ и GGA-PBE функционала.

TiOS	Тип структуре	LDA-PZ	GGA-PBE
Просторна група, параметри јединичне ћелије (Å)	Анатаз	$Imma$ (ПГ 74) $a = 4,76, b = 3,68, c = 9,77$ Ti 0 3/4 0,8737 S 0 3/4 0,6354 O 0 3/4 0,0811	$Imma$ (ПГ 74) $a = 4,84, b = 3,73, c = 10,17$ Ti 0 3/4 0,8766 S 0 3/4 0,6445 O 0 3/4 0,0791
	Рутил	$Cmmm$ (ПГ 65) $a = 6,40, b = 8,29, c = 3,03$ Ti1 0 0 0 Ti2 0 1/2 1/2 S 0 0,7113 0 O 0,1905 0 1/2	$Cmmm$ (ПГ 65) $a = 6.52, b = 8.41, c = 3.11$ Ti1 0 0 0 Ti2 0 1/2 1/2 S 0 0,7089 0 O 0,1891 0 1/2
	CdI_2	$P3m1$ (ПГ 156) $a = 3,14, c = 4,71$ Ti 0 0 0	$P3m1$ (ПГ 156) $a = 3,20, c = 5,06$ Ti 0 0 0

		S 2/3 1/3 0,3308 O 1/3 2/3 0,8484	S 2/3 1/3 0,3090 O 1/3 2/3 0,8587
--	--	--------------------------------------	--------------------------------------



Слика 4.5. а) Анатаз структура; б) Рутил структура, и в) CdI₂ структурни тип TiOS. Атоми кисеоника и сумпора су означени црвеном и жутом бојом, респективно [41].

Рутилни тип структуре има смањену симетрију са $P4_2/mnm$ (ПГ 136) на $Cmmm$ (ПГ 65) просторну групу (Табела 4.5., Слика 4.5.(б)). Трећи тип структуре кандидат, CdI₂, има симетрију смањену са $P\bar{3}m1$ (ПГ 164) на $P3m1$ (ПГ 156) просторе групе, али је карактеристична слојевита структура очувана (Слика 4.5.(в)). Треба напоменути да присуство 50 % сумпора у прототипским структурама анатаза и рутила изазива благе промене симетрије, док CdI₂ модификација показује високу симетрију и мање структурне промене у поређењу са 25 % измене сумпора/кисеоника (видети Табеле 4.4. и 4.5.).

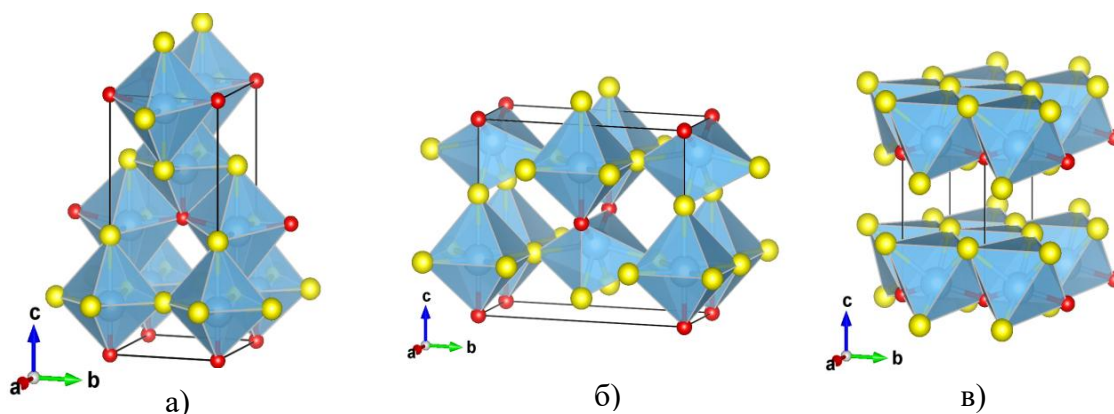
TiO_{0,5}S_{1,5}

Када количина сумпора постане већа од количине кисеоника у анатазу, рутилу и структури типа CdI₂, добија се иста симетрија као и за састав TiO_{1,5}S_{0,5} богат кисеоником. Израчунати параметри јединичне ћелије за предвиђене модификације једињења TiO_{0,5}S_{1,5}

дати су у Табели 4.6. и показују повећане вредности у поређењу са $\text{TiO}_{1,5}\text{S}_{0,5}$ саставом, док су одговарајуће предвиђене структуре приказане на Слици 4.6.

Табела 4.6. Предвиђене структуре, просторне групе и параметри јединичних ћелија (Å) за $\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{1,5}$ (75 % S) помоћу LDA-PZ и GGA-PBE функционала.

$\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{1,5}$	Тип структуре	LDA-PZ	GGA-PBE
Просторна група, параметри јединичне ћелије (Å)	Анагаз	<i>Imm2</i> (ПГ 44) $a = 4,69, b = 4,38, c = 9,65$ Ti1 1/2 0 0,4588 Ti2 0 0 0,1873 S1 1/2 0 0,2231 S2 0 0 0,4572 S3 0 1/2 0,2112 O 0 0 0	<i>Imm2</i> (ПГ 44) $a = 4,71, b = 4,49, c = 10,27$ Ti1 1/2 0 0,4536 Ti2 0 0 0,1753 S1 1/2 0 0,2290 S2 0 0 0,4417 S3 0 1/2 0,1932 O 0 0 0
	Рутил	<i>Amm2</i> (ПГ 38) $a = 3,26, b = 8,07, c = 7,07$ Ti1 1/2 0 0,8591 Ti2 0 0 0,2831 S1 1/2 0,7063 0,7905 S2 0 0 0,6147 O 0 0 0	<i>Amm2</i> (ПГ 38) $a = 3,32, b = 8,23, c = 7,23$ Ti1 1/2 0 0,8567 Ti2 0 0 0,2835 S1 1/2 0,7037 0,7942 S2 0 0 0,6169 O 0 0 0
	CdI₂	<i>Pm</i> (ПГ 6) $a = 5,58, b = 3,23, c = 5,14$ $\beta = 93,40^\circ$ Ti1 0,8334 0 0,3118 Ti2 0,8786 1/2 0,8384 S1 0,5814 0 0,6444 S2 0,5488 1/2 0,1332 S3 0,1165 1/2 0,4930 O 0 0 0	<i>Pm</i> (ПГ 6) $a = 5,48, b = 3,30, c = 5,71$ $\beta = 92,23^\circ$ Ti1 0,8571 0 0,3181 Ti2 0,8849 1/2 0,8425 S1 0,6102 0 0,6512 S2 0,5881 1/2 0,1532 S3 0,1200 1/2 0,5002 O 0 0 0



Слика 4.6. а) Анатаз структура, б) Рутил структура и в) CdI_2 тип структуре $TiO_{0,5}S_{1,5}$. Атоми кисеоника и сумпора су означени црвеном и жутом бојом, респективно.

Иако 25 % и 75 % сумпорне измене резултују истом симетријом за рутил, анатаз и CdI_2 структурне типове, постоји неколико важних разлика. Структурни тип CdI_2 у саставу $TiO_{1,5}S_{0,5}$ богатом кисеоником појављује се у моноклиничној просторној групи Pm (ПГ 6), међутим, то је изузетно деформисана структура слична CdI_2 . Овде, са једињењем $TiO_{0,5}S_{1,5}$ богатим сумпором, структура CdI_2 појављује се у истој просторној групи Pm (ПГ 6), али оригинални тип структуре је сачуван након DFT оптимизације (потврђено коришћењем CMPZ алгоритма). Дакле, за разлику од 25 % сумпорне супституције, CdI_2 фаза са 75 % сумпора на анјонском положају кисеоника, иако благо деформисана, добар је кандидат за структуру (Слика 4.6.(в)). Ове мале деформације структуре изазване супституцијом анјона сумпора су раније примећене у систему ZnO/ZnS [197]. Штавише, заменом 75 % кисеоника са сумпором у ZnO , наилази се на структурне дисторзије у ромбичној просторној групи $Amm2$ (ПГ 38) [197], слично рутилној структури $TiO_{0,5}S_{1,5}$ (Табела 4.4.).

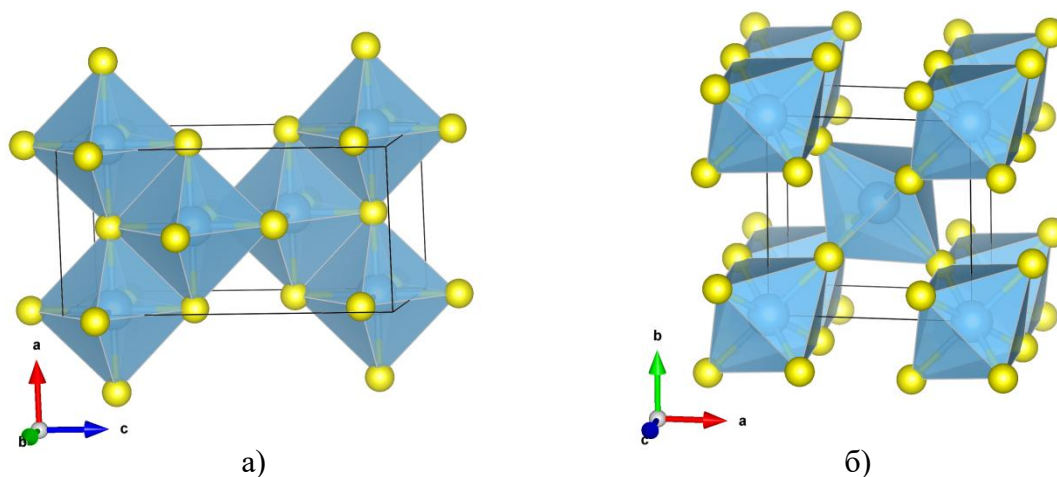
TiS_2

Коначно, као крајњи члан у коме је целокупан кисеоник замењен сумпором, локалном *ab initio* оптимизацијом, испитиван је и састав TiS_2 . Резултати добијени коришћењем два различита функционала, LDA-PZ и GGA-PBE приказани су у Табели 4.7.

Табела 4.7. Предвиђене структуре, просторне групе и параметри јединичних ћелија (Å) за TiS₂ помоћу LDA-PZ и GGA-PBE функционала.

TiS ₂	Тип структуре	LDA-PZ	GGA-PBE
Просторна група, параметри јединичне ћелије (Å)	Анатаз	<i>I4₁/amd</i> (ПГ 141) <i>a</i> = 4,71, <i>c</i> = 9,49 Ti 0 1/4 7/8 S 0 1/4 0,6270	<i>I4₁/amd</i> (ПГ 141) <i>a</i> = 4,79, <i>c</i> = 10,22 Ti 0 1/4 7/8 S 0 1/4 0,6421
	Рутил	<i>P4₂/mmm</i> (ПГ 136) <i>a</i> = 5,68, <i>c</i> = 3,36 Ti 0 0 0 S 0,2998 0,2998 0	<i>P4₂/mmm</i> (ПГ 136) <i>a</i> = 5,77, <i>c</i> = 3,45 Ti 0 0 0 S 0,3021 0,3021 0
	CdI₂ <i>P-3m1</i> (ПГ 164) <i>a</i> = 3,407(2) <i>c</i> = 5,695(3) <i>z</i> (I) 0,2501	<i>P-3m1</i> (ПГ 164) <i>a</i> = 3,31, <i>c</i> = 5,23 Ti 0 0 0 O 2/3 1/3 0,2686	<i>P-3m1</i> (ПГ 164) <i>a</i> = 3,40, <i>c</i> = 5,42 Ti 0 0 0 O 2/3 1/3 0,2575

Експериментални подаци структуре CdI₂ су упоређени са теоријским резултатима ове дисертације, док за TiS₂ састав нема доступних експерименталних података за анатаз и рутил структурне типове, што их чини новим предвиђеним модификацијама за TiS₂. Када се упореде чисти TiO₂ и TiS₂ системи, замена сумпором уместо кисеоника у анатаз и рутил структурама повећава параметре јединичне ћелије у односу на једињење TiO₂ што је и очекивано с обзиром на разлике у величини јонских радијуса кисеоника и сумпора (Табеле 4.1. и 4.5., Слика 4.7.(а) и 4.7.(б)).



Слика 4.7. а) Анатаз тип структуре TiS_2 ; б) Рутил тип структуре TiS_2 . Атоми сумпора су означени жутом бојом [41].

Слично, када се структура CdI_2 упореди у оквиру чистих TiO_2 и TiS_2 састава, јединична ћелија је повећана са сумпором, али приметно је да и за чист састав TiO_2 опстаје CdI_2 тип структуре. Штавише, у чистом TiS_2 са структуром CdI_2 типа (Слика 4.1.(в) и Табела 4.5.) извршено је поређење са експерименталном структуром. Запажено је да су параметри јединичне ћелије мало потцењени у рачунима са LDA-PZ и GGA-PBE функционалима у поређењу са експерименталним резултатима. Међутим, GGA-PBE показује већу прецизност. Слични резултати су примећени за састав чистог TiO_2 , где су експерименталне рутил и анатаз фазе упоређене са експерименталним подацима из ICSD базе података [32, 258]. Ово указује на поузданост и прецизност израчунатих података за мешана једињења $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$, где нема доступних експерименталних података за поређење.

Au / Ag / Cu – TiO_2

Један од начина да се уради инжењеринг енергетског процепца за TiO_2 структуру анатаза је и допирање, како на месту катјона тако и на месту анјона. Када је у питању допирање на месту титана обично се као допанти користе други метали у малим процентима. У оквиру ове докторке дисертације као допирајући елементи су коришћени Au, Ag и Cu. За увођење изузетно мале концентрације допанта у структуру приликом

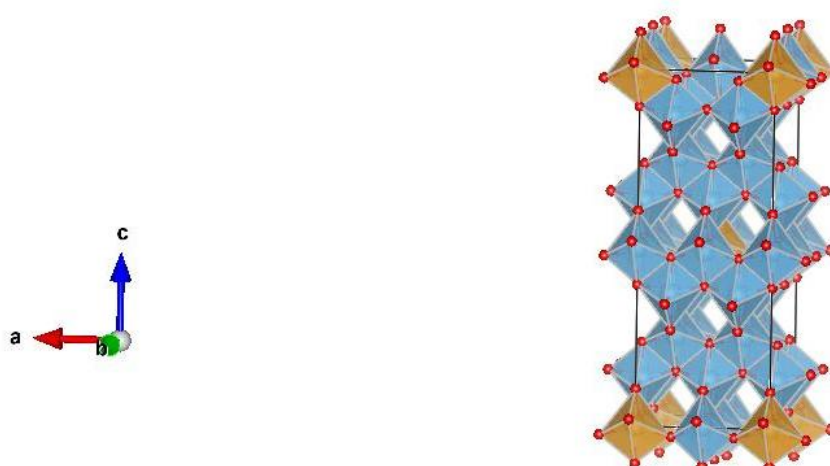
теоријских прорачуна, потребна је изузетно велика суперћелија. Било је потребно направити компромис између потребног компјутерског времена за прорачун и концентрације допанта.

У Табелама 4.8–4.10. су приказани структурни параметри допираног анатаза катјонима Cu, Ag и Au, респективно, методом замене једног Ti атома у суперћелијама типа $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$ и $6 \times 6 \times 6$. Тако је за концентрацију допанта од 6,25 % потребна $2 \times 2 \times 2$ суперћелија, односно запремина полазне јединичне ћелије анатаза повећана 8 пута, док је за најмању концентрацију допанта која је успела да се постигне (0,93 %) почетна запремина повећана чак 216 пута. Треба напоменути да је оваква врста прорачуна компјутерски веома захтевна чак и уз ресурсе који су били на располагању, као што је суперрачунар на Универзитету у Штутгарту. Као оријентациона вредност, најзахтевнији рачуни – они са атомом бакра, најнижом концентрацијом допанта и највећом суперћелијом – трајали су дуже од два месеца, при употреби максималног броја доступних процесора на суперрачунару. То су били прорачуни на претходно оптимизованим структурама, са примењеним рачунским корекцијама, али конвергенција ипак није постигнута. Насупрот томе, структуре са преостале две, више концентрације допанта, под истим рачунарским условима, конверговале су након више од месец дана. Циљ овог допирања је био увести толико малу концентрацију допанта да се енергетски процеп TiO_2 смањи неколико, до десетак процената, али је чак и најмања унета концентрација допанта од 0,93 % била превелика и довела до појаве проводног карактера TiO_2 , тј. до губитка полупроводности, без обзира на врсту допанта. У Табели 4.8. дате су вредности структурних параметара за оптимизоване кристалографске $2 \times 2 \times 2$ суперћелије као и вредности тоталне енергије система допираног Au, Ag и Cu катјонима (у концентрацијама 6,25 %), израчунате DFT методом помоћу LDA функционала. На слици 4.8. је приказана $2 \times 2 \times 2$ оптимизована суперћелија анатаза допирана једним атомом злата (Au). У табелама 4.9 и 4.10 дата је ова врста параметара за 1,85 % и 0,93 % концентрацију допанта.

Табела 4.8. Оптимизоване кристалографске $2 \times 2 \times 2$ суперћелије и вредности тоталне енергије система анатаза допираног Au, Ag и Cu катјонима (у концентрацијама 6,25 %), израчунате DFT методом, помоћу LDA функционала.

Допант	Параметри јединичне ћелије (Å) и просторна група	Тотална енергија система (Ha)
Cu	$a = 7,43, c = 19,80$ ($I-4m2$) ПГ 119 Cu1 0 0 0 Ti1 0,7454 0,7546 1/4 Ti2 0 1/2 0,5015 Ti3 0 0 1/2 Ti4 0 0,2476 0,1232 Ti5 0,2443 1/2 0,8725 O1 0,7502 0,7571 0,6490 O2 0 0 0,4030 O3 1/2 0 0,3952 O4 0 1/2 0,2852 O5 0 0 0,8979 O6 0,2505 0 0,9762 O7 0 0,8016 0,2244 O8 1/2 0,7793 0,2290 O9 0,2509 1/2 0,9741 O10 1/2 0 0,9036 O11 0 0 0,3287	-17041,8237
Ag	$a = 7,45, c = 19,52$ ($I-4m2$) ПГ 119 Ag1 0 0 0 Ti1 0,7507 0,7493 3/4 Ti2 0,0000 0,5000 0,5048 Ti3 0,5000 0,5000 0,0000 Ti4 0,0000 0,7454 0,1266 Ti5 0,2477 0,0000 0,3739 O1 0,2491 0,2497 0,6487 O2 1/2 1/2 0,8967 O3 0 1/2 0,8963 O4 0 1/2 0,3936 O5 0 0 0,8961 O6 0,7352 0 0,9734	-15252,5036

	<p>O7 0 0,2493 0,2281 O8 0 0,7502 0,7280 O9 0,2477 0 0,4753</p>	
Au	<p>$a = 7,46, c = 19,51$ ($I-4m2$) ПГ 119 Au1 0 0 0 Ti1 0,7489 0,7512 1/4 Ti2 0 1/2 0,5045 Ti3 0 0 1/2 Ti4 0 0,2561 0,1275 Ti5 0,2522 1/2 0,8740 O1 0,7510 0,7502 0,6488 O2 0 0 0,3967 O3 0 1/2 0,8963 O4 1/2 0 0,8927 O5 0 0 0,8962 O6 0,2663 0 0,9731 O7 0 0,7509 0,2284 O8 1/2 0,7502 0,2281 O9 0,2524 1/2 0,9753</p>	-15241,3410
Анатаз (оптимиз ован помоћу LDA)	<p>$a = 3,71, c = 9,69$ ($I4_1/amd$) ПГ 141 Ti 0 1/4 7/8 O 1/2 3/4 0,1701</p>	-997,0983
Анатаз Експерим ентални подаци (ICSD)	<p>$a = 3,78, c = 9,53$ ($I4_1/amd$) ПГ 141 Ti 0 1/4 3/8 O 0 1/4 0,1678</p>	-



Слика 4.8. Оптимизована $2 \times 2 \times 2$ суперћелија анатаза допирана једним атомом злата (Au), израчуната DFT методом, помоћу LDA функционала. Легенда боја атома и октаедара: плаво – титанијум, црвено – кисеоник, златно – злато.

Табела 4.9. Оптимизоване кристалографске $3 \times 3 \times 3$ суперћелије и вредности тоталне енергије система анатаза допираног Au, Ag и Cu катјонима (у концентрацијама 1,85 %), израчунате DFT методом, помоћу LDA функционала.

Допант	Параметри јединичне ћелије (Å) и просторна група	Тотална енергија система (Ha)
Au	$a = 11,15, c = 29,09$ <i>(I-4m2)</i> ПГ 119 Au1 0 0 0 Ti1 0,8334 0,8326 0,8330 Ti2 0,6629 0 0,0010 Ti3 0 0,3328 1/3 Ti4 0 2/3 0,6669 Ti5 0 0 1/3 Ti6 0,1663 0,1663 1/2 Ti7 0,8286 0,0846 Ti8 0,8324 2/3 0,9164 Ti9 1/6 0 0,2501 Ti10 0 1/6 0,4164 Ti11 0 1/2 3/4 Ti12 2/3 2/3 3/4 Ti13 1/2 0 0,5845 O1 0,8327 0,8318 0,0990	-53131,0695

	<p>O2 0,1663 0,1669 0,4315 O3 0 0 0,2649 O4 1/6 1/2 0,7649 O5 1/2 0,8331 0,0987 O6 0 0,6669 0,9315 O7 1/2 0,1669 0,7648 O8 0,8329 1/2 0,0990 O9 1/6 0,1670 0,7648 O10 0 0 0,5987 O11 0,6648 0 0,9305 O12 0 0 0,9296 O13 0,8231 0 0,9830 O14 2/3 0,8331 0,8181 O15 0 1/6 0,1524 O16 0,1663 0,6665 0,6520 O17 0 1/2 0,4842 O18 0 0,8331 0,8182 O19 0,8324 0,6641 0,9845 O20 1/6 0 0,3182 O21 1/2 0,6655 0,9846 O22 0 1/2 0,8182 O23 1/2 0 0,6523 O24 0,1664 0 0,6520</p>	
Ag	<p>$a = 11,14, c = 29,12$ ($I-4m2$) ПГ 119 Ag1 0 0 0 Ti1 0,8332 0,8328 0,8330 Ti2 0,6643 0 0,0012 Ti3 0 0,3332 1/3 Ti4 0 2/3 0,6670 Ti5 0 0 0,3332 Ti6 0,1664 0,1664 1/2 Ti7 0 0,8320 0,0846 Ti8 0,8323 2/3 0,9163 Ti9 1/6 0 1/4 Ti10 0 1/6 0,4165 Ti11 0 1/2 3/4 Ti12 2/3 1/3 3/4 Ti13 1/2 0 0,5835 O1 0,8326 0,8305 0,0991 O2 0,1663 0,1663 0,4316 O3 0 0 0,2650</p>	-53142,2347

	<p>O4 1/6 1/2 0,7649 O5 0 0,3336 0,5987 O6 0 0,6680 0,9314 O7 1/2 1/6 0,7650 O8 0,8332 1/2 0,0986 O9 2/3 0,6668 0,2649 O10 0 0 0,5987 O11 0,6658 0 0,9320 O12 0 0 0,9252 O13 0,8275 0 0,9833 O14 0,6665 0,8330 0,8181 O15 0 0,1679 0,1524 O16 0,1663 2/3 0,6520 O17 0 1/2 0,4852 O18 0 0,8335 0,8182 O19 0,8326 0,6651 0,9844 O20 1/6 0 0,3181 O21 1/2 0,6661 0,9847 O22 0 1/2 0,8181 O23 0 0 0,6516 O24 1/6 0 0,6517</p>	
Cu	<p>$a = 11,12, c = 29,10$ ($I-4m2$) ПГ 119 Cu1 0 0 0 Ti1 5/6 0,8337 0,8334 Ti2 0,6673 0 0,0014 Ti3 1/2 0,8340 0,8336 Ti4 0 2/3 0,6668 Ti5 0 0 0,3334 Ti6 1/6 1/6 1/2 Ti7 0 0,8344 0,0825 Ti8 0,8323 0,6669 0,9163 Ti9 1/6 0 0,2499 Ti10 0 1/6 0,4166 Ti11 0 1/2 3/4 Ti12 2/3 1/6 3/4 Ti13 0 1/2 0,0820 O1 0,8332 0,8314 0,0986 O2 0,1663 0,1662 0,4317 O3 0 0 0,2651 O4 0,1667 1/2 0,7650 O5 0 0,3337 0,5986</p>	-54633,2922

	O6 0 0,6680 0,9312 O7 1/2 0,1662 0,7654 O8 0,3339 0 0,5979 O9 0,1668 0,1664 0,7651 O10 0 0 0,5986 O11 0,6676 0 0,9333 O12 0 0 0,9296 O13 0,8350 0 0,9853 O14 2/3 0,8343 0,8183 O15 0 0,1654 0,1514 O16 1/6 2/3 0,6518 O17 0 1/2 0,4863 O18 0 0,83320 0,8183 O19 0,8328 0,6662 0,9845 O20 1/6 0 0,3182 O21 1/2 0,6665 0,9849 O22 0 1/2 0,8182 O23 1/2 0 0,6506 O24 0,1671 0 0,6515	
Анатаз Експери менталн и подаци (ICSD)	$a = 3,78, c = 9,53$ <i>(I41/amd)</i> ПГ 141 Ti 0 1/4 3/8 O 0 1/4 0,1678	-

Табела 4.10. Оптимизоване кристалографске $6 \times 6 \times 6$ суперћелије и вредности тоталне енергије система анатаза допираног Au, Ag и Cu катјонима (у концентрацијама 0,93 %), израчунате DFT методом помоћу LDA функционала.

Допант	Параметри јединичне ћелије (Å) и просторна група	Тотална енергија система (Ha)
Ag	$a = 11,13, c = 29,09$ <i>P-4m2</i> (ПГ 115) Ti1 1/2 12 1/2 Ag1 0 0 0 Ti2 2/3 2/3 0,3336 Ti3 0,1668 0,1672 0,8327 Ti4 5/6 1/2 1/2 Ti5 0,3357 0 0,0012 Ti6 1/2 0,1668 0,8330	-106985,5419

Ti7 0 0,6667 0,3336
Ti8 1/2 0,8334 0,1673
Ti9 0 1/3 0,6664
Ti10 1/2 1/2 0,8329
Ti11 0 0 0,3336
Ti12 0,3336 0,3336 0
Ti13 5/6 5/6 1/2
Ti14 1/2 0,6667 0,5832
Ti15 0 0,1681 0,0847
Ti16 2/3 5/6 0,4168
Ti17 0,1677 1/3 0,9161
Ti18 0,3334 1/2 0,7496
Ti19 5/6 0 0,2504
Ti20 1/2 0,3334 0,9163
Ti21 0 5/6 0,4168
Ti22 1/2 0 0,2504
Ti23 5/6 0,3335 0,2504
Ti24 0 1/2 0,0836
Ti25 1/2 0 0,5832
O1 2/3 2/3 0,5982
O2 0,1674 0,1695 0,0993
O3 0,3337 0,3337 0,9315
O4 5/6 5/6 0,4318
O5 1/2 1/2 0,7647
O6 0 0 0,2654
O7 1/3 0 0,2654
O8 5/6 1/2 0,7646
O9 0,5000 0,1661 0,0989
O10 0 2/3 0,5982
O11 1/2 0,8334 0,4318
O12 0 0,3319 0,9313
O13 0 0,3332 0,2654
O14 1/2 0,8336 0,7646
O15 2/3 0 0,5982
O16 0,1667 1/2 0,0988
O17 5/6 0,8329 0,7645
O18 0,3334 0,3336 0,2654
O19 1/2 1/2 0,0989
O20 0 0 0,5982
O21 0,8333 1/2 0,4318
O22 0,3342 0 0,9319
O23 1/2 1/2 0,4318

	<p>O24 0 0 0,9252 O25 2/3 1/2 0,4850 O26 0,1725 0 0,9832 O27 5/6 2/3 0,3186 O28 0,3335 0,1670 0,8178 O29 1/2 0,3334 0,6514 O30 0 0,8320 0,1527 O31 0,3337 0,8334 0,1522 O32 5/6 1/3 0,6514 O33 1/2 0 0,9852 O34 0 1/2 0,4850 O35 1/2 2/3 0,3862 O36 0 0,1665 0,8179 O37 2/3 0,8333 0,4850 O38 0,1674 0,3349 0,9843 O39 0,3334 1/2 0,8178 O40 0,8334 0 0,3186 O41 0 0,8333 0,4850 O42 1/2 0,3339 0,9846 O43 1/2 0 0,3186 O44 0 1/2 0,8177 O45 0 1/2 0,1518 O46 1/2 0 0,6514 O47 1/3 1/2 0,1520 O48 0,8333 0 0,6514</p>	
Au	<p>$a = 11,13, c = 29,10$ <i>P-4m2</i> (ПГ 115) Ti1 1/2 1/2 1/2 Au 0 0 0 Ti2 0,3334 0,3333 0,3337 Ti3 0,8331 0,8325 0,8326 Ti4 0,1667 1/2 1/2 Ti5 0,6639 0 0,0011 Ti6 1/2 0,8330 0,8329 Ti7 0 1/3 0,3337 Ti8 1/2 0,1666 0,1674 Ti9 0 0,6667 0,6663 Ti10 1/2 1/2 0,8329 Ti11 0 0 0,3337 Ti12 0,6664 0,6664 0 Ti13 0,1667 0,1667 1/2 Ti14 1/2 0,3333 0,5832</p>	-106974,3786

Ti15 0 0,8309 0,0854
Ti16 0,3333 0,1667 0,4168
Ti17 0,8323 0,6667 0,9161
Ti18 0,6665 1/2 0,7495
Ti19 0,1666 0 0,2505
Ti20 1/2 0,6666 0,9163
Ti21 0 0,1667 0,4168
Ti22 1/2 0 0,2505
Ti23 0,1667 0,6665 0,2505
Ti24 0 1/2 0,0839
Ti25 1/2 0 0,5832
O1 1/3 1/3 0,5981
O2 0,8324 0,8303 0,0995
O3 0,6663 0,6663 0,9315
O4 0,1667 0,1667 0,4318
O5 1/2 1/2 0,7646
O6 0 0 0,2654
O7 0,6667 0 0,2655
O8 0,1667 1/2 0,7645
O9 1/2 0,8335 0,0990
O10 0 1/3 0,5982
O11 1/2 0,1666 0,4318
O12 0 0,6680 0,9313
O13 0 0,6669 0,2655
O14 1/2 0,1664 0,7645
O15 1/3 0 0,5981
O16 0,8332 1/2 0,0989
O17 0,1667 0,1671 0,7644
O18 0,6666 0,6664 0,2655
O19 1/2 1/2 0,0989
O20 0 0 0,5982
O21 0,1667 1/2 0,4318
O22 0,6657 0 0,9317
O23 1/2 1/2 0,4318
O24 0 0 0,9242
O25 1/3 1/2 0,4850
O26 0,82662 0 0,9833
O27 0,1667 1/3 0,3187
O28 2/3 0,8326 0,8176
O29 1/2 2/3 0,6513
O30 0 0,1688 0,1529
O31 0,6662 0,1665 0,1523

	O32 0,1667 0,6667 0,6514	
	O33 1/2 0 0,9849	
	O34 0 1/2 0,4850	
	O35 1/2 1/3 0,3187	
	O36 0 0,8336 0,8178	
	O37 1/3 0,1667 0,4850	
	O38 0,8326 0,6649 0,9848	
	O39 2/3 1/2 0,8178	
	O40 0,1667 0 0,3187	
	O41 0 0,1667 0,4850	
	O42 1/2 0,6660 0,9846	
	O43 1/2 0 0,3187	
	O44 0 1/2 0,8176	
	O45 0 1/2 0,1520	
	O46 1/2 0 0,6514	
	O47 2/3 1/2 0,1520	
	O48 0,1667 0 0,6514	
Cu	/	/

*Подаци за рачуне са допантом Cu нису доступни.

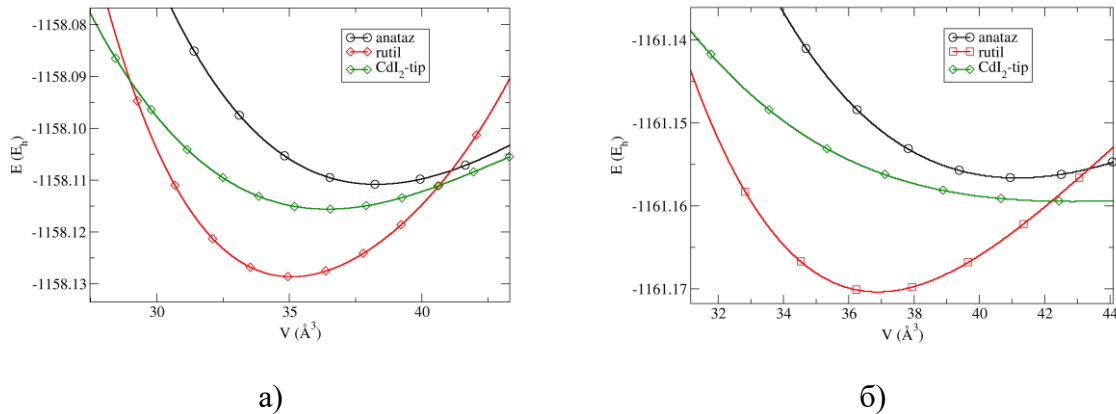
Због великог броја атома у конструисаним суперћелијама, у случају допирања бакром (Cu), прорачун за суперћелију димензија $6 \times 6 \times 6$ (укупно 1296 атома) није достигао конвергенцију ни након четири месеца континуираног рачунања уз максимално расположив број процесора на суперрачунару. У свим осталим успешно изведеним прорачунима уочен је губитак полупроводничких својстава, односно нестанак енергетског процепа и појава Фермијевог нивоа (Табеле 4.8.–4.10.). Имајући у виду ограничене рачунарске ресурсе, даље покушавање постизања конвергенције за овај случај није било изводљиво.

4.2.4. $E(V)$ криве зависности енергије од запремине

За испитиване саставе TiO_2 допирани на месту кисеоника са 0, 25, 50 и 100 % сумпора за структурне типове антаза, рутила и CdI_2 , израчунате су криве зависности тоталне енергије од запремине једничне ћелије.

У случају структуре $\text{TiO}_{1,5}\text{S}_{0,5}$ (25 % сумпора) из израчунатих $E(V)$ кривих, најнижа у тоталној енергији и најстабилнија је структура типа рутила, док су структура типа антаза и CdI_2 метастабилне, рангиране лошије у тоталној енергији у поређењу са

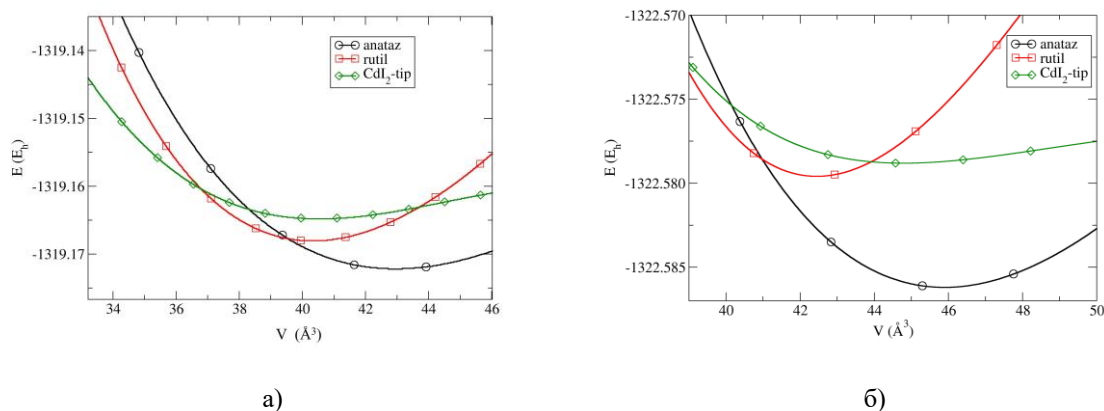
рутилним типом структуре, што указује на њихову нестабилност (Слика 4.8.). Рангирање је једнако без обзира на коришћени функционал.



Слика 4.8. Криве зависности енергије од запремине за $\text{TiO}_{1,5}\text{S}_{0,5}$ састава анатаза, рутила и CdI_2 структурног типа израчунате помоћу а) LDA-PZ и б) GGA-PBE функционала, респективно.

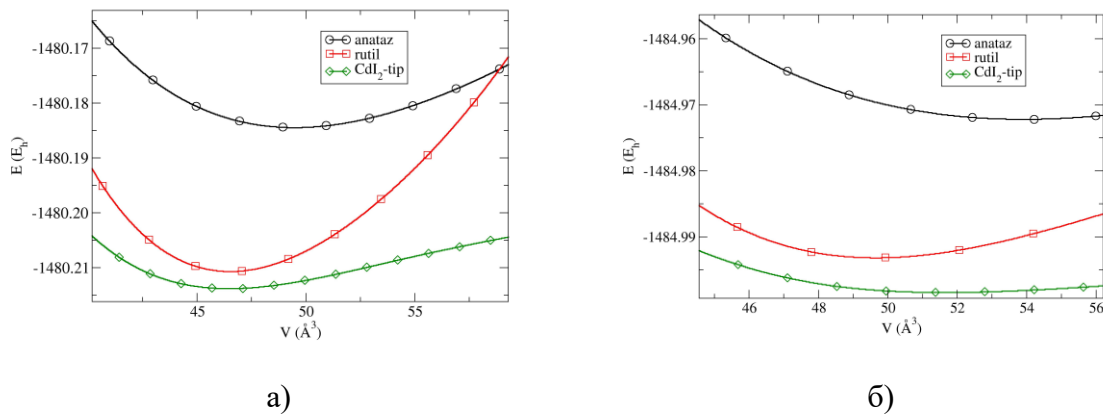
Пошто је структура налик CdI_2 деформисана и метастабилна, док је анатаз структурно повезан са рутилом, али чак има већу енергију од фазе налик CdI_2 , овом дисертацијом се предвиђа структура рутила ниске симетрије (Слика 4.4.(б)) као експериментално доступна за синтезу једињења $\text{TiO}_{1,5}\text{S}_{0,5}$.

Израчунате $E(V)$ криве за TiOS састав указују на фазне прелазе при високим притисцима, а криве енталпија-притисак $H(p)$ су израчунате коришћењем оба функционала (LDA и GGA-PBE). Специфично за овај састав је то што структура типа анатаза има најнижу тоталну енергију у поређењу са типовима структуре рутила и CdI_2 , Слика 4.9.(а), у рачунима са оба функционала. Овај резултат сугерише да једнака количина сумпора и кисеоника у систему стабилизује анатаз пре него рутилни тип структуре. Структурни тип рутила има редуковану симетрију од $P4_2/mnm$ (ПГ 136) до $Cmmm$ (ПГ 65) просторне групе (Табела 4.5., Слика 4.5.(б)) и рангирана је као друга на листи тоталних енергија (Слика 4.9.).



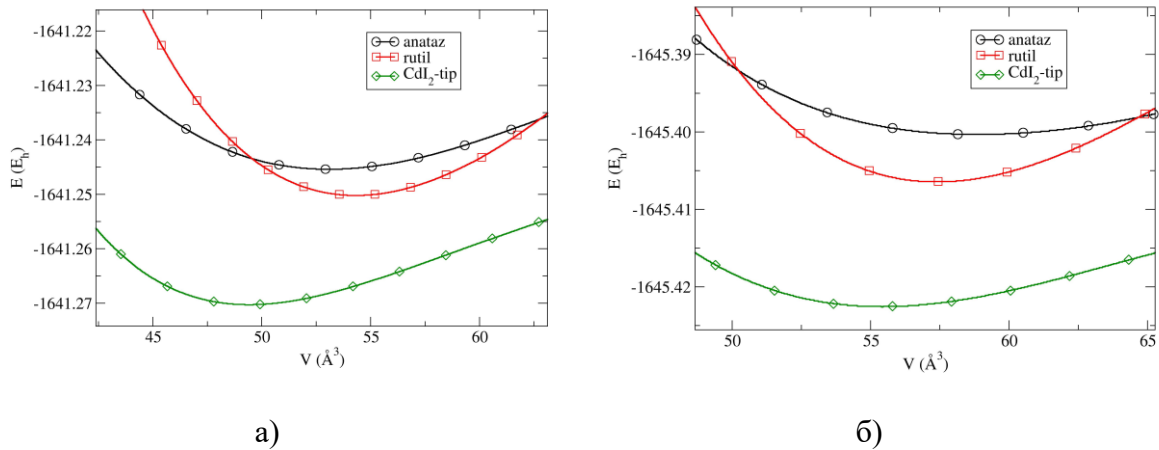
Слика 4.9. Криве зависности енергије од запремине за $\text{TiO}_{1,0}\text{S}_{1,0}$ састава анатаза, рутила и CdI_2 структурног типа израчунате помоћу: а) LDA-PZ, и б) GGA-PBE функционала, респективно.

Такође, обе методе GGA-PBE и LDA-PZ дале су рутилну фазу као енергетски минимум близак најнижем, што указује да је метастабилна структура могућа за експерименталну синтезу сумпором богат састав $\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{1,5}$, док је анатазна фаза, према рангирању тоталне енергије на Слици 4.10. далеко од најнижег енергетског минимума и није могуће синтетисати је на тај начин. Упоређујући ове резултате са структурно сродним системом богатим кисеоником, $\text{TiO}_{1,5}\text{S}_{0,5}$, рангирање тоталне енергије се значајно разликује, при чему се фаворизује само рутилна модификација као основно стање погодно за синтезу. Треба напоменути да је ово први састав мешаних $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$ једињења у којој је CdI_2 тип структуре тотални енергетски минимум, што указује на предност велике количине сумпора потребне у структури, што би могло бити значајно у будућим експериментима. CdI_2 је најнижи енергетски минимум када се анализирају $E(V)$ криве које се појављују код структура основног стања у $\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{1,5}$ систему богатом сумпором, без обзира на приступ прорачуна, Слика 4.10.(а) и 4.10.(б).



Слика 4.10. Криве зависности енергије од запремине за $\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{1,5}$ састав са анатазном, рутилном и CdI_2 структуром, израчунате помоћу: а) LDA-PZ, и б) GGA-PBE функционала, респективно.

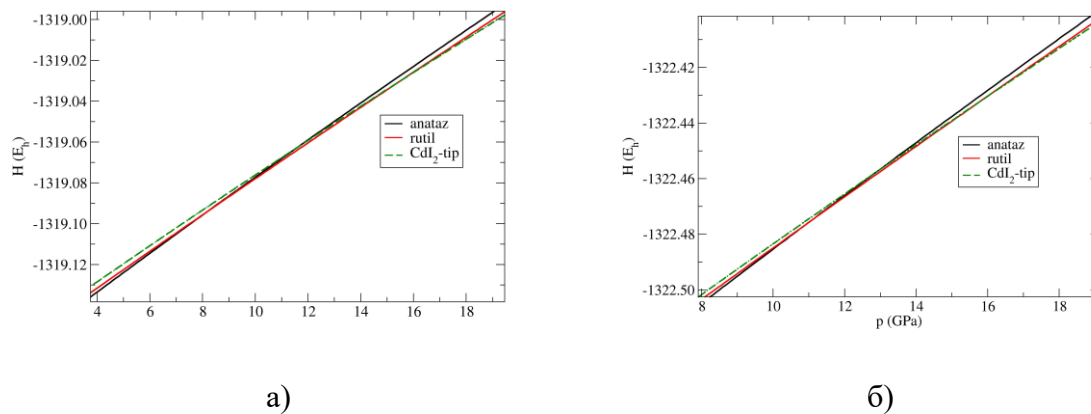
Израчунате $E(V)$ криве се поклапају са претходним теоријским и експерименталним налазима за мешана једињења $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$. Као што се очекивало за састав TiS_2 , тип структуре CdI_2 је структура са најнижом израчунавом тоталном енергијом са оба функционала (Слика 11(а) и 11(б)) [68,226]. Међутим, структуре анатаза и рутила имају високоенергетске минимуме, што указује на висок ред нестабилности. Иако су изворни тип структуре и симетрија анатаза и рутила сачувани након DFT оптимизације (такође потврђено CMPZ алгоритмом), могу се сматрати неповољним модификацијама за TiS_2 стехиометрију. Ово би могао бити разлог зашто модификације анатаза и рутила у TiS_2 систему још увек нису синтетисане у лабораторијским условима. Од представљених теоријски израчунатих података за крајње чланове (састав TiO_2 и TiS_2) који се слажу са претходним експериментом и теоријским радовима, очекује се да састави између те две структуре представљају поуздане теоријске податке. Коначно, недавни рад о хетероструктурама $\text{TiO}_2\text{--TiS}_2$, са различитим саставима и морфологијама, указује на могуће експерименталне синтезе у блиској будућности [87].



Слика 4.11. Криве зависности енергије од запремине за састав TiS_2 са анатазном, рутилном и CdI_2 структуром, израчунате помоћу: а) LDA-PZ, и б) GGA-PBE функционала, респективно.

4.2.5. $H(p)$ криве зависности енталпије од притиска

Према израчунатим $H(p)$ кривама за TiOS на Сликама 4.12.(а) и 4.12.(б), притисак изазива фазни прелаз из анатазне у рутилну структуру и очекује се да ће се појавити при притисцима од 8,2 GPa и 11 GPa за LDA-PZ и GGA-PBE нивое теорије, респективно. Уз даље повећање притиска на 15,5 GPa израчунато коришћењем LDA-PZ апроксимације (16 GPa користећи GGA-PBE), долази до фазног прелаз из типа структуре рутила у CdI_2 структурни тип. Ови резултати показују да је модификација анатаза стабилан облик у TiOS -у при стандардним условима и да и рутил и CdI_2 фазе могу бити стабилизоване под режимом високог притиска.



Слика 4.12. Криве зависности енталпије од притиска за састав TiOS са прелазним притисцима приказаним између анатаз \rightarrow рутил и рутил \rightarrow CdI_2 модификација, израчунати помоћу: а) LDA-PZ, и б) GGA-PBE функционала, респективно.

4.2.6. Теоријско испитивање својстава допираних једињења на бази TiO_2

Поред истраживања утицаја допирања на структурне карактеристике структура анатаза, рутила и CdI_2 , у овој дисертацији су испитиване и очекиване промене електронских својстава истраживаних система. Веома је важно имати увид у промене на које утиче допирање, с обзиром да је примена ових једињења углавном заснована на њиховим електронским карактеристикама. Анализирана су електронска својства најповољније структурне фазе у чистим и мешаним једињењима $\text{TiO}_{1-x}\text{S}_x$.

Полазећи од састава TiO_2 , прорачуни структуре бенда на нивоу DFT изведени су за експериментално одређене фазе рутила и анатаза. Структура бенда модификације рутила у TiO_2 је приказана на слици Д.С.4.1.(а) у Додатку 4. поглавља. Ови резултати потврђују досадашња експериментална и теоријска истраживања, где се посматра директни енергетски процеп у тачки Брилијунске зоне [43, 77, 80, 259-261]. Израчуната вредност енергетског процепа за рутил у чистом TiO_2 износи 1,85 eV добијено помоћу LDA-PZ и 1,86 eV са GGA-PBE функционалом, што је знатно ниже од експериментално одређене вредности од 3,0 eV [43, 259]. Ово потцењивање вредности енергетског процепа је позната особина DFT методе примењене у истраживањима [80, 262]. Међутим, теоријски

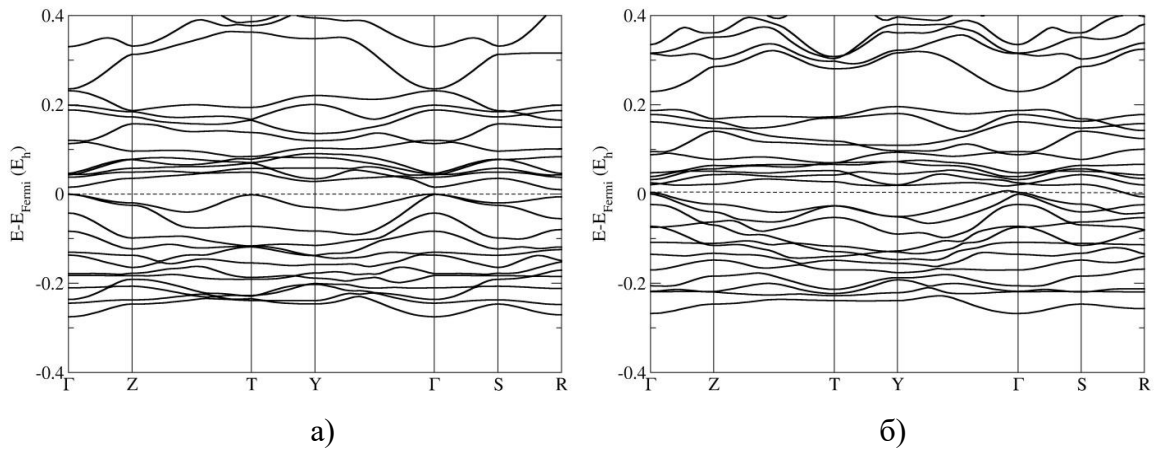
резултат за енергетски процеп у овој студији се веома добро слаже са претходним GGA-PBE (1,90 eV) [80, 263] и FLAPW резултатима (1,91 eV) из литературе [77].

Израчуната структура бенда анатазне фазе у TiO_2 коришћењем LDA-PZ је приказана на Слици Д.С.4.1.(б). Индиректни енергетски процеп је уочен дуж М правца, што је у складу са претходним експерименталним [29, 36, 38, 82, 260] и теоријским подацима [82, 260, 261, 263, 264]. Штавише, израчунате вредности ширине енергетског процепа слажу се са експерименталним подацима, пошто су добијене вредности од 2,72 eV и 2,70 eV помоћу LDA-PZ и GGA-PBE функционала, респективно, док су експерименталне вредности око 3,2 eV. [29, 36, 38].

Код рутилног типа је за рачунање електронске структуре коришћена примитивна тетрагонална Бравеова решетка, док су у случају структуре анатаза примењена подешавања за базно-центрирану тетрагоналну Бравеову решетку.

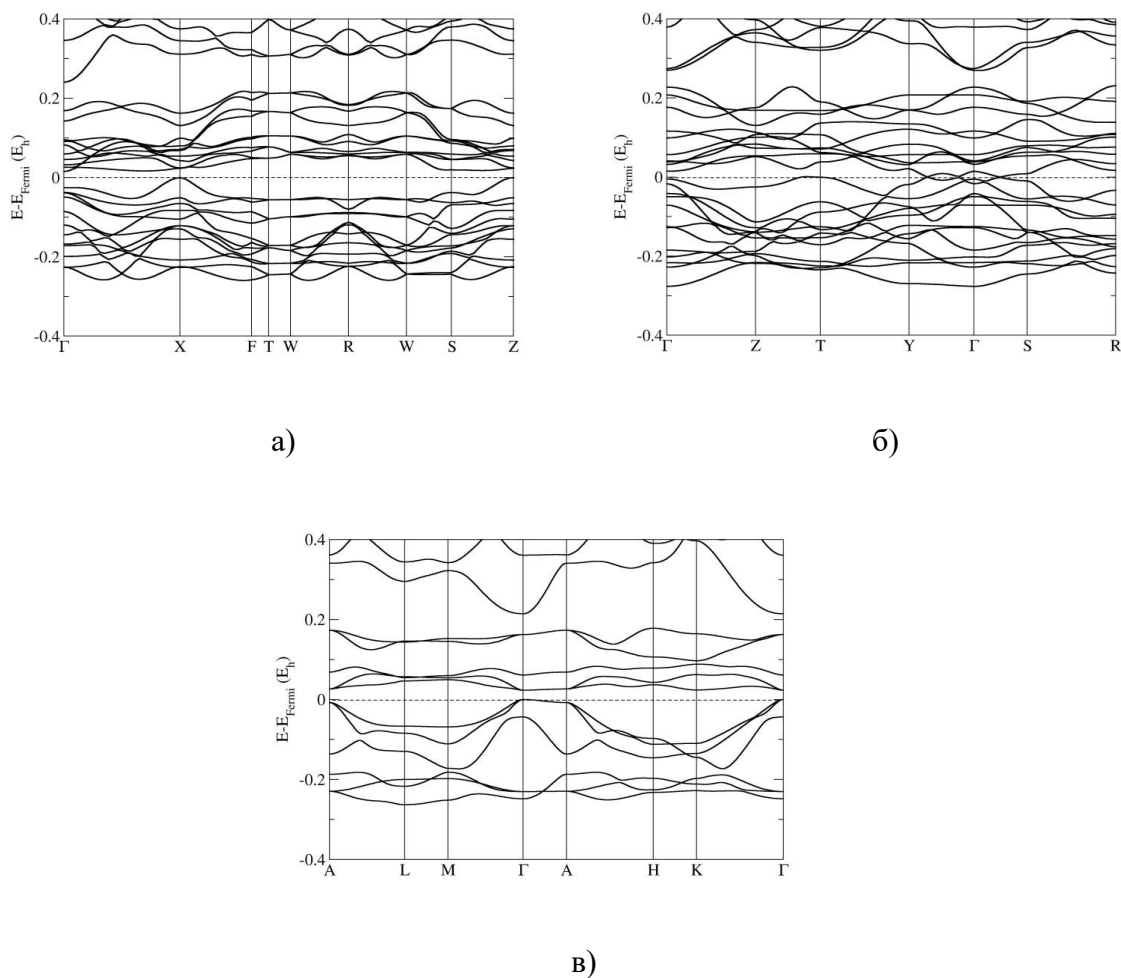
У случају једињења $\text{TiO}_{1,5}\text{S}_{0,5}$ богатог кисеоником, рутил је структура са најнижом тоталном енергијом, док су остале фазе лоше у тоталној енергији и вероватно нису експериментално доступне (електронска структура енергетски неповољних структура у хемијским системима $\text{TiO}_{1-x}\text{S}_x$ приказане су у Додатку, Сликe Д.С.4.3. и Д.С.4.4.). Дакле, електронске структуре израчунате помоћу LDA-PZ функционала на деформисаним структурама рутила у ромбичној *Amm2* просторној групи (Слика 4.13.(a)). Уочен је индиректни појас у R правцу Брилијунске зоне, а већ 25 % сумпора у структури рутила драстично смањује ширину енергетског процепа на 0,27 eV, израчунато методом LDA-PZ.

У $\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{1,5}$ једињењу богатом сумпором, рутил је метастабилна структура, међутим, могуће је да се посматра у будућим експериментима. Прорачуни електронских структура вршени су на сличној деформисаној модификацији са рутилним типом структуре и показују металичан карактер са 75 % сумпора у структури (Слика 4.13. (б)). У оба случаја, поставке за базично центрирану тетрагоналну Бравеову решетку биле су примењене за означавање посебних тачака Брилијунских зона.



Слика 4.13. Електронске структуре израчунате за рутилни тип структуре у: а) $\text{TiO}_{1,5}\text{S}_{0,5}$ као енергетски минимум, и б) $\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{1,5}$ као метастабилна структура. Прорачуни су извршени помоћу LDA-PZ апроксимације.

У TiOS систему, анатаз се чини стабилним на стандардним условима, док се фазни прелаз у рутил изазван притиском појављује на 8 GPa, а затим поново након 16 GPa из рутила у модификацију CdI_2 . Ове структурне трансформације у великој мери утичу на електронска својства TiOS једињења. Слика 4.14.(а) приказује прорачун електронске структуре за фазу са типом структуре анатаза у ромбичној *Imma* просторној групи у TiOS.



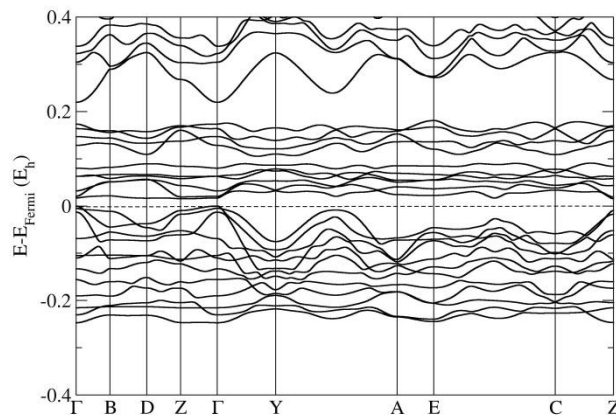
Слика 4.14. Електронска структура за TiOS једињења са: а) типом структуре анатаза; б) типом структуре рутила, као фаза високог притиска (до 16 GPa); в) типом структуре CdI₂, као модификација високог притиска, при екстремним притисцима (изнад 16 GPa). Прорачуни су изведени коришћењем LDA-PZ апроксимације.

Индиректни енергетски процеп од 0,43 eV дуж правца K- Σ примећен је коришћењем LDA-PZ функционала, са Z- Σ као занимљив конкурентни правац Брилијунске зоне. Метализација TiOS-а на високом притиску је пронађена при фазном прелазу из анатаза у модификацију рутила. Прорачун електронске структуре који показује понашање метала деформисане рутилне фазе у ромбичној *Smm* просторној групи је представљен на Слици 4.14.(б). Уз даље повећање притиска, рутил се трансформише у CdI₂ фазу показујући поново полупроводничка својства. Слика 4.14.(в) приказује електронску

структуру благо деформисане CdI_2 фазе у тригоналној $P3m1$ просторној групи у TiOS . LDA-PZ прорачуни показују вредност енергетског процепа од 0,63 eV и директни карактер енергетског процепа у Γ -тачки Брилијунске зоне.

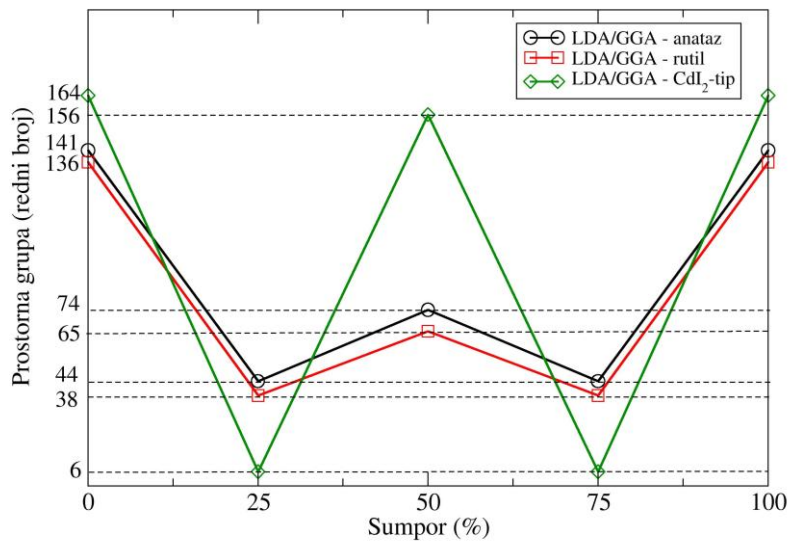
Ознаке посебних тачака Брилијунских зона структуре анатаза одговарају запремински центрираној ромбичној Бравеовој решетки, рутил одговара базно-центрираној ромбичној Бравеовој решетки, а CdI_2 одговара хексагоналној Бравеовој решетки. Ови налази су од велике важности за инжењеринг енергетског процепа, где је могуће подесити његову величину или карактер директан/индиректан \rightarrow металан, променом услова притиска на TiOS .

Коначно, електронска својства CdI_2 структуре богате сумпором истражена су у основном стању. Слика 4.15. показује електронску структуру високо деформисане CdI_2 фазе у моноклиничној Pm просторној групи у саставу $\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{1,5}$, а уз то је примећен уски индиректни енергетски процеп од 0,44 eV дуж $Z-\Gamma$ правца Брилијунске зоне. За састав TiS_2 , тип структуре CdI_2 показује израчунати метални карактер са LDA-PZ функционалом (Слика Д.С.4.2.). Узевши у обзир електронску структуру TiS_2 са структуром типа CdI_2 , постоји много опречних резултата, у распону од металних, понашања полу-метала до полупроводника [57, 265-269], као што је поменуто у уводном делу. Током овог истраживања су такође добијени опречни резултати. Наиме, ако се погледа електронска структура добијена коришћењем LDA-PZ функционала на Слици Д.С.4.2., структура показује метално понашање. Међутим, мали индиректни енергетски процеп од 0,22 eV дуж $L-\Gamma$ правца Брилијунске зоне је примећен коришћењем GGA-PBE функционала, што указује на карактер полупроводника.



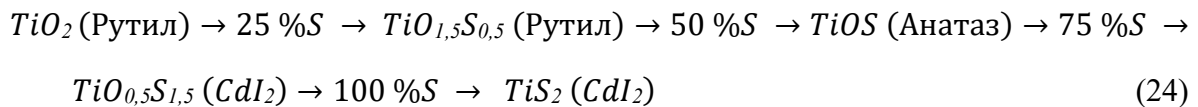
Слика 4.15. Електронска структура CdI_2 као структура основног стања у $\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{1,5}$ једињењу. Прорачуни изведени коришћењем LDA-PZ апроксимације.

У овој дисертацији, испитана су три најрелевантнија структурна типа (анатаз, рутил и CdI_2) и за сваки од њих је извршена *ab initio* оптимизација $\text{TiO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) чврстих раствора. Свака од испитиваних структура у чистим TiO_2 и TiS_2 једињењима сачувала је оригинални структурни тип и симетрију након DFT оптимизације, што је потврђено коришћењем SMPZ алгоритма [245] имплементираног у KPLLOT софтверу [198], као што је приказано на слици Слици 4.16. и Табелама 4.1. и 4.5.. У случају мешовитих типова веза, сваки тип везе пружа благо измењено атомско окружење које индукује дисторзију и места нееквиваленције решетке у почетним типовима структуре, смањујући укупну кристалну симетрију, осим у случају система $\text{TiO}_{1,5}\text{S}_{0,5}$ где је структура типа CdI_2 деформисана, али остаје слојевита као фаза слична CdI_2 (Табеле 4.2., 4.3. и 4.4). Симетрија проучаваних структура се смањује са 25 % сумпора у систему, затим се повећава са односом кисеоника и сумпора 1:1 у систему (50% S), а затим се поново смањује са 75 % сумпора у систему (Слика 4.16.).

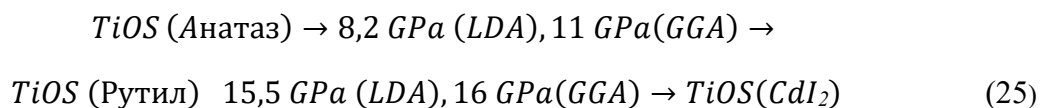


Слика 4.16. Кристалографска анализа израчунатих анатаз, рутил и CdI₂ модификација са порастом садржаја сумпора у систему. Израчунавања су извршена коришћењем LDA-PZ и GGA-PBE метода.

Највећа промена симетрије са допирањем сумпора је пронађена у структури CdI₂. Не постоје експериментални подаци за цео опсег састава TiO_{1-x}S_x (x = 0,25, 0,5 и 0,75) са којима би се могли упоредити резултати. Количина сумпора као допантног аниона у експериментима је обично веома мала, до неколико процената [270-273], што је довољно за подешавање оптичких и електронских својстава. Међутим, приметно је да се сличне просторне групе појављују у предвиђеним стабилним једињењима у Ti-оксидима богатим титанијумом, показујући нпр. у Ti₂O *P3m1* (ПГ 164), или у Ti₃O *Cmmm* (ПГ 65) просторне групе [274], као у Ti оксиду богатом сумпором приказаном у овој дисертацији. Затим, анализирани су фазни прелази чврстог раствора TiO_{1-x}S_x (x = 0, 0,25, 0,5, 0,75 и 1) и истражен утицај сумпора на релевантне типове кристалних структура. Једначина (24) приказује фазни прелаз из TiO₂→TiS₂ са постепеним повећањем од 25 % сумпора у систему, показујући најниже енергетске минимуме израчунате помоћу LDA-PZ функционала:

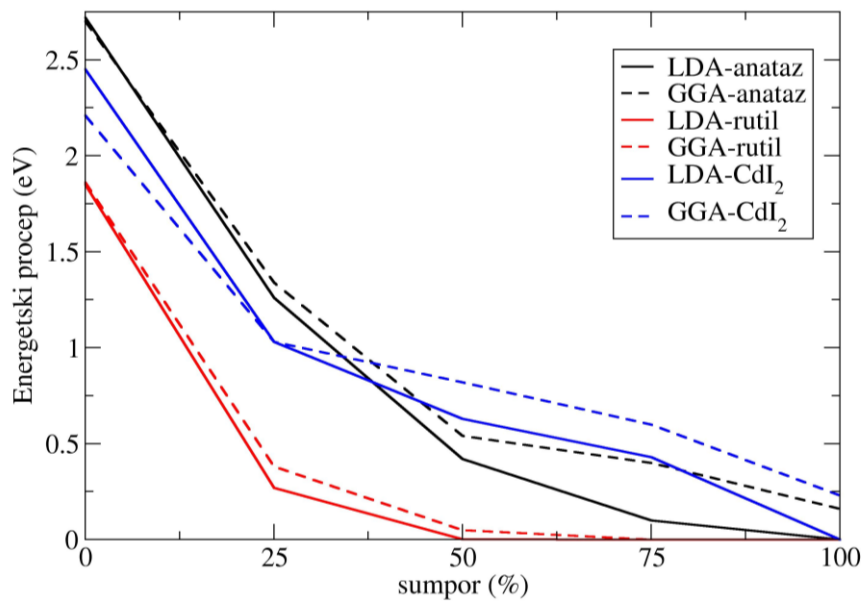


Поред израчунатих структура основног стања, појављује се и неколико занимљивих метастабилних структура заједно са овим фазним прелазима, од којих је можда најпроучаванија фаза анатаза у чистом TiO_2 . Поред тога, треба истаћи фазни прелаз изазван притиском који се налази у TiOS систему приказаном у једначини (25):



Допирање испитиваних кристалних структура сумпором има велики утицај и на фазне прелазе под високим притиском и на електронска својства испитиваних хемијских система $\text{TiO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ и 1). Слика 4.17. илуструје зависност вредности енергетског процепа структура анатаза, рутила и CdI_2 од количине сумпора у систему израчунате коришћењем функционала LDA-PZ и GGA-PBE. Примећено је да је израчуната вредност енергетског процепа чистог TiO_2 са структуром CdI_2 негде између вредности за анатаз и рутил, без обзира на рачунски приступ. Ови трендови се настављају до 50 % сумпора у систему када структура CdI_2 почиње да показује највећу вредност енергетског процепа са даљим повећањем сумпора у систему (Слика 4.17.). Већина DFT прорачуна показује да ће управо већа концентрација сумпора довести до металних својстава. На пример, рутил са 50 % и 75 % S показује метална својства на нивоима теорије LDA-PZ и GGA-PBE, респективно. У случају структурних типова анатаза и CdI_2 , потребна је потпуна размена кисеоника са сумпором да би се показао метални карактер. Занимљиво је да су полупроводничка својства (са малом ширином енергетског процепа) примећена методом GGA-PBE и у анатазној и у CdI_2 фази, што је у складу са контроверзним литературним подацима о TiS_2 који показују структуру типа CdI_2 , у распону од металног, полуметалног до полупроводничког понашања [57, 265-269]. Генерално, допирање TiO_2 сумпором смањује вредности енергетског процепа за испитиване структуре (Слика 4.17.). Ови резултати су у доброј сагласности са претходним студијама [56, 77, 80]. Ово понашање је добро описано у литератури за неке

од најрелевантнијих структура. У TiO_2 , валентна и проводна зона се састоје од $\text{Ti } 3d$ и $\text{O } 2p$ орбитала. Пошто је $\text{Ti } 3d$ орбитала подељена на два дела, проводна зона се дели на доњи и горњи део. Када је TiO_2 допиран са S, S $3p$ стања су делимично делокализована и доприносе формирању валентне зоне са $\text{O } 2p$ и $\text{Ti } 3d$ стањима. На овај начин, мешање S $3p$ стања са валентном зоном се повећава и ширина саме валентне зоне. Као резултат тога, енергија енергетског процепа се смањује због допирања S [56, 77, 80].



Слика 4.17. Израчуната величина енергетског процепа у зависности од допирања сумпором у анатаз, рутил и CdI_2 структурама. Рачуни су извршени коришћењем LDA-PZ и GGA-PBE метода.

5. Резултати и дискусија испитивања допираних прахова наноструктурних материјала на бази TiO_2 експерименталним методама

Синтеза TiO_2 може се спроводити разним методама као што су: сол-гел, хидротермална, анодизација, микроталасно загревање, метода лучног пражњења [1, 275], солвотермална, реверзна мицеларна метода и друге [276]. Избор методе и синтетичких услова игра кључну улогу у дефинисању физичко-хемијских особина катализатора, а самим тим и његове активности у фотокаталитичким реакцијама.

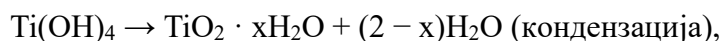
Карактеристике као што су величина честица, кристална структура, присуство специфичних фаза, порозност и специфична површина значајно утичу на активност TiO_2 материјала [276].

У складу са претходно изведеним рачунима чистог и допираног анатаза, у овој дисертацији је опредељено за извођење сол-гел синтезе реакцијама хидролизе и кондензације, а потом и карактеризације различитим методама чистог нанокристалног праха анатаза, као и анатаза допираног катјонима Au, Ag, и Cu, у концентрацијама од 0,93 %, 1,85 % и 6,25 %.

Синтеза испитиваног материјала

Титанијум(IV)-изопророксид и вода су коришћени као полазни материјали и средства за контролу реакција хидролизе и кондензације. Фазна еволуција титанијума (TiO_2) је праћена калцинацијом на 400, 600 и 800 °C [277].

Поступак синтезе TiO_2 праха у нанометарском опсегу може се ефикасно спровести хидролизом и кондензацијом титанијум алкоксида у воденим срединама. У присуству воде, алкоксиди хидролизују, а затим полимеризују и формирају тродимензионалну оксидну мрежу. Ове реакције се могу шематски представити на следећи начин:



где радикал R може бити етил, *i*-пропил, *n*-бутил, итд. [278]. Директно додавање воде доводи до брзог таложења у чврсту фазу (сол), при чему реакција траје само неколико секунди. Насупрот томе, хидролиза у присуству вишка воде обично резултује формирањем нерастворљивих хидроксида или хидратисаних оксида. Како би се смањила

изузетна реактивност металних алкоксида, они се најчешће претходно разблажују у алкохолу, а рН вредност се пажљиво регулише пре додавања воде. Када се, међутим, додају ограничене количине воде, долази до делимичне хидролизе металних алкоксида. Управо због тога је овај приступ синтезе модификован и поједностављен у односу на класичан сол-гел поступак, мешањем само 3 молекула воде са 1 молекулом титанијум изопропоксида $C_{12}H_{28}O_4Ti$ (97 % чистоће, Sigma–Aldrich, МО, САД). У случају синтезе допираног TiO_2 , додате су и одговарајуће количине $AgNO_3$ (за следеће концентрације допанта: 0,93 %, 0,02946 g; 1,85 %, 0,05821 g; 6,25 %, 0,1905 g; произвођача Sigma–Aldrich, МО, САД, 99 % чистоће), $CuCl_2 \cdot H_2O$ (за следеће концентрације допанта: 0,93 %, 0,02972g; 1,85 %, 0,0591 g; 6,25 %, 0,1977 g; произвођача Sigma–Aldrich, МО, САД, 99 % чистоће), раствора Au (за следеће концентрације допанта: 0,93 %, 16,91 mL; 1,85 %, 33,07 mL; 6,25 %, 103,52 mL; произвођача „Институт за рударство и металургију Бор“, концентрације 2 g/L, чистоће 99 %).

Смеша је механички мешана неколико минута, након чега је сушена на 60 °C током 24 сата, на ваздуху. Након сушења, узорци су термички третирани на 400, 600 и 800 °C, током 2 сата, на ваздуху.

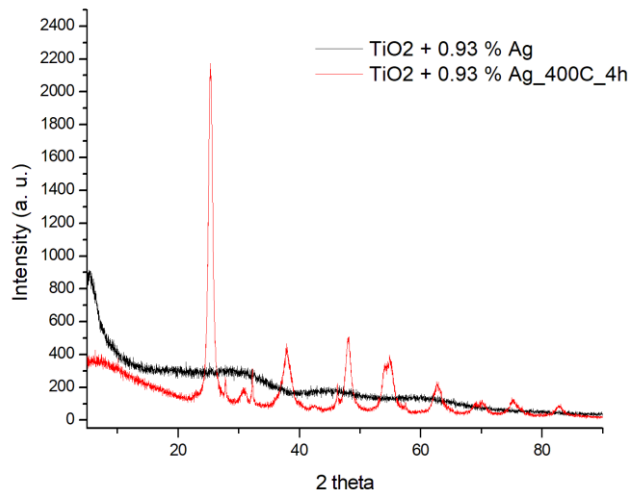
5.1. Фазна карактеризација прахова рендгенском структурном анализом

Рендгенска дифракција је коришћена за идентификацију кристалних фаза присутних у узорцима. За добијање дифрактограма коришћен је аутоматски дифрактометар праха Ultima IV Rigaku, са $CuK\alpha$ зрачењем ($K\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$, $K\alpha_2 = 1,5433 \text{ \AA}$), на напону од 40 kV и струји од 40 mA. Узорци су снимљени у опсегу од 5–90 °2 θ са ширином корака од 0,02° 2 θ . Присутне фазе су анализирани помоћу PDXL2 софтвера (верзија 2.0.3.0) [279], који користи дифрактограме из ICDD (Међународне базе података о дифракционим подацима) [280], верзија 2012.

5.2. Одређивање процента појединачних фаза у узорцима

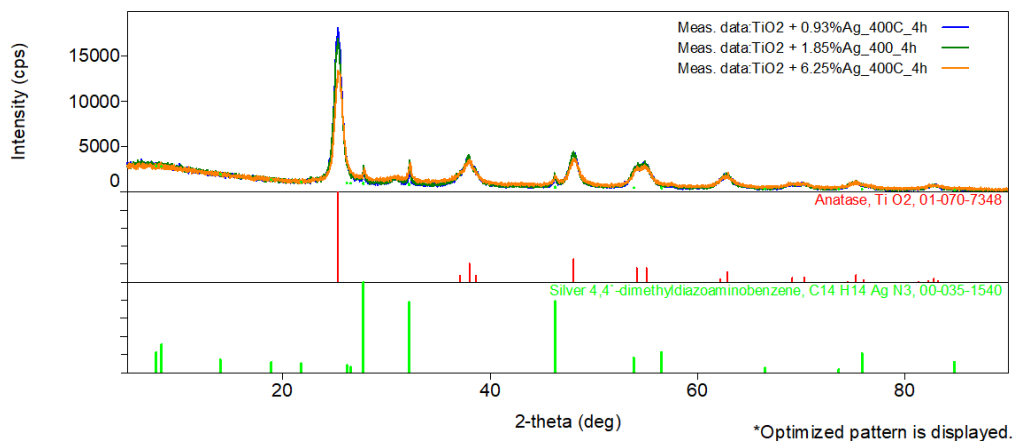
Подаци добијени рендгенском дифракцијом показали су у узорцима који су у различитом проценту допирани са Ag, Cu и Au, присуство анатаза као главне фазе у узорцима. Након синтезе, сви добијени узорци су са ниским степеном кристалинитета.

На Слици 5.1. је представљен дифрактограм једног од девет испитиваних узорака где се може видети ефекат калцинације на 400 °C у трајању од 4 сата на пораст величине кристалита и појаву дифракционих линија.



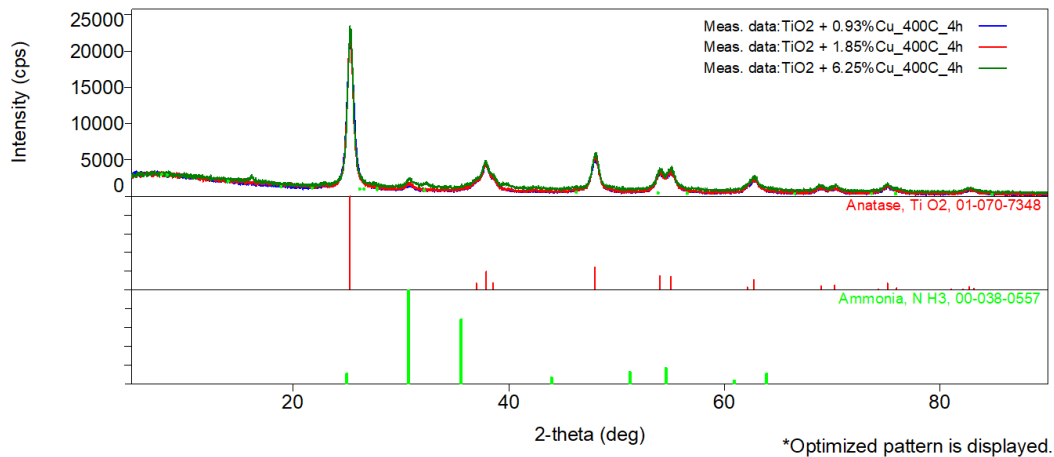
Слика 5.1. Дифрактограм TiO_2 допираног са 0,93 % сребра, пре (црна линија) и после (црвена линија) калцинације.

На слици 5.2. су приказани дифрактограми калцинисаних узорака TiO_2 који су допирани сребром у различитом проценту (0,93, 1,85 и 6,25 %). Као главна фаза у сва три узорка присутан је TiO_2 у форми анатаза. Као секундарна фаза на дифрактограму се запажа присуство фазе која садржи сребро. Присуство секундарне фазе која садржи сребро указује да је прекорачена растворљивост Ag у кристалној решетки анатаза и да је вишак сребра формирао нову кристалну фазу у узорку.



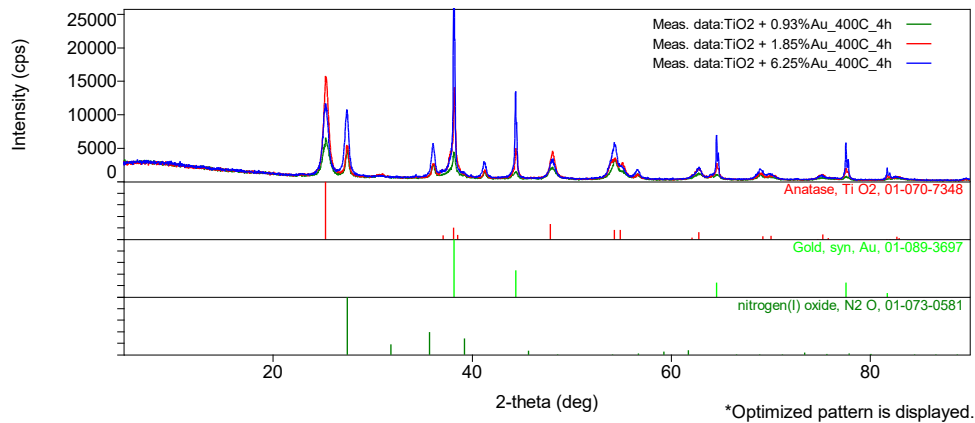
Слика 5.2. Дифрактограми узорака TiO_2 допираних сребром.

На Слици 5.3. су приказани дифрактограми узорка TiO_2 који су допирани бавром у различитом проценту (0,93, 1,85 и 6,25 %). Као главна фаза у сва три узорка присутан је TiO_2 у форми анатаза, као и код узорка допираних сребром. Као секундарна фаза на дифрактограму се запажа присуство фазе која представља органски остатак након синтезе.



Слика 5.3. Дифрактограми узорка TiO_2 допираних бавром.

На слици 5.4. су приказани дифрактограми узорка TiO_2 који су допирани златом у различитом проценту (0,93, 1,85 и 6,25 %). Узорак допиран златом се по свом саставу значајно разликује од претходна два, допираних бавром и сребром. Наиме, при концентрацији злата као допанта у износу од 0,93 % у узорку су поред анатаза као доминантне фазе присутне још две фазе. Једна од њих је рутил, а друга елементарно злато. Пратећи дифрактограм са Слике 5.4. уочљиво је да се са порастом садржаја допанта у синтези повећава количина слободног злата у узорку, као и рутилне фазе. Тако се у узорку са синтезом предвиђених 6,25 % Au примећује пораст интензитета рефлексија карактеристичних за рутилну фазу и слободно злато.



Слика 5.4. Дифрактограми узорака TiO₂ допираног златом.

Јонски радијус Ti⁴⁺ у координацији VI на основу Шенонове табеле јонских радијуса [281] износи 0,86 Å. Јонски радијуси Ag⁺, Cu⁺ и Au⁺ у координацији VI и на основу исте табеле износе редом: 1,15, 0,77 и 1,37 Å. Уколико упоредимо наведене вредности јонских радијуса, може се очекивати да ће улазак сребра и злата у кристалну решетку TiO₂ уместо титана довести до повећања параметара јединичне ћелије, док ће бакар, који је мањи катјон од титана, ове параметре смањити. Параметри јединичне ћелије дати у Табели 5.1. израчунати су за сваки састав појединачно користећи програм Powder Cell [282]. Са повећањем садржаја катјона у структури не долази до значајније промене параметара јединичне ћелије, при чему су параметри ћелије добијени за узорке допирани сребром и бакром идентични. Код узорка допираних златом долази до благог повећања параметра *a* јединичне ћелије уз истовремено смањење параметра *c*. На слици 5.4. је приказан дифрактограм узорка допираног златом и присуство рефлексија карактеристичних за сам елемент. Разлог зашто злато није ушло, или је само делимично ушло у кристалну решетку TiO₂, је у томе што се јонски радијус злата (1,37 Å) највише разликује у поређењу са титаном (0,86 Å), док за друга два катјона, нарочито бакар, та разлика није толико изражена.

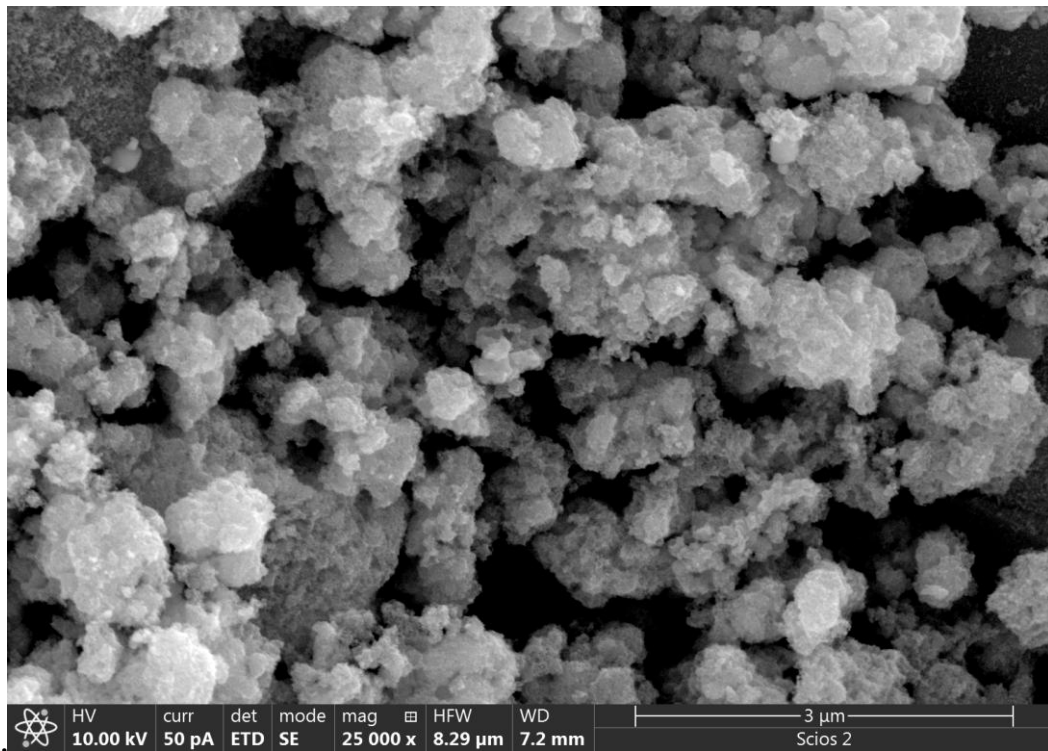
Табела 5.1. Параметри ћелије за анатаз код испитиваних узорака за различите концентрације допанта.

Допант %	Ag	Cu	Au
0,93	$a = 3,78, c = 9,49$	$a = 3,78, c = 9,49$	$a = 3,79, c = 9,45$
1,85	$a = 3,78, c = 9,48$	$a = 3,78, c = 9,48$	$a = 3,79, c = 9,45$
6,25	$a = 3,78, c = 9,49$	$a = 3,78, c = 9,49$	$a = 3,79, c = 9,45$

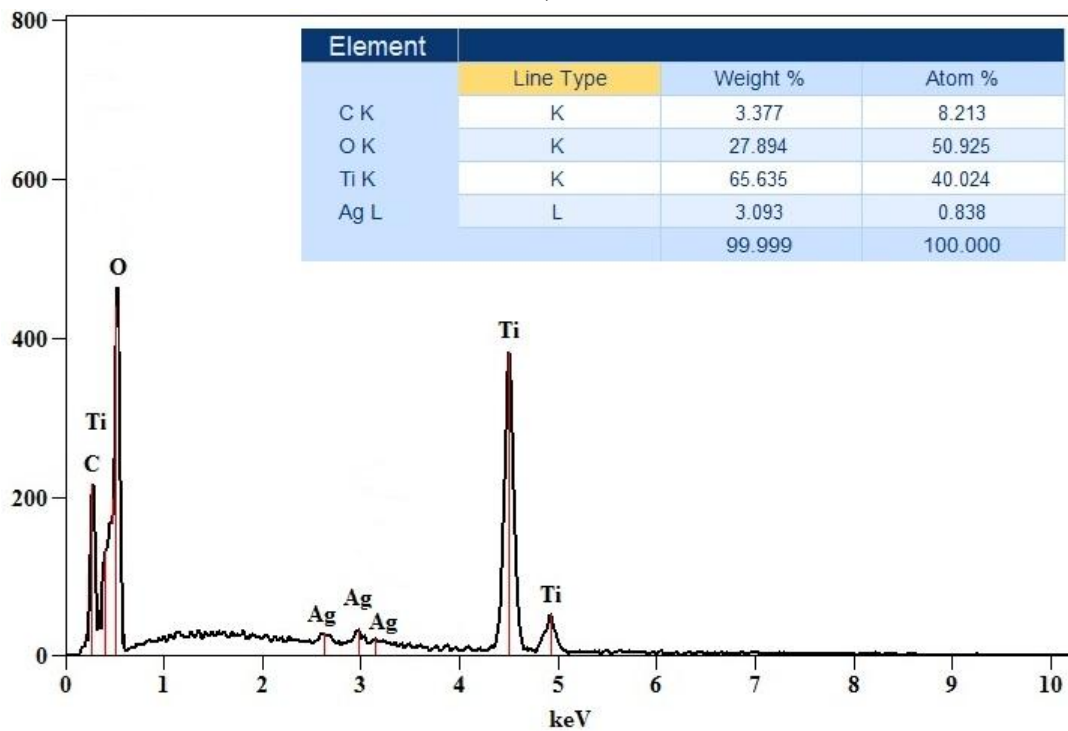
С обзиром на то да не постоје експериментални подаци за директно поређење, добијени резултати упоређени су са вредностима израчунатим применом теоријских метода. У Табелама 4.8.–4.10. претходног поглавља приказани су структурни параметри за испитиване системе, где је у суперћелијама реда $2 \times 2 \times 2$ параметар a био реда величине 7 \AA , а $c = 19 \text{ \AA}$, док су у суперћелијама реда $3 \times 3 \times 3$ и $6 \times 6 \times 6$ вредности a износиле $\sim 11 \text{ \AA}$, а $c \sim 29 \text{ \AA}$. Поређење ових резултата са подацима из Табеле 5.1. показује пропорционално увећање параметара кристалне решетке у складу са величином суперћелије, као и релативну стабилност тих вредности након оптимизације система.

5.3. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) за карактеризацију рељефа површине материјала

Како би се имао увид у морфологију површина синтетисаних нанопрахова, примењена је скенирајућа електронска микроскопија за карактеризацију површина испитиваног материјала, док снимљене EDS криве које приказују хемијски састав изабраних површина узорака, дају и информације о масеним и атомским процентима свих детектованих врста у узорку ($wt \%$ и $at \%$). На Сликама 5.5.–5.7. су приказане површине наночестица анатаза допираног сребром (Ag), у концентрацијама 0,93, 1,85 и 6,25 %, респективно, као и EDS криве; на Сликама 5.8.–5.10. су приказане површине наночестица анатаза допираног бакром (Cu), у концентрацијама 0,93, 1,85 и 6,25 %, респективно, са EDS кривама; на Сликама 5.11.–5.14. су приказане површине нанопраха анатаза допираног златом (Au), у концентрацијама 0,93, 1,85 и 6,25 %, са приказаним EDS кривама, респективно.

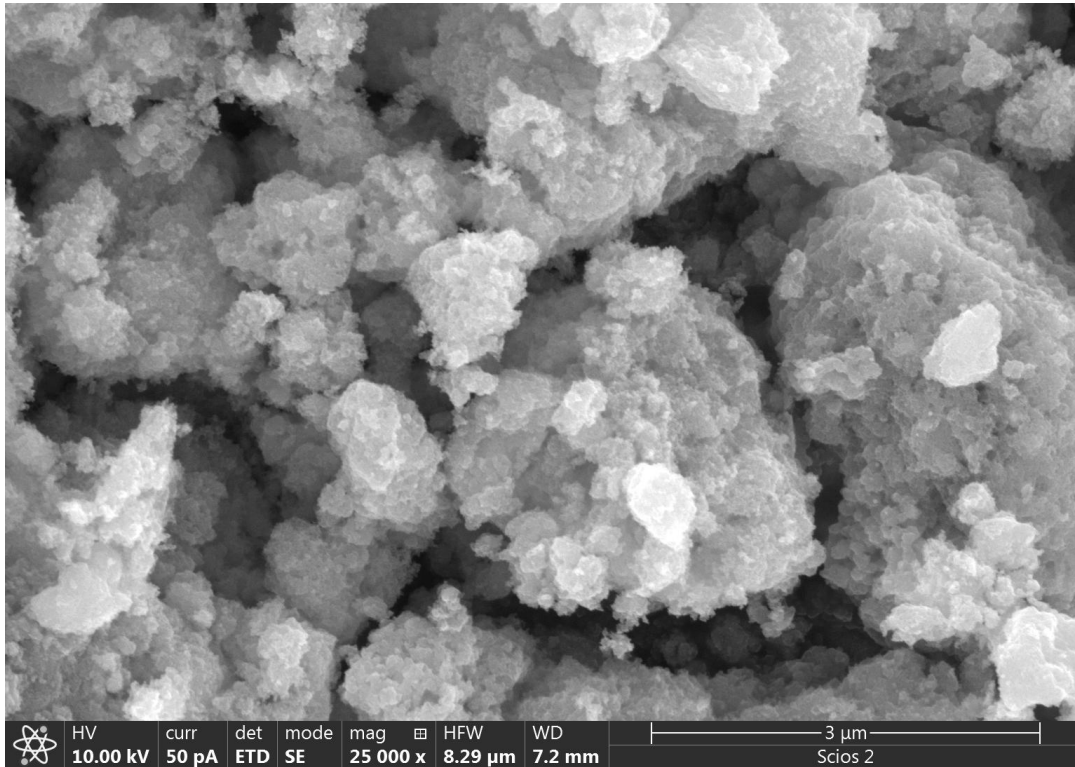


а)

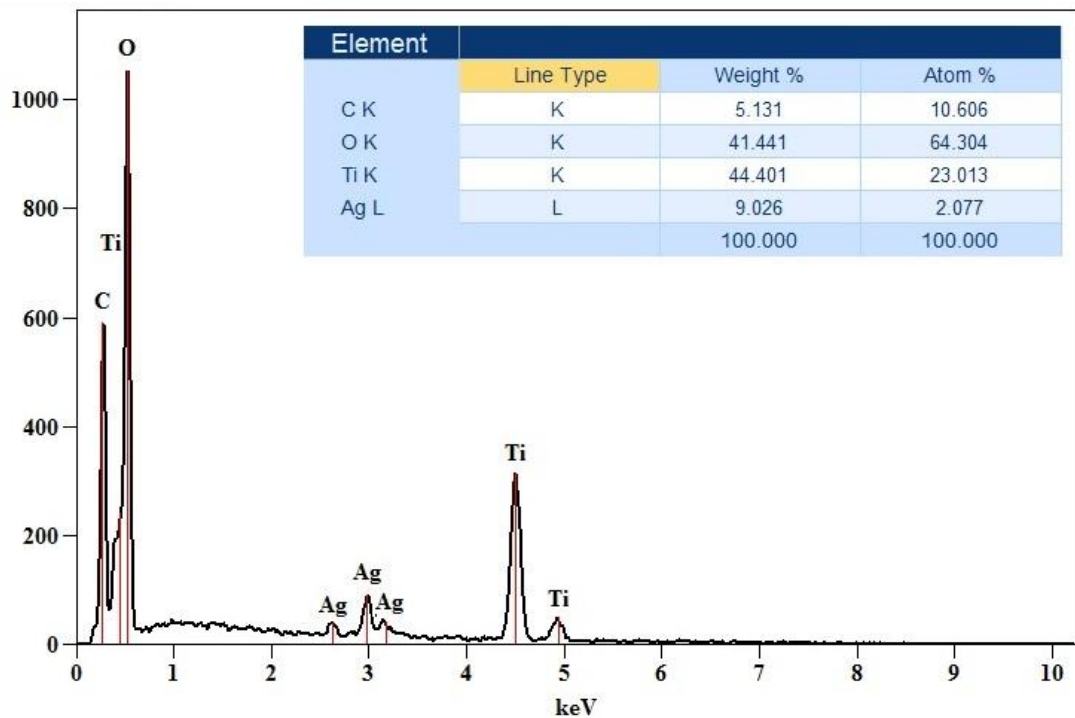


б)

Слика 5.5. а) SEM микрографија узорка TiO_2 (анатаз) допираног са Ag у концентрацији од 0,93 %.; б) Приказане одговарајуће EDS криве.

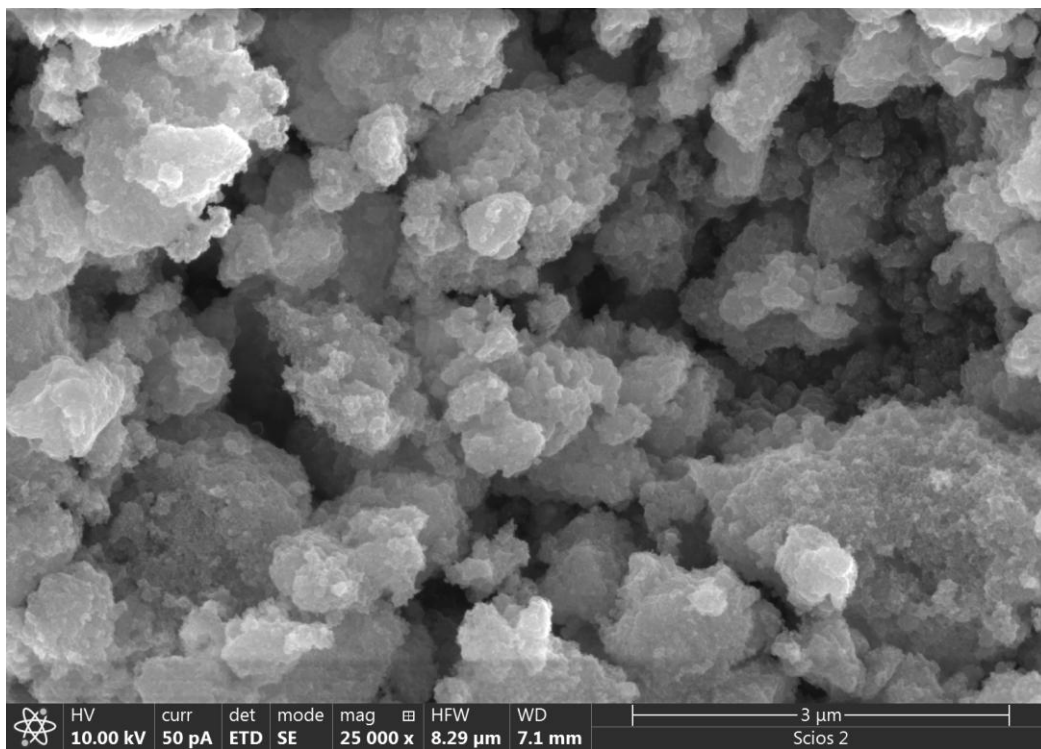


а)

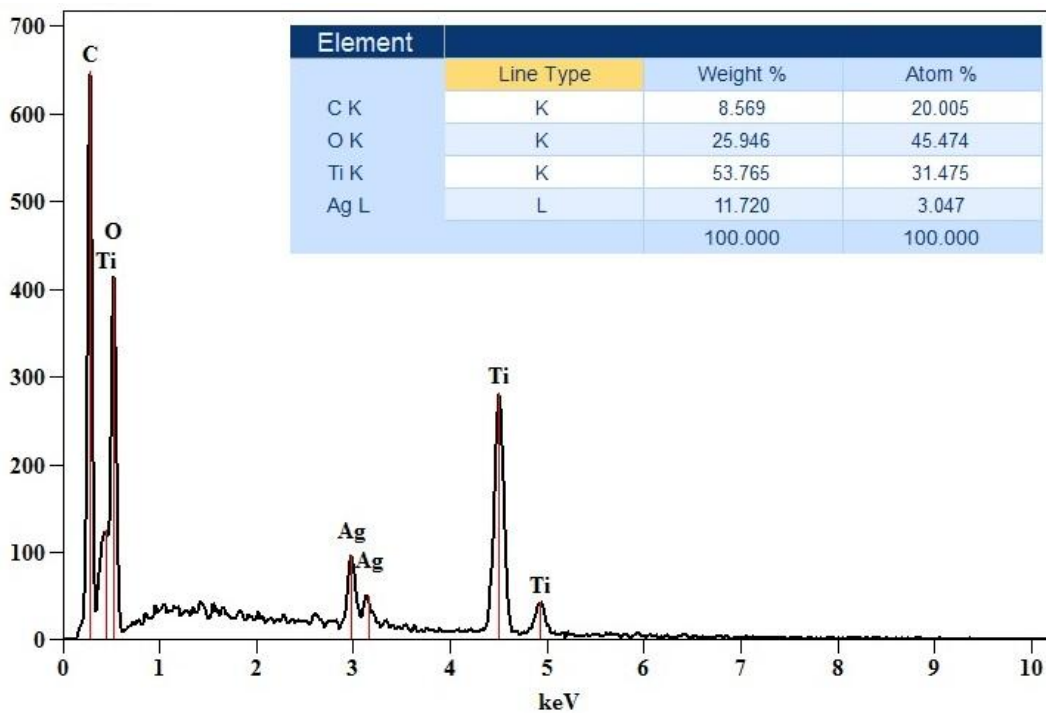


б)

Слика 5.6. а) SEM микрографија узорка TiO_2 (анатаз) допираног са Ag у концентрацији од 1,85 %; б) Приказане одговарајуће EDS криве.

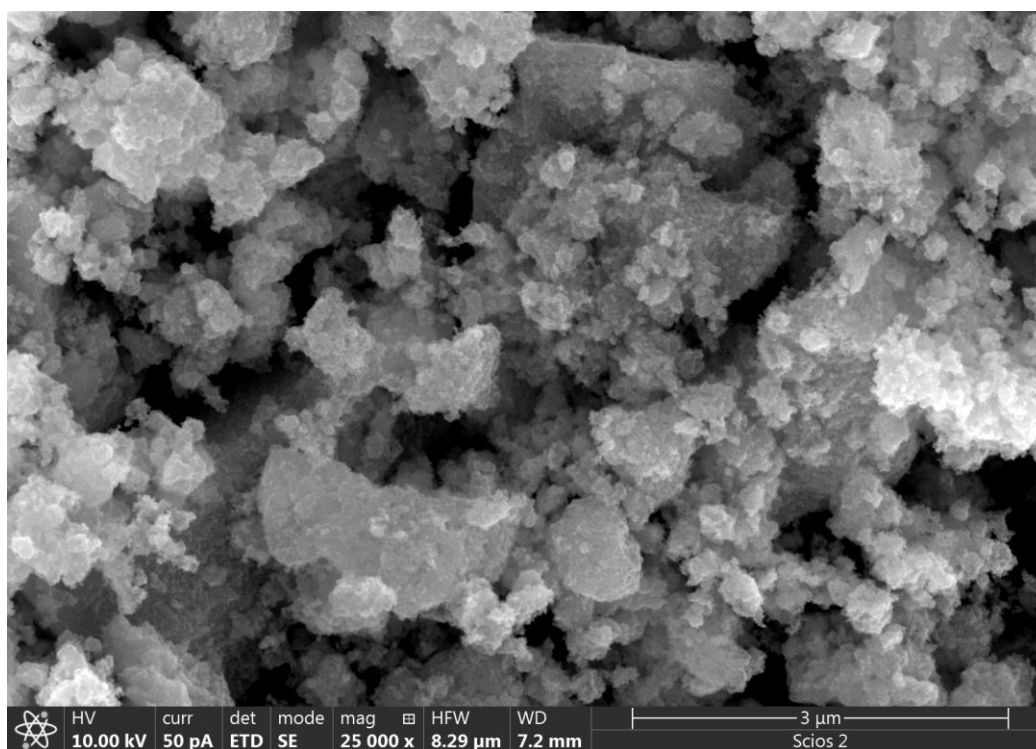


a)

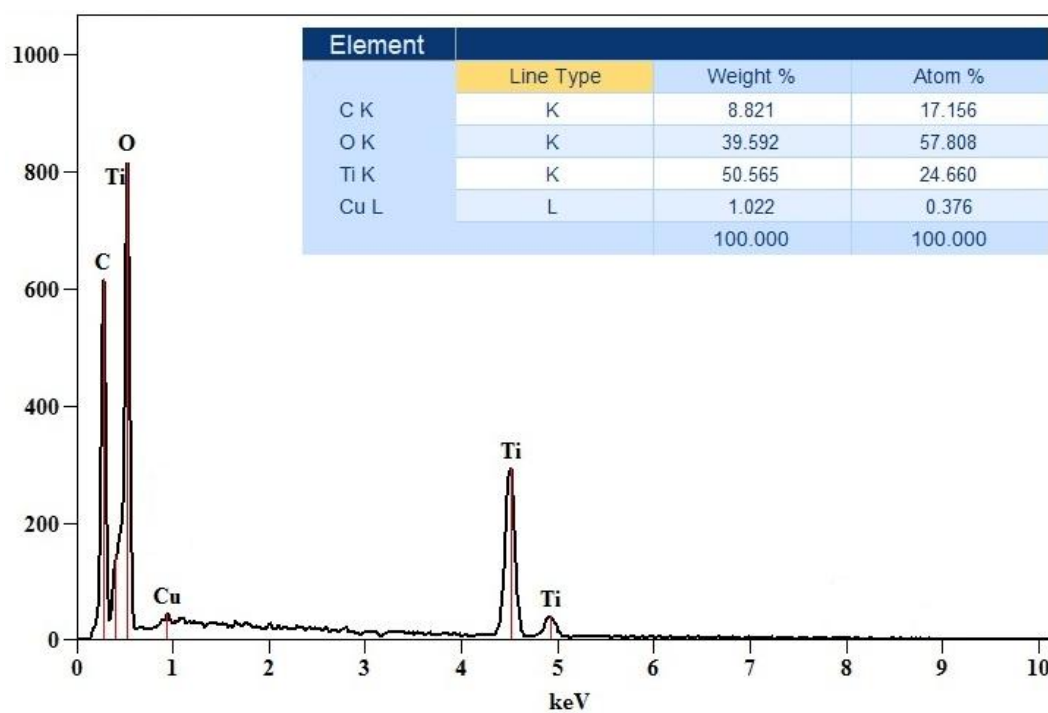


б)

Слика 5.7. а) SEM микрографија узорка TiO_2 (анатаз) допираног са Ag у концентрацији од 6,25 %.; б) Приказане одговарајуће EDS криве.

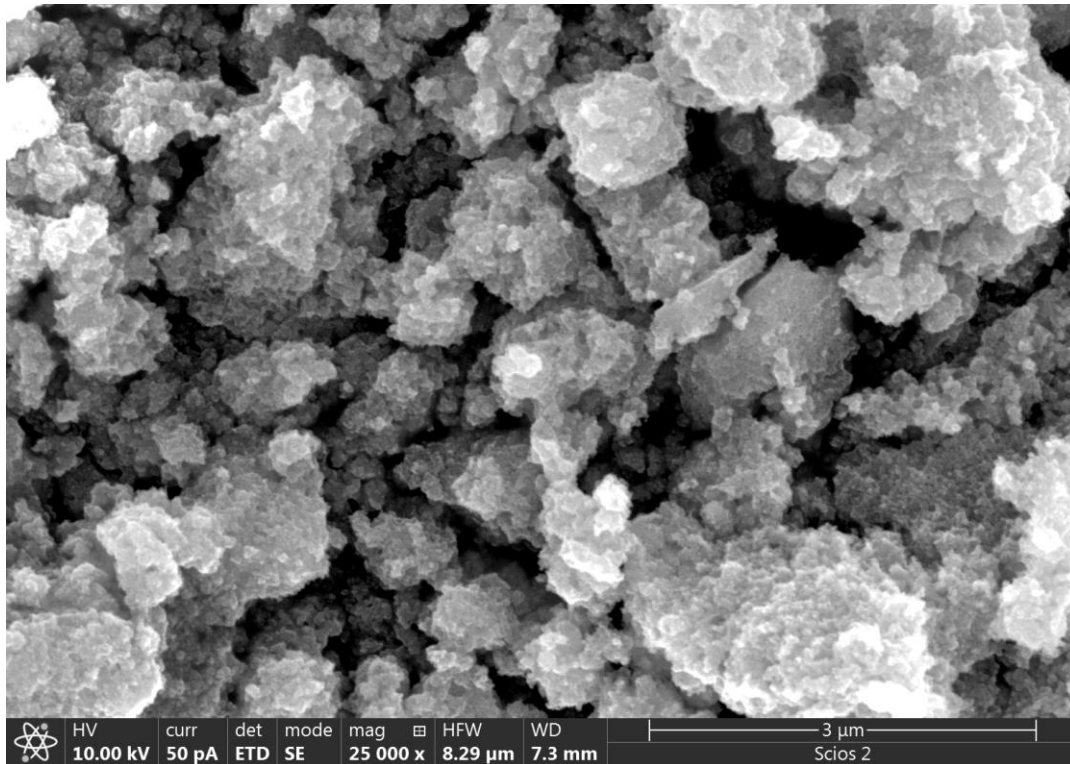


а)

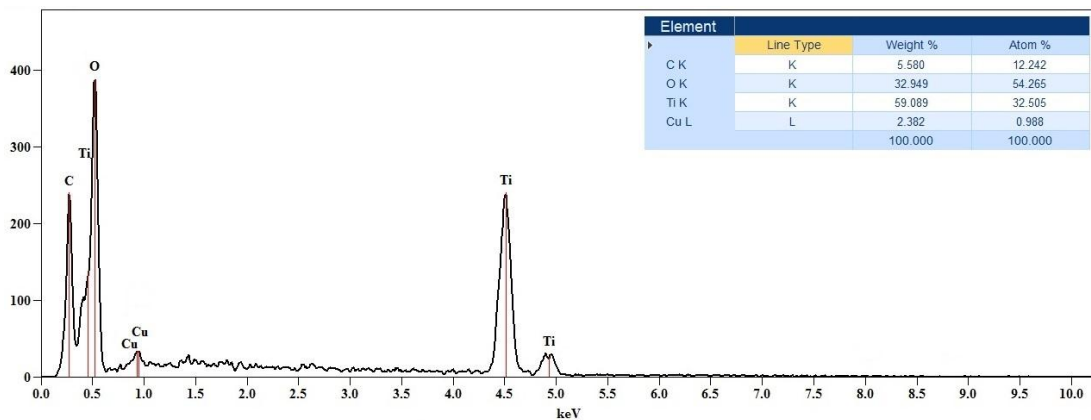


б)

Слика 5.8. а) SEM микрографија узорка TiO_2 (анатаз) допираног са Cu у концентрацији од 0,93 %.; б) Приказане одговарајуће EDS криве.

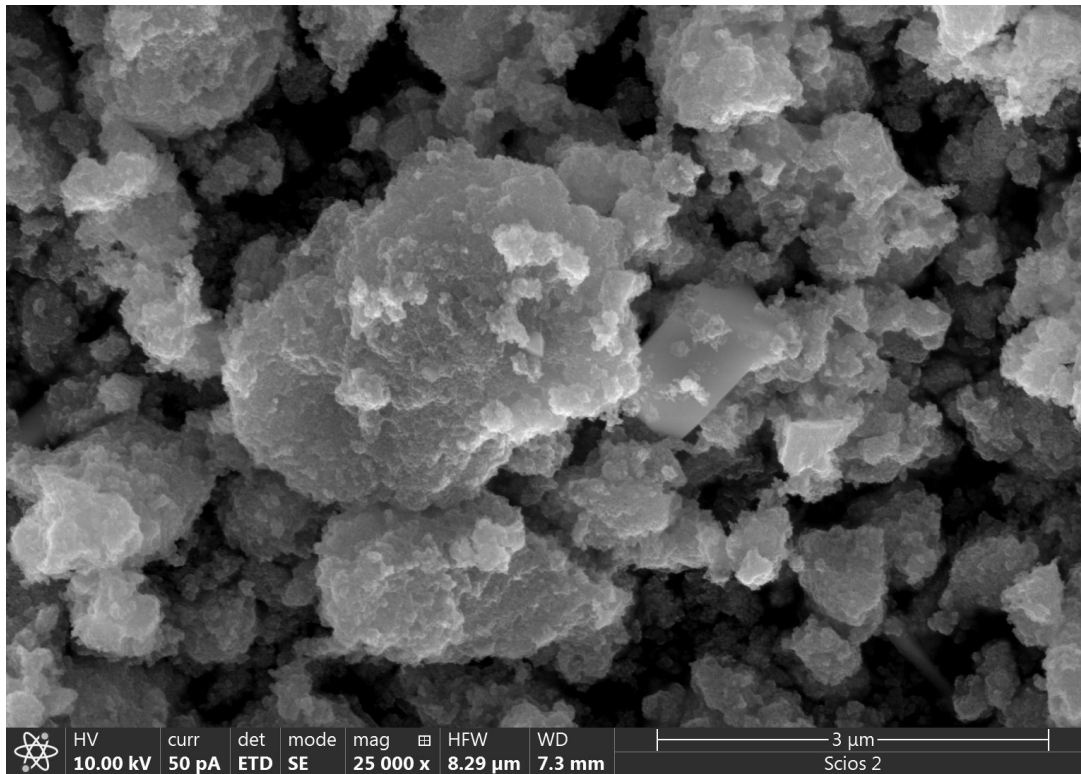


а)

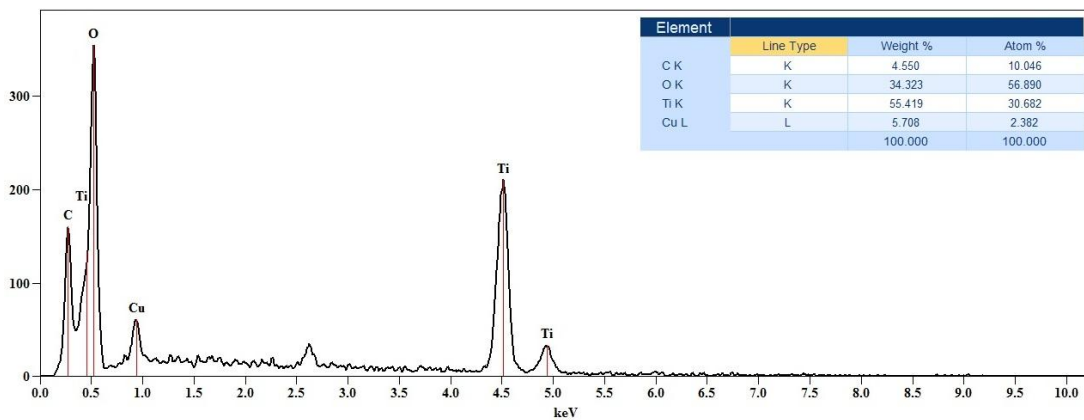


б)

Слика 5.9. а) SEM микрографија узорка TiO_2 (анатаз) допираног са Cu у концентрацији од 1,85 %.; б) Приказане одговарајуће EDS криве.

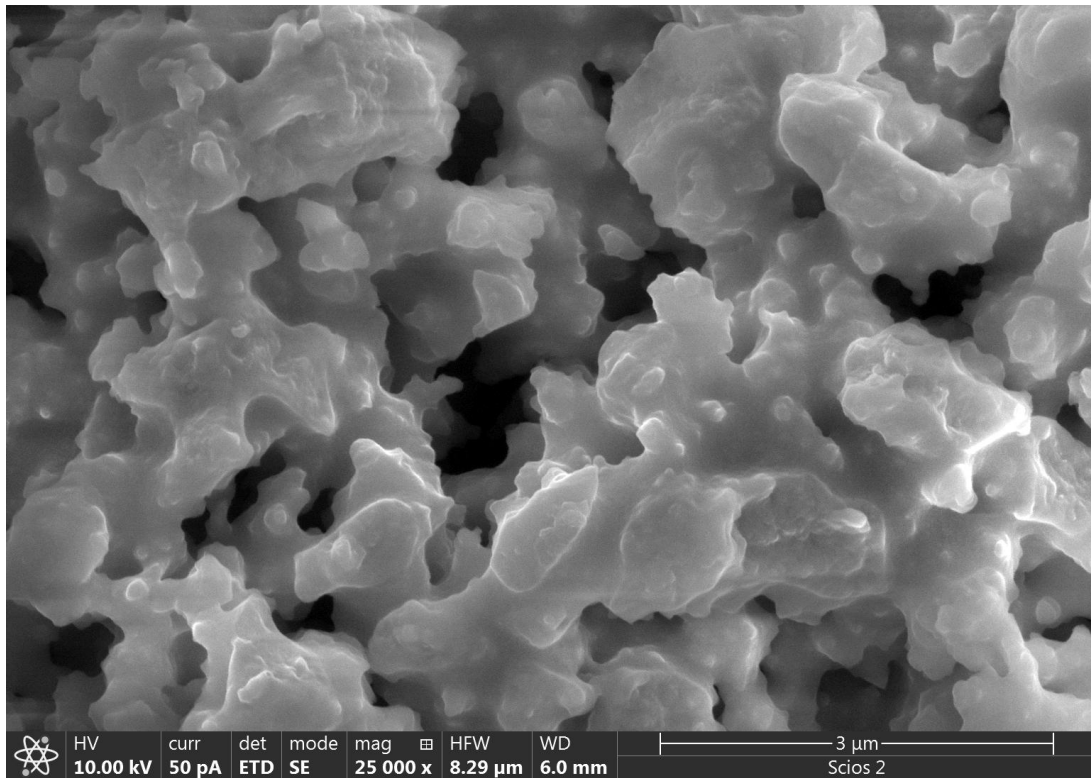


а)

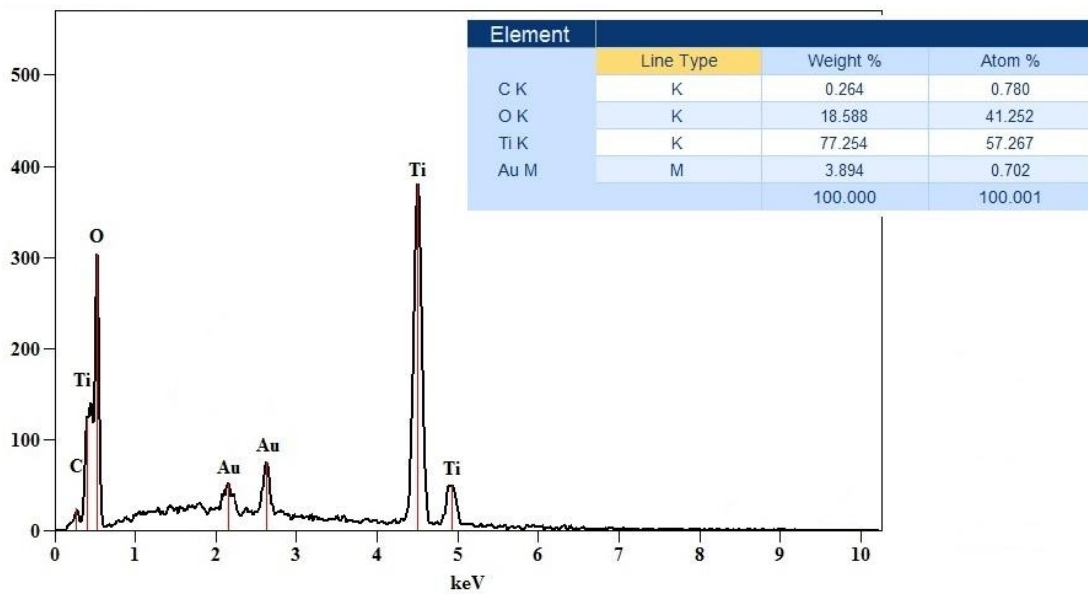


б)

Слика 5.10. а) SEM микрографија узорка TiO_2 (анатаз) допираног са Cu у концентрацији од 6,25 %.; б) Приказане одговарајуће EDS криве.

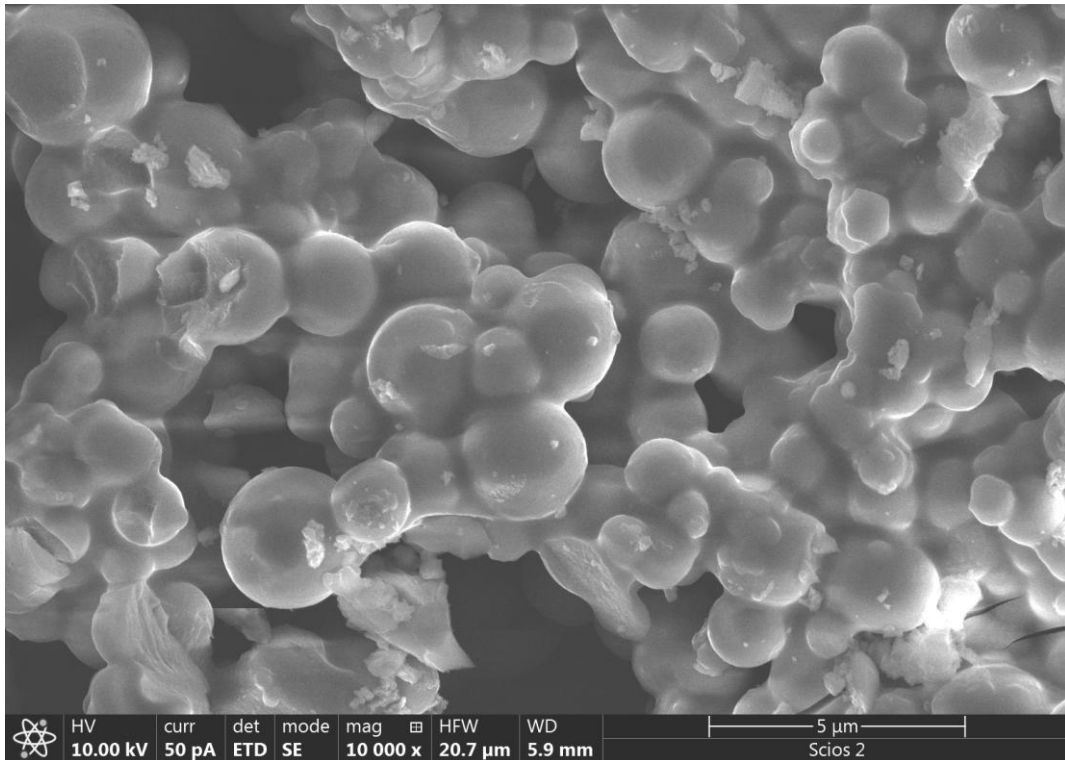


a)

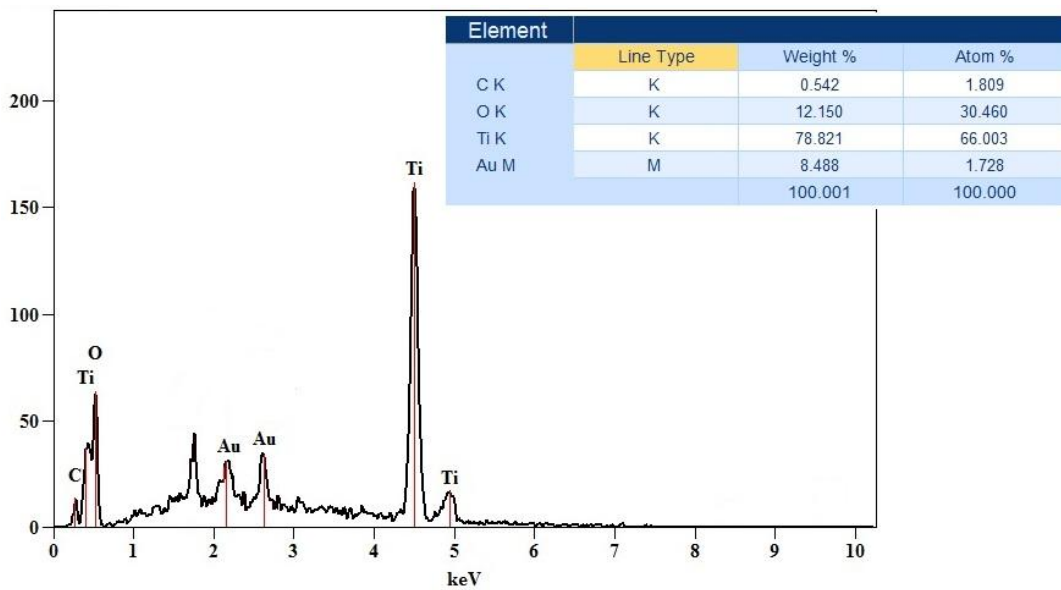


б)

Слика 5.11. а) SEM микрографија узорка TiO_2 (анатаз) допираног са Au у концентрацији од 0,93 %.; б) Приказане одговарајуће EDS криве.

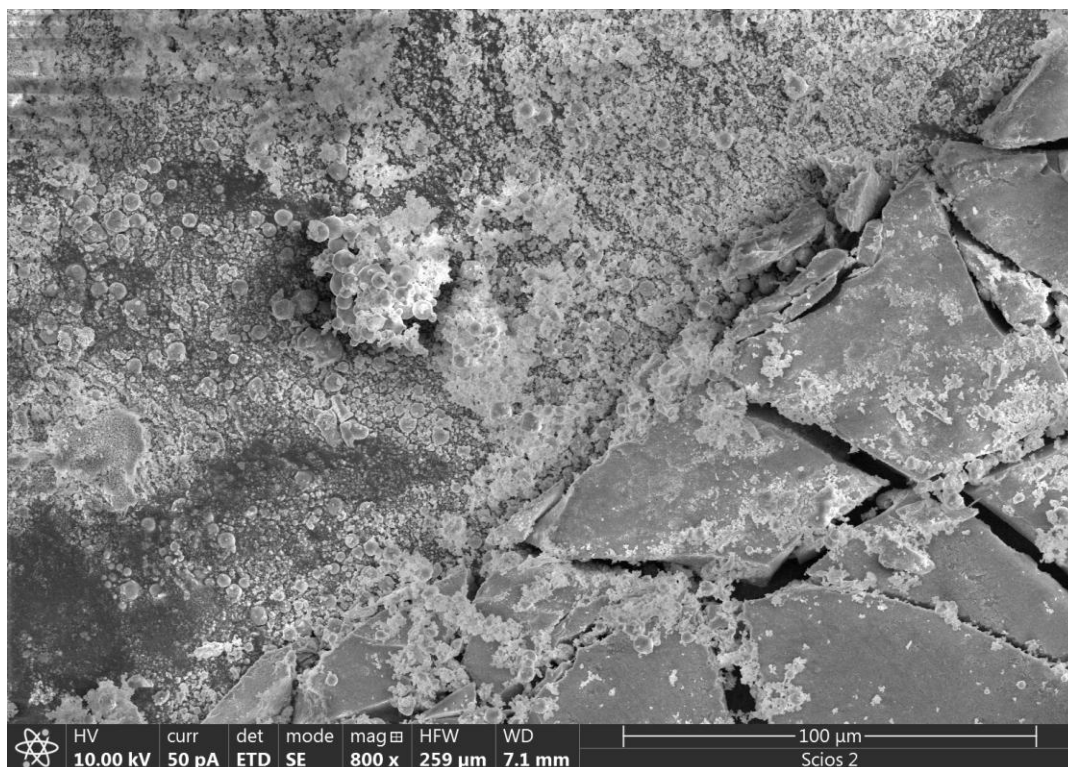


а)

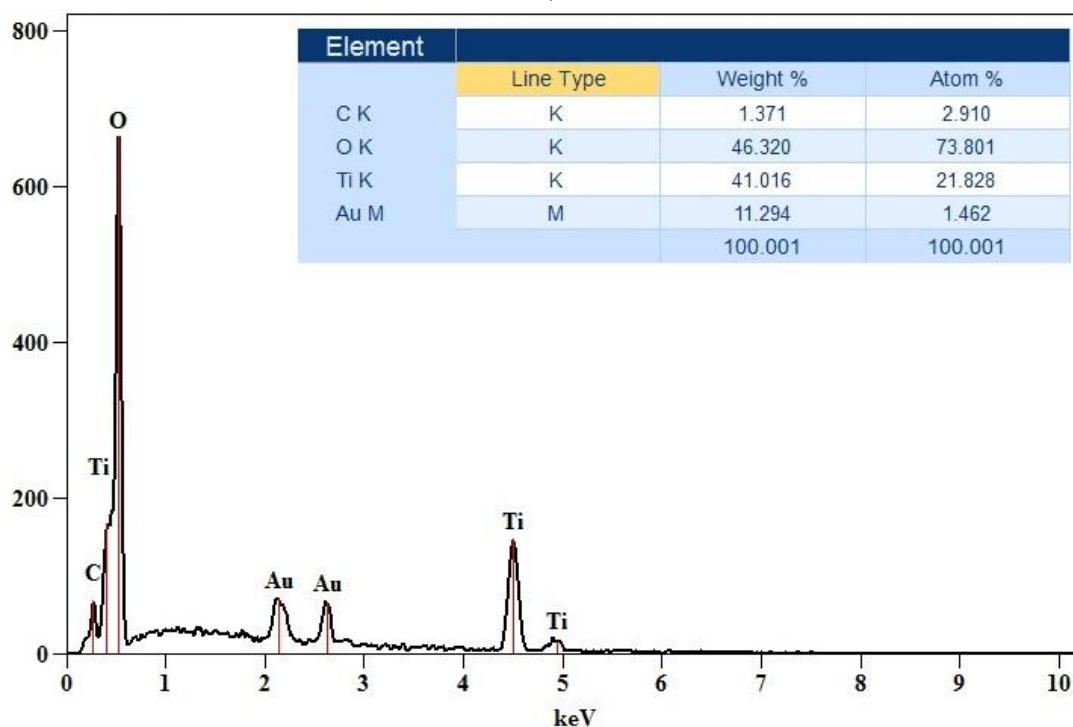


б)

Слика 5.12. а) SEM микрографија узорка TiO_2 (анатаз) допираног са Au у концентрацији од 1,85 %; б) Приказане одговарајуће EDS криве.

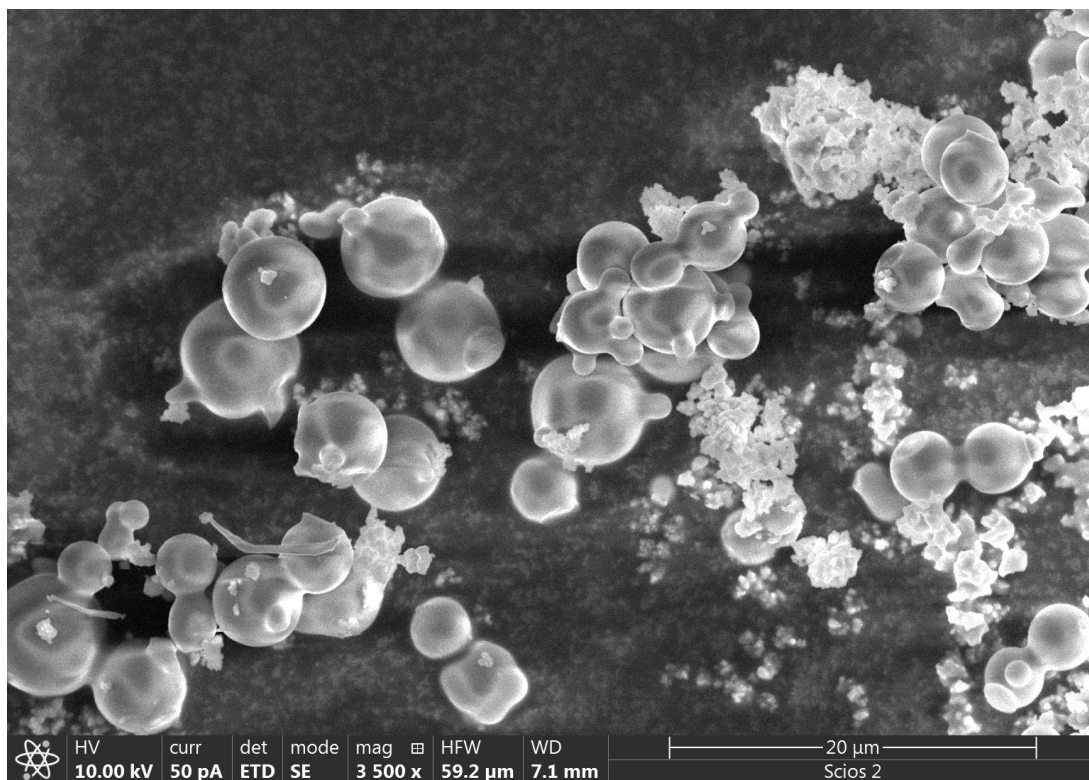


а)

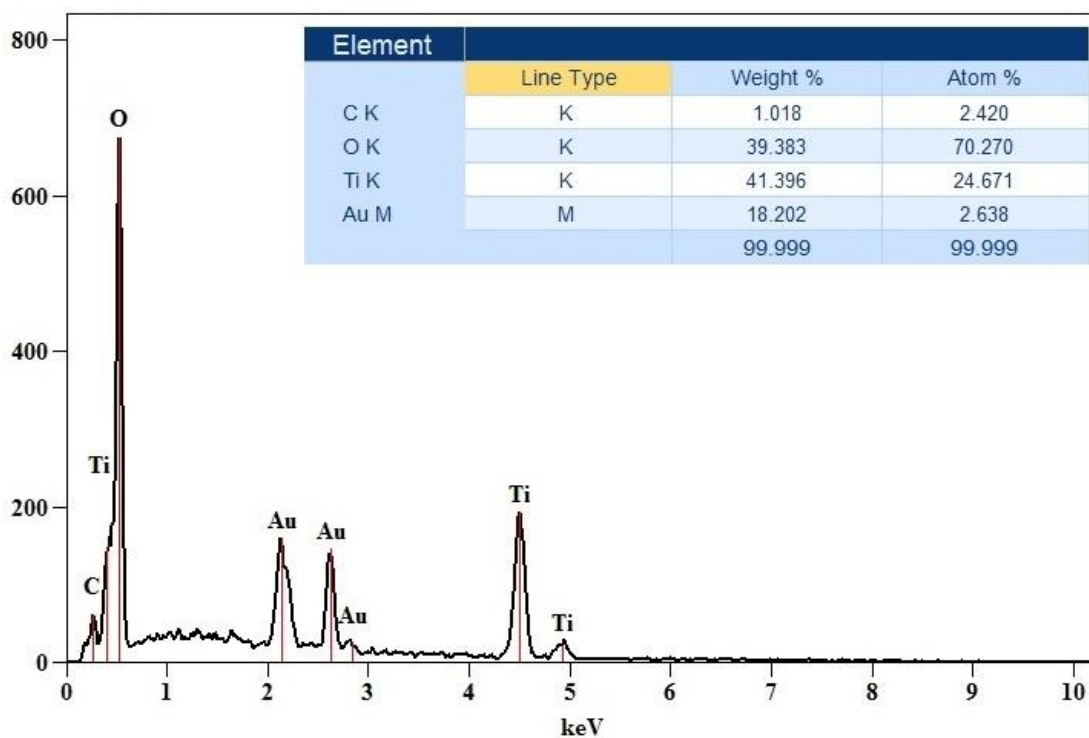


б)

Слика 5.13. а) SEM микрографија узорка TiO_2 (анатаз) допираног са Au у концентрацији од 6,25 % (гладак - мешовит узорак); б) Приказане одговарајуће EDS криве.



а)



б)

Слика 5.14. а) SEM микрографија узорка TiO_2 (анатаз) допираног са Au у концентрацији од 6,25 % (узорак издвојених куглица злата).; б) Приказане одговарајуће EDS криве.

На Сликама 5.13. и 5.14. приказане су SEM микрографије узорка TiO_2 (анатаз) допираног са Au у концентрацији од 6,25 % (гладак до мешовит узорак, и узорак издвојених куглица злата, респективно), са одговарајућим EDS кривама. На основу приказаног, евидентно је да је допант злата био у релативном вишку, односно да није ушао у структуру анатаза у очекиваном проценту, те се издвојио у виду гранулисаног злата (куглица) на површини наноматеријала. Из овог разлога је очекивано да BET резултати за узорке са златом одступају од очекиваних за овај састав, јер засебне фазе злата ометају карактеризацију овом методом, што ће детаљно бити описано и приказано у наредном поглављу.

У Табели 5.2. су приказани резултати прорачуна емпиријских формула на основу добијених EDS података (масених процената) за узорке TiO_2 допираних различитим металима (Ag, Cu, Au) у различитим концентрацијама. Претварањем атомских процената у релативне односе и нормализацијом на укупно 100% састава „допант-Ti-O“, а потом скалирањем на два атома кисеоника у истом саставу, добијене су емпиријске формуле које омогућавају поређење са почетним номиналним саставима и уочавање одступања услед експерименталних фактора или неједнаке расподеле допанта.

Табела 5.2. Одређени атомски проценти (*at %*), атомски проценти нормирани на 100% укупног састава „допант-Ti-O“ и израчунате емпиријске формуле, скалиране према 2 атома кисеоника у саставу, на основу добијених EDS података за узорке TiO_2 допираних различитим металима (Ag, Cu, Au) у концентрацијама 0,93 %, 1,85 % и 6,25 %, респективно.

Узорак	O (<i>at %</i>)	Ti (<i>at %</i>)	Допант (<i>at %</i>)	O (норм. %)	Ti (норм. %)	Допант (норм. %)	Израчуната емпиријска формула
Ag 0,93 %	50,925	40,024	0,838	55,48	43,61	0,91	$\text{Ag}_{0,03}\text{Ti}_{1,57}\text{O}_2$
Ag 1,85 %	64,304	23,013	2,077	71,94	25,74	2,32	$\text{Ag}_{0,07}\text{Ti}_{0,72}\text{O}_2$
Ag 6,25 %	45,474	31,475	3,047	56,84	39,35	3,81	$\text{Ag}_{0,13}\text{Ti}_{1,38}\text{O}_2$
Cu 0,93 %	57,808	24,660	0,376	69,78	29,77	0,45	$\text{Cu}_{0,01}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2$
Cu 1,85 %	54,265	32,505	0,988	61,83	37,04	1,13	$\text{Cu}_{0,04}\text{Ti}_{1,20}\text{O}_2$
Cu 6,25 %	56,890	30,682	2,382	63,24	34,11	2,65	$\text{Cu}_{0,08}\text{Ti}_{1,08}\text{O}_2$

Au 0,93 %	41,252	57,267	0,702	41,58	57,71	0,71	$Au_{0,03}Ti_{2,78}O_2$
Au 1,85 %	30,460	66,003	1,728	31,02	67,22	1,76	$Au_{0,11}Ti_{4,33}O_2$
Au 6,25 % гладак	73,801	21,828	1,462	76,01	22,48	1,51	$Au_{0,04}Ti_{0,59}O_2$
Au 6,25 % куглице злата	70,270	24,671	2,638	72,01	25,28	2,71	$Au_{0,08}Ti_{0,70}O_2$

На основу резултата EDS анализе из Табеле 5.2., може се закључити да код узорка са Ag 0,93 % израчуната емпиријска формула $Ag_{0,03}Ti_{1,57}O_2$ показује однос $Ti^{4+}:O^{2-} \approx 1:1,27$, што је нешто мање од стехиометрије TiO_2 (1:2), али указује на релативно стабилан оксидни оквир. Код узорка концентрације Ag 1,85 % добијена формула $Ag_{0,07}Ti_{0,72}O_2$ показује значајан вишак кисеоника у односу на титанијум ($Ti^{4+}:O^{2-} \approx 1:2,8$), што може бити последица површинске оксидације или експерименталних артефаката. Код узорка са концентрацијом Ag 6,25 %, формула $Ag_{0,13}Ti_{1,38}O_2$ указује на однос $Ti^{4+}:O^{2-} \approx 1:1,45$, што је ближе стехиометрији TiO_2 у поређењу са узорком од 1,85 % Ag, и може указивати на бољу стабилност структура при већем уделу Ag.

За узорак са Cu 0,93 %, формула $Cu_{0,01}Ti_{0,85}O_2$ показује однос $Ti^{4+}:O^{2-} \approx 1:2,35$, што је веома близу стехиометријском TiO_2 . Код узорка Cu 1,85 %, добијена формула $Cu_{0,04}Ti_{1,20}O_2$ приказује однос $Ti^{4+}:O^{2-} \approx 1:1,67$, док узорак Cu 6,25 % $Cu_{0,08}Ti_{1,08}O_2$ има однос $Ti^{4+}:O^{2-} \approx 1:1,85$, што указује на стабилност оксидне матрице и минималан утицај допанта на Ti^{4+} оксидну структуру.

Код узорка са Au 0,93 %, израчуната емпиријска формула $Au_{0,03}Ti_{2,78}O_2$ показује однос $Ti^{4+}:O^{2-} \approx 1:0,72$, што указује на релативно редуковани оксидни оквир у близини издвојених Au наночестица. За узорак Au 1,85 %, формула $Au_{0,11}Ti_{4,33}O_2$ приказује још израженији вишак титанијума ($Ti^{4+}:O^{2-} \approx 1:0,46$), што је у складу са већим степеном редукције TiO_2 услед присуства племенитог метала. Код највише концентрације од 6,25 % допанта злата (Au) уочена су два типа морфологије – гладак/мешовит узорак и узорак са јасно издвојеним наночестицама (“куглицама”) злата. За случај са глатким узорком, израчуната емпиријска формула $Au_{0,04}Ti_{0,59}O_2$ ($Ti^{4+}:O^{2-} \approx 1:3,38$) указује на одступање од идеалног молског односа $Ti:O=1:2$ и релативни недостатак титанијума у анализираној

зони, што може бити последица ниског уноса Au у решетку, али и површинских варијација и ограничења EDS методе. Насупрот томе, узорак са видљивим наночестицама злата показује формулу $Au_{0,08}Ti_{0,70}O_2$ и однос $Ti^{4+}:O^{2-} \approx 1:2,85$ који је ближи стехиометријском TiO_2 односу у поређењу са глатким узорком. Иако SEM јасно показује да се део злата издвојио у виду наночестица, хемијски однос сугерише да је извесна количина Au истовремено интераговала са TiO_2 матрицом (нпр. површински или делимично у решетки), уз могуће стварање дефеката и компензацију наелектрисања, што је чест механизам при допирању племенитим металима. SEM микрографије (Слике 5.13. и 5.14.) потврђују присуство издвојених златних наночестица које нису интегрални део TiO_2 решетке, већ формирају дискретну фазу на површини, што утиче на специфичну површину, порозност и локалну хемијску композицију узорака.

Веома је важно нагласити да током припреме узорака није рађено додатно напаравање златом, јер би то довело до погрешне интерпретације EDS резултата – експериментално унете количине злата би се мешале са артефактима.

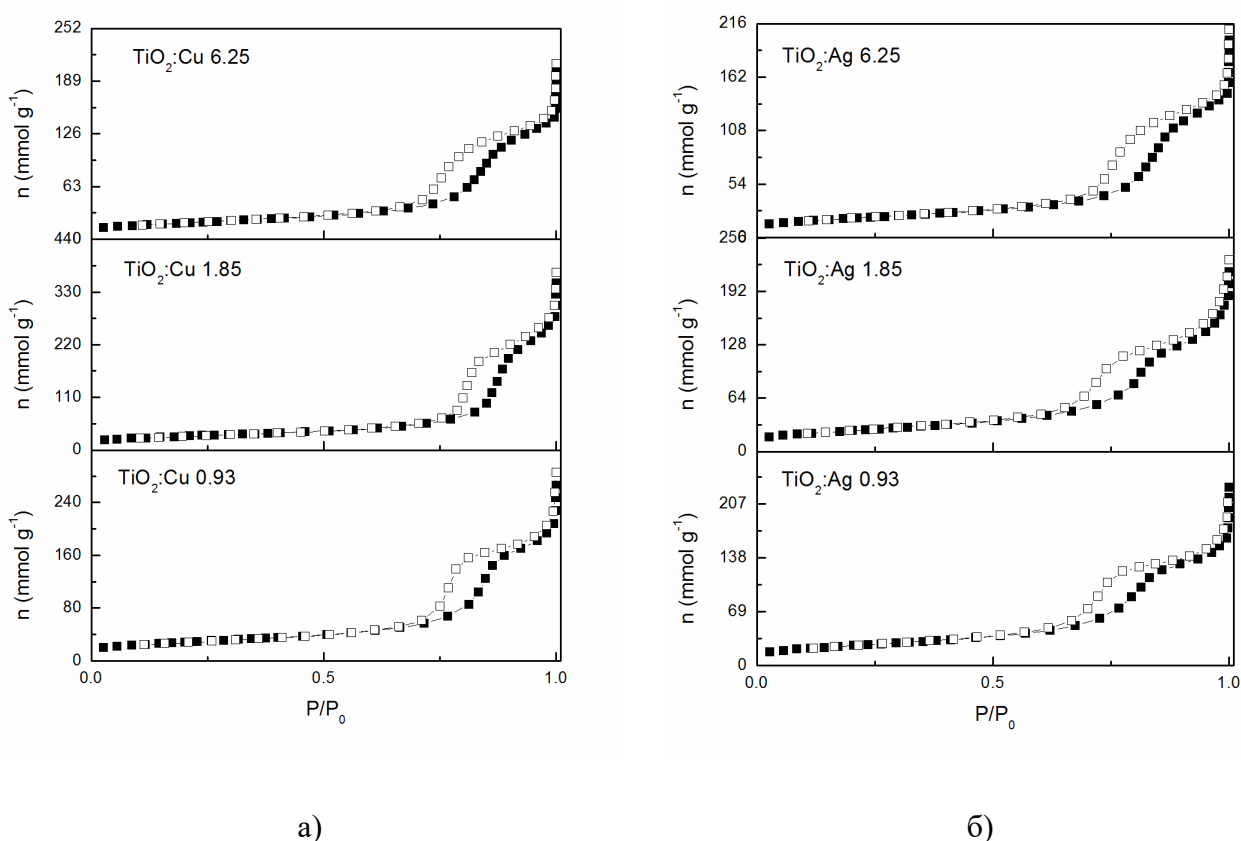
На крају, сви EDS резултати показују присуство извесног процента угљеника, који је површински и потиче од органских растварача или реагенаса. Угљеник није укључен у израчунате емпиријске формуле, јер не припада структури TiO_2 или допанта, већ представља честу контаминацију код наноструктурних прахова.

5.4. Нискотемпературна адсорпција и десорпција (течног) азота за карактеризацију порозног система материјала применом Брунауер, Емет и Телер методе (*Brunauer-Emmett-Teller*)

Специфичне површине (S_{BET}) синтетисаног материјала TiO_2 , модификације анатаз, допирани катјонима Ag и Cu, процентног састава 0,93, 1,85, и 6,25 респективно, анализирани су нискотемпературном адсорпцијом азота према Брунауер Емет Телер (BET) методи [283], коришћењем Surfer порозиметра (Thermo Fisher Scientific, САД). Расподела величине пора (енг. *pore size distribution*, PSD) је израчуната методом Барета, Џојнера и Халенде (енг. ВЈН) [284], а подаци су екстраполирани из гране изотерме

десорпције. Површина мезопора и запремина микропора израчунате су методом *t-plots* [285]. Пре анализе, узорци су дегазирани 4 сата на 200 °C под вакуумом.

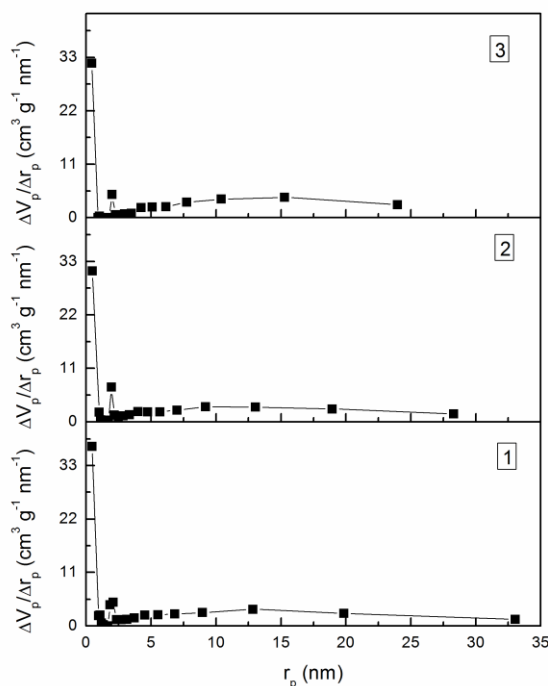
На Слици 5.15. приказане су изотерме адсорпције азота као количине адсорбованог N₂, као функције релативног притиска на -196 °C за узорке TiO₂:Cu и TiO₂:Ag. Према IUPAC класификацији [286], сви узорци имају изотерме типа IV са H₂ хистерезисним петљама, типично за материјале са слабо дефинисаним обликом пора [287]. Специфична површина узорка S_{BET} , израчуната је по BET једначини (22), за сва три опсега вредности од 66–96 m²/g.



Слика 5.15. График изотерме адсорпције азота за узорке: а) TiO₂:Cu, и б) TiO₂:Ag. Чврсти симболи – адсорпција, отворени симболи – десорпција.

Расподела величине пора (PSD) узорака TiO₂:Cu и TiO₂:Ag дата је на Слици 5.16. За све узорке постоји оштар врх у микропорозном региону, као и врх на ~ 2 nm — граница између микро- и мезопорозности (микропоре ≤ 2 nm, мезопоре 2–50 nm и макропоре ≥

50 nm). Међутим, према површини мезопора, S_{meso} , као и средњем радијусу пора, r_{med} (Табела 5.2.), сви материјали су претежно мезопорозни, са малом количином микропора.



Слика 5.16. Расподела величине пора узорка 1, 2 и 3.

Табела 5.2. Порозна својства узорка 1, 2 и 3.

Узорак	S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	$r\Phi_{med}$ (nm)
TiO ₂ :Cu 0,93	96	87	9	0,0052	4,6391
TiO ₂ :Cu 1,85	96	86	10	0,0063	5,6753
TiO ₂ :Cu 6,25	83	72	11	0,0058	6,6100
TiO ₂ :Ag 0,93	88	86	2	0,0010	3,8677
TiO ₂ :Ag 1,85	86	83	3	0,0019	4,0045
TiO ₂ :Ag 6,25	66	63	3	0,0020	4,5839

Из приказаних резултата приметно је да недостају резултати карактеризације ВЕТ методом за узорке анатаза допираног златом. То је последица раније приказаног и дискутованог издвајања елементарног злата током синтезе ових наноструктура, што је онемогућило адекватно снимање узорка ВЕТ методом.

5.5. Испитивање потенцијалне примене наноструктурних материјала у одабраним фотокаталитичким реакцијама

У текстилној, папирној и другим индустријама генерише се велика количина отпадних вода, чије је пречишћавање пре испуштања у животну средину од суштинског значаја [288]. Ове воде садрже значајну концентрацију боја, међу којима је метиленско плаво веома распрострањено, због широке примене у текстилној индустрији и другим областима. Кристал љубичаста (енг. *Crystal violet*, CV) је боја из групе трифенилметана, која се широко примењује у производњи папира, производа од коже, козметичим, прехранбеној и штампаријској индустрији [289, 290]. Ова боја може бити канцерогена, токсична уз изазивање мутација код водених организама и ћелија сисара [291], док уклањање органских загађивача традиционалним методама, као што су термичка деструкција, биодеградација или различити адсорпциони процеси, често није довољно ефикасно [292]. Биолошки третмани су временски дуготрајни, термички поступци захтевају високу потрошњу енергије, док адсорпциони процеси подразумевају пренос материје између реагенса и/или продуката преко активних површина [293]. Насупрот томе, хетерогена фотокатализа се издваја као једна од најперспективнијих савремених технологија за пречишћавање отпадних вода, посебно у случајевима када су присутни органски загађивачи, као што су синтетичке боје [289, 294]. TiO_2 се издваја као један од најчешће коришћених катализатора за ову намену, захваљујући својим бројним повољним својствима. Она се сматра изузетно ефикасном са аспеката заштите животне средине и економичности. Поред тога што је јефтина и комерцијално доступна, титанија је хемијски стабилна, нетоксична и поседује дуготрајну фото-стабилност, што је чини идеалним избором за пречишћавање отпадних вода [295]. Титанијум диоксид (TiO_2) је фотокатализатор познат по својој изузетној фотокаталитичкој активности, високој ефикасности фотоелектричне конверзије и економској одрживости. Захваљујући овим карактеристикама, TiO_2 је нашао широку примену последњих година, посебно у процесима разградње азо боја. Ипак, његова шира примена је ограничена због неколико инхерентних недостатака, као што су ограничена апсорпција видљиве светлости услед

великог енергетског процепа и брза рекомбинација носача наелектрисања. Ове препреке, међутим, могу бити ублажене модификацијом TiO_2 .

У овој докторској дисертацији примењена је сол-гел метода синтезе TiO_2 , помоћу реакција хидролизе и кондензације, као и представљен приступ модификације фотокатализатора у виду допирања металима Au, Ag и Cu. Ове технике су се показале ефикасним у повећању капацитета апсорпције TiO_2 у видљивом спектру, као и у смањењу брзине рекомбинације електрона и шупљина, што значајно побољшава његове фотокаталитичке перформансе [1, 295]. Племенити метали и титанијум диоксид (TiO_2) имају различите нивое Фермијеве енергије, при чему је радна функција метала већа него код полупроводника TiO_2 [296-300]. Због тога електрони обично теже да теку са TiO_2 ка металу када су ова два материјала у контакту. Овај унакрсни интерфејс миграције електрона омогућава ефикасно раздвајање електрона и шупљина у полупроводнику, што доприноси побољшању фотокаталитичких својстава TiO_2 . Племенити метали као што су злато (Au), сребро (Ag), платина (Pt) и паладијум (Pd) значајно повећавају фотокаталитичку активност TiO_2 материјала. У овим применама, наночестице племенитих метала играју кључну улогу у хватању или преношењу фото-генерисаних електрона, чиме додатно унапређују ефикасност фотокаталитичких процеса. Када је TiO_2 допиран јонима прелазног метала, додавање ових елемената доводи до промене структуре решетке TiO_2 и утиче на његову кристалиничност, захваљујући могућности прелазних метала да постоје у више валентних стања. Ове структурне промене играју важну улогу у смањењу рекомбинације фото-генерисаних електрона и шупљина, чиме се значајно побољшава фотокаталитичка активност TiO_2 . *Mingmongkol* и сарадници [301] припремили су композит фотокатализатора на бази TiO_2 допираног јонима прелазног метала бакра (Cu). Утврђено је да допирање Cu није изазвало промене у величини честица или специфичној површини материјала. Међутим, допирање TiO_2 високим концентрацијама Cu негативно је утицало на пренос наелектрисања на површини материјала. С друге стране, TiO_2 допиран Cu показао је знатно већу фотокаталитичку ефикасност у деградацији метиленског плавог у поређењу са недопираним TiO_2 , што

указује на предност оптималног нивоа допирања у побољшању перформанси. Сребро (Ag), као један од племенитих метала, релативно је приступачно и лако доступно [302]. Бројне студије, укључујући радове Чакон-Аргеза [303] и Борега Переза [304], потврдиле су значајно побољшање фотокаталитичке активности композита заснованих на Ag-TiO₂. Мохамед и сарадници [305] показали су да Шоткијев ефекат омогућава пренос електрона у Ag-TiO₂ систему, проширује апсорпцију у видљиви спектар, смањује енергетски процеп TiO₂ и инхибира рекомбинацију електрона и шупљина, што резултира побољшаном фотокаталитичком активношћу и стабилношћу. У истраживању Darzi и сарадника [306] Au-декорисани мезопорозни анатаз TiO₂ добијен је новом и једноставном методом фотодепозиције. Фотокаталитичка активност припремљеног Au-декорисаног TiO₂ упоређена је са активностима чистог TiO₂ при фотокаталитичком разлагању воденог раствора Кристал љубичасте (CV). С обзиром на то да је Кристал љубичаста митотички отров и мутаген, њена разградња је од значаја, али истовремено постоји забринутост у вези са фотокаталитичком трансформацијом боја из групе трифенилметанских једињења, јер могу настати токсични интермедијери. Пошто механизам разградње CV није у потпуности разјашњен, у овој студији је детаљно анализиран ток фотодеколоризације на чистом и Au-декорисаном TiO₂. Присуство плазмонских Au наночестица потврђено је појавом карактеристичног апсорпционог опсега око 550 nm. Током озрачивања уочено је постепено смањење апсорпције CV и хипсохромно померање апсорпционог максимума, што указује на разградњу хромофорног скелета и деметилацију. Систем Au/T показује значајно већу фотокаталитичку активност у односу на чист TiO₂, што се приписује појачаној апсорпцији у области видљиве светлости и повећаној продукцији •ОН радикала услед површинске плазмонске резонанце. Слично експериментално и теоријско истраживање су спровели *de Oliveira* и сарадници [290] у раду где су проучавани плазмонски фотодеградациони процеси боје Кристал љубичасте (CV), уз примену комбинованог катализатора TiO₂ и сребрних (Ag) наночестица, под видљивим светлом, где су експерименти праћени UV-Vis и SERRS спектроскопијом. Уочена је појачана

фотокаталитичка активност, при чему је постигнуто уклањање око 90% CV након само 100 минута озрачивања, што је боље од фотолизе под видљивим светлом. У студији коју су извели *Lozovskyi* и сарадници [307] су припремљени Ag- и Cu-допирани TiO₂-Ce, TiO₂-La и комерцијални P25 катализатори и карактерисани различитим аналитичким техникама. Њихова фотокаталитичка активност испитивана је у UV-асистираној Фентон-сличној оксидацији две боје: Оранж II и Кристал љубичасте. Катализатори на TiO₂-Ce и TiO₂-La бази (чист анатаз) показали су бољу активност од P25 (анатаз/рутил). Потпуно уклањање Оранж II постигнуто је на Cu/TiO₂-Ce и Cu/TiO₂-La материјалима, док је најефикаснија деклоризација Кристал љубичасте (89,3%) добијена помоћу Ag/TiO₂-Ce. Активност је зависила од pH вредности средине и специфичне површине, при чему катализатори са већом површином дају ефикаснију разградњу боја. Лиу и сарадници [308] успешно су синтетисали наночестице Au-TiO₂ методом хидротермалне синтезе и установили да је допирање златом (Au) или присуство слободних места за кисеоник довело до сужавања енергетског процепа и повећане апсорпције видљиве светлости, што је значајно унапређивало деградацију метиленског плавог. Наночестице племенитих метала поседују високу специфичну површину, добру површинску активност и малу величину честица, што их чини изузетно погодним за вишефазну катализу [309, 310]. Ипак, каталитичка активност племенитих метала може бити ограничена њиховом ограниченом способношћу да апсорбују светлост на одређеним таласним дужинама [311, 312]. Поред тога, депоновани племенити метали на TiO₂ мање су ефикасни у коришћењу видљиве светлости и захтевају UV светлост веће енергије за постизање бољег каталитичког ефекта. С обзиром на то да су племенити метали скупи ресурси, њихово укључивање у TiO₂ повећава трошкове обраде, што може бити мање економично у применама великих размера. Иако технологија фотокатализе TiO₂ има бројне предности у разградњи загађивача у води, чист TiO₂, са ширином енергетског процепа од 3,0–3,2 eV [313], може бити активиран само ултраљубичастом светлошћу (таласна дужина < 387 nm) [295]. Штавише, фото-генерисани електрон-шупљина парови се лако рекомбинују, што резултира ниском фото-квантном ефикасношћу и ограниченом фотокаталитичком

активношћу [314]. Да би се ове перформансе побољшале, истраживачи су применили модификацију TiO_2 кроз допирање [315]. Овај приступ не само да омогућава решавање еколошких проблема, као што је разградња органских загађивача попут азо боја, већ и унапређује примену и развој фотокатализе у разним пољима [316]. Брзина разградње метиленског плавог под видљивом светлошћу достигла је 93 % коришћењем TiO_2 допираног сребром (Ag) [317]. Метил-оранж боја је у потпуности растворена у року од 90 минута уз примену TiO_2 допираног златом (Au) [318]. Такође, стопа редукције органског угљеника у року од шест сати износила је 75 % код TiO_2 допираног бавром (Cu) [319]. Већа специфична површина катализатора омогућава повећање броја активних центара, чиме се побољшава ефикасност интеракције са молекулима загађивача. Истовремено, смањен енергетски процеп омогућава катализатору да апсорбује шири спектар зрачења, укључујући и видљиву светлост, чиме се проширује опсег фотоодзива и побољшава искоришћење сунчеве енергије. Допирање племенитим металима (нпр. злато, сребро, платина) обезбеђује TiO_2 високу специфичну површину, добру површинску активност и стабилност, као и карактеристике вишефазне катализе. Међутим, ова метода је ограничена неефикасном употребом видљиве светлости и високим трошковима племенитих метала [295]. С друге стране, допирање прелазним металима (нпр. бакар, гвожђе, манган) побољшава фотокаталитичка својства TiO_2 кроз присуство поливалентних елемената који стимулишу хемијске реакције и модификују електронску структуру. Ово продужава опсег апсорпције светлости и чини материјал ефикаснијим. Ипак, ова техника може довести до фокусирања и мање је еколошки прихватљива.

Сорпција

Сорпциона ефикасност материјала је истраживана уклањањем боје Кристал љубичаста (CV) из водених раствора. Експерименти су извођени са 50 cm^3 раствора боје и 50 mg материјала, уз мешање на магнетној мешалици брзином од 200 o min^{-1} у мраку. Аликвоти узорака су узимани у унапред одређеним временским интервалима након 15,

30, 60, 120, 180, 240 и 360 минута и центрифугирани (Hermle Z207 А центрифуга) на 5000 о min^{-1} како би се одвојио сорбент. Истраживан је утицај почетне концентрације боје, где су коришћени раствори CV боје концентрације 0,005, 0,0075 и 0,01 mM. Концентрација боје је одређивана UV-Vis спектрофотометром (Shimadzu UV-Vis 1650 PC) и резултати су приказани као проценат уклањања боје у функцији времена.

Процент уклањања боје (R) израчунат је коришћењем следеће формуле (једначина 26):

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (26)$$

где је C_0 почетна концентрација боје, а C_t је концентрација боје у времену t .

Сорпциони капацитет (Q) је израчунат коришћењем следеће формуле (једначина 27):

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{m_s} \times V \quad (27)$$

где је C_0 почетна концентрација боје, C_t концентрација боје у времену t , m_s маса сорбента, а V запремина раствора боје.

Утицај почетне концентрације боје је битан фактор који утиче на сорпцију и генерално се очекује да са порастом почетне концентрације боје, сорпциона ефикасност материјала опада. Коришћени материјали ће у даљем тексту бити обележени као: 0Au, 0Ag, 0Cu за анатаз допиран са 0,93 % допанта (Au / Ag / Cu); 1Au, 1Ag, 1Cu за анатаз допиран са 1,85 % допанта; и 6Au, 6Ag, 6Cu за анатаз допиран са 6,25 % допанта. Иако је доказано да је то случај код већине тестираних материјала (Додатак 5. поглавља, Табеле Д.Т.5.5.1.–5.5.3. за материјал допиран Au, Табеле Д.Т.5.5.4.–5.5.6. за материјал допиран Ag, и Табеле Д.Т.5.5.7.–5.5.9. за материјал допиран Cu) постоје и изузеци, као што су 1Cu материјал, код кога је уочен нешто виши проценат уклањања боје за 0,0075 mM (25,92 %) у односу на 0,005 mM (25,27 %) концентрацију; 0Cu материјал, где постоји виши проценат уклањања боје за 0,01 mM (19,78 %) у односу на 0,0075 mM (16,99%) концентрацију; 0Ag где је уочен нешто виши проценат уклањања боје за 0,01 mM (15,52 %) у односу на 0,0075 mM (15,37 %) концентрацију; 0Au где постоји виши проценат уклањања боје за 0,01 mM (14,88 %) у односу на 0,0075 mM (11,93 %) концентрацију;

1Au где је уочен виши проценат уклањања боје за 0,01 mM (13,14 %) у односу на 0,0075 mM (10,27 %) концентрацију. Потпуно уклањање CV боје концентрације 0,005 mM након 360 минута забележено је код 6Au материјала, док је следећи највећи проценат уклањања забележен код 1Ag материјала (44,17%). Што се тиче најефикасније модификације за сваки материјал, уочени су следећи проценти: 1Ag (44,17 %), 6Au (100 %) и 6Cu (30,08 %). Највећа разлика у проценту уклањања забележена је код модификације Au узорка, где је раствор боје концентрације 0,005 mM уклоњен 100% користећи 6Au модификацију, док је са осталим модификацијама знатно мањи проценат уклањања (22,08 % за 0Cu и 30,27 % за 1Au).

Фотокатализа

Након извршене сорпције, започет је поступак тестирања синтетисаних материјала као потенцијалних фотокатализатора за фотокаталитичку разградњу одабраних боја.

Фотокаталитичка ефикасност материјала испитивана је деколоризацијом боје Кристал љубичаста (CV) из водених раствора. Фотокаталитички експерименти су извођени под UV-C светлосћу са максималном емисијом на 254 nm. У свим експериментима примењено је зрачење шест лампи, снаге 28 W свака. Експерименти су извођени тако што је 50 cm³ раствора боје пренето у Петријеву шољу заједно са 50 mg материјала, а затим укључено мешање на магнетној мешалици, брзином од 200 o min⁻¹. Аликвоти узорака су узимани у унапред одређеним временским интервалима након 15, 30, 45, 60, 90 и 120 минута, у зависности од узорка, и центрифугирани (Hermle Z207 А центрифуга) на 5000 o min⁻¹ како би се одвојио фотокатализатор. Истраживан је утицај почетне концентрације боје, где су коришћени раствори CV боје концентрације 0,005, 0,0075 и 0,01 mM. Концентрација боје је одређивана UV-Vis спектрофотометром (Shimadzu UV-Vis 1650 PC) и резултати су приказани као проценат разградње боје у функцији времена.

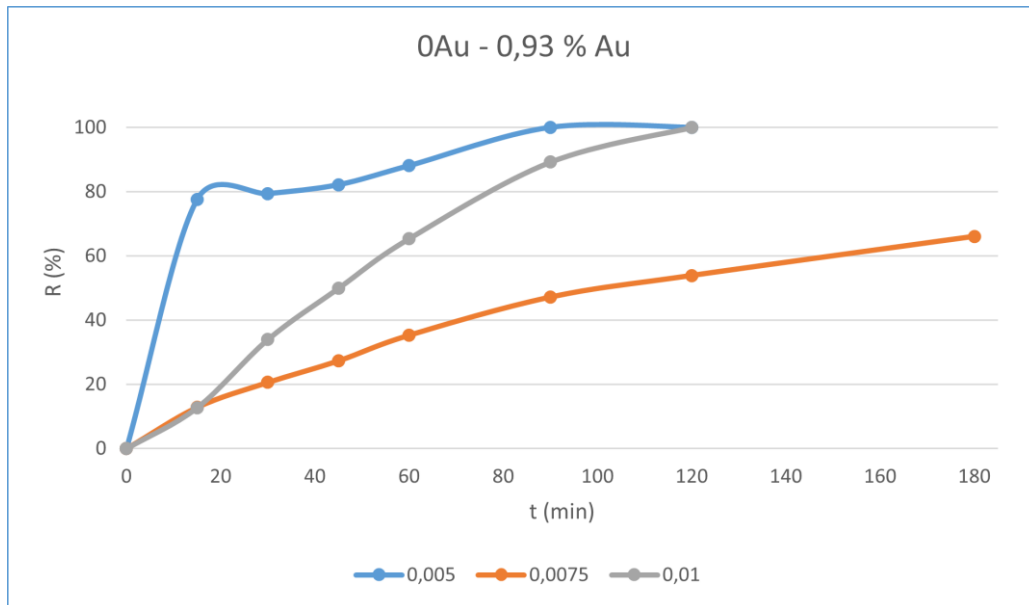
Процент разградње боје (R) израчунат је коришћењем једначине (26), где је C_0 почетна концентрација боје, а C_t је концентрација боје у времену t . Да би се испитала

могућност вишеструке употребе материјала као фотокатализатора, спроведени су узастопни шаржни експерименти, под условима истим као што су претходно описани за фотокаталитичке експерименте. Разградња боје CV концентрације 0,005 mM испитивана је у пет узастопних циклуса под истим условима, коришћењем 50 mg узорака 0Cu, 6Ag и 6Au.

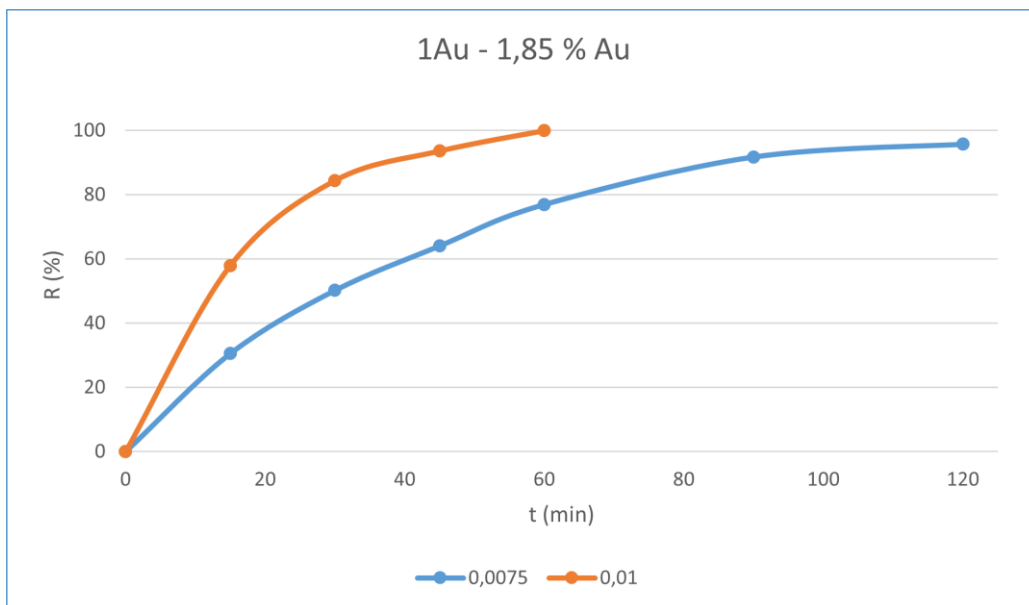
Код испитивања фотокаталитичке активности материјала, такође се очекује да са порастом почетне концентрације боје долази до смањења процента разградње боје. Доказано је да је то случај и са тестираним узорцима, приказано кривама зависности процента разградње боје (R) од времена t , на Сликама 5.17. – 5.25. (Додатак 5.5. подпоглавља, Табеле Д.Т.5.5.10.–5.5.12. за материјал допиран Au, Табеле Д.Т.5.5.13.–5.5.15. за материјал допиран Ag, и Табеле Д.Т.5.5.16.–5.5.18. за материјал допиран Cu), где се највећи проценат разградње CV боје може уочити код најниже концентрације, 0,005 mM. Код најниже почетне концентрације боје (0,005 mM) долази до потпуне разградње CV боје, осим у случајевима 1Cu и 6Cu, где је уочено 83,12 % и 79,54 % разградње боје након 120 минута, респективно. Генерално гледано, најефикаснији је Ag материјал, где се код сва три случаја модификације (0Ag, 1Ag и 6Ag) јавља потпуна разградња боје, код најниже концентрације већ након 45 минута у случају 0Ag и 6Ag модификације, а након 60 минута у случају 1Ag модификације. Потпуна разградња боје код виших концентрација (0,0075 и 0,01 mM) се у овом случају јавља након 60 минута код свих модификација. Од свих испитиваних материјала, најбрже је разградио боју 6Au, већ након 30 минута. Најмање ефикасан фотокатализатор је Cu материјал, где је до потпуне разградње боје дошло само у случају 0Cu материјала, након 60 минута код 0,005 mM концентрације и након 120 минута код 0,0075 mM концентрације CV боје.

Што се тиче експеримената везаних за вишеструку употребу материјала као фотокатализатора, доказано је да се степен разградње боје не смањује током поновљених циклуса, што је приказано кривама зависности процента разградње боје (R) од времена t на Сликама 5.26. – 5.28. (Додатак, Табеле Д.Т.5.5.19.–5.5.21.). Тако је код 0Cu материјала у сва пет поновљена циклуса, након 75 минута разградња CV боје остала 100

%, док је за 6Ag и 6Au материјале степен разградње остао 100 % након 60 минута код сва пет циклуса фотокатализе.

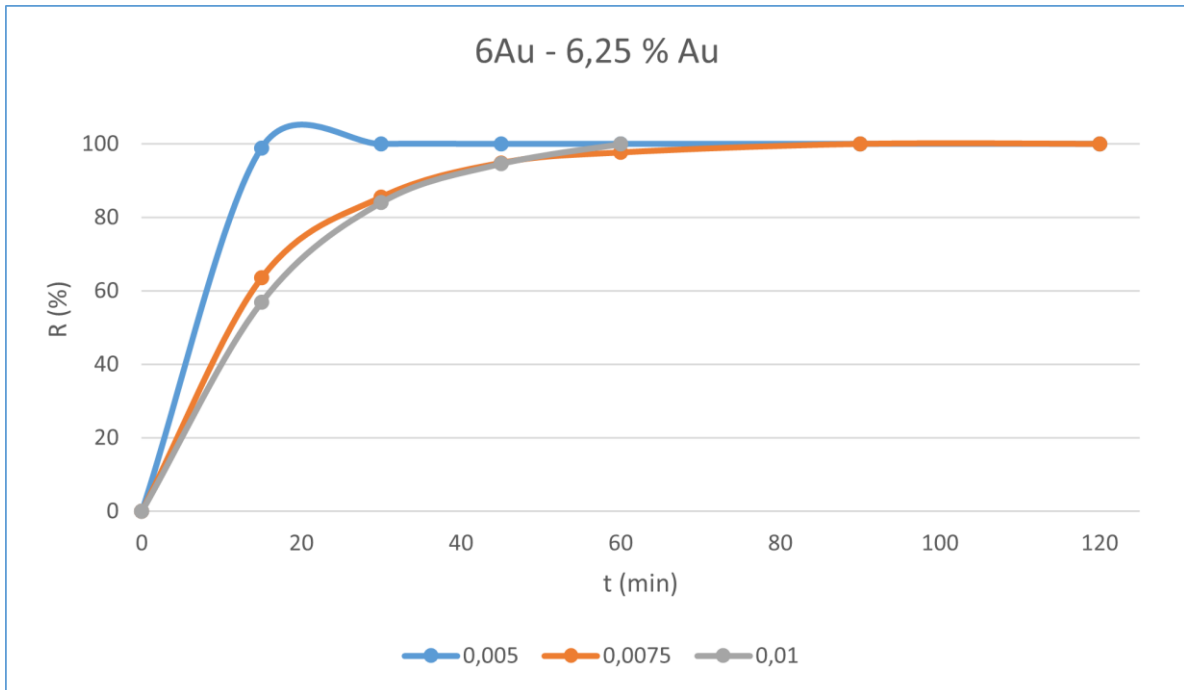


Слика 5.17. Крива зависности процента фотокаталитичке разградње (R) боје Кристал љубичасте (CV), у концентрацијама 0,005 mM, 0,0075 mM и 0,01 mM, од времена t , током испитивања материјала 0Au (0,93 % допанта Au) као потенцијалног фотокатализатора.

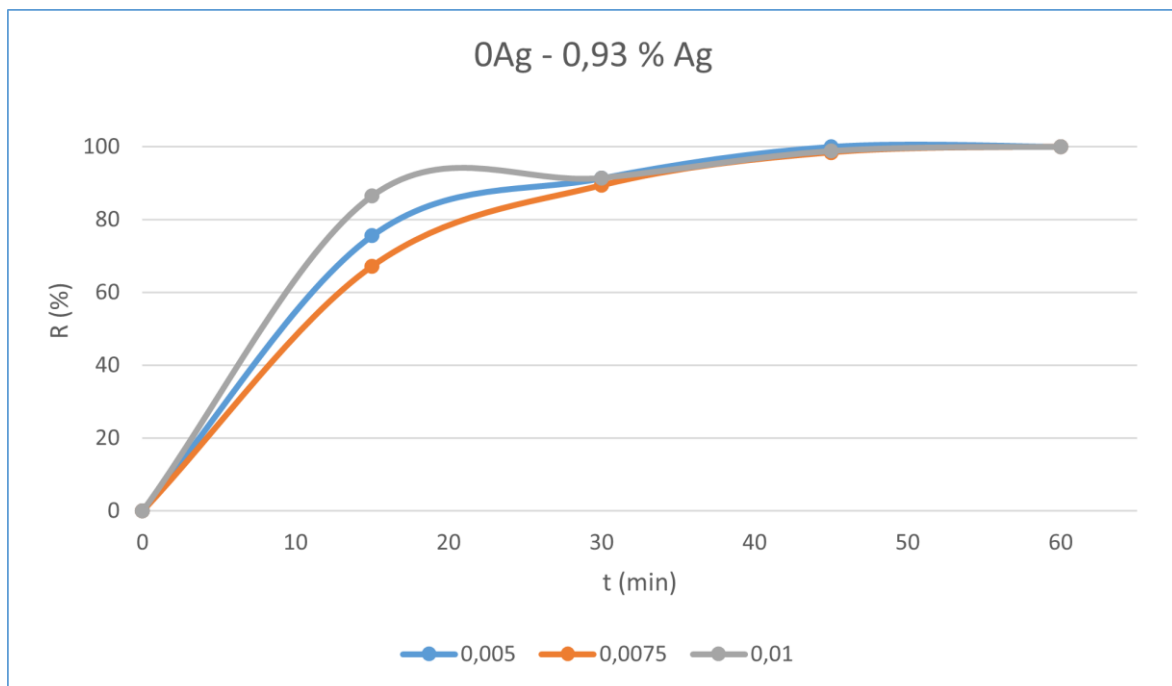


Слика 5.18. Крива зависности процента фотокаталитичке разградње (R) боје Кристал љубичасте (CV), у концентрацијама, 0,0075 mM и 0,01 mM, од времена t , током испитивања материјала 1Au (1,85 % допанта Au) као потенцијалног фотокатализатора.

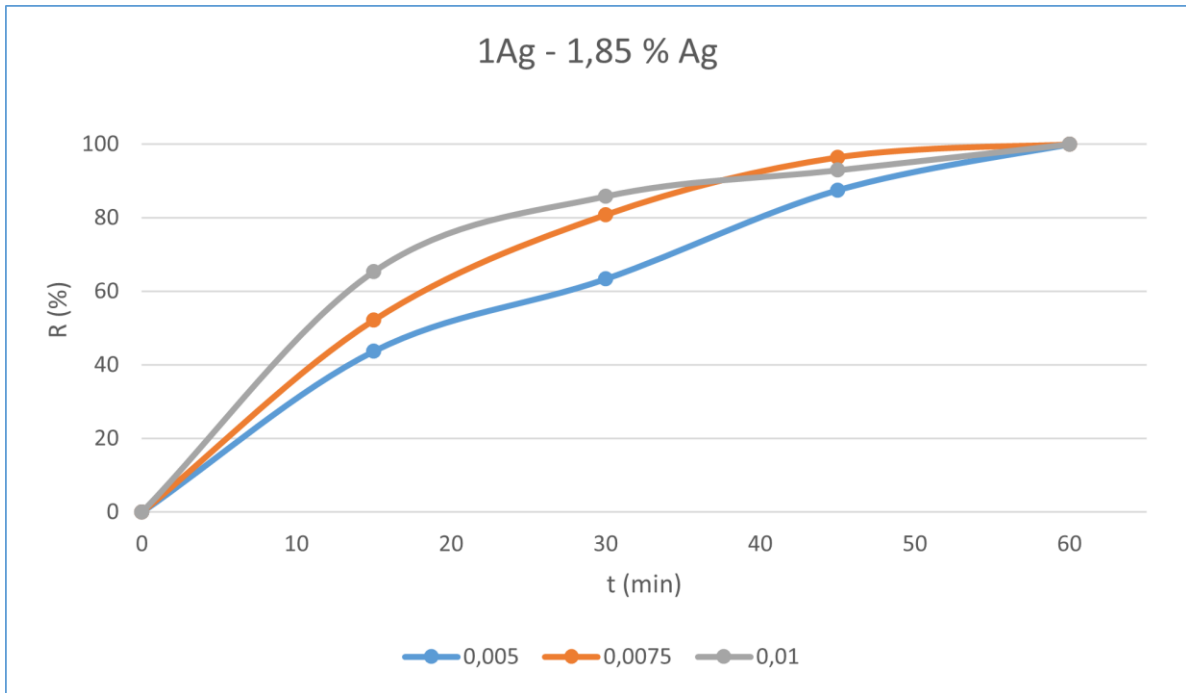
*Подаци за концентрацију 0,005 mM нису доступни.



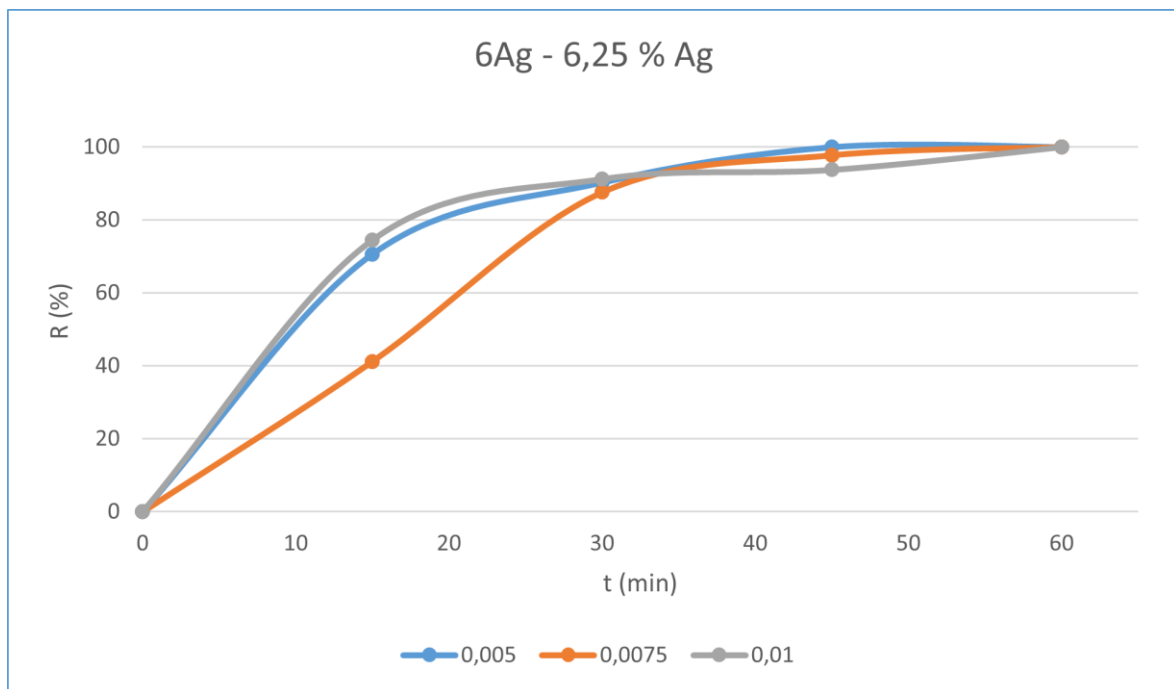
Слика 5.19. Крива зависности процента фотокаталитичке разградње (R) боје Кристал љубичасте (CV), у концентрацијама 0,005 mM, 0,0075 mM и 0,01 mM, од времена t , током испитивања материјала 6Au (6,25 % допанта Au) као потенцијалног фотокатализатора.



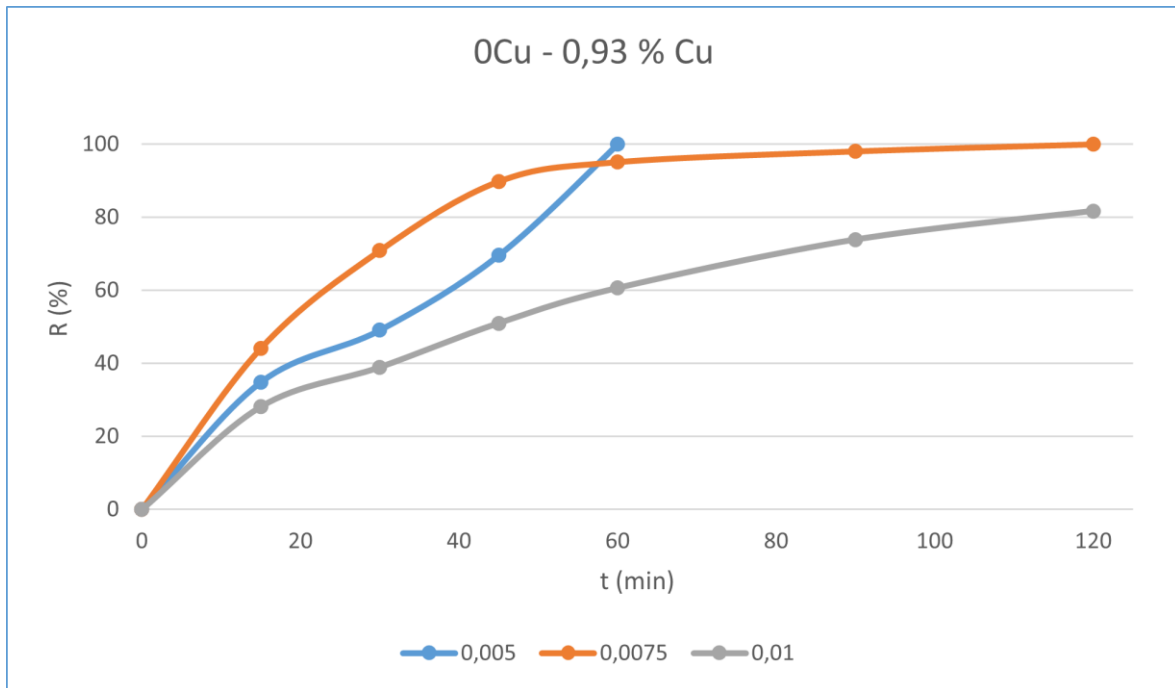
Слика 5.20. Крива зависности процента фотокаталитичке разградње (R) боје Кристал љубичасте (CV), у концентрацијама 0,005 mM, 0,0075 mM и 0,01 mM, од времена t , током испитивања материјала 0Ag (0,93 % допанта Ag) као потенцијалног фотокатализатора.



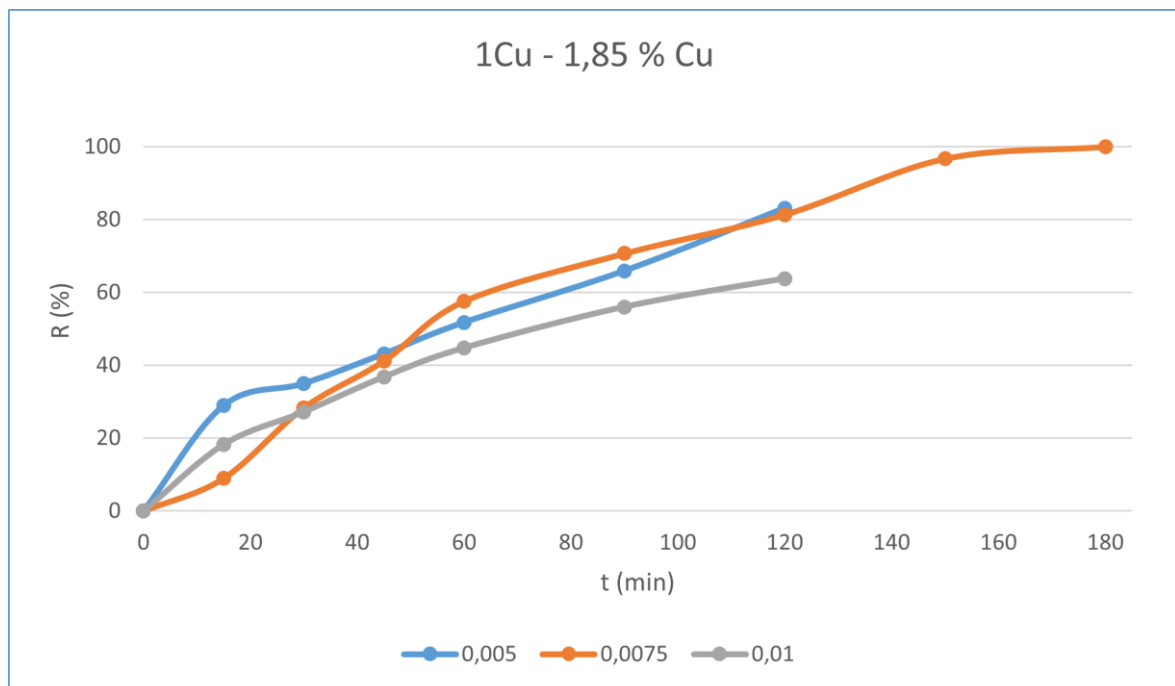
Слика 5.21. Крива зависности процента фотокаталитичке разградње (R) боје Кристал љубичасте (CV), у концентрацијама 0,005 mM, 0,0075 mM и 0,01 mM, од времена t , током испитивања материјала 1Ag (1,85 % допанта Ag) као потенцијалног фотокатализатора.



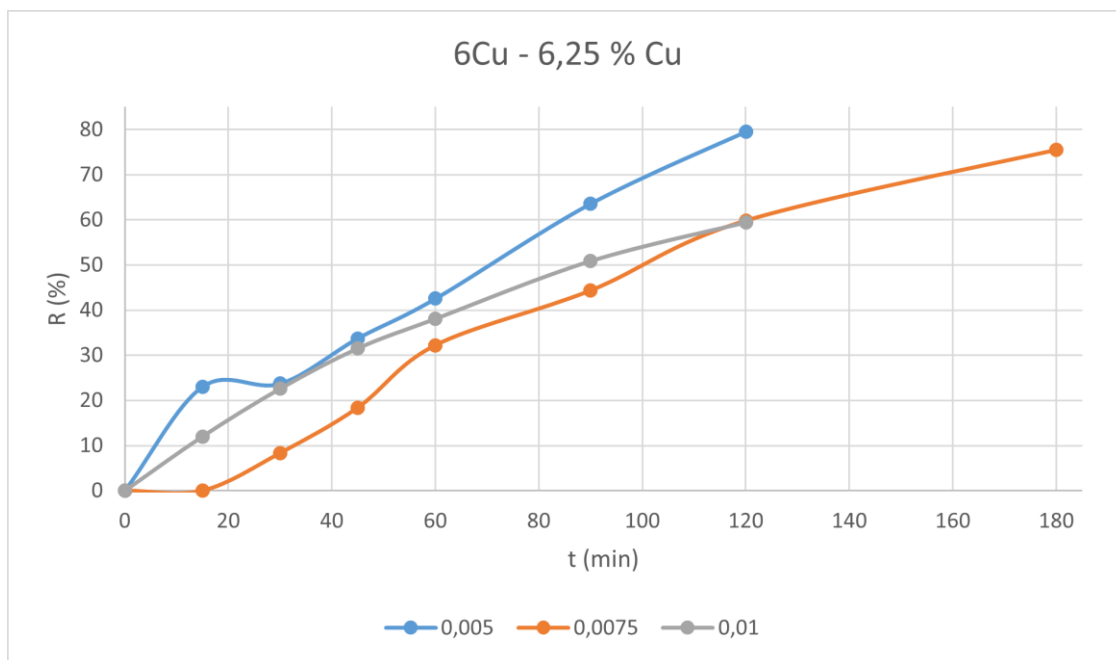
Слика 5.22. Крива зависности процента фотокаталитичке разградње (R) боје Кристал љубичасте (CV), у концентрацијама 0,005 mM, 0,0075 mM и 0,01 mM, од времена t , током испитивања материјала 6Ag (6,25 % допанта Ag) као потенцијалног фотокатализатора.



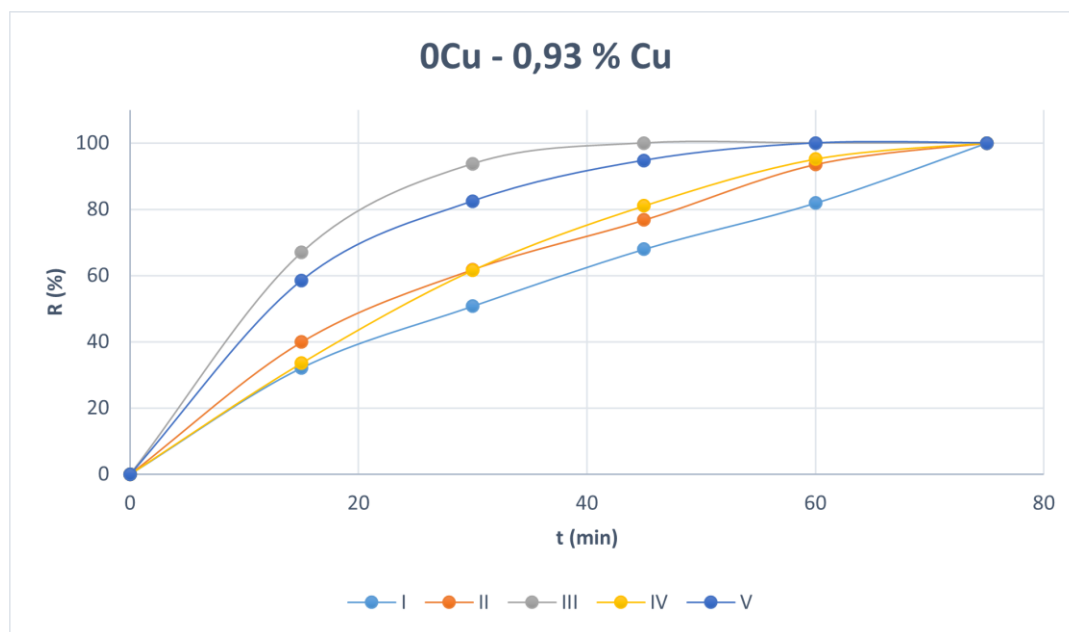
Слика 5.23. Крива зависности процента фотокаталитичке разградње (R) боје Кристал љубичасте (CV), у концентрацијама 0,005 mM, 0,0075 mM и 0,01 mM, од времена t , током испитивања материјала 0Cu (0,93 % допанта Cu) као потенцијалног фотокатализатора.



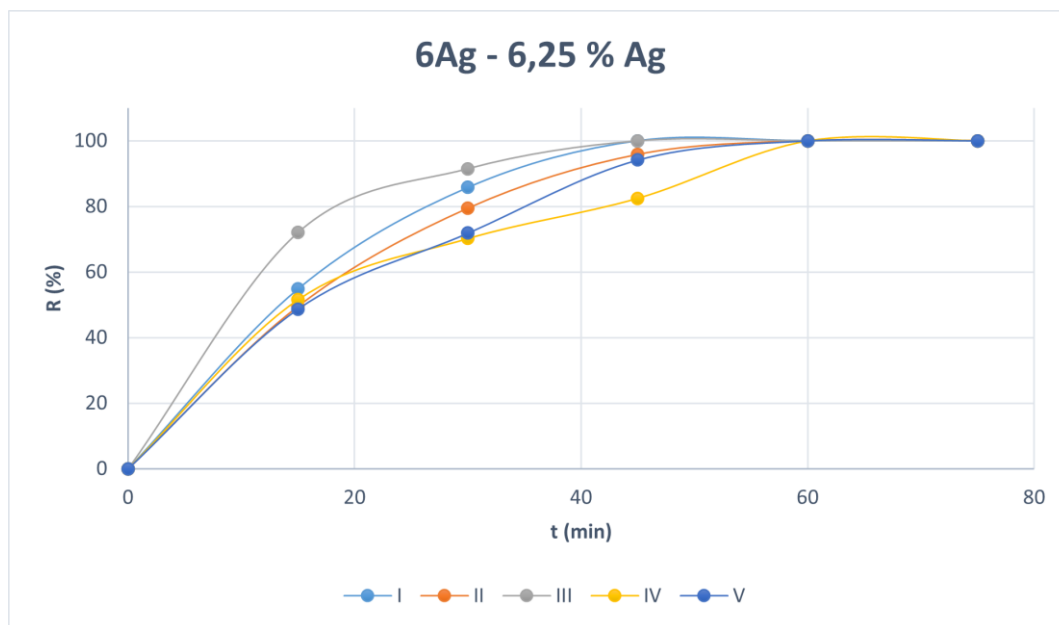
Слика 5.24. Крива зависности процента фотокаталитичке разградње (R) боје Кристал љубичасте (CV), у концентрацијама 0,005 mM, 0,0075 mM и 0,01 mM, од времена t , током испитивања материјала 1Cu (1,85 % допанта Cu) као потенцијалног фотокатализатора.



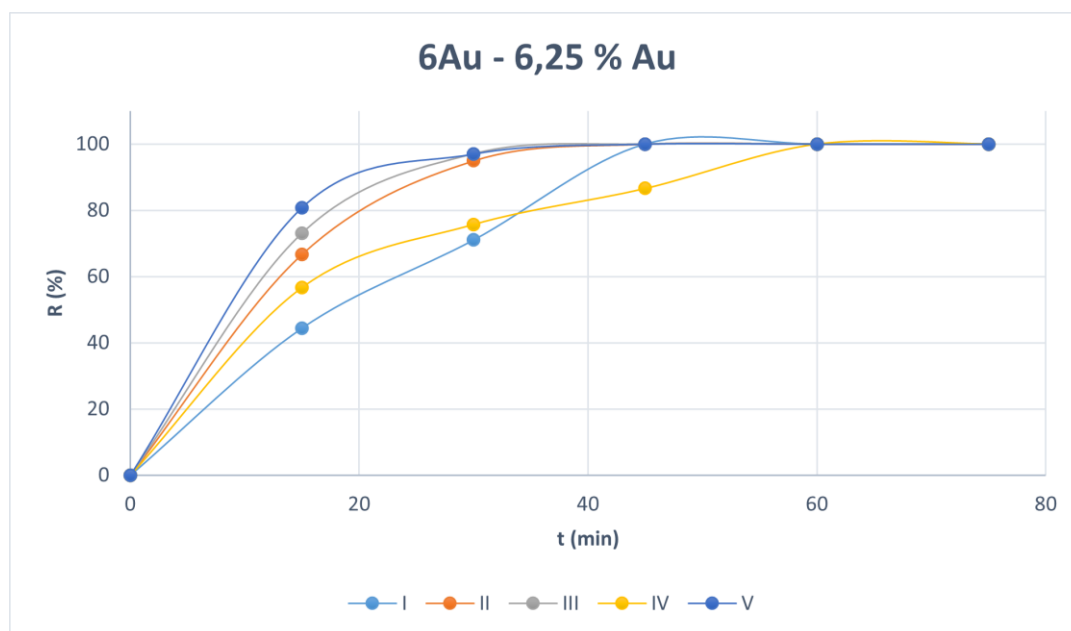
Слика 5.25. Крива зависности процента фотокаталитичке разградње (R) боје Кристал љубичасте (CV), у концентрацијама 0,005 mM, 0,0075 mM и 0,01 mM, од времена t , током испитивања материјала 6Cu (6,25 % допанта Cu) као потенцијалног фотокатализатора.



Слика 5.26. Криве зависности процента разградње боје (R) од времена t током пет поновљених циклуса (I – V) примене материјала 0Cu (0,93 % допанта Cu) као фотокатализатора за разградњу боје Кристал љубичаста (CV), почетне концентрације 0,005 mM.



Слика 5.27. Криве зависности процента разградње боје (R) од времена t током пет поновљених циклуса (I – V) примене материјала 6Ag (6,25 % допанта Ag) као фотокатализатора за разградњу боје Кристал љубичаста (CV), почетне концентрације 0,005 mM.



Слика 5.28. Криве зависности процента разградње боје (R) од времена t током пет поновљених циклуса (I – V) примене материјала 6Au (6,25 % допанта Au) као фотокатализатора за разградњу боје Кристал љубичаста (CV), почетне концентрације 0,005 mM.

6. Резултати и дискусија проучавања хибридних органско-неорганских материјала

6.1. Резултати испитивања структура и енергетских пејзажа различитих конформација аминокиселине глутамин (Л) на чистим и допираним 2D структурама на бази TiO₂

Систем који је проучаван у овој докторској дисертацији састоји се од једног молекула глутамин (Слика 1.3.) [5] који је постављен на две различите површине (101 и 001) анатаз модификације TiO₂ (Слика 1.4.(а) и 1.4.(б)). Испитиване су чисте и површине допиране једним атомом метала (Au, Ag и Cu) и њихове интеракције са молекулом глутамин. Овде нису били присутни молекули растварача, односно глутамин-анатаз систем је моделован у условима вакуума. Почетни положаји атома молекула глутамин, пре оптимизације, у вакууму, преузети су из програма AVOGADRO [320]. У сврху поређења молекула пре и после интеракција, молекул је такође сам, у вакууму, оптимизован DFT методом и помоћу апроксимације генерализованог градијента (GGA) са Пердев–Бурке–Ернзероф (PBE) функционалом имплементираном у коду Quantum Espresso [212].

6.1.1. Генерисање 2D структура (слабова) и различитих конформација аминокиселине

За генерисање слабова анатаза, коришћена је DFT метода са апроксимацијом локалне густине (LDA) и Пердеј–Зунгер (PZ) корелационим функционалом имплементираним у коду Crystal17 [211], уз накнадну реоптимизацију користећи Quantum Espresso код. За прорачуне који укључују молекул глутамин, коришћена је DFT метода (са GGA + PBE) имплементирана у Quantum Espresso код [212]. Због ниске симетрије молекула на површини слаба, као и прилично великог броја укључених атома (54 атома за један слаб, тј. 18 Ti и 36 O атома, и 74 укупно за молекул на површини слаба), прорачуни су били рачунарски веома захтевни. Конкретно, није извршена потпуна глобална оптимизација молекула глутамин на површинама анатаза и уместо тога коришћен је поједностављен итеративни приступ. Полазећи од експерименталних података у бази података ICSD [32], оптимизована је структура анатаза (*I4₁/amd*, ПГ 141) коришћењем кода Crystal17 [211]. Следеће, конструисани су енергетски оптимални слабови - суперћелије (3 × 3) примитивне јединичне ћелије, претходно потпуно оптимизоване структуре анатаза за

001 и 101 површине (користећи SUPERCEL, SLABCUT и REDEFINE кључне речи у Crystal17), а затим извршене поновне оптимизације коришћењем Quantum Espresso кода. Оптимизовани су слабови чистог анатаза оба типа површина (тоталне енергије су дате у Табели 6.1.) где су три горња атомска слоја слаба остављена у релаксираном стању, док су преостали (доњи) слојеви остали фиксирани.

Табела 6.1. Енергије оптимизованог молекула глутамина у вакууму и чистих и допираних слабова анатаза (3×3 суперћелије) за 001 и 101 тип површина, са прва три релаксирана површинска слоја атома и фиксираним доњим слојевима атома слаба. Енергије су израчунате помоћу Quantum Espresso кода (методом DFT-GGA+PBE) [212].

Систем	Енергија [Ry]
Глутамин	-206,0197
Слаб чист анатаз 001 површина	-3297,6523
Слаб чист анатаз 101 површина	-3296,4746
Au- допиран слаб анатаза 001 површина	-3293,4407
Au- допиран слаб анатаза 101 површина	-3292,3081
Ag- допиран слаб анатаза 001 површина	-3474,563
Ag- допиран слаб анатаза 101 површина	-3473,4073
Cu- допиран слаб анатаза 001 површина	-3580,1960
Cu- допиран слаб анатаза 101 површина	-3579,0250

Оптимизовани слабови 101 и 001 су допирани супституцијом једног атома Ti са површине (Ti атом број 8 у структури близу центра јединичне суперћелије, означен као атом Ti8 у тексту) појединачним атомима Au, Ag и Cu (општа електронска својства и подаци о овим атомима су приказани у Табели Д.Т.6.1.1. [258]), након чега следи релаксација аналогно чистим површинама (Табела 6.1.). Пошто је коришћен само један допантни атом по суперћелији, густина допанта супстрата била је веома ниска.

С обзиром на то да би рачунски улог за потпуну глобалну оптимизацију молекула глутамина на површини, на *ab initio* нивоу, био прескуп рачунски, коришћен је ефикасан итеративни приступ. Прво је припремљен (претходно оптимизовани) глутамин молекул у 10 различитих оријентацијских конфигурација (означених са Оријентација-1 до Оријентација-10) ротацијом око угла од 0° , 90° и 180° у односу на x , y и z осу заједно

са одабиром локације молекула на површини. Атом молекула најближи површини је постављен на растојању од 3 Å изнад слаба, близу атома Ti8, који је касније замењен атомом допанта.

Десет система глутамин + површина слаба је локално оптимизовано за обе врсте површина чистог анатаза, где су поново горња три атомска слоја слаба релаксирана. Одабрано је пет конформација са најнижим енергијама, за сваку површину, а потом је замењен један од Ti-атома (Ti8) површине слаба са Au, Ag и Cu атомима, респективно.

Пошто је ово резултирало приметним променама код већине конформација глутамин, поништено је допирање заменом атома допанта (за сва три типа допантних атома Au, Ag и Cu) са оригиналним атомом Ti, а потом изведена друга локална оптимизација пет конформација за сваку од (сада поново чистих, означених као Минимум 2–4 у даљем тексту) анатазних површина што доводи до уочљивих промена у поређењу са првобитним релаксацијама на чистим површинама анатаза.

Затим је површина поново допирана, а систем глутамин + допирана површина је по други пут релаксиран и оптимизован. Овог пута су у суштини добијене исте конформације као након првог корака допирања, а итеративни поступак је конверговао.

Коначно, израчуната је дистрибуција електронске густине за оптимизоване системе и израчунат је добитак енергије, за све интеракције и енергије интеракције за системе у којима је молекул задржао све атоме везане, извођењем додатних прорачуна енергије у једној тачки (енг. *single point*) оптимизованих молекула на површини након уклањања слаба, и оптимизованих површина након уклањања молекула и њиховог одузимања од тоталне енергије система молекула + слаб.

Добитак енергије, E_{gain} , једнак је разлици чланова $E_{Gln+slab}$ (тотална енергија система глутамин на слабу), $E_{molrelvac}$ (енергија релаксираног молекула, у вакууму) и $E_{slabrel}$ (енергија релаксираног слаба, без молекула) и приказан је једначином (28):

$$E_{gain} = E_{Gln+slab} - E_{molrelvac} - E_{slabrel} \quad (28)$$

Горе наведена једначина важи за све системе без обзира да ли се молекул декомпоновао на саставне елементе, изгубио Н атоме или остао цео.

Енергије интеракције за целе молекуле и молекуле без раздвајања Н атома израчунате су на следећи начин (једначина 29) и упоређиване са молекулом релаксираном у вакууму и релаксираним слабовима без молекула:

$$E_{int} = E_{Gln+slab} - E_{Gln-sp} - E_{slab-sp} \quad (29)$$

при чему је E_{int} енергија интеракције, $E_{Gln+slab}$ тотална енергија система глутамина на слабу, E_{Gln-sp} енергија једне тачке (*single point* прорачун) оптимизованог/деформисаног глутамина без присутног слаба, $E_{slab-sp}$ енергија једне тачке (*single point* прорачун) оптимизованог/деформисаног слаба без присутног молекула.

Све релевантне слике и табеле су дате у Додатку (Додатак 6.1. поглавља) као Сликe Д.С.6.1.1.–Д.С.6.1.90. и Табеле Д.Т.6.1.1.–Д.Т.6.1.21.

6.1.2. Структурна оптимизација методом ЛО

У Табели 6.2. приказани су резултати прве локалне оптимизације десет различито оријентисаних конформација глутамина Оријентација-1 до Оријентација-10 на површинама чистог анатаза; одговарајуће структуре су приказане на Сликама Д.С.6.1.5.–Д.С.6.1.24. у Додатку (визуализовано коришћењем Vesta програма [41]).

Табела 6.2. Тоталне енергије [Ru] оптимизованих система различитих конформација молекула глутамина (Л) (Оријентације 1–10) на чистим површинама слаба анатаза површине типа 001 и 101, након прве локалне оптимизације.

Систем	001	101
Оријентација-1	-3503,9665	-3502,7641
Оријентација -2	-3503,9520	-3502,7636
Оријентација -3	-3504,0123	-3502,8029
Оријентација -4	-3504,0151	-3502,8226
Оријентација -5	-3503,9573	-3502,7618
Оријентација -6	-3503,9622	-3502,7801
Оријентација -7	-3503,9632	-3502,7783
Оријентација -8	-3503,9597	-3502,7596
Оријентација -9	-3503,9516	-3502,7952
Оријентација -10	-3503,9563	-3502,7635

* Вредности истакнуте подебљаним бројевима одговарају најнижим енергијама.

Примећене су значајне спонтане физичке интеракције између аминокиселине и слаба за системе Оријентација-4 на 001 површини чистог анатаза и Оријентација-4 на 101 површини чистог анатаза, што потврђује чињеницу да конформација Оријентација-

4 има најнижу тоталну енергију система, за оба типа површина, у овој почетној фази итеративног приступа. Као што је описано у претходном одељку са рачунским детаљима, за даља истраживања енергетског пејзажа и својстава молекула глутаминa на чистим и допираним површинама анатаза, изабране су за сваку површину (001 и 101) конформације са пет најнижих енергија — имитирајући пет различитих енергетски повољних начина на које молекул може прићи слабу. Поред Оријентације-4, најниже енергије су добијене за Оријентацију-1, -3, -6 и -7 на површини 001 и за Оријентацију-3, -6, -7 и -9 на површини 101. Употребом горе описане итеративне процедуре, добијене су модификоване конформације нижих енергија за пет оријентација молекула глутаминa у односу на 001 и 101 површине, како за допиране тако и за недопиране слабове. Табеле Д.Т.6.1.2.–Д.Т.6.1.5. представљају тоталне енергије пет конформација на чистим (Минимум 1–4, Минимум 1 представља почетну, чисту, недопирану површину анатаза) 001 и 101 површинама. Примећено је да се ранг енергија пет конформација на недопираном слабу променио од почетног „депоновања“ на чист слаб (поређење Табела 6.1.) и да ранг конформација може бити различит у зависности од врсте допанта слаба (чист, Au-, Ag- и Cu-допантни атом). За неке од оријентација контакт са допираним слабом резултирао је различитим нивоима декомпозиције/дисоцијације молекула, тј. одвајањем фрагмената у виду атома/функционалних група из молекула глутаминa, где се често разликује одвајање само атома водоника или одвајање целине група атома. Све у свему, приметна су три различита типа адсорпције молекула на површини — физичка интеракција (само слаба интеракција између молекула и слаба, без велике деформације), хемијска интеракција (хемијска веза између молекула и слаба, са значајним деформацијама), и разлагање молекула у виду декомпозиције/дисоцијације групе атома или само одвајање Н атома из молекула (веома велике Н-С/О удаљености), са уочљивим деформацијама. Структурне промене ових конформација, интеракције између атома у молекулу и површине, као и могуће декомпозиције/Н дисоцијације молекула, су детаљније размотрене у наредном тексту. Табеле 6.3. и 6.4. представљају најниже тоталне енергије коначних конформација на две површине анатаза за чисте и допиране слабове

након итеративног поступка, и одговарајуће енергије добитка и енергије интеракције за системе са „недисосованим“ и „дисосованим“ молекулима, у даљем тексту (на површинама 001, Табела 6.3.) и за молекуле без одвајања Н атома („неодвојени Н атоми” случај) и са одвојеним Н атомима (називаним „одвојени Н атоми“ случај) (на 101 површини, Табела 6.4.).

Табела 6.3. Најниже тоталне енергије [Ry] система различитих конформација молекула глутамин (Л) (Оријентације -1, -3, -4, -6 и -7) на чистим и Au / Ag / Cu допираним површинама анатаза 001 и одговарајући енергетски добици и енергије интеракције за случајеве недисосованих и дисосованих молекула.

001		Недисосовани			Дисосовани		
Систем	Оријентација	Тотална енергија [Ry]	Енергетски добитак [Ry]	Енергија интеракције [Ry]	Оријентација	Тотална енергија [Ry]	Енергетски добитак [Ry]
Чист	1	-3504,0641	-0,3921	-0,1951	7	-3504,0509	-0,3790
Au-допиран	4	-3499,8402	-0,3798	-0,1928	3	-3499,9391	-0,4788
Ag-допиран	1	-3680,9600	-0,3773	-0,0860	4	-3681,2179	-0,6352
Cu-допиран	1	-3786,6188	-0,4031	-0,0952	4	-3786,8429	-0,6273

* Вредности истакнуте подебљаним бројевима одговарају најнижим енергијама.

Табела 6.4. Најниже тоталне енергије [Ry] система различитих конформација молекула глутамин (Л) (Оријентације -3, -4, -6, -7 и -9) на чистим и Au / Ag / Cu допираним површинама анатаза типа 101 и одговарајући енергетски добици и енергије интеракције за случајеве молекула са и без одвојених Н атома.

101		Неодвојени Н атоми			Одвојени Н атоми		
Систем	Оријентација	Тотална енергија [Ry]	Енергетски добитак [Ry]	Енергија интеракције [Ry]	Оријентација	Тотална енергија [Ry]	Енергетски добитак [Ry]
Чист	3	-3502,8245	-0,3303	-0,0750	3	-3502,8243	-0,3301
Au-допиран	9	-3498,7047	-0,3769	-0,1228	6	-3498,7447	-0,4169
Ag-допиран	3	-3679,8245	-0,3975	-0,1566	6	-3679,8171	-0,3901
Cu-допиран	3	-3785,4295	-0,3848	-0,1507	9	-3785,3842	-0,3395

* Вредности истакнуте подебљаним бројевима одговарају најнижим енергијама.

Табела 6.5. представља приказ најнижих енергија интеракције система са недисосованим молекулима, без раздвајања Н атома и одговарајућих оријентација, са назначеним типом интеракције (док Табеле Д.Т.6.1.7., Д.Т.6.1.9., Д.Т.6.1.13. и Д.Т.6.1.15. представљају све енергије интеракције за системе са молекулима на 001 и 101 чистим и Au / Ag / Cu-допираним површинама).

Табела 6.5. Најниже енергије интеракције [Ry] недекомпонованих структура молекула глутамин на чистим и Au / Ag / Cu допираним површинама типа 001 и 101 слабова анатаза са одговарајућим типовима интеракције.

Недисосовани	001			101		
	Систем	Оријента ција	Енергија интеракције [Ry]	Тип интеракције	Оријента ција	Енергија интеракције [Ry]
Чист	1	-0,1951	Хемијска	3	-0,0750	Физичка
Au-допиран	4	-0,1928	Хемијска	9	-0,1228	Хемијска
Ag-допиран	1	-0,0860	Физичка	3	-0,1566	Физичка
Cu-допиран	1	-0,0952	Хемијска	3	-0,1507	Хемијска

* Вредности истакнуте подељаним бројевима одговарају најнижим енергијама.

Од декомпонованих молекула, који нису били погодни за израчунавање енергија интеракције које би се могле поредити са енергијама интеракције недисосованих структура, израчунати су енергетски добици за све системе добијене коришћењем итеративне методе допирања/поништавања допирања, и упоређени (Табеле Д.Т.6.1.6., Д.Т.6.1.8., Д.Т.6.1.12. и Д.Т.6.1.14. представљају приказ енергетских добитака свих система са недисосованим и дисосованим/Н одвојеним конформацијама молекула). Пронађене су најниже тоталне енергије за системе целих молекула на 001 површини за конфигурацију Оријентација-1 на чистој (Минимум 2), Ag-допираној и Cu-допираној површини слаба и Оријентацији-4 на површинама допираним Au, док су се дисосовани системи показали са најнижом тоталном енергијом за Оријентацију-7 Минимум 4 на чистој површини слаба 001, Оријентацију-3 на Au-допираним, и Оријентацију-4 на Ag-допираним и Cu-допираним 001 површинама. Најниже тоталне енергије за случај неодвојених Н атома на 101 површинама добијене су за Оријентацију-3 на чистим слабовима Минимум 4 и на слабовима допираним Ag и Cu, као и за Оријентацију-9 на

површини допираној Аи, док су системи са одвојеним Н атомима показали најниже тоталне енергије за Оријентацију-3 на чистој површини (Минимум 3), Оријентацију-6 на Аи/Аг-допираним површинама и Оријентацију-9 на Си-допираној 101 површини. Највећи енергетски добитак израчунат је за недисосовану Оријентацију-1 Си-допирани систем и дисосовани Оријентација-4 Аг-допирани систем на површини 001 и Оријентацију-3 Аг-допиран са системом неодвојених Н атома и Оријентацију-6 Аи-допирани систем са одвајањем Н атома, на 101 површини. Најниже енергије интеракције одговарају структурама са најнижом тоталном енергијом — Оријентација-1 Минимум 2 на чистој површини 001 (хемијска интеракција) и Оријентација-3 на површини 101 допираној са Аг (физичка интеракција).

6.1.3. Упоредна анализа пронађених структура

001

Након постављања молекула на површину (001) слаба анатаза, примећене су интеракције између молекула и површине, како за чисте тако и за три допирани површине (Аи-, Аг- и Си-допирани), што је резултирало деформацијама и молекула и слаба са новонасталим везама. У зависности од степена деформације и од формирања веза са површином или декомпозиције молекула, говоримо о физичким интеракцијама, хемијским интеракцијама и дисоцијацији молекула. Ако је декомпозиција молекула примећена за дату оријентацију на површини, тада је енергија система дисосованог молекула на површини обично била нижа од најбољег минимума који је пронађен за систем недисосован молекул на површини за ту оријентацију. Да би се демонстрирао широк спектар могућих минимума конфигурација које се срећу за молекул глутамин на чистој површини, за дату оријентацију, на слици Д.С.6.1.1. у Додатку, приказано је четири таква минимума (колоне су означене Минимум 1 до Минимум 4 на слици Д.С.6.1.1.) за чисту површину, за сваку од пет изабраних оријентација.

На чистим 001 површинама анатаза, најнижа тотална енергија и енергија интеракције молекула пронађене су за конфигурацију Оријентација-1 Минимум 2

(Табеле 6.3. и 6.5.), са хемијском интеракцијом и физичком деформацијом и молекула и површине, док је систем Оријентација-7 Минимум 4 показао најнижу тоталну енергију за случај дисоцијације молекула. Како се може видети на Слици Д.С.6.1.1., физичке интеракције са чистом површином су опажене и приказане за следеће системе: Оријентација-1—Минимум 1, Оријентација-3—Минимум 1, 2 и 3, Оријентација-6—Минимум 1 и 2, и Оријентација-7—Минимум 1, 2 и 3. Оријентација-1—Минимум 2, 3 и 4, Оријентација-4—Минимум 1 и 2, и Оријентација-6—Минимум 4 су показале хемијске интеракције, док је молекул дисосован код Оријентација-3—Минимум 4, Оријентација-4—Минимум 3 и 4, Оријентација-6—Минимум 3, и Оријентација-7—Минимум 4 (сви ови примери су такође укључивали физичку деформацију молекула и површине, Табеле Д.Т.6.1.2.и Д.Т.6.1.18.).

На три допиране (Au, Ag, Cu) (001) површине анатаза, најниже тоталне енергије (Табела 6.4.) су пронађене за Оријентацију-4 на површини допираној са Au, уз хемијску интеракцију, Оријентацију-1 на површини допираној Ag са физичком интеракцијом, и Оријентацију-1 на површини допираној Cu са хемијском интеракцијом, док су најниже тоталне енергије пронађене за дисосован молекул код Оријентације-3 на површини допираној Au са одвајањем једног Н атома везаног за кисеоник са површине, Оријентације-4 на површини допираној Ag, са раздвајањем O-C-O ланца и хемијском интеракцијом, а Оријентација-4 на Cu-допираној површини са одвајањем O-C-O ланца и физичком интеракцијом. Физичке интеракције су такође примећене за Оријентацију-6 и Оријентацију-7 на површинама допираним Au, Оријентацију-1 и Оријентацију-7 на површинама допираним Ag, и Оријентацију-6 и Оријентацију-7 на површинама допираним Cu (Слика Д.С.6.1.2., Табела Д.Т.6.1.18.).

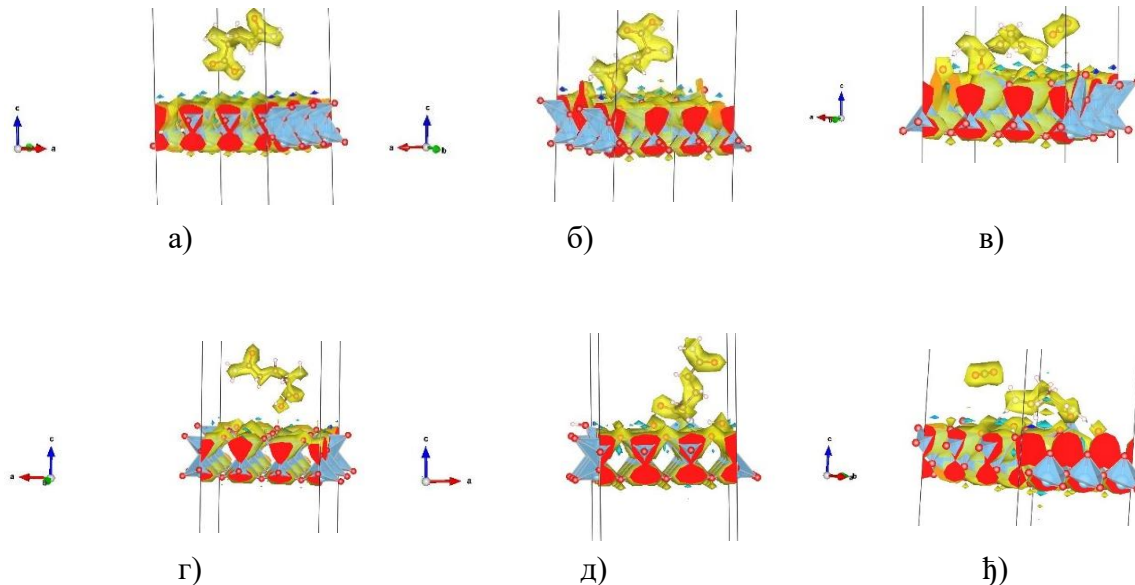
Хемијске интеракције су уочене за Оријентацију-1 на Au-допираним и Cu-допираним површинама, док за Оријентацију-3 и Оријентацију-4 и на Ag-допираним, а површине допиране Cu показале су хемијске интеракције заједно са декомпозицијам молекула. Код свих 001 система допираних сребром, није дошло само до хемијске интеракције, а да притом није дошло и до декомпозиције молекула, што сугерише да овај

тип површине, под условима постављеним у овој студији, преферира адсорпцију молекула, праћену дисоцијацијом група атома молекула. До дисоцијације молекула дошло је за Оријентацију-3 на све три допиране површине, за Оријентацију-4 на Ag- и Cu-допираним површинама, а за Оријентацију-6 на Ag-допираним површинама. Неке од репрезентативних структура за сваку насталу интеракцију са чистим и допираним 001 површинама су представљене на Слици 6.1.. За неколико карактеристичних примера, Слика 6.2. приказује расподелу електронске густине молекула (или његових фрагмената) на површини анатаза (001); додатне слике се могу наћи у Додатку (Слике Д.С.6.1.84., Д.С.6.1.87. и Д.С.6.1.88.).

Тип интеракције	Физичка интеракција	Хемијска интеракција	Дисосован молекул
Чист			
Au-допиран			
Ag-допиран		-	
Cu-допиран			

Слика 6.1. Визуализоване су различите конформације молекула глутаминa (Л) (Оријентације 1, 3, 4, 6 и 7) на чистим и Au / Ag / Cu допираним површинама анатаза 001 које су показале физичку/хемијску интеракцију и/или дисоцијацију молекула. Чист – Оријентација-7 (физичка), Оријентација-1 (хемијска), Оријентација-4 (дисоцијација); Au-допирани: Оријентација-6 (физичка), Оријентација-4 (хемијска), Оријентација-3

(дисоцијација); Ag-допирани: Оријентација-1 (физичка), Оријентација-6 (дисоцијација);
 Cu-допирани: Оријентација-7 (физичка), Оријентација-1 (хемијска), Оријентација-4
 (дисоцијација).



Слика 6.2. Примери електронске густине: а) физичка интеракција Минимум 1 конформације Оријентације-7 на чистој површини анатаза 001; б) хемијска интеракција Минимум 2 конформације Оријентације-1 на чистој површини анатаза 001; в) дисоцијација молекула Минимум 3 конформације Оријентације-4 на чистој површини 001 анатаза; г) физичка интеракција Оријентације-7 на површини анатаза 001 допиране Au; д) хемијска интеракција са дисоцијацијом молекула – Н атом одвојен и везан за површину, Оријентација-3 на површини анатаза 001 допираног Cu; њ) дисоцијација молекула Оријентација-4 на површини анатаза 001 допираног Ag.

Анализирајући ове интеракције различитих локалних минимума конфигурација молекула глутаминa са површином анатаза (001) детаљније, налази се да је Оријентација-1 конформација показала физичке интеракције између амидне групе (-CONH₂) како код чистих тако и допираних површина. Што се тиче Оријентације-3, посматрају се интеракције и дисоцијација амино групе (-NH₂) за Минимуме конфигурације 2 и 3 на првобитној површини, док су и амино и карбоксилна (-COOH) група укључене у дисоцијацију и интеракције са чистом површином за Минимум 4 и са све три допиране површине. Затим, у случају Оријентације-4 постоје интеракције између

амидне групе и чистих површина за Минимум 1 и 2, и са површином допираном Au; Јачи видови интеракције амидне групе, праћени прекидом, тј. ланцем без водоникових атом (O1-C2-O3) карбоксилне групе уочени су за Минимум 3 и 4 на чистој површини, као и на површинама допираним Ag и Cu.

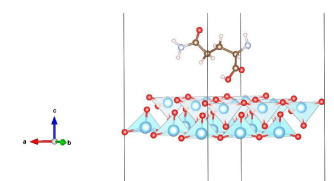
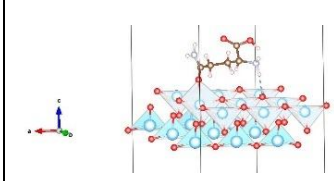
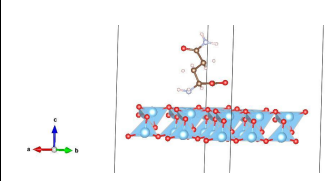
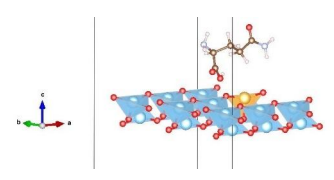
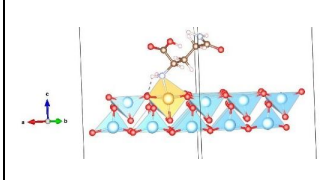
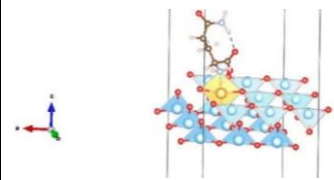
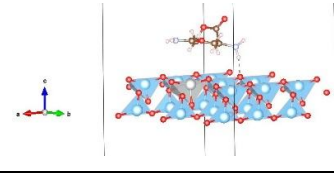
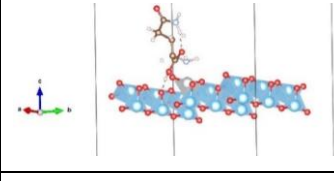
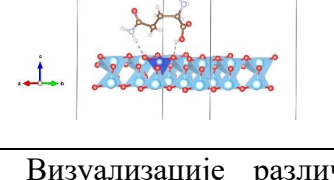
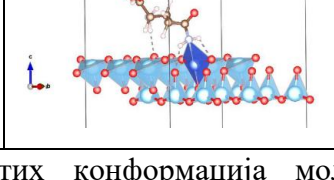
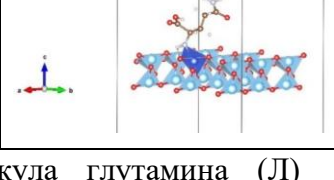
Што се тиче Оријентације-6, уочени су слични прекид и раздвајање ланца (O1-C2-O3) карбоксилне групе током интеракције за Минимум 3 на чистој површини и за конфигурацију најниже енергије на површини допираној Ag, док је интеракција Минимума 4 на чистој површини обухватала везивање путем амидне групе; коначно, интеракција Оријентације-6 са површином допираном Cu одвијала се преко амино групе. На крају, Оријентација-7 је показала обе интеракције и дисоцијацију амидне групе на чистој површини за Минимум 4 и интеракцију између амидне групе и површине допиране Cu. Међуатомске удаљености за све ове интеракције представљене су у Табелама Д.Т.6.1.10. и Д.Т.6.1.11, док су све врсте интеракција за сваку конформацију приказане у Табели Д.Т.6.1.18..

101

Урађена је аналогна анализа депозиције молекула глутамин на (101) чистој и допираној површини анатаза. Поново су приказани резултати за четири минималне конфигурације при депозицији на чистој (101) површини и најниже енергетске конфигурације за Au-, Ag- и Cu-допиране површине, за пет оријентација које су биле изабране након првог круга локалних минимизација. На чистој површини, конформација Оријентација-3 Минимум 4 била је најнижа у тоталној енергији, енергетском добитку и енергији интеракције и показала је физичку интеракцију, за недисосоване/неодвојене Н атоме молекула (Табеле 6.4. и 6.5.), док је за структуре у којима су се атоми Н одвојили од молекула, најнижа тотална енергија добијена за Оријентацију-3 Минимум 3 на чистој површини.

Као што се може видети на Слици 6.3., физичке интеракције са чистом површином опажене су у системима Оријентација-3 – Минимум 4, Оријентација-4 – Минимум 4, и Оријентација-7 – Минимум 1, 2, 3 и 4. Оријентација-9 — Минимум 1, 2, 3 и 4 и Оријентација-4 — Минимум 1, 2 и 3 показали су хемијску интеракцију, док је код

Оријентација-3 — Минимум 1, 2 и 3 и Оријентација-6 — Минимум 1, 2, 3 и 4 система дошло до одвајања Н атома (Табела Д.Т.6.1.19.).

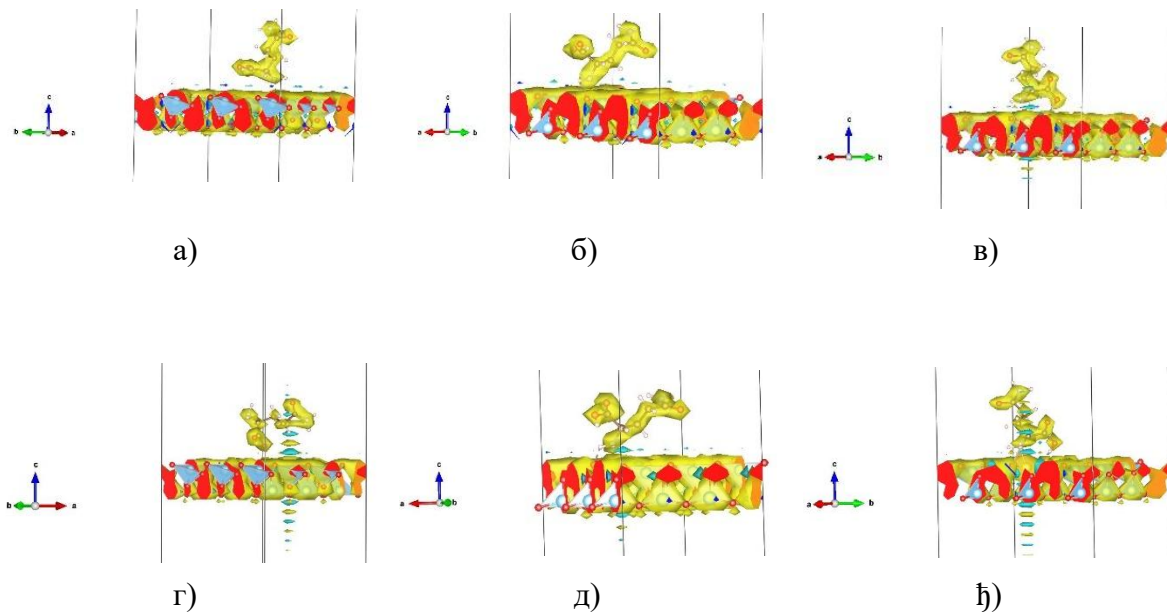
Тип интеракције	Физичка интеракција	Хемијска интеракција	Одвојени Н атоми
Чист			
Au-допиран			
Ag-допиран		-	
Cu-допиран			

Слика 6.3. Визуализације различитих конформација молекула глутаминa (Л) (Оријентације 3, 4, 6, 7 и 9) на чистим и Au / Ag / Cu допираним површинама анатаза 101 које су показале физичку/хемијску интеракцију са површином и/или декомпозицију молекула у виду одвајања Н атома. Чисти: Оријентација-7 (физичка), Оријентација-4 (хемијска), Оријентација-3 (одвојени Н атоми); Au-допирани: Оријентација-7 (физичка), Оријентација-9 (хемијска), Оријентација-6 (одвојени Н атоми); Ag-допиран: Оријентација-4 (физичка), Оријентација-6 (одвојени Н атоми) - није примећен пример чисто хемијске интеракције за овај тип површине; Cu-допиран: Оријентација-7 (физичка), Оријентација-4, (хемијска), Оријентација-9 (одвојени Н атоми). Имати на уму да је декомпозиција молекула често укључивала хемијску интеракцију остатка са површином.

Што се тиче допираних површина, најниже енергије глутаминa на три допиране површине примећене су са целим молекулом за Оријентацију-9 на површини допираној Au (хемијска интеракција) и Оријентацију-3 на Ag-допираној (физичка интеракција) и

Си-допираној (хемијска интеракција) површини, док су за случај конфигурација са одвојеним атомима Н на Аи/Аг-допираним површинама 101 најниже тоталне енергије нађене за Оријентацију-6, а за Оријентацију-9 на површинама допираним Си (Табела Д.Т.6.1.19.). Слика Д.С.6.1.3. приказује четири локална минимума конфигурације глутаминa, за сваку од пет одабраних оријентација (Оријентација-3, -4, -6, -7, -9), на чистој површини анатаза (101), док Слика Д.С.6.1.4. приказује енергетске конфигурације на три допиране површине.

На три допиране (Аи, Аг, Си) (101) површине анатаза, физичке интеракције биле су примећене за Оријентацију-7 на површини допираној Аи, за Оријентације-3, -4, -7 и -9 на површинама допираним Аг, а за Оријентацију-7 на површинама допираним Си. Хемијске интеракције биле су присутне за Оријентације-3, -4 и -9 на Аи-допираној површини, док је за Оријентацију-6, осим хемијске интеракције, дошло до одвајања Н атома. Оријентација-4 показала је хемијску интеракцију са површином допираном Си, док су Оријентације-3 и -9 показале хемијске интеракције и одвајање Н атома. Конфигурација Оријентације-6 показала је одвајање Н атома на све три допиране површине, док је Оријентација-3 показала такво понашање само на површини допираној Аи, а Оријентација-9 на површини допираној Си (Табела Д.Т.6.1.19.). За неколико карактеристичних примера, Слика 6.3. приказује неке од најрепрезентативнијих интеракција за сваку врсту површине. Слика 6.4. приказује расподелу електронске густине молекула (или његових фрагмената) на површини анатаза (101); додатне слике се могу наћи у Додатку (Слике Д.С.6.1.85., Д.С.6.1.89., и Д.С.6.1.90.).



Слика 6.4. Примери електронске густине: а) физичка интеракција са одвојеним Н атомима конфигурације Оријентација-3 Минимум 2 на чистој 101 површини анатаза; б) хемијска интеракција Оријентација-9 Минимум 4 на чистој 101 површини анатаза; в) физичка интеракција са одвајањем Н атома, Оријентација-3 Минимум 3 на чистој 101 површини анатаза; г) физичка интеракција Оријентација-7 на 101 површини анатаза допираног Аu; д) хемијска интеракција Оријентација-9 на 101 површини анатаза допираног Аg; њ) физичка интеракција са одвојеним Н атомима од Оријентације-3 на 101 површини анатаза допираној Аu. За више примера погледати Сlike Д.С.6.1.85., Д.С.6.1.89., и Д.С.6.1.90.

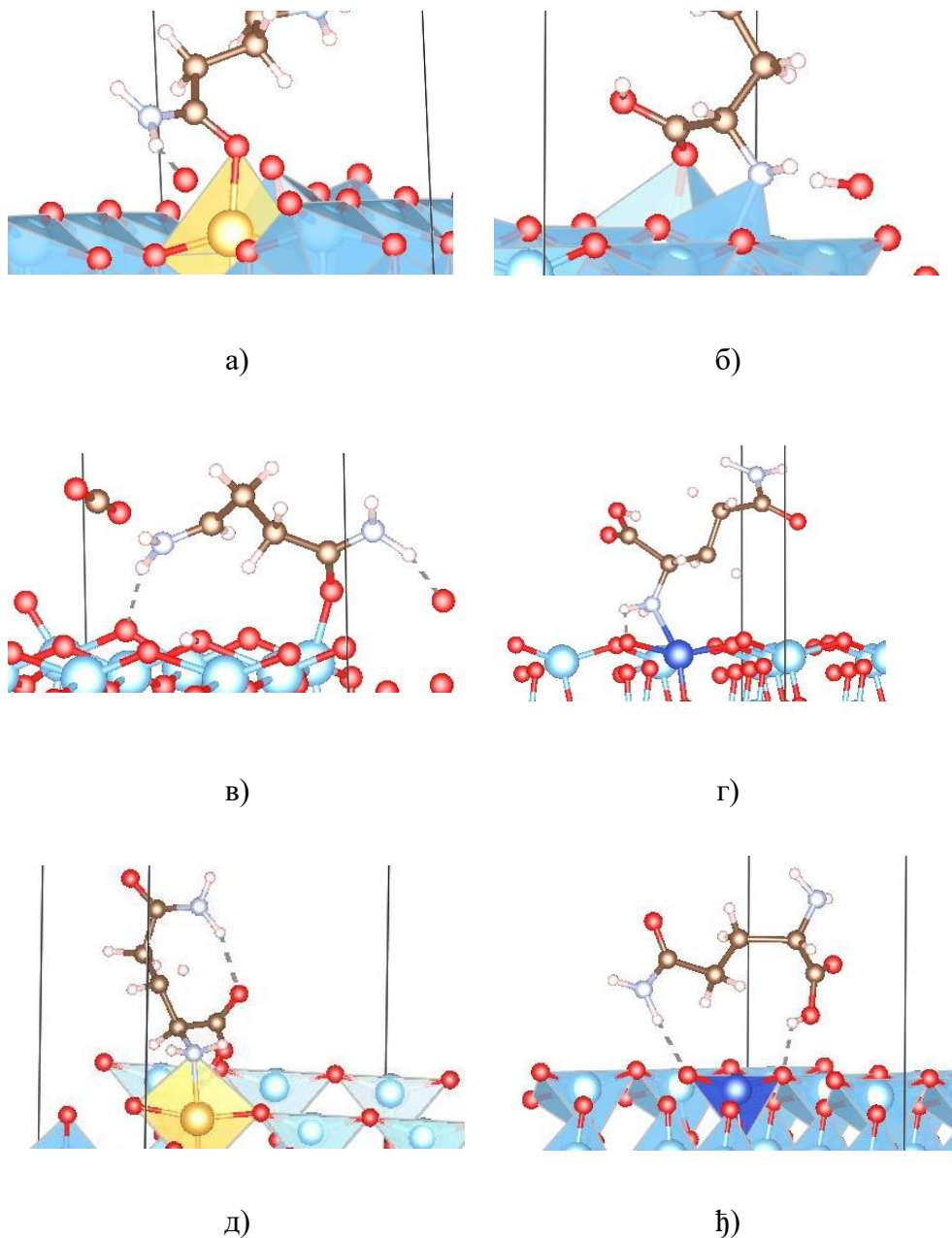
Разматрајући интеракције детаљније, налази се да је Оријентација-3 показала интеракције између карбоксилне и аминок групе (са одвајањем водоника) и свих врста допантних атома на 101 допираној површини, док је иста конфигурација оријентације показала интеракције између карбоксилне групе и чисте површине за Минимум 2 и 3, заједно са поменути одвајањем водоника. За Оријентацију-4 постоји интеракција између амидне групе за Минимум 3 и чисту површину, као и између аминок групе и површине допиране Аg (101); у ствари, обе функционалне групе показале су интеракције са површинама допираним Аu и Сu, као и за Минимум 1 и 2 на чистим површинама. Минимум 1, 2 и 4 Оријентације-6 на чистим површинама укључивао је интеракције између аминок или карбоксилних група и површине, док су Аu/Аg-допиране 101 површине успоставиле интеракције са молекулом градећи деформацију округлог облика, приближавајући се карбоксилној и амидној групи, уз присуство одвојених атома водоника у свим случајевима осим на чистим и Аu-недопираним (поништено допирање,

Минимум конформације) 101 површинама. Оријентација-7 показала је деформацију молекула „у облику срца“ при интеракцији са чистим (Минимум 4) и Су-допираним (101) површинама, што резултује везом између карбоксилне групе и површине у првом случају и између карбоксилне и амидне групе на Су-допираној површини. Коначно, за Оријентацију-9, примећена је интеракција између аминокиселине групе и чисте површине (за Минимум 2–4) и све три допирани (101) површине, са директним везивањем за атоме допанта у случајевима Ау- и Су-допирања, комбиновано са поменутиим одвајањем водоника током интеракције са Су-допираним површином. Одвајање Н атома у свим случајевима примећено је у опсегу међуатомске удаљености од 1,208–1,276 Å (сва међуатомска растојања за 101 површину представљена су у Табелама Д.Т.6.1.16. и Д.Т.6.1.17.).

У претходним табелама и сликама приказани су најбољи енергетски кандидати за испитиване системе, енергетски добици и енергије интеракције, као и значајне интеракције (физичке, хемијске и дисоцијација/ одвајање Н атома молекула) заједно са визуализацијом електронске густине (и међуатомске удаљености интеракција у Додатку 6.1. поглавља). У овој дисертацији се могу разликовати три врсте интеракција: физичке интеракције, хемијске интеракције са деформацијама молекула и површине, и дисоцијација молекула/одвајање Н атома, понекад праћено физичким или хемијским интеракцијама између молекулских фрагмената и површине.

Уколико су у питању хемијске интеракције, присутне су деформације које се манифестују појавом различитих веза — веза између површинских атома и атома молекула, необично кратких удаљености атом-атом, и веза између атома на површини и аминокиселине, амидних или карбоксилних функционалних група молекула. Према приказаним резултатима и интеракцијама описаним у претходним пододељцима, напомиње се да под почетним условима (без примене итеративне методе тражења бољег минимума) само конформација Оријентација-4 аминокиселине показује спонтане физичке интеракције са свим површинама анатаза – чистим и допираним (001) и (101) површинама слаба. Многе оријентацијске конформације на чистим и допираним (001) површинама анатаза показале су физичке/хемијске интеракције или хемијске интеракције праћене декомпозицијом молекула (одговарајући системи приказани су на Сликама Д.С.6.1.1. и Д.С.6.1.2., Табела Д.Т.6.1.18. у Додатку) са површином или атомом допанта. Слично томе, различите оријентацијске конформације молекула на чистим (101) површинама анатаза након оптимизације често су показивале одвојене Н атоме, физичке интеракције, или

физичке интеракције у спрези са одвојеним Н атомима, док су различите оријентације глутамина на допираним (101) површинама показале хемијске интеракције између молекула и атома слаба/допанта или такве интеракције уз дисоцијацију/одвајање Н атома молекула (Слике Д.С.6.1.3. и Д.С.6.1.4., Табела Д.Т.6.1.19.). Неке од најзанимљивијих деформација и доминантних интеракција приказане су на Слици 6.5.



Слика 6.5. Приказ доминантних интеракција у овом истраживању (између слаба/атома метала у различитим површинама слабова анатаза - конфигурација дата у загради/ и функционалних група молекула): а) амидне групе (Оријентација-1 – Au допирана површина анатаза 001); б) карбоксилне и аминокиселинске групе (Оријентација-1 – Минимум 4, 001

површина анатаза); в) аминок, амидне и карбоксилне групе, са специфичном декомпозицијом карбоксилне групе – линеарни ланац (Оријентација-4 – Минимум 3 површине анатаза 001); г) директна интеракција са атомом допанта и одвајање атома водоника молекула (Оријентација-9 – Си допирана 101 површина анатаза); д) деформација молекула округлог облика и одвајање атома водоника (Оријентација-6 – 101 површина анатаза Аи допирана); ђ) деформација молекула „у облику срца“, са интеракцијама карбоксилних и амидних група (Оријентација-7 – Си допирана 101 површина анатаза).

Способност испитиваног материјала, анатаза, да интерагује са молекулом глутамина, доказано је побољшана Аи / Аг / Си допирањем, обе врсте површина, што је изазвало и јаче интеракције. Посебно су (001) површине показале прилично јакe интеракције — обично јаче од одговарајуће (101) површине слаба, што често резултира декомпозицијом молекула, док су површине (101) показале умерено јакe физичке интеракције, које обично доводе највише до губитка атома водоника молекула, како за чисте тако и за допиране површине. Поред тога, допиране области и (001) и (101) површина слабова показале су директне хемијске интеракције између атома Аи/Си-допанта и молекула, док је код (001) површине анатаза допиране са Аг примећена веза О–Н, заједно са декомпозицијом молекула. У поређењу са другим допантима, површине са Си (001) су са највећом вероватноћом изазивале декомпозицију молекула глутамина. И за (101) и (001) површине, допант Аг је индуковао физичке интеракције, али површински случај 001 је такође показао хемијску интеракцију са декомпозицијом молекула. Насупрот томе, у случају 101 површине, највише је дошло до одвајања Н атома, без накнадног хемијског везивања. Израчуната је најнижа енергија интеракције за системе недисосованих молекула за чисту површину слаба 001 која је показала хемијску интеракцију и Аг допирану 101 површину слаба која је показала физичку интеракцију. Овде треба напоменути да, у зависности од минимума конфигурације молекула на површини за дату оријентацијску конформацију, јачина интеракције може да варира, тако да молекул остане цео у једном случају, а да се декомпонује у другом. Иако би ова врста контроле била веома пожељна, мало је вероватно да ће се постићи на једноставан начин; ипак, ово наглашава богатство и суптилност комплексности енергетског пејзажа система глутамин-анатаз. На овај начин би се могао користити анатаз у циљу постизања физичких интеракција са глутамином, за адсорпцију глутамина, за хемијску интеракцију и за декомпозицију молекула, што се може подесити коришћењем одговарајућег допанта

и његовог положаја и концентрације. Експериментална примена, у зависности од свог циља, може се извршити манипулацијом оријентације молекула и прилагођавањем састава (допирањем одабраним допантом или не) и својстава материјала, према предвиђеној примени.

У овом истраживању примењен је поједностављен модел у којем је молекул глутаминa приближаван површини анатаза у вакууму, без укључивања медијума и топлотних ефеката као у симулацијама молекулском динамиком. Енергија комбинованог система молекула + супстрат постепено је смањивана методом градијентног спуштања, током које се молекул приближава површини, мења облик, делимично деформише подлогу и, у појединим случајевима, декомпонује. Пошто се у овом приступу елиминишу кинетичке компоненте, молекул није приморан да остане нетакнут, већ систем спонтано прелази у један од локалних минимума енергетског пејзажа. У зависности од почетне конфигурације и ослобођене енергије, резултат може бити стабилна адсорпција или декомпозиција молекула. Овај модел, иако поједностављен, омогућава разумевање граничног случаја прилаза молекула површини и пружа вредан увид у механизме интеракције глутаминa са наноструктурама TiO_2 .

На крају, у погледу примењене методологије, ограничена глобална претрага путем низа локалних минимума на *ab initio* нивоу, имплементацијом итеративне методе, довела је до побољшања енергија и стабилности конфигурација како за чисте, тако и за допиране системе. Иако потпуна глобална оптимизација молекула на површини није била изводљива, примењени приступ цикличне замене и поновне замене допанта омогућио је значајно смањење рачунских захтева, уз задржавање разноврсности и поузданости локалних минимума. Овај метод се показао као ефикасан и перспективан алат за будућа теоријска истраживања сличних органско–неорганских система.

6.2. Резултати испитивања структура и енергетских пејзажа 3D перовскитских структура на бази органског катјона гванидинијума и различитих неорганских катјона и анјона

6.2.1. Генерисање хибридниx органско-неорганских 3D перовскитских структура са различитим неорганским катјонима и анјонима ДМ методом

Хибридне органско-неорганске перовскитске 3D структуре су генерисане претходним коришћењем методе рударења података и преузимањем експерименталних података о структури GA-SnI_3 (преузете из рада *Stoumpos* и сарадника [8]) и ICSD базе

података. У свим генерисаним GA-B-X₃ структурама се као органска компонента налази гванидинијум јон, на месту А катјона перовскитске ABX₃ структуре, а потом су атоми Sn и I измењени одабраним катјонима (на месту В) и ањонима (на месту X) и вршене су локалне оптимизације свих појединачних дизајнираних структура.

Предвиђање кристалне структуре извршено је применом методе рударења података (ДМ), при чему је финална релаксација структура спроведена уз помоћ пет *ab initio* метода. Претраживања заснована на ДМ методи обављена су кроз базе података CCDC [321] и ICSD [32, 258], након чега је уследила оптимизација структура на нивоу теорије функционала густине (DFT) [20, 237, 262, 322]. Општи приступ ДМ-претраживању у CCDC и ICSD базама подразумева идентификацију свих могућих ABX₃ перовскитских органско-неорганских структура које би се могле реализовати у експерименталним условима [201, 246].

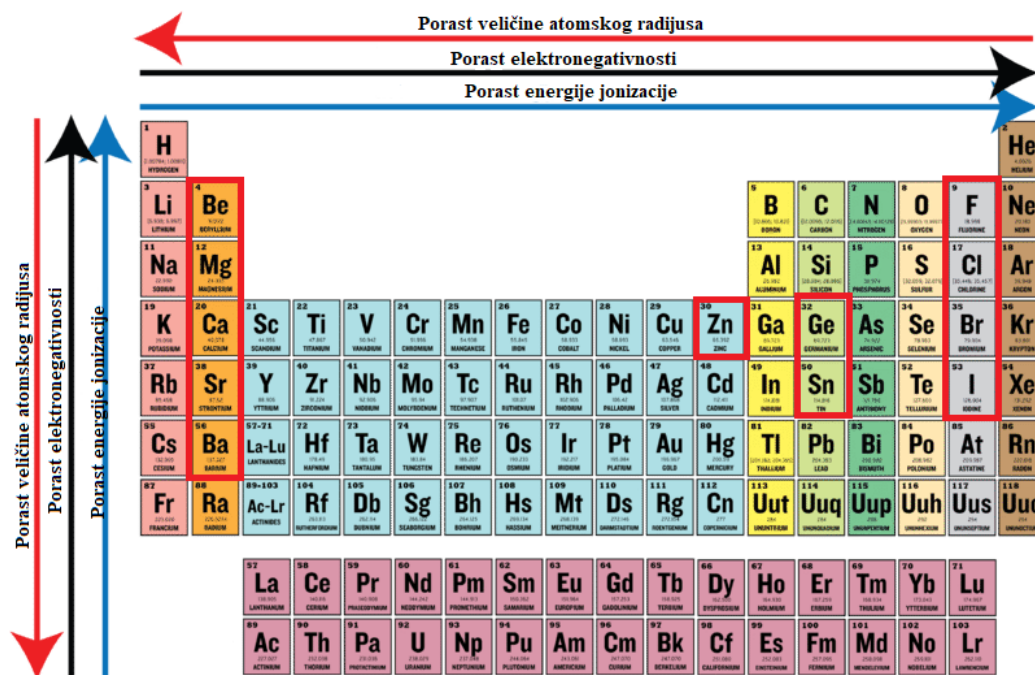
Поред тога, коришћен је сложенији поступак познат као „откривање знања у базама података“ (енг. *knowledge discovery in databases*), који обухвата више важних корака: селекцију, претпроцесирање, трансформацију, рударење података и интерпретацију/евалуацију, као и постпроцесирање. Као резултат овог процеса, ABX₃ органско-неорганска перовскитска структура идентификована је у синтетисаном GA-SnI₃ перовскиту [8]. Прототипна кристална хибридна органско-неорганска перовскитска структура GA-SnI₃ јавља се у хексагоналној просторној групи *P6₃/m* (ПГ 176) (Слика 1.5.).

У наредном кораку истраживана су потенцијална хибридна органско-неорганска једињења без олова, код којих би оваква структура могла бити стабилна и поседовати пожељна оптоелектронска својства. Пошто је у фокусу било испитивање нетоксичних једињења, без олова, из групе хибридних органско-неорганских перовскита (енг. *Hybrid Organic-Inorganic Perovskites*, HOIP), позиција катјона А је фиксирана органском GA-компонентом (гванидинијум), док је, при задржаном Sn атому на неорганској позицији катјона В, испитана могућност различитих халогена на ањонској позицији X₃, где је X =

(I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻), што је довело до формирања система GA-SnI₃, GA-SnBr₃, GA-SnCl₃ и GA-SnF₃.

Узимајући у обзир раније студије о GA-GeI₃ [9], спроведена је аналогна претрага за GA-GeX₃, са атомом германијума на позицији неорганског катјона, за све могуће халогене на позицији анјона (X), при чему је X = (I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻). Поред тога, пошто је оксидационо стање органске компоненте GA – гванидинијум катјона +1 (C(NH₂)₃⁺) на позицији A, а различити халогени на анјонској позицији (X) имају вредност -1, оксидационо стање неорганског катјона на позицији B је формално +2 (напомиње се да то подразумева да се ради са Sn²⁺, Ge²⁺ уместо уобичајене вредности +4 која се најчешће јавља у октаедарском окружењу за Sn и Ge). Стога је проширена претрага употребом катјона земноалкалних метала: берилијума (Be), магнезијума (Mg), калцијума (Ca), стронцијума (Sr) и баријума (Ba), са оксидационим стањем +2 на B-катјонској позицији, поново за четири халогена X = (I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻). На крају, тестирани су и многи прелазни метали за позицију неорганског катјона са оксидационим стањем +2. Најбољи кандидат је био цинк (Zn), што је довело до испитивања GA-ZnI₃, GA-ZnBr₃, GA-ZnCl₃ и GA-ZnF₃ као потенцијалних HOIP једињења.

Замена катјона/анјона у прототипској структури извршена је применом методе за замену атома у примитивној ћелији – PCAE метода [197, 200]. Као резултат ДМ-претраживања, добијен је велики број GA-BX₃ структура, где је GA органски катјон гванидинијум (C(NH₂)₃⁺), а неоргански катјони и анјони обухватају: B = (Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺) и X = (I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻) (Слика 6.6.). Све добијене потенцијалне структуре из претраге података подвргнуте су локалној оптимизацији на DFT нивоу.



Слика 6.6. Претрага НОИР једињења кроз Периодни систем елемената [323].

6.2.2. Структурна оптимизација методом ЛО

Ab initio прорачуни GA-BX₃, где је GA гванидинијум катјон C(NH₂)₃⁺, са неколико различитих неорганских катјона и анјона – конкретно: B = (Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺) и X = (I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻) су изведени коришћењем теорије густине функционала (DFT), са неколико функционала, апроксимацијом локалне густине (LDA) и PBE (*Perdew, Burke и Ernzerhof*), као и са HSE06 (*Heid-Scuseria-Ernzerhof*) хибридном функционалом, при чему су такође, због присуства органске компоненте, рађени и прорачуни са додатом дисперзионом корекцијом D3 функционалима PBE и HSE06. За прорачуне су коришћени компјутерски ресурси рачунара високих перформанси (енг. *high performance computing*, HPC). Ресурси су омогућени у оквиру међународне сарадње са HLRS суперрачунарским центром HLRS (енг. *High-Performance Computing Center, Stuttgart*) и Макс Планк Институтом за истраживање чврстог агрегатног стања (енг. *Max Planck Institute for Solid State Research*), у Штутгарту, у Немачкој који су омогућени за коришћење у оквиру добијеног Европског *HPC-Horizon2020* пројекта, посебно за ову студију.

Потпуна структурна оптимизација на DFT нивоу извршена је уз помоћ Crystal17 програма [197, 200, 211, 324], који се заснива на линеарној комбинацији атомских орбитала (енг. *Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO). Избор одговарајућег базичног сета од суштинске је важности за добијање прецизних резултата. Током овог истраживања тестиран је велики број базичних сетова, а изабрани су они који су дали најпрецизније резултате: модификовани базични сет за све електроне (енг. *all-electron basis set*, AEBS), означен као C_6-21G_catti_1993 за угљеник [325, 326], N_6-21G_dovesi_1990 за азот [327], H_3-1p1G_gatti1994 за водоник [328, 329], Be_6-211d1G_2012 за берилијум [330], Mg_8-511d1G_valenzano_2006 за магнезијум [331, 332], Ca²⁺_SC-31G_doll_2010 за калцијум [333, 334], Sr_HAYWSC-311(d11f)G_erba_2013 за стронцијум [335], Ba_HAYWSC-3111(2d)G_zagorac_2012 за баријум [336], Ge_9-7631(511d)G_baranek_2013_GeTiO₃ за германијум [337, 338], Sn_DURAND-21G_calatayud_1999 за калај [339], Zn_86-411d31G_jaffe_1993 за цинк [262, 340], F_7-311G_nada_1993 за флуор [341, 342], Cl_86-311G_apra_1993 за хлор [343, 344], Br_LC_doll_1998 за бром [345], и I_LC_doll_1998 за јод [345, 346] (Табела Д.Т.2.1. у Додатку).

Детаљан преглед и објашњења коришћених базичних сетова може се наћи у раду Doll-а и сарадника [347], као и у Додатку 2. поглавља. За оптимизацију структура коришћени су аналитички градијенти у односу на положаје атома [242] и параметре јединичне ћелије [348], као и рутина за локалну оптимизацију [241]. Локалне оптимизације су спроведене применом различитих *ab initio* метода у циљу потврде квантитативне и квалитативне исправности добијених резултата [262, 342, 346].

У овој докторској дисертацији, заснованој на DFT методи, коришћено је пет различитих функционала и апроксимација: апроксимација локалне густине (*Local Density Approximation*, LDA) са Perdew–Zunger (PZ) корелационим функционалом [230], апроксимација генерализованог градијента (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) са Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) функционалом [240], са и без дисперзионих корекција (PBE+D3), као и хибридни функционали HSE06 и HSE06+D3. Због присуства

водоничних веза у коришћеном органском молекулу, укључене су дисперзионе корекције у теоријске рачуне [349, 350]. Ове интеракције, иако релативно слабе, значајно доприносе укупној стабилности система и могу имати снажан утицај на предвиђена електронска својства. С обзиром да стандардна DFT метода често потцењује дугодометне ван дер Валсове и водоничне интеракције, увођење дисперзионих корекција обично обезбеђује тачнији опис молекулске структуре и њеног утицаја на енергетски процеп. За интеграцију унутар Брилијунске зоне коришћена је *Monkhorst-Pack* мрежа са $8 \times 8 \times 8$ к-тачака [351]. Толеранција конвергенције енергије постављена је на 10^{-7} eV/атом.

6.2.3. Упоредна анализа пронађених структура

Енергије енергетског процепа (E_{gap}) свих кандидата, су убедљиво највеће добијене помоћу хибридног функционала HSE06, са и без D3 корекције, док су најниже добијене помоћу LDA функционала.

Кандидат GA-ZnI₃, израчунат помоћу LDA функционала, је дао најнижу вредност енергетског процепа од 0,3 eV и задржао првобитну просторну групу структуре ПГ 176. Следећи погодни кандидат је комбинација Zn са F, као и Be са F, где је првобитна структура такође задржана (GA-BeF₃, слика расподеле вредности енергетског процепа, која ће бити приказана у наредним поглављима).

У литератури су пронађени експериментални подаци једино о GA-SnI₃ и GA-GeI₃, за које су рачуни са хибридном функционалом HSE06, са и без дисперзионих корекција, показали најпрецизније слагање са доступним енергетским процесом и структурним подацима (и примерима теоријских студија, поред полазне литературе [352]).

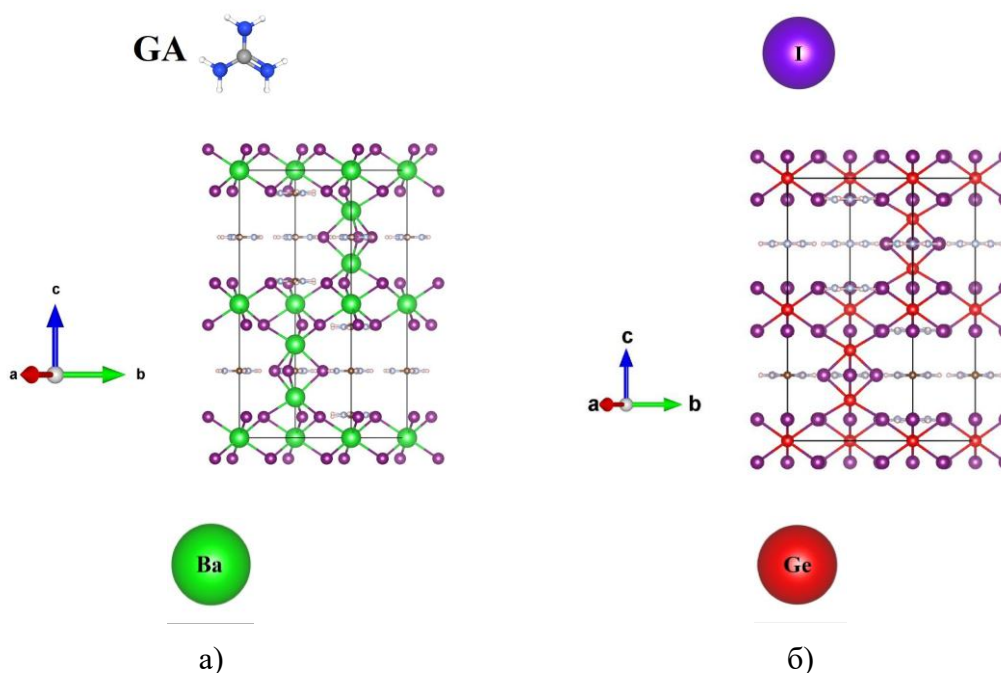
Освртом на периодни систем елемената, може се закључити да су најбоље оптоелектронске и структурне особине показали кандидати добијени комбинацијом катјона прелазних метала највише електроенегативности (Zn²⁺) са халогеним анјоном најниже електроенегативности (I⁻). У различитим радовима је такође пронађена зависност између дужине странице јединичне ћелије, електроенегативности

катјона/анјона и вредности енергетског процепа, као и стабилност структуре под утицајем присуства водоничних веза из органске фазе [353-360].

Такође, примећене су неправилности у формирању типичне перовскитске структуре јединичне ћелије кристала код кандидата са Mg, Be, Ge и Zn, што се може повезати са највећом вредношћу атомских радијуса катјона у поређењу са преосталим кандидатима. Кандидати са Ba и Sr на месту катјона В (слике у Додатку 6.2. под-поглавља, Слика Д.С.6.2.4.) су показали случајеве компресије јединичне ћелије и деформације октаедара. Слично је примећено и у раду из 2021. код ниско-димензионих слојевитих хибридних перовскита, на повишеном притиску и других [361-363].

Детаљна упоредна анализа започета је са GA-BI₃ системом, где је GA гванидинијум катјон C(NH₂)₃⁺, а В неоргански катјон из скупа: Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺, док је анјон X јодидни анјон (I⁻). *Ab initio* прорачуни су спроведени применом функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3 (потпуни структурни подаци дати су у Додатку, Табела Д.Т.6.2.1., Слика Д.С.6.2.1.).

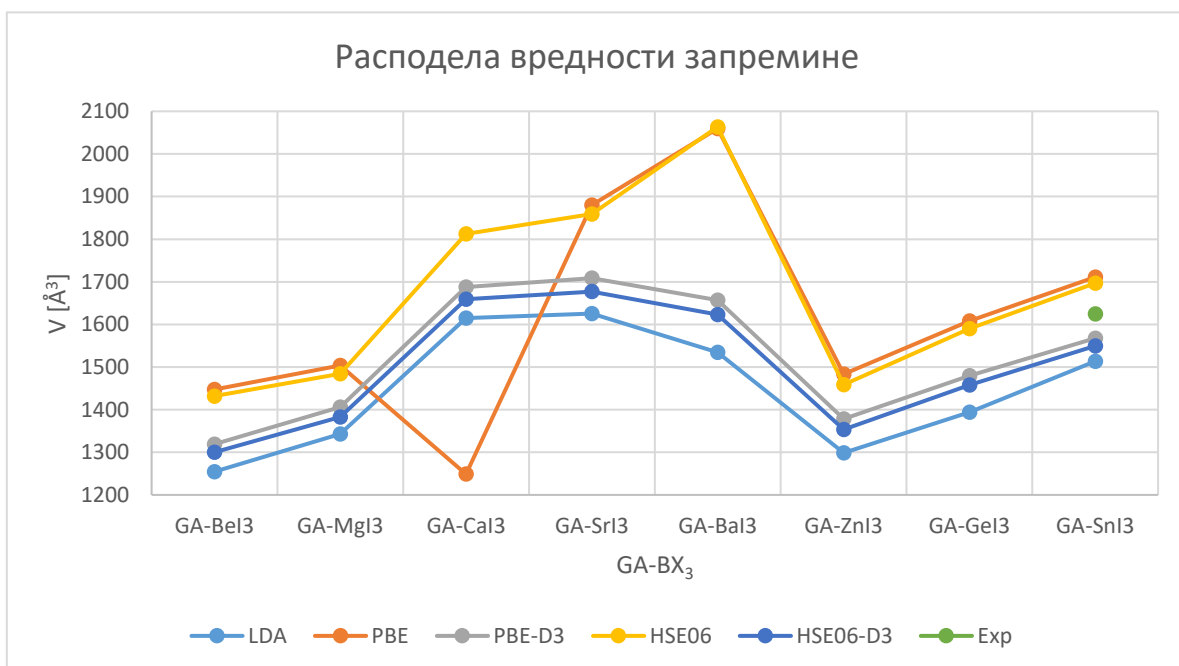
Сва HOIP хемијска једињења конверговала су ка хексагоналној перовскитској структури, али са две различите варијанте у зависности од примењеног DFT функционала — на пример, GA-BaI₃ HOIP се јавља у хексагоналној просторној групи *P6₃/m* (ПГ 176) када се рачуна користећи LDA функционал, док се GA-GeI₃ HOIP појављује у просторној групи *P6₃/mmc* (ПГ 194) када се рачуна са PBE функционалом (Слика 6.7. и Слика Д.С.6.2.1. у Додатку).



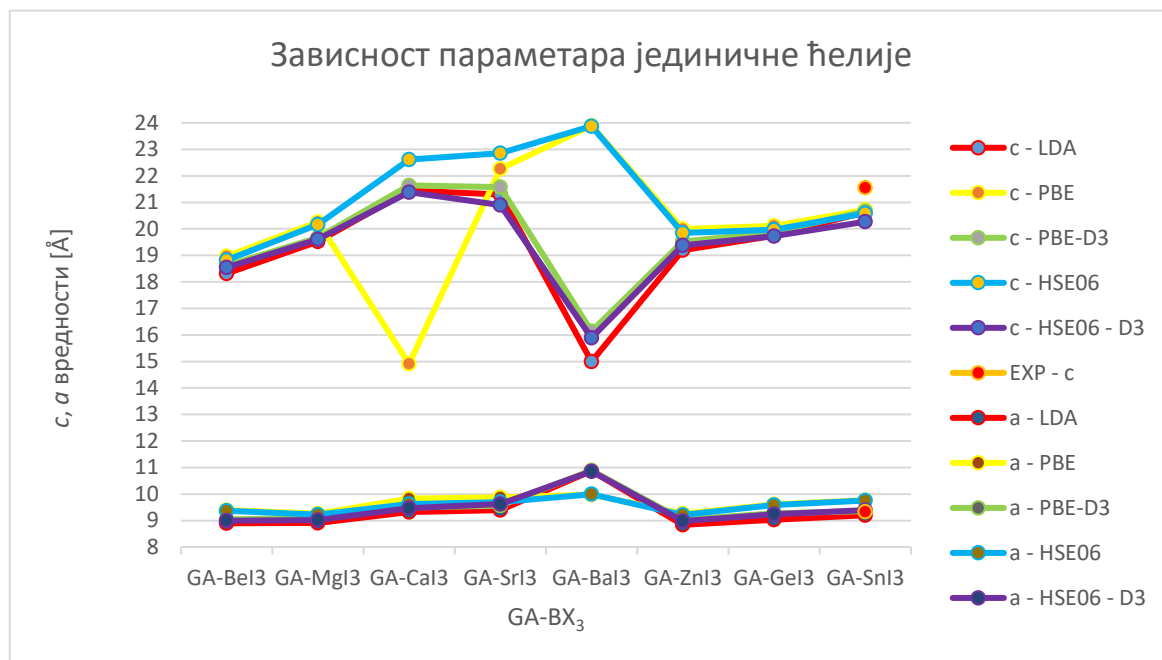
Слика 6.7. Кристална структура GA-BI_3 једињења, где је GA гванидинијум катјон $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$, са различитим неорганским катјонима: $\text{B} = (\text{Sn}^{2+}, \text{Ge}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+})$, а X је јодидни ањон. а) GA-BaI_3 HOIP се јавља у хексагоналној просторној групи $P6_3/m$ (ПГ 176), израчунато применом LDA функционала.; б) GA-GeI_3 HOIP се јавља у хексагоналној просторној групи $P6_3/mmc$ (ПГ 194), израчунато применом PBE функционала.

Слика 6.8. приказује израчунате запремине и величине параметара јединичне ћелије хемијских система GA-BI_3 , коришћењем функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3 (потпуни структурни детаљи налазе се у Табели Д.Т.6.2.1.). Напомиње се да најмање запремине имају једињења GA-BeI_3 , GA-MgI_3 и GA-ZnI_3 , док највеће запремине имају системи GA-CaI_3 , GA-SrI_3 и GA-BaI_3 , без обзира на коришћени рачунски приступ, осим у случају GA-CaI_3 израчунатог помоћу PBE функционала, који је једини показао малу запремину. Разлог за то види се на Слици 6.8.(б), где је параметар c јединичне ћелије значајно смањен код рачуна PBE функционалом. С друге стране, и PBE и HSE06 резултирају повећањем параметара a и c код перовскита GA-BaI_3 . Једини експериментално посматрани перовскит GA-SnI_3 (Слика 1.5. [8]), заједно са GA-GeI_3 [9], имају запремине у средњем опсегу без обзира на примењену DFT методу. Ово указује на

могућност подешавања структурних својстава: синтеза $GA-BI_3$, где је $B = (Zn^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$, довела би до смањења $HOIP$ структуре, док би синтеза $GA-BI_3$, где је $B = (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+})$, резултовала ширењем познате $HOIP$ структуре. Поред хексагоналних политипова, постоје бројне ниско-димензионалне структуре хибридних Sn/Ge јодид перовскита [8, 9], као и бројне структуре перовскита са калајем и германијумом уз различите органске катјоне [8, 9, 364-367]; примена сличних метода синтезе могла би омогућити будућу синтезу $GA-BI_3$ једињења предвиђених у овој дисертацији.



a)

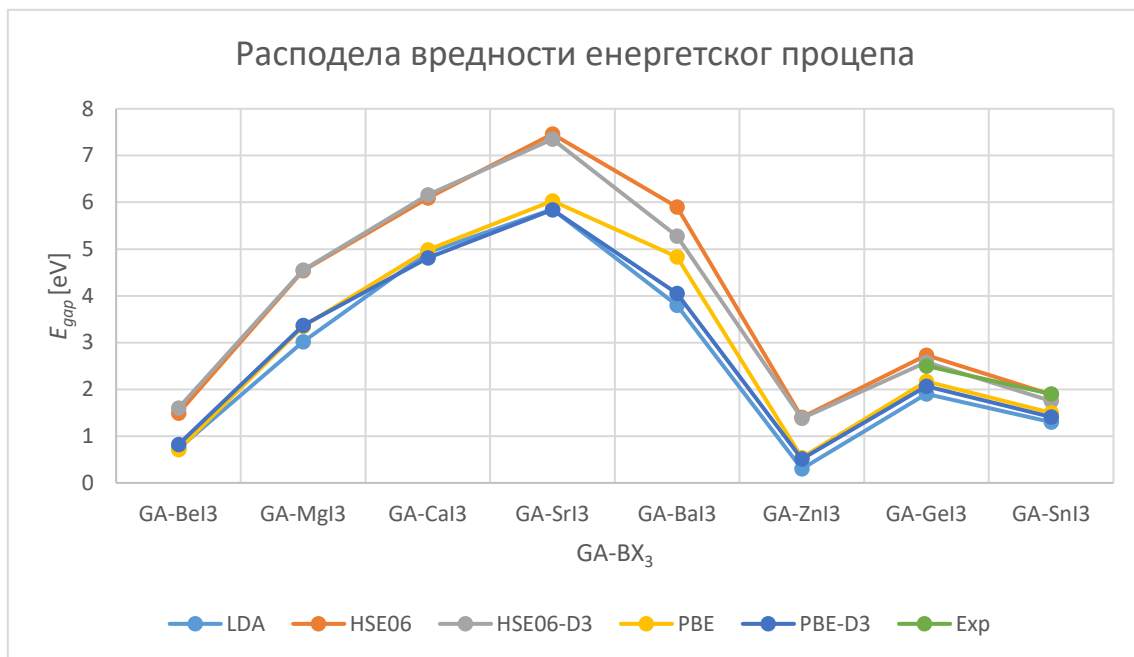


б)

Слика 6.8. Израчунате запремине (а) и параметри јединичне ћелије (б) у испитиваним GA-BI₃ хемијским системима коришћењем функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3.

Електронска својства и величина енергетског процепа различитих GA-BI₃ једињења, израчунати помоћу функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3, приказани су на Слици 6.9.. Најбоље слагање са измереном вредношћу енергетског процепа у једињењу GA-SnI₃ ($E_{gap} = 1,90$ eV [8]) остварено је уз рачун HSE06 функционалом ($E_{gap} = 1,89$ eV), а слично томе, најбоље слагање са претходним извештајима за GA-GeI₃ ($E_{gap} = 2,70$ eV [9]) добијено је коришћењем хибридног HSE06 функционала ($E_{gap} = 2,73$ eV) (приказано у Додатку, Табела Д.Т.6.2.5.). Израчунате вредности енергетског процепа за сва остала GA-BI₃ једињења приказана у овој дисертацији показују могућности за подешавање енергетског процепа у различитим HOIP материјалима. Конкретно, могуће је постићи мање вредности енергетског процепа за GA-BeI₃ и GA-ZnI₃, док се веће вредности енергетског процепа јављају код GA-MgI₃, GA-CaI₃, GA-SrI₃ и GA-BaI₃ система, без обзира на коришћени рачунски приступ (Слика 6.9.). Занимљиво је да

величина енергетског процепа прати тренд израчунатих запремина — мања запремина је корелирана са мањим енергетским процепом, и обрнуто; изузетак је систем GA-MgI₃, где је за мању запремину пронађен већи енергетски процеп у односу на познате GA-SnI₃ и GA-GeI₃ HOIP-ове (Слике 6.8. и 6.9.).

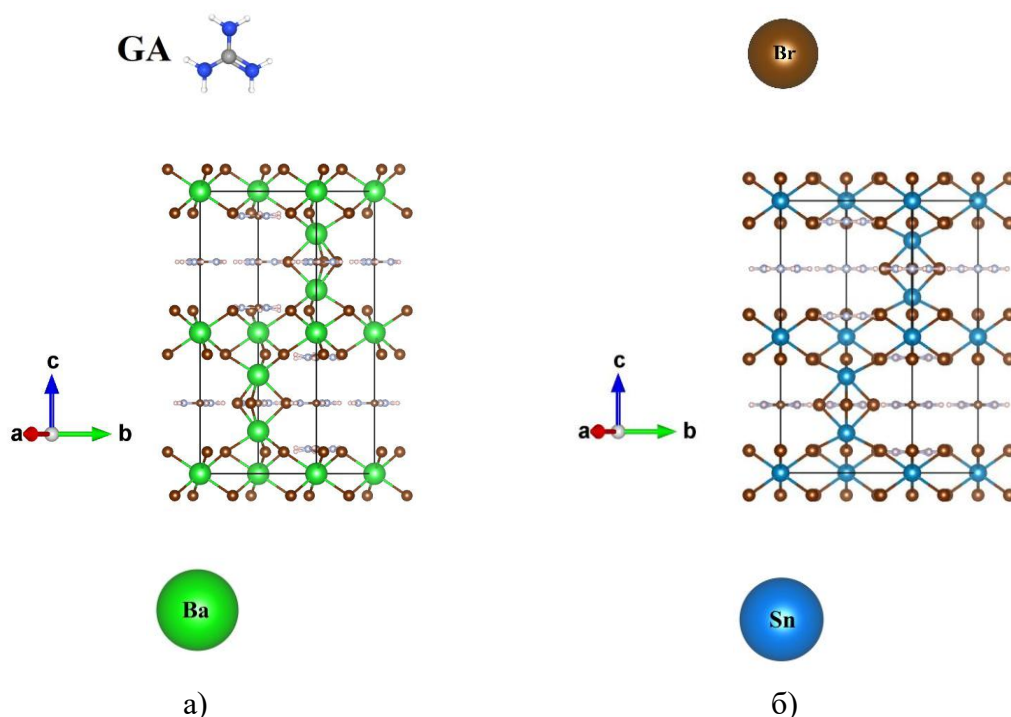


Слика 6.9. Израчунате вредности енергије енергетског процепа (E_{gap}) за GA-BI₃ хемијске системе применом функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3.

Сада се посматрају резултати испитивања GA-BBr₃ једињења, где је GA гванидинијум катјон C(NH₂)₃⁺, док су на позицији неорганског катјона В испитивани: Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и Be²⁺, а анјон X је бромидни јон (потпуни структурни подаци дати су у Додатку, Табела Д.Т.6.2.2., Слика Д.С.6.2.2.). Овде се приступа потпуно неистраженој области, јер не постоје претходни извештаји о овим једињењима.

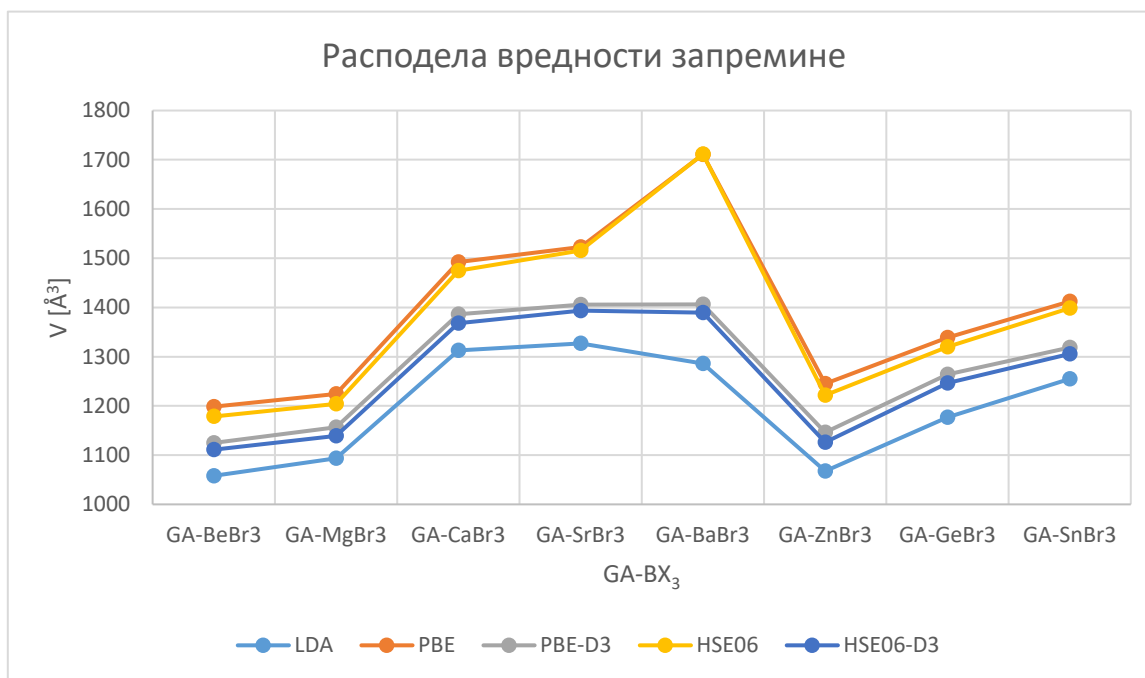
Сва HOIP једињења из ове групе конверговала су у хексагоналну перовскитску структуру. Једино се GA-BaBr₃ појављује у хексагоналној просторној групи $P6_3/m$ (ПГ 176) (Слика 6.10.(a)), док сва остала GA-BBr₃ једињења припадају хексагоналној

просторној групи $P6_3/mmc$ (ПГ 194), без обзира на коришћени рачунски приступ (Слика 6.10.(б) и Слика Д.С.6.2.2.).

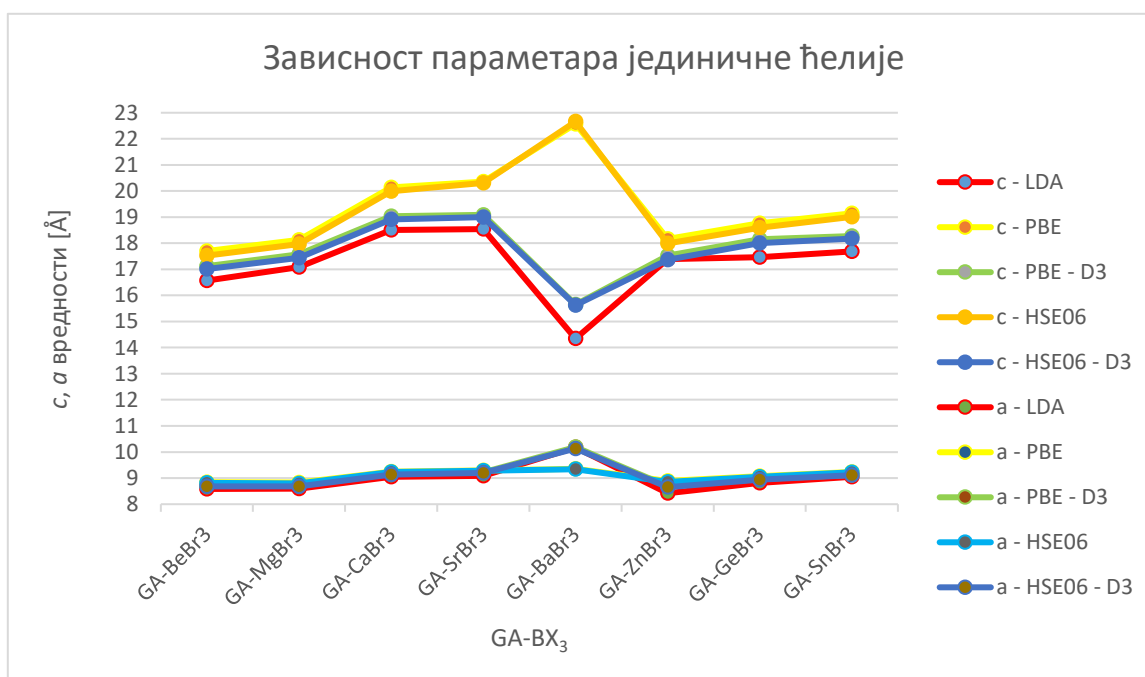


Слика 6.10. Кристална структура GA-BBr₃ једињења, где је GA гванидинијум катјон $C(NH_2)_3^+$, са различитим неорганским катјонима: $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$, а X је бромидни анјон. а) GA-BaBr₃ HOIP се јавља у хексагоналној просторној групи $P6_3/m$ (ПГ 176); б) GA-SnBr₃ HOIP се јавља у хексагоналној просторној групи $P6_3/mmc$ (ПГ 194).

Изречунате запремине и димензије параметара јединичне ћелије испитиваних GA-BBr₃ хемијских система, добијене применом функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3, приказане су на Слици 6.11. (деталји о потпуној структури дати су у Додатку, Табела Д.Т.6.2.2.). Уочава се исти тренд као код GA-BI₃ HOIP система, при чему се најмање запремине јављају код GA-BeBr₃, GA-MgBr₃ и GA-ZnBr₃, док највеће запремине показују GA-CaBr₃, GA-SrBr₃ и GA-BaBr₃, независно од примењеног рачунског приступа, без изузетка. Слично као и код GA-BaI₃, највеће разлике у израчунатим параметрима јединичне ћелије уочене су код GA-BaBr₃, у зависности од изабраног DFT приступа (видети Сliku 6.11.).



а)



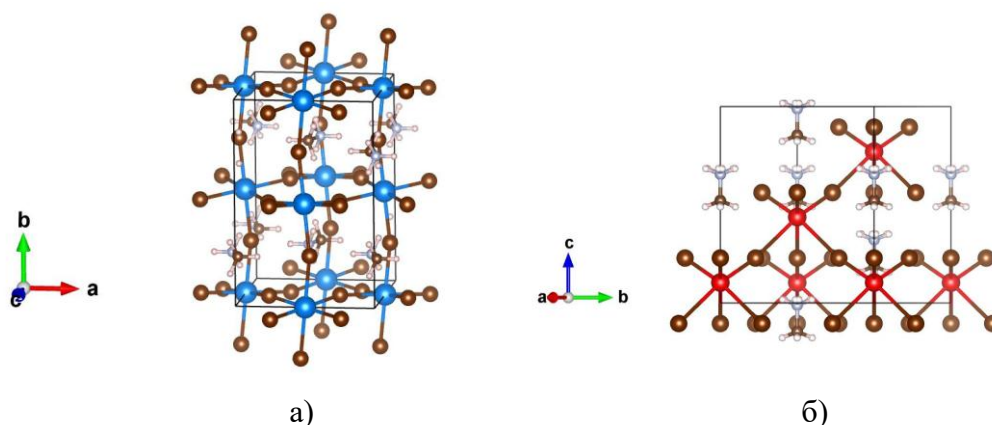
б)

Слика 6.11. Израчунате запремине (а) и параметри јединичне ћелије (б) за испитиване GA-BBr₃ хемијске системе, добијене применом функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3.

Хибридни перовскити на бази калај бромида (енг. *Tin Bromide*) до сада су веома добро истражени, захваљујући великом потенцијалу полупроводника заснованих на

калају. Синтеза, раст кристала, структурна, оптичка (фотолуминесценција) и електронска транспортна својства недавно су проучавани коришћењем различитих синтетичких приступа и органских катјона, што је резултирало формирањем НОИР структура различитих облика (од 0D до 3D) и симетрија (од моноклиничне до кубичне решетке) [367-377]. Поред тога, *ab initio* DFT прорачуни изводе се како би се свеобухватно проценила електронска и оптичка својства $(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)\text{BX}_3$ ($\text{B} = \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$; $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) у ромбичној фази при ниским температурама (Слика 6.12.(а)) [378].

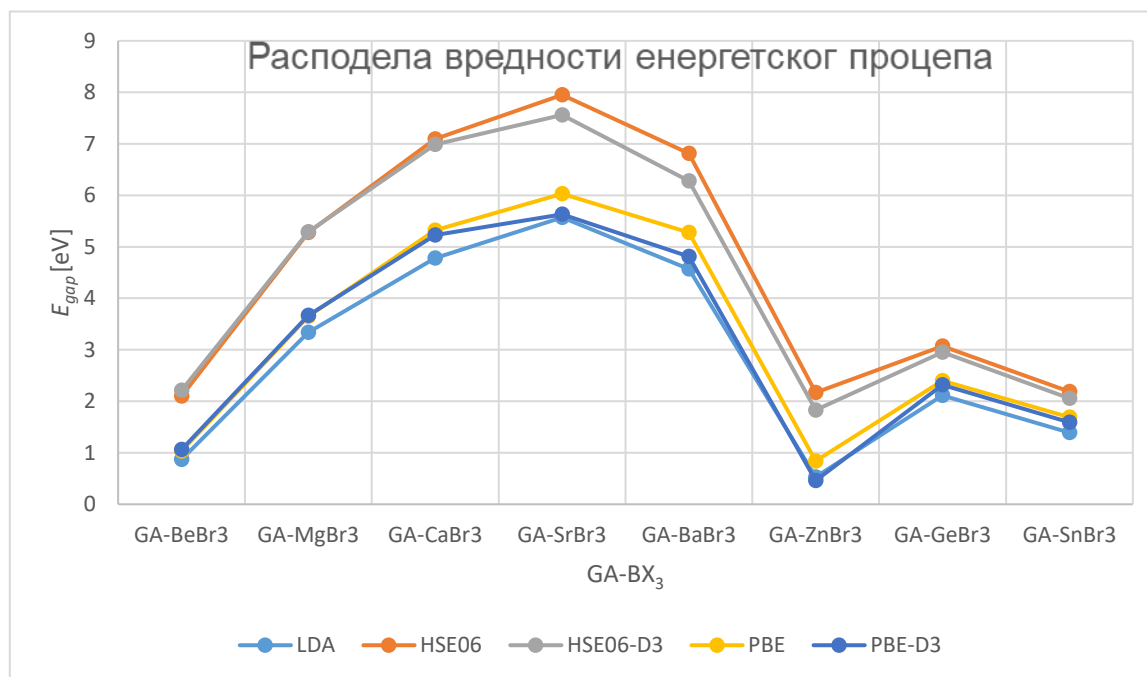
Хибридни перовскити на бази германијум бромида су знатно мање истражени. Постоје ранији извештаји о новој фамилији хибридних 3D Ge-базираних перовскита типа AGe-Br_3 , где је $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3$ (МА), $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ (ФА), Cs, као и $\text{FAGe}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Br}_3$, који кристалишу у поларним просторним групама [379], и једињењу $(\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{14})\text{GeBr}_4$ – 2D органском перовскиту на бази германијум бромида са јаким наранџастим фотолуминисцентним особинама [380]. Један пример је и једињење МА-GeBr₃ НОИР, које кристалише у тригоналној просторној групи *R3mH* (ПГ 160), приказано на Слици 6.12.(б) [379]. Било који од ових претходних извештаја може послужити као полазна тачка за будућу синтезу GA-BX_3 једињења, теоријски предвиђених у оквиру ове студије, где је GA гванидинијум катјон $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$, $\text{B} = (\text{Sn}^{2+}, \text{Ge}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+})$, а X бромидни ањон.



Слика 6.12. Кристална структура хибридних перовскита на бази бромид германијума и калаја: а) Метиламонијум бромид калаја (енг. *Methylammonium Tin Bromide*), MA-SnBr_3 НОИР, који се јавља у ромбичној просторној групи *Pnma* (ПГ 62) [378].; б)

Метанаминијум-трибромидогерманат (енг. *Methanaminium tribromidogermanate*), MA-GeBr_3 HOIP, који се јавља у тригоналној просторној групи $R3mH$ (ПГ 160) [379].

Величина енергетског процепа за различита GA-BBr_3 једињења предвиђена је коришћењем функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3 (Слика 6.13.).

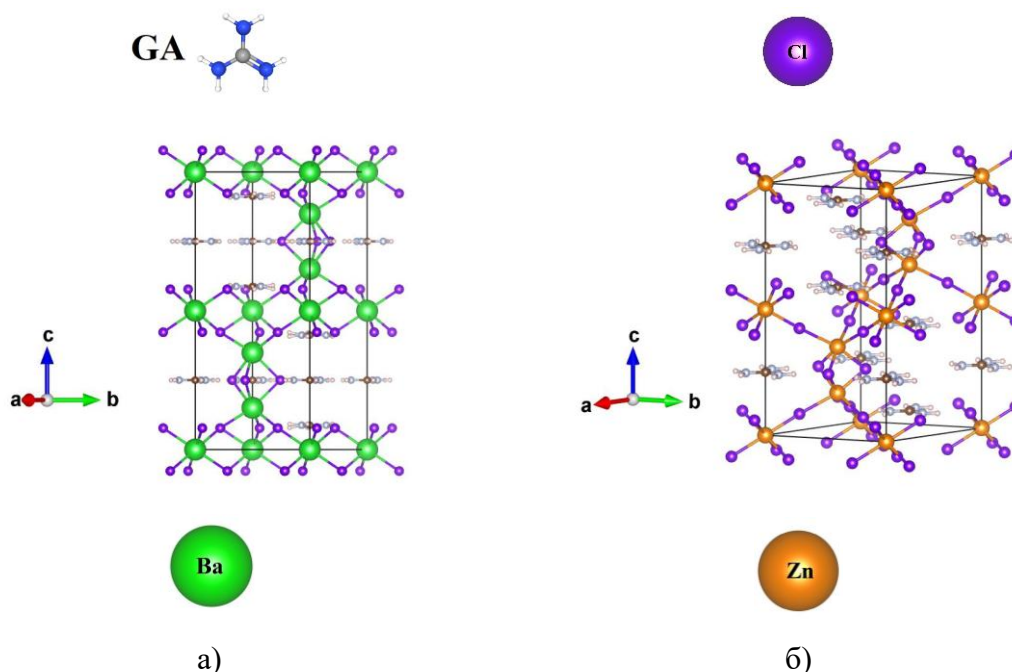


Слика 6.13. Израчунате вредности енергије енергетског процепа (E_{gap}) за GA-BBr_3 хемијске системе коришћењем функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3.

Иако не постоје претходни експериментални или теоријски подаци о електронским својствима ових једињења, може се пратити сличан тренд као код GA-BI_3 система. Забележена је иста тенденција код GA-BBr_3 у односу на GA-BI_3 (Слике 6.9. и 6.13.). Мерена вредност енергетског процепа у GA-SnI_3 HOIP једињењу ($E_{gap} = 1,90$ eV [8]) израчуната у овој студији помоћу HSE06 функционала износи $E_{gap} = 1,89$ eV. Замењујући јод бромом, долази до благог повећања величине енергетског процепа израчунатог HSE06 функционалом ($E_{gap} = 2,19$ eV). Слично, према претходним извештајима за GA-GeI_3 ($E_{gap} = 2,70$ eV [9]), најбоље поклапање са овом студијом показује хибридни HSE06 функционал ($E_{gap} = 2,73$ eV). При замени јод-анјона са Br^- добија се нешто већи енергетски процеп помоћу HSE06+D3 ($E_{gap} = 2,95$ eV) (Табела Д.Т.6.2.6.). Ови трендови

указују на могућности подешавања енергетског процепа код различитих НОИР материјала, при чему је могуће добити мање вредности за GA-BeBr₃ и GA-ZnBr₃, док су већи енергетски процепи карактеристични за GA-MgBr₃, GA-CaBr₃, GA-SrBr₃ и GA-VaBr₃ системе, без обзира на примену различитих рачунских приступа (Слика 6.13.).

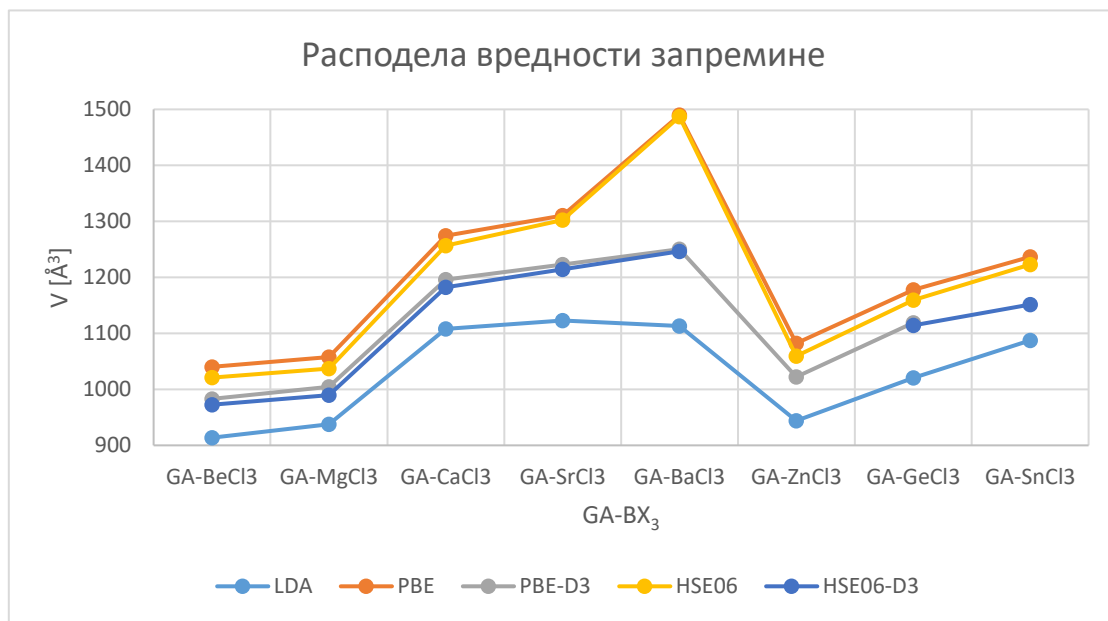
Следећи систем који је разматран је GA-BCl₃, где је GA гванидинијум катјон C(NH₂)₃⁺, а В представља осам различитих неорганских катјона: Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и Be²⁺ (потпуни структурни детаљи налазе се у Додатку, Табела Д.Т.6.2.3.). Поново, нема претходних извештаја о овим једињењима, а као и у случају бромида, сваки од НОИР хемијских система конверговао је у хексагоналну перовскитску структуру; само GA-BaCl₃ се јавља у хексагоналној просторнај групи *P6₃/m* (ПГ 176) (Слика 14(а)), док сва остала GA-BCl₃ једињења показују хексагоналну просторну групу *P6₃/mmc* (ПГ 194) (Слика 14(б)), без обзира на рачунски приступ (Слика 6.14. и Табела Д.Т.6.2.7.).



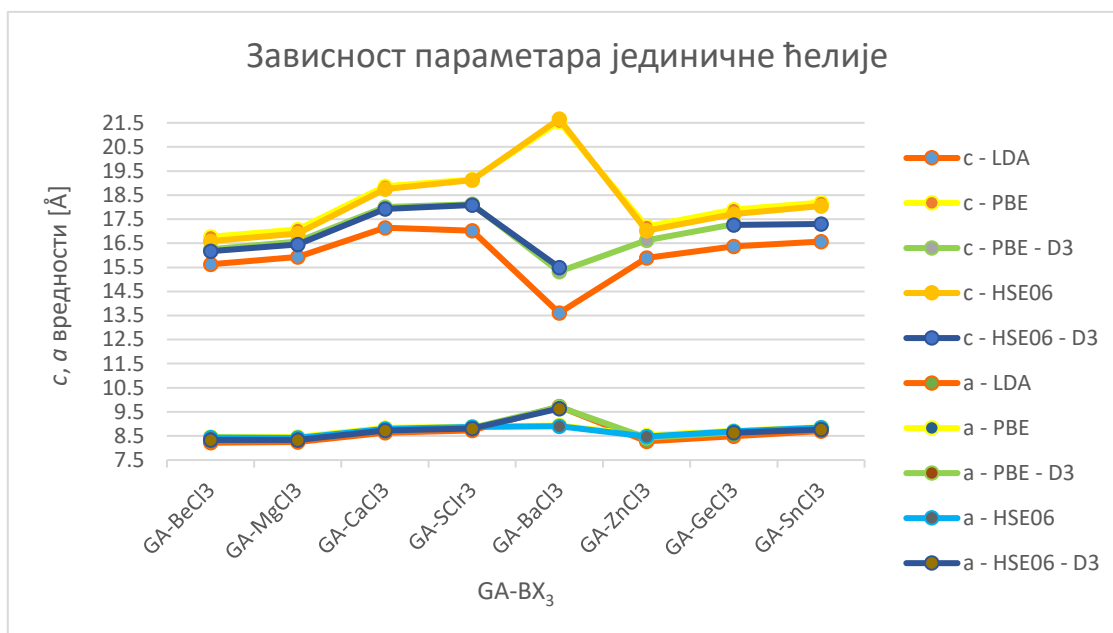
Слика 6.14. Кристална структура GA-BX₃, где је GA гванидинијум катјон C(NH₂)₃⁺, са неколико различитих неорганских катјона: В = (Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺), а X је хлоридни анјон. а) GA-BaCl₃ НОИР који се јавља у хексагоналној групи

простора $R6_3/m$ (ПГ 176). б) $GA-ZnCl_3$ HOIP који се јавља у хексагоналној групи простора $R6_3/mmc$ (ПГ 194).

Израчунате запремине и димензије јединичне ћелије проучаваних $GA-BCl_3$ хемијских система коришћењем функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3 приказане су на Слици 6.15. (потпуни структурни детаљи налазе се у Додатку, Табела Д.Т.6.2.3.). Уочава се исти основни тренд као и код $GA-BI_3$ и $GA-BBr_3$ HOIP једињења, без обзира на рачунски приступ. Као и у претходним случајевима, уметање баријума на В-катјон позицију има за последицу највећу израчунату запремину и највеће промене параметара јединичне ћелије a и c , у зависности од примењене DFT методе (Слика 6.15.).



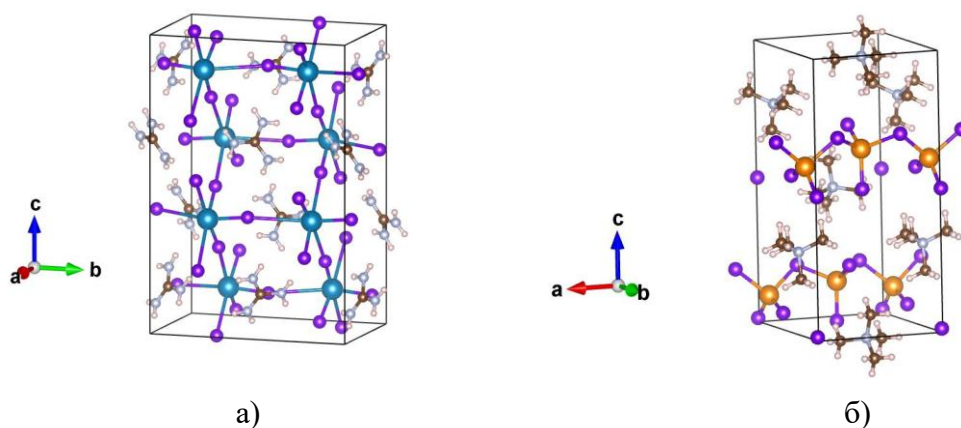
а)



б)

Слика 6.15. Израчунате запремине а) и параметри јединичне ћелије б) за проучаване GA-BCl₃ хемијске системе, коришћењем функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3.

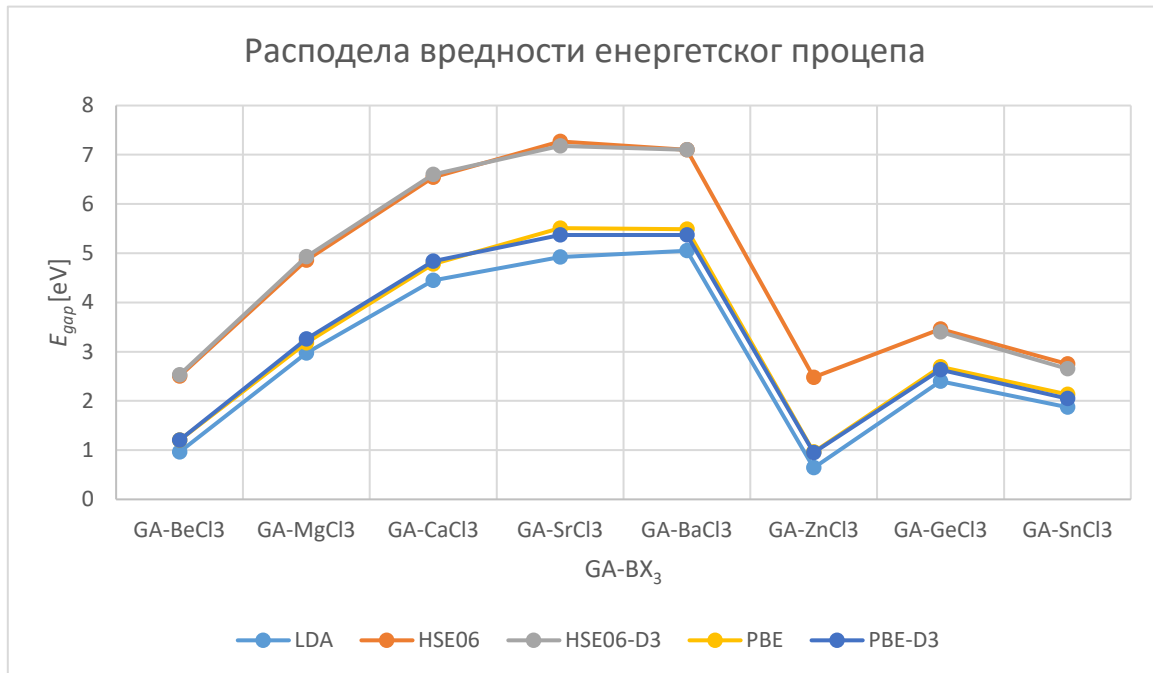
Хибридни калај хлоридни перовскити су мање проучавани у односу на одговарајуће јодиде и бромиде; међутим, у литератури постоје неке кристалне структуре и фазни прелази у ромбичној симетрији, на пример GA-SnCl₃, гванидинијум трихлорстанат, који је забележен у ромбичној просторној групи *Pbca* (ПГ 61) (Слика 16.(а)) [381].



Слика 6.16. Кристална структура хибридних перовскита на бази калаја и цинка: а) GA-SnCl₃, HOIP који се јавља у ромбичној *Pbca* (ПГ 61) просторној групи [382], б) MA-ZnCl₃, HOIP који се јавља у ромбичној *Pmc2₁* (ПГ 26) просторној групи [381].

Постоје и бројне студије које укључују различите органске катјоне на позицији А и за атоме калаја на позицији В, резултирајући у пиперидинијум хексахалостанатима (IV) [375] и триметиламонијум калај (II) трихлориду [379], као и DFT студија нискотемпературне ромбичне фазе [380]. Даље, проучаван је низ фазних прелаза при ниским температурама халогенидног перовскита тетраметиламонијум трихлорогерманата (II) [383], као и употреба цинкових катјона; на пример, тетраметилазанијум трихлоридоцинкат, MA-ZnCl₃, јавља се у ромбичној просторној групи *Pmc2₁* (ПГ 26) [384]. Поново, информације добијене из ових студија могу послужити као водич за будуће синтезе GA-BCl₃ једињења, где је GA гванидинијум катјон C(NH₂)₃⁺, а B = Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺.

Такође, величина енергетског процепа различитих GA-BCl₃ једињења предвиђена је коришћењем функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3 (Слика 6.17.).

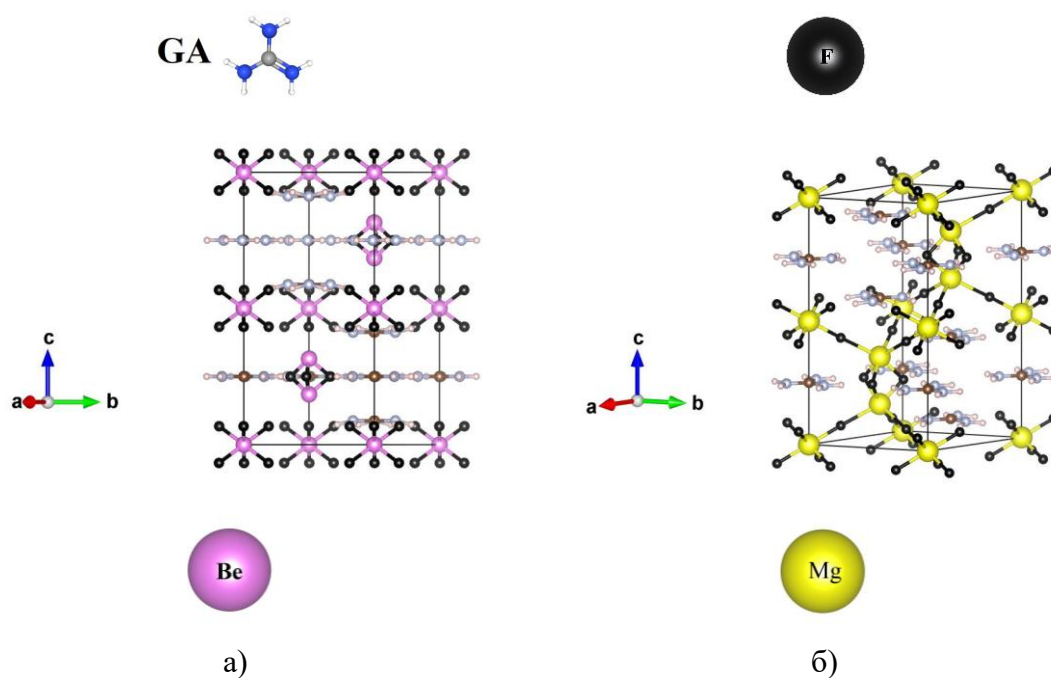


Слика 6.17. Израчунате вредности енергије енергетског процепа (E_{gap}) за GA-BCl₃ хемијске системе коришћењем функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3.

Не постоје претходни експериментални или теоријски подаци о електронским својствима ових једињења, али уочава се исти тренд као код GA-BBr₃ и GA-BI₃ једињења (Слике 6.9., 6.13., и 6.17.). Бележи се да је мерени енергетски процеп у GA-SnI₃ HOIP једињењу ($E_{gap} = 1,90$ eV [8]) израчунат у овој дисертацији коришћењем HSE06 функционала као $E_{gap} = 1,89$ eV. Уколико се јод замени хлором, величина енергетског процепа значајно се повећава, и израчуната вредност коришћењем HSE06 функционала износи $E_{gap} = 2,75$ eV. Слично, према претходним извештајима за GA-GeI₃ ($E_{gap} = 2,70$ eV [9]), најбоље слагање резултата са овом студијом даје хибридни HSE06 функционал ($E_{gap} = 2,73$ eV). Ако се поново замени јодидни анјон са хлоридним, добија се још већи енергетски процеп са HSE06 ($E_{gap} = 3,46$ eV) (погледати Додатак, Табела Д.Т.6.2.7.). Ови трендови указују на могућности подешавања енергетског процепа у разним HOIP материјалима, нпр. могуће је добити мање вредности енергетског процепа за GA-BeCl₃ и GA-ZnCl₃, док се веће вредности енергетског процепа јављају у GA-MgCl₃, GA-CaCl₃,

GA-SrCl₃ и GA-BaCl₃ системима без обзира на примену рачунских метода, а енергетски процепи су чак већи код хлора него код брома (Слика 6.17. и Д.Т.6.2.7.).

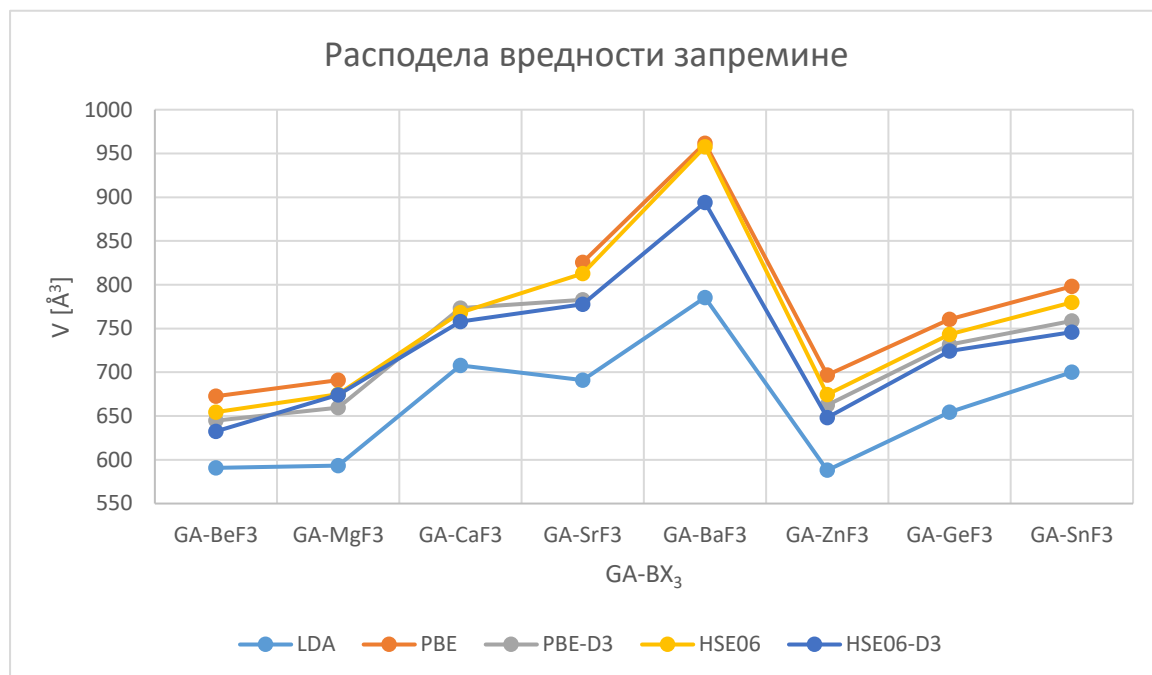
Коначно, приказани су резултати за GA-BF₃, где је GA фиксни гванидинијум катјон C(NH₂)₃⁺, са различитим неорганским катјонима: B = (Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺), а флуор је анјон (потпуни структурни детаљи могу се пронаћи у Додатку, Табела Д.Т.6.2.4., Слика Д.С.6.2.4.). Поново, нема претходних извештаја о овим једињењима, те су најмање истражени HOIP материјали. Сви GA-BF₃ HOIP хемијски системи конверговали су у хексагоналну перовскитску структуру, на пример GA-BeF₃ појављује се у хексагоналној *P6₃/m* (ПГ 176) просторној групи (Слика 6.18.(а)), а GA-MgF₃ HOIP показује хексагоналну *P6₃/mmc* (ПГ 194) просторну групу (Слика 6.18.(б)), без обзира на примењену рачунску методу (Слика 6.18. и Табела Д.Т.6.2.4., Слика Д.С.6.2.4.).



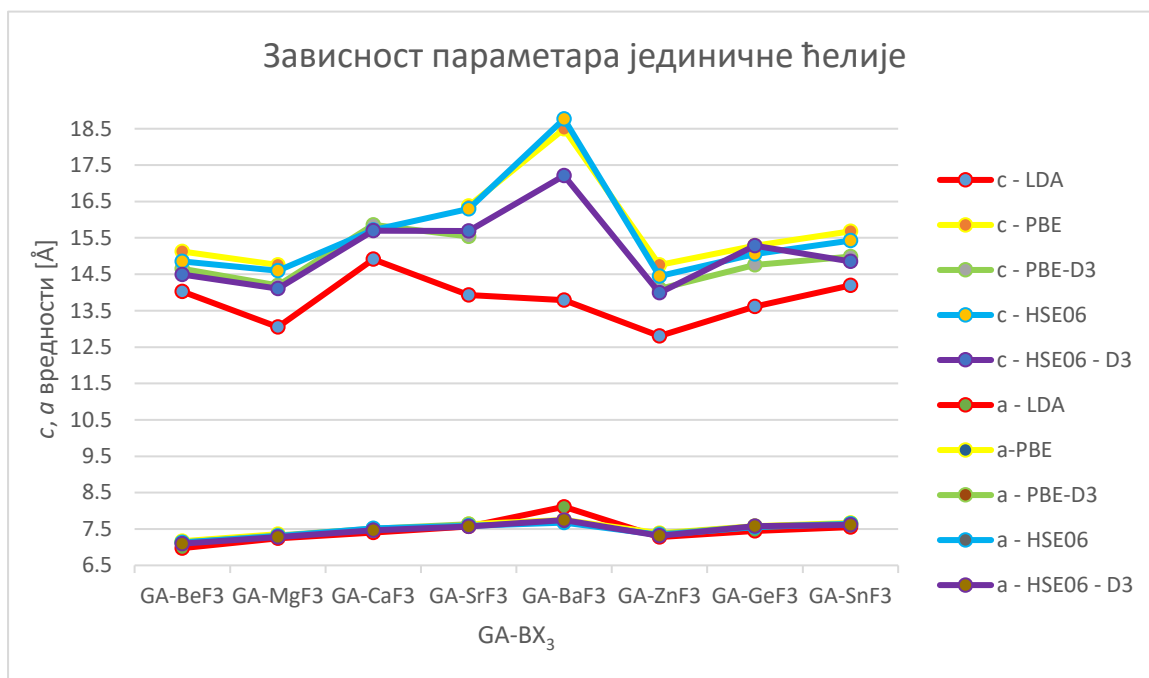
Слика 6.18. Кристална структура GA-BX₃, где је GA гванидинијум катјон C(NH₂)₃⁺, са неколико различитих неорганских катјона: B = (Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺), а X је флуорни анјон. а) GA-BeF₃ HOIP који се јавља у хексагоналној *P6₃/m* (ПГ

176) просторној групи. б) GA-MgF₃ HOIP који се јавља у хексагоналној *P6₃/mmc* (ПГ 194) просторној групи.

Израчунате запремине и величине параметара јединичне ћелије испитаних GA-BF₃ хемијских система, коришћењем функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3, приказани су на Слици 6.19. (потпуни структурни детаљи налазе се у Табели Д.Т.6.2.4.). Уочава се исти основни тренд као и код GA-BI₃, GA-BBr₃ и GA-BCl₃ HOIP структура, без обзира на примену различитих рачунских метода, осим параметра *c* јединичне ћелије који је значајно потцењен при израчунавању методом LDA. Као и у претходним случајевима, улазак баријума на позицију В-катјона доводи до највеће израчунате запремине и највећих промена параметара *a* и *c* јединичне ћелије у зависности од примене одређене DFT методе (Слика 6.19.).



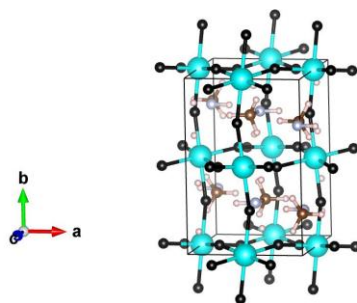
a)



б)

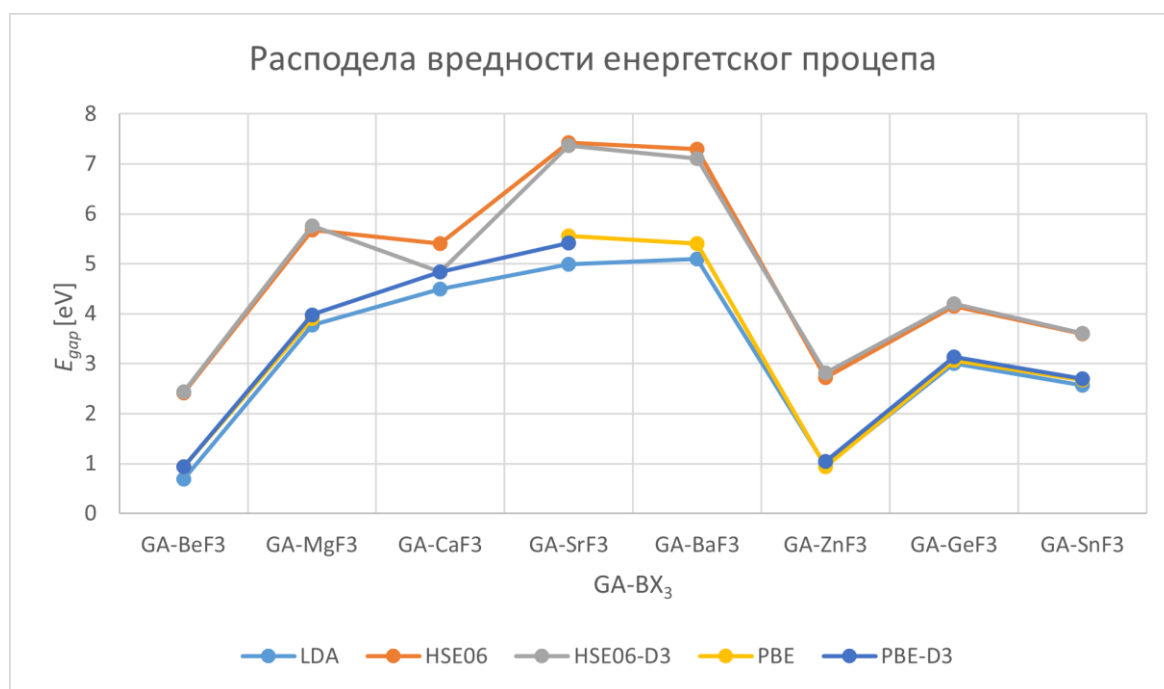
Слика 6.19. Израчунате запремине а) и параметри јединичне ћелије б) у проучаваним GA-BF₃ хемијским системима коришћењем LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3 функционала.

Хибридни метални флуоридни перовскити су најмање истражени HOIP материјали, а претходне теоријске студије о електронским и оптичким својствима су ограничене на ромбичне (CH₃NH₃)BX₃ (B = Sn²⁺, Pb²⁺; X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) перовските, [378] па DFT студија са МА органским катјоном показује нискотемпературну ромбичну фазу која се појављује у просторној групи *Pnma* (ПГ 62) (Слика 6.20.) [378].



Слика 6.20. Кристална структура хибридних метиламонијум калај-флуорид перовскита, MA-SnF₃ HOIP, која се јавља у ромбичној *Pnma* (ПГ 62) просторној групи [378].

Величина енергетског процепа за различита GA-BF₃ једињења предвиђена је коришћењем функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3 (Слика 6.21.). Не постоје претходни експериментални или теоријски подаци о електронским својствима ових једињења са хексагоналном перовскитском структуром, међутим уочава се исти тренд као код GA-BBr₃, GA-BI₃ и GA-BCl₃ једињења, осим за GA-CaF₃ израчунатог коришћењем HSE06 и HSE06+D3 функционала (Слике 6.9., 6.13, 6.17. и 6.21.).



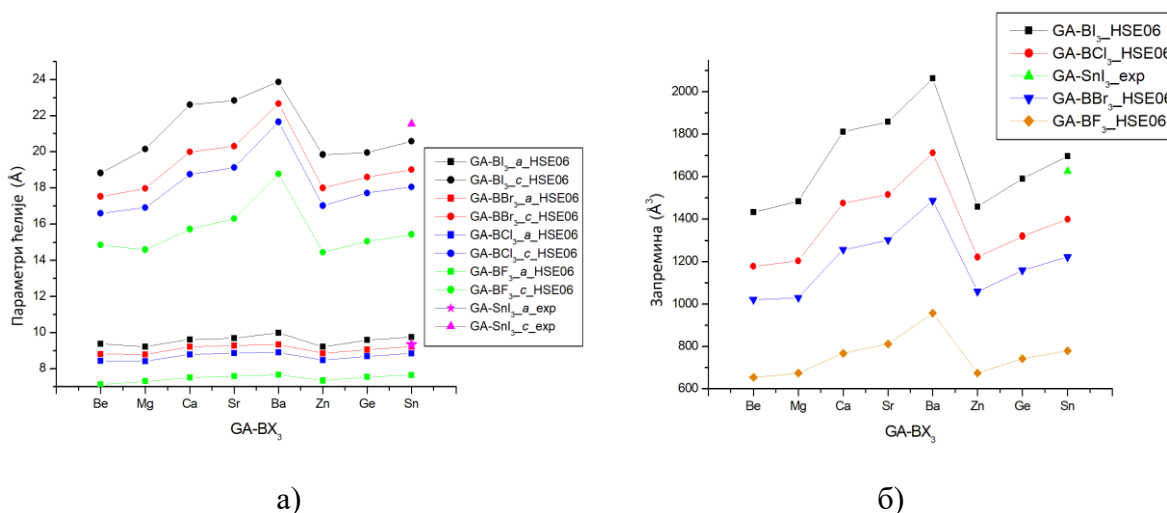
Слика 6.21. Израчунате вредности енергије енергетског процепа (E_{gap}) за GA-BF₃ хемијске системе коришћењем функционала LDA, PBE, PBE+D3, HSE06 и HSE06+D3.

Поређењем вредности енергетског процепа за GA-SnI₃ ($E_{gap} = 1,90$ eV) и GA-SnF₃ на нивоу HSE06, примећује се да замена јода флуором готово удвостручује величину енергетског процепа ($E_{gap} = 3,60$ eV). Слично, поређењем GA-GeF₃ са GA-GeI₃ ($E_{gap} = 2,70$ eV [9]), где је хибридни HSE06 функционал дао $E_{gap} = 2,73$ eV, добија се знатно већа вредност енергетског процепа за GA-GeF₃ на нивоу HSE06 ($E_{gap} = 4,15$ eV) (погледати Табелу Д.Т.6.2.8.). Поново, могу се добити релативно мале вредности енергетског процепа за GA-BeF₃ и GA-ZnF₃, док се веће вредности јављају код система GA-MgF₃, GA-CaF₃, GA-SrF₃ и GA-BaF₃, без обзира на коришћени рачунски приступ (Слика 6.21.

и Табела Д.Т.6.2.8.). Ово је у складу са недавним теоријским студијама ромбичне фазе гванидинијум калај халогенидних перовскита $C(NH_2)_3SnX_3$, $X = Cl^-, Br^-, I^-$, на нивоу DFT [159, 352]. У тим студијама је уочено да сва дизајнирана једињења формирају термодинамички стабилне тродимензионалне перовскитске структуре и да величина енергетског процепа расте редом од јода ка хлору, што је у сагласности са резултатима представљеним у овој дисертацији.

У циљу бољег разјашњења трендова и корелација у хексагоналним $GA-BX_3$ једињењима, $GA = C(NH_2)_3^+$, $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$ и $X = (I^-, Br^-, Cl^-, F^-)$ израчунатим у оквиру ове дисертације, извршена је укупна анализа свих пређашњих резултата.

Треба имати у виду да је једини систем за који су доступни експериментални структурни подаци хексагонална перовскитска структура $GA-SnI_3$ [8], а најбоље слагање између теорије и експеримента добијено је употребом HSE06 функционала, где је c -параметар благо потцењен, док су a -параметар и запремина благо прецењени (видети Сliku 6.22. и Додатак, Табеле Д.Т.6.2.1.–Д.Т.6.2.8.); док се напомиње да структура експериментално познатог $GA-GeI_3$ једињења не припада хексагоналној перовскитској структури.



Слика 6.22. Израчунати параметри јединичне ћелије а) и запремине б) за $GA-BX_3$ једињења, коришћењем HSE06 функционала.

Слично томе, најбоље слагање између експериментално одређених и израчунатих вредности енергетског процепа за GA-SnI₃ и GA-GeI₃, добијено је HSE06 функционалом. Стога, у овом одељку се анализирају само трендови у резултатима добијеним помоћу HSE06 функционала за свих 32 HOIP једињења која су истражена. На почетку, разматрају се параметри јединичне ћелије и запремине за све GA-BX₃ HOIP системе. Највеће вредности параметара јединичне ћелије и запремине јединичне ћелије, уочени су за Ba, док су најмање запремине HOIP-ова нађене за Zn и Be атоме, за дати халоген.

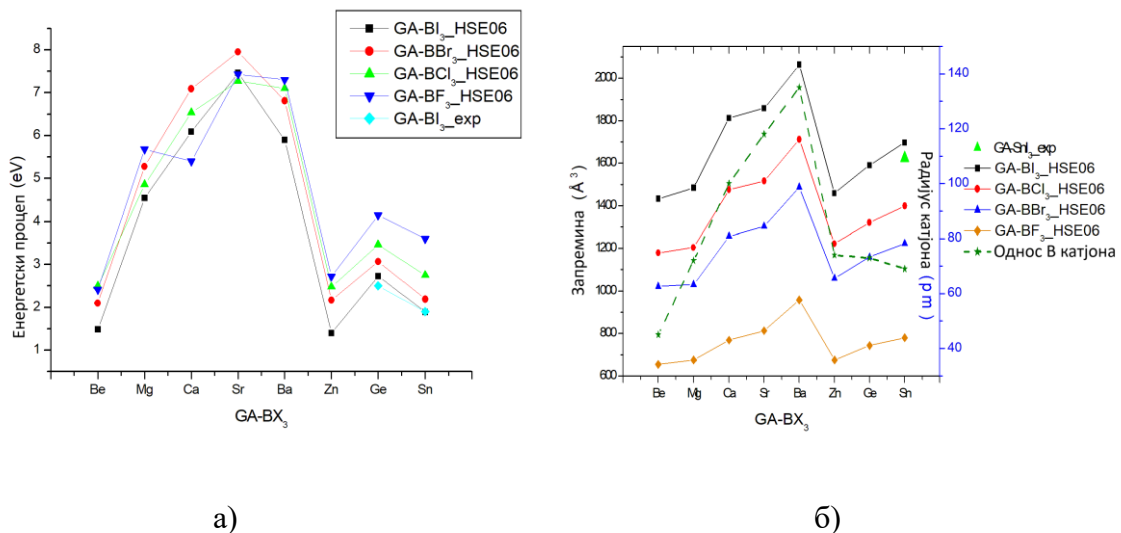
Слично томе, упоређене су вредности енергетског процепа за сва израчуната HOIP једињења помоћу HSE06 функционала (Слика 6.23.(a)), а поред тога је приказан и преглед израчунатих параметара јединичне ћелије и енергетских процепа за GA-SnX₃ (GA = C(NH₂)₃⁺, X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻), заједно са другим израчунатим и експериментално посматраним структурним варијантама перовскитских једињења халогенида калаја (Табела 6.6.). Као што је већ напоменуто, најбоље слагање са измереном вредношћу енергетског процепа за GA-SnI₃ једињење ($E_{gap} = 1,90$ eV [8]) добијено је помоћу рачуна HSE06 функционалом ($E_{gap} = 1,89$ eV), а слично и у случају GA-GeI₃ ($E_{gap} = 2,70$ eV [9] у односу на $E_{gap} = 2,73$ eV) (видети Табелу 6.6. и Сliku 6.23.(a), и Додатак).

Табела 6.6. Преглед израчунатих параметара јединичне ћелије и енергетских процепа за GA-SnX₃ једињења (GA = C(NH₂)₃⁺, X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻), заједно са другим израчунатим и експериментално посматраним кристалним структурама перовскита калаја халогенида.

Једињење	Тип структуре	Параметри јединичне ћелије (Å)	Запремина (Å ³)	E_{gap} (eV)	Литература
θ -C(NH ₂) ₃ SnI ₃	Хексагонална	$a = 9,75, c = 20,59$	1696,57	1,89	HSE06*
θ -C(NH ₂) ₃ SnBr ₃	Хексагонална	$a = 9,22, c = 19,01$	1398,53	2,19	HSE06*
θ -C(NH ₂) ₃ SnCl ₃	Хексагонална	$a = 8,85, c = 18,05$	1223,08	2,75	HSE06*
θ -C(NH ₂) ₃ SnF ₃	Хексагонална	$a = 7,64, c = 15,43$	779,86	3,60	HSE06*
θ -C(NH ₂) ₃ SnI ₃	Хексагонална	$a = 9,33, c = 21,55$	1624,59	1,90	[385]
C(NH ₂) ₃ SnCl ₃	Ромбична	$a = 8,05, b = 12,41, c = 17,83$	1781,09	3,00	[386]
C(NH ₂) ₃ SnBr ₃	Ромбична	$a = 8,42, b = 12,86, c = 18,37$	1990,71	2,47	[386]
C(NH ₂) ₃ SnI ₃	Ромбична	$a = 8,96, b = 14,17, c = 19,02$	2414,64	1,78	[386]

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$	Моноклинична	$a = 5,69, b = 8,23,$ $c = 7,94, \beta = 93,2^\circ$	371,82	3,69	[387]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$	Кубична	$a = 5,89$	204,34	2,15	[387]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$	Ромбична	$a = 8,49, b = 13,02, c = 9,15$	1011,44	1,12	[388]
$(\text{CH}_3)_3\text{NHSnI}_3$	Тригонална	$a = 16,04, c = 72,23$	16093,00	2,55	[385]
$\kappa\text{-}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{SnI}_4$	Ромбична	$a = 13,05, b = 13,56, c = 9,35$	1653,58	2,10	[385]
$(\text{CH}_3)_4\text{NSnI}_4$	Ромбична	$a = 8,84, b = 8,62, c = 27,56$	2099,30	2,60	[389]
$\mu\text{-}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{SnI}_3$	Хексагонална	$a = 8,97, c = 23,08$	1606,70	2,18	[385]
$\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$	Ромбична	$a = 12,51, b = 12,52,$ $c = 12,51$	1959,20	1,41	[390]
$\theta\text{-}$ $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$	Хексагонална	$a = 9,23, c = 15,29$	1127,22	2,15	[385]
$\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5\text{SnI}_3$	Тригонална	$a = 9,27, c = 34,92$	2601,00	2,20	[385]

*Резултати из ове докторске дисертације.



Слика 6.23. а) Израчунате вредности енергетског процепа.; б) Однос запремине/радијуса катјона.; у GA-BX_3 HOIP системима, коришћењем HSE06 функционала.

Такође, треба напоменути да је експериментално посматрана структура типа перовскита у GA-GeI_3 различита од прототипа који је испитан у овој студији. Слично томе, многи резултати у литератури за HOIP једињења односе се на друге органске компоненте и/или друге варијанте кристалне структуре (видети Табелу 6.6.). Са Сlike 6.23.(a) може се закључити да се мање вредности енергетског процепа систематски

добијају за $GA-BeX_3$ и $GA-ZnX_3$ HOIP-ове, затим следе перовскити који садрже Ge и Sn, док се веће вредности енергетског процепа очекују за катјоне Mg, Ca, Sr и Ba, што је у складу са израчунатим запреминама и параметрима јединичне ћелије.

Поред тога, ако се размотре општи трендови у Периодном систему елемената, може се закључити да су најпожељнија оптоелектронска и структурна својства показале комбинације кандидата са катјоном прелазног метала са највишом електронегативношћу и халогеним ањоном са најнижом електронегативношћу; напомињући да је електронегативност често обрнуто корелисана са величином атома (видети Сliku 6.6.). Стога, поређењем израчунатих запремина у односу на радијус катјона у $GA-BX_3$ системима, израчунатим помоћу HSE06 функционала (Слика 6.23.(б)), као што се и могло очекивати, уочава се позитивна корелација између величине катјона и израчунате запремине HOIP једињења. Само радијуси катјона Sn, и слично Ge, не прате у потпуности овај тренд, што се дешава због чињенице да се и Sn и Ge обично приписује оксидационо стање +4 када се разматрају у октаедарском окружењу у *Shannon*-овој бази података за радијусе катјона [281].

У више студија утврђене су одређене везе између дужине странице јединичне ћелије, електронегативности катјона/ањона и вредности енергетског процепа, као и стабилности структуре под утицајем присуства водоничних веза из органске фазе [353, 355-360, 391]. Такође, специфичности у формирању типичне перовскитске кристалне структуре јединичне ћелије уочене су код кандидата са Mg, Be, Ge и Zn, што се може повезати са највећим вредностима атомских радијуса катјона у поређењу са осталим кандидатима. Поред тога, катјони Ba и Sr показали су случајеве компресије јединичне ћелије и благу деформацију октаедра. Слично запажање је уочено и у другим слојевитим хибридним органско-неорганским перовскитима базираним на гванидинијуму са малом димензијом [361, 363].

Резултати израчунатих структура следе тренд по којем се енергетски процес повећава са електронегативношћу ањона. Слично томе, сви кандидати следе тренд зависности енергетског процепа од електронегативности катјона (већа

електронегативност катјона доводи до мање вредности енергетског процепа). Међутим, одступања од овог тренда уочена су за једињења на бази берилијума. На пример, при употреби HSE06 хибридног функционала, GA-BeF₃ је показао мањи енергетски процеп од GA-ZnF₃, иако берилијум има нешто мању електро­негативност од цинка. Насупрот томе, за системе који садрже јодиде очекивани тренд је био задржан, при чему је GA-BeI₃ имао већи енергетски процеп у поређењу са GA-ZnI₃. Поред тога, баријум са јодом, флуором и хлором показао је нешто мањи енергетски процеп од одговарајућих једињења заснованих на стронцијуму и калцијуму (иако баријум има мању електро­негативност од стронцијума и калцијума), као и германијум у поређењу са калајем. Дакле, зависност вредности енергетског процепа од електро­негативности катјона зависи од групе периодног система којој катјон припада, као и од одговарајућег атомског радијуса.

Енергетски процеп за једина два експериментално позната перовскитска једињења у овом истраживању GA-SnI₃ ($E_{gap} = 1,89$ eV) и GA-GeI₃ ($E_{gap} = 2,70$ eV) показују најбоље слагање са резултатима добијеним помоћу HSE06 функционала ($E_{gap} = 1,90$ eV и $E_{gap} = 2,73$ eV, редом). Израчунавање енергетских процепа за сва остала предвиђена GA-BX₃ једињења приказана у овој дисертацији, јасно указује на велике могућности за подешавање величине енергетског процепа одабиром одговарајућих комбинација В-катјона и Х-анјона, нпр. мање вредности енергетског процепа су типичне за GA-BeX₃ и GA-ZnX₃ једињења, док су највеће вредности енергетског процепа уочене за GA-MgX₃, GA-CaX₃, GA-SrX₃ и GA-BaX₃.

Укључивање дисперзионих корекција у прорачуне довело је до смањења вредности енергетског процепа код скоро свих кандидата, међутим, ова корекција није дала резултате приближније доступним експерименталним вредностима.

У хибридним перовскитима, опсег апсорпције директно је одређен енергетским процесом, на који јако утиче избор и анјона и катјона [111–113]. Електро­негативнији анјони (нпр. F⁻, Cl⁻) обично доводе до већих енергетских процепа, чиме се ивица апсорпције помера ка ултраљубичастом региону и смањује апсорпција видљиве светлости. Насупрот томе, мање електро­негативни и већег атомског радијуса анјони (нпр.

Br^- , Γ) снижавају енергетски процеп, проширујући апсорпцију у видљиви или чак блиски инфрацрвени регион, што је повољно за фото-напонске и фотокаталитичке примене. По питању избора катјона, величина и електронска природа органског или неорганског катјона утичу на структурни фактор толеранције, деформисање кристалне решетке и степен преклапања орбитала. Мањи катјони (нпр. MA , Be^{2+}) могу стабилизovati веће енергетске процепе, док већи или поларнији катјони (нпр. FA , Sn^{2+} уместо Pb^{2+}) могу смањити енергетски процеп и проширити опсег апсорпције. Дакле, пажљивим избором и комбиновањем катјона и анјона могуће је подесити енергетски процеп и тиме контролисати опсег апсорпције хибридних перовскита.

У овом истраживању приказане су структуре са теоријским опсегом енергетског процепа од 1,4 eV (GA-ZnI_3 , добијен са HSE06 функционалом) до 7,95 eV (GA-SrBr_3 , добијен са HSE06 функционалом). На крају, као што је претходно показано, најпожељнија оптоелектронска и структурна својства показале су комбинације кандидата са катјоном прелазног метала највеће електронегативности и анјоном халогена најмање електронегативности (GA-ZnI_3 и GA-BeI_3), док је електронегативност често у обрнутој корелацији са величином атома.

У овој дисертацији, у циљу унапређивања и дизајна нових напредних материјала са унапређеним својствима (попут оптоелектронских, антиканцерогених, фотокаталитичких, итд.), истраживани су енергетски пејзажи, нове структуре и својства чистих и допираних једињења на бази TiO_2 и хибридних органско-неорганских 2D и 3D материјала теоријским и експерименталним методама. Праћене су структурно-својствене промене, као и интеракције са молекулом аминокиселине глутамин (Л). У циљу производње што ефикаснијих соларних ћелија и повећања проводљивости и опсега апсорбације, моделоване су хибридне органско-неорганске перовскитске структуре са органским катјоном гванидинијумом и различитим неорганским катјонима и анјонима. Теоријски прорачуни су вршени DFT методом, помоћу различитих функционала и кодова, док су нанопрахови синтетисани из раствора, а потом карактерисани одговарајућим физичко-хемијским методама и испитана је њихова потенцијална примена.

Извршени су *ab initio* прорачуни коришћењем DFT апроксимације са функционалима LDA-PZ, GGA-PBE, B3LYP, HSE06, GGA-PBE+D3 и HSE06+D3, у оквиру програмских пакета Crystal17 и Quantum Espresso, док су експерименталне карактеризације синтетисаних наноправова вршене методама XRD, BET, SEM + EDS, као и применом одређених фотокаталитичких реакција.

Резултати добијени у овој дисертацији пружају информације које треба да допринесу будућим истраживањима ових система, као и о њиховој потенцијалној научној и технолошкој примени, а на основу приказаних резултата и дискусије могу се извести следећи закључци:

- Детаљна структурна својства након *ab initio* оптимизација једанаест различитих кристалних модификација TiO_2 су добијена, а према $E(V)$ кривама за седам различитих модификација и рангирања тоталне енергије добијених LDA-PZ функционалом, најстабилнија модификација је TiO_2 -II (колумбит). Експериментални подаци имплицирају структуру рутила као термодинамички најстабилнију, док претходни теоријски подаци указују на најнижу тоталну

енергију за структуру типа $\text{TiO}_2\text{-II}$, који се у режиму високог притиска трансформише у ZrO_2 и $\text{TiO}_2\text{-R}$ модификацију.

- *Ab initio* резултати за полиморфе TiO_2 су веома осетљиви на избор функционала и базичног сета, па треба бити опрезан при одабиру рачунске методологије за њихово истраживање.
- Изабрана LDA-PZ метода са LCAO базичним сетом може бити користан алат за истраживање структура TiO_2 у екстремним условима.
- Вредности енергетског процепа израчунате у овом истраживању су ниже од оних добијених експериментално за структуре анатаза и рутила, што се и очекује у рачунима са DFT-LDA функционалом.
- Да би се истражили чврсти раствори једињења $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$ као функција допирања сумпором, *ab initio* моделовање је спроведено коришћењем DFT методе. Конкретно, чврсти раствори $\text{TiO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ и 1) са анатазом, рутилом и CdI_2 типом кристалне структуре су испитивани коришћењем LDA-PZ и GGA-PBE функционала. За сваки од хемијских система $E(V)$ и $H(p)$ криве су генерисане, а кристалне структуре, симетрија и фазни прелази анализирани. Пронађени су експериментално посматрани типови структуре као најниже енергије минимума у чистом TiO_2 и TiS_2 у складу са претходним истраживањима.
- У случају мешаних једињења $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$, већина испитиваних структура су деформисани модели почетних типова структура, са смањеном укупном кристалном симетријом. Највеће промене симетрије настале допирањем сумпором налазе се у CdI_2 модификацији.
- Потпуно нови фазни прелази из TiO_2 у TiS_2 са постепеним повећањем од 25 % сумпора у систему су израчунати, показујући минимуме најнижих енергија. Поред израчунатих структура основног стања, неколико занимљивих метастабилних структура се појављује заједно са овим фазним прелазима, а можда је један од најзанимљивијих резултата фазни прелаз изазван притиском који се налази у TiOS структури.

- Први опис електронских својстава мешаних $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$ једињења у кристалном облику је представљен, а затим истражен структурно–својствени однос. Утврђено је да ће повећање сумпора у систему смањити ширину енергетског процепа, што је у слагању са подацима из литературе. Ова студија ће бити од помоћи за фундаментално разумевање кристалних система $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$ са супституцијом анјона, у разјашњавању електронских својстава нпр. чистог једињења TiS_2 , као и помоћи у могућим будућим применама оптичких и електронских својстава.
- Посебно интересантном у овој дисертацији се показала фаза прелаза високог притиска у једињењу TiOS , где је индиректан/директан и метални карактер пронађен као функција притиска, што је веома применљиво у индустрији и технологији.
- У овој докторској дисертацији је представљено рачунарско истраживање енергетског пејзажа, на *ab initio* нивоу, система молекула + супстрат — глутамин на чистом и допираном TiO_2 (анатаз), у вакууму. Испитиване су могуће органско-неорганске интеракције система у зависности од својстава испитиваног TiO_2 материјала који може бити применљив као потенцијално антиканцерогено средство и/или терапеутик на нано нивоу. Испитивани су системи различитих конформација глутамина на квази-2D-слабовима, са оријентацијама 001 и 101 површинама чистог и $\text{Au} / \text{Ag} / \text{Cu}$ допираног анатаза, у циљу имитације интеракције наночестица и молекула аминокиселине.
- *Ab initio* прорачуни система молекула + супстрат — глутамин на чистом и допираном TiO_2 , у вакууму, су изведени на DFT нивоу са LDA и GGA-PBE функционалима, имплементирани у два различита кода — Crystal17 и Quantum Espresso. Због ниске симетрије система и великог броја укључених атома, ови прорачуни су били рачунски веома скупи и захтевали су велику меморију, стога је примењена нова итеративна метода тражења нискоенергетских минимума за површинске системе типа молекула на керамици, смењивањем допираних и

недопираних површина, што се показало веома ефикасним за ову врсту органско-неорганских система.

- Примењен је поједностављен модел у којем је молекул глутаминa приближаван површини анатаза у вакууму, без укључивања медијума и топлотних ефеката као у симулацијама молекулском динамиком.
- Испитивани материјал, анатаз, показао се као материјал са појачаним интеракцијама са молекулом глутаминa након Au / Ag / Cu допирања у поређењу са чистом површином. Штавише, одабиром различитих типова допаната супстрата анатаза и варирањем почетне оријентације молекула, овај нанокристални материјал се може користити за фино подешавање физичких и хемијских интеракција са молекулом глутаминa — или изазивањем декомпозиције молекула (дисоцијације групе атома /H атома молекула).
- 001 површине анатаза су показале јаче интеракције од 101 површина, што је у складу са ранијим истраживањима [88-90, 106, 107, 126].
- Једна од минималних конформација глутаминa на недопираној 001 површини показала је најнижу енергију интеракције за цео скуп молекула испитане конфигурације, заједно са директним везама између атома Au/Cu допаната и молекула, док површине 001 допиране са Ag преферирају адсорпцију O–H везивањем, праћену декомпозицијом молекула и показале су најнижу енергију интеракције међу дисосованим конфигурацијама молекула. Cu-допиране 001 површине углавном имају тенденцију декомпозиције молекула и показују највећи енергетски добитак.
- 101 површина је показала јаче физичке интеракције, што углавном доводи само до губитка атома водоника са опсегом раздвајања C–H од 1,208–1,278 Å, и за чисте и за допиране површине. Au-допирана површина 101 анатаза са одвајањем H атома молекула показала је највећи енергетски добитак, док је Ag-допирана 101 површина слаба показала углавном физичку интеракцију и показала најснажнију

енергију интеракције за структуре неодвојених атома Н и највећи енергетски добитак. Си-допирани 101 површине индукују одвајање атома водоника.

- Најважнији резултат ове студије могао би бити да, чак и без излагања система високим температурама или зрачења високоенергетским фотонима, се налази да управо једноставан процес адсорпције глутаминa на TiO_2 површине (чисте или, још јаче, на допирани) може локално ослободити довољно енергије да доведе до декомпозиције молекула.
- Извршена је (упоредити табеле Д.Т.6.1.20. и Д.Т.6.1.21.) конверзија енергија декомпозиције (разлика између крајње локалне минималне енергије и *single point* енергије почетне конфигурације система) у еквивалентне локалне температуре (К), где је ради једноставности претпостављено да је ослобођена енергија подједнако распоређена по атомима молекула. На тај начин, добијене температуре одговарају локалном загревању молекула доступном за декомпозицију у условима привремене топлотне равнотеже, пре него што се вишак енергије дисипира на све наночестице у медијуму. Овај кратак временски интервал одговара ентропијском доприносу слободној енергетској баријери реакције [392], аналогно предфактору учесталости покушаја у транзиционој теорији стања [393, 394].
- Пошто је могуће пратити кретање система од почетне конфигурације ка различитим локалним минимумима (недисосован и дисосован молекула на површини), разлике у енергијама између почетне и коначних конфигурација представљају горње границе енергетских баријера између тих локалних минимума на енергетском пејзажу. Прецизније вредности ових прелазних баријера могу се добити методама као што су алгоритам прописаног пута (енг. *Prescribed Path*) [395] узорковање путање прелаза (енг. *Transition path sampling*) [396], методе гурнуте еластичне траке (енг. *Nudged elastic band methods*) [397] или алгоритам прага (енг. *Threshold algorithm*) [398].

- Добијене еквивалентне локалне температуре показују прилично високе вредности, довољне да омогуће прелазак преко већине енергетских баријера система.
- Према подацима Родантеа и сарадника [399] енергија активације за термичку декомпозицију глутаминa износи $E_a = 5,9 \text{ kcal/mol}$ у температурном опсегу $T = 173\text{--}481 \text{ }^\circ\text{C}$. Локалне температуре добијене у прорачунима ове дисертације знатно су више, чак и ако се претпостави да суседни атоми апсорбују део ослобођене енергије. У реалним условима, присуство медијума (течности, ткива) уместо вакуума додатно би снизило ефективну локалну температуру. Ипак, коначни циљ — каталитичко разлагање глутаминa наночестицама TiO_2 — остаје достижан. Могућа забринутост односи се на нежељене ефекте због високих еквивалентних локалних температура. Међутим, треба разликовати краткотрајне локалне температуре на нанометарском нивоу, које управљају реакцијом, од стабилне телесне температуре на микро- и милиметарској скали. Будући да околна течност и ткиво апсорбују и распршују ослобођену енергију, уобичајена примена TiO_2 наночестица не би требало да доведе до значајног глобалног пораста температуре у телу.
- На 001 површинама анатаза са O-C-O одвојеним ланцима појављују се две различите молекуларне структуре ($\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}$ (Оријентација-4—Минимум 4) и $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$ (Оријентација-4—Минимум 3, Оријентација-6—Минимум 3, Оријентација-4—допиран Ag/Cu , и Оријентација-6— Ag -допиран) без прстенова, које су у појединим случајевима хемијски везане за TiO_2 преко кисеоника. Ниједан од ових продуката није идентификован као једињење са познатим негативним утицајем на људско здравље. Ипак, ефекти околине на систем глутамин + TiO_2 , као и одговор на локално ослобађање енергије и потенцијалне нежељене биолошке последице, захтевају даља експериментална и теоријска истраживања.

- Будућа теоријска истраживања природно треба усмерити ка укључивању течног медијума, како би се реалније описало кретање молекула глутаминa на површини TiO_2 . Ова дисертација представља „прве увиде“ у могућност примене допираног и недопираног TiO_2 за каталитичко разлагање глутаминa, кроз поједностављен модел система. Велики број минималних конфигурација, и декомпонованих (дисоцијација групе атома/одвајање H атома) и недекомпонованих, анализираних у овом раду доприноси разумевању интеракција глутаминa са TiO_2 површином, која се може посматрати као потенцијални антиканцерогени материјал.
- Резултати јасно указују да интеракције глутамин– TiO_2 могу бити од суштинског значаја, било корисног (разлагање штетних молекула), било штетног (оштећење биомолекула), и да их је потребно даље истражити. Посебно је показано да комбинација недопираних и локално $\text{Au} / \text{Ag} / \text{Cu}$ -допираних површина анатаза омогућава контролу брзине адсорпције и разлагања аминокиселине. Ове информације могу бити од користи у дизајну нових или побољшаних лекова и терапијских система на наноскали, подржавајући потенцијалну примену TiO_2 наночестица као антиканцерогеног или антимикуробног средства, како је већ сугерисано у литератури.
- Методе и резултати представљени у овој студији преносиви су на испитивање и других органских молекула на керамичким и метал-оксидним површинама, чиме се отварају могућности за дизајн нових антиканцерогених материјала, система за испоруку лекова и терапија на наноразмерама. Поред медицинске примене, добијени увиди могу бити релевантни и за области заштите животне средине, каталитичких процеса, материјала отпорних на корозију, као и конверзију и производњу зелене енергије.
- Истраживање перовскита у оквиру ове дисертације усмерено је на перовските без олова, односно хибридне органско-неорганске перовските (HOIP), састава GA-BX_3 — $\text{GA} = \text{гванидинијум } \text{C}(\text{NH}_2)_3^+$, $\text{B} = (\text{Sn}^{2+}, \text{Ge}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+})$ и $\text{X} = (\text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-)$. Циљ је повећање хемијске стабилности, као и

модификовање и смањење енергетског процепца кристала, што доприноси бољој проводљивости и ширењу апсорпционог опсега. На тај начин омогућава се развој ефикаснијих, еколошки прихватљивих соларних ћелија на бази перовскита.

- *Ab initio* прорачуни својстава $GA-BX_3$ довели су до 32 нова, безоловна и нетоксична HOIP материјала који показују широк распон вредности енергетског процепца. Рачуни су извршени комбиновањем претраге засноване на „*data mining*“ методи у оквиру ICSD базе података са локалним минимизацијама на нивоу теорије функционала густине (DFT), уз примену пет различитих функционала: апроксимација локалне густине (LDA), Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE), PBE са дисперзионом корекцијом (PBE+D3), као и HSE06 (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) хибридни функционал и HSE06 са дисперзионом корекцијом (HSE06+D3).
- Након структурне оптимизације, сви кандидати су задржали хексагоналну симетрију, али у оквиру две различите просторне групе - $P6_3/m$ (ПГ 176) и $P6_3/mmc$ (ПГ 194), при чему је полазна структура припадала групи 176 ПГ. Код појединих кандидата уочена је компресија јединичне ћелије и благе деформације октаедра. Ови резултати су у складу са литературним подацима, где су забележена слична понашања у другим слојевитим хибридным органско-неорганским перовскитима на бази гванидинијума.
- Најпожељнија оптоелектронска и структурна својства добијена су за комбинације кандидата који садрже катјон прелазног метала са највишом електронегативношћу и ањон халогена са најнижом електронегативношћу. Резултати израчунатих структура следе тренд по којем се енергетски процеп повећава са електронегативношћу ањона. Слично томе, сви кандидати следе тренд зависности енергетског процепца од електронегативности катјона (већа електронегативност катјона доводи до мање вредности енергетског процепца). Међутим, одступања од овог тренда уочена су у неколико случајева, па се може закључити да зависност вредности енергетског процепца од електронегативности

катјона зависи од групе периодног система којој катјон припада, као и од одговарајућег атомског радијуса.

- Енергетски процеп за једина два експериментално позната перовскитска једињења у овом истраживању GA-SnI_3 ($E_{\text{gap}} = 1,89 \text{ eV}$) и GA-GeI_3 ($E_{\text{gap}} = 2,70 \text{ eV}$) показују најбоље слагање са резултатима добијеним помоћу HSE06 функционала ($E_{\text{gap}} = 1,90 \text{ eV}$ и $E_{\text{gap}} = 2,73 \text{ eV}$, редом). Израчунавање енергетских процепа за сва остала предвиђена GA-BX_3 једињења приказана у овој дисертацији, јасно указује на велике могућности за подешавање величине енергетског процепа одабиром одговарајућих комбинација В-катјона и Х-анјона, нпр. мање вредности енергетског процепа су типичне за GA-BeX_3 и GA-ZnX_3 једињења, док су највеће вредности енергетског процепа уочене за GA-MgX_3 , GA-CaX_3 , GA-SrX_3 и GA-BaX_3 .
- Укључивање дисперзионих корекција у прорачуне довело је до смањења вредности енергетског процепа код скоро свих кандидата, међутим, ова корекција није дала резултате приближније доступним експерименталним вредностима. Са друге стране, само су два од тридесет два кандидата/једињења експериментално потврђена, тако да дисперзионе корекције могу имати значајнију улогу у већини предвиђених система.
- У овом истраживању приказане су структуре са опсегом енергетског процепа од $1,4 \text{ eV}$ (GA-ZnI_3 , добијен са HSE06 функционалом) до $7,95 \text{ eV}$ (GA-SrBr_3 , добијен са HSE06 функционалом). На крају, као што је претходно показано, најпожељнија оптоелектронска и структурна својства показале су комбинације кандидата са катјоном прелазног метала највеће електронегативности и анјоном халогена најмање електронегативности (GA-ZnI_3 и GA-BeI_3), док је електронегативност често у обрнутој корелацији са величином атома.
- Даља истраживања структурних и електронских својстава пружиће увид у потенцијалне примене ових нових хибридних органско-неорганских

перовскитских структура, нарочито као халогенидних перовскитских соларних ћелија (PSC).

- За структурно-својствена испитивања различитих модификација TiO_2 , LDA-PZ метода се показала као најпоузданија за прорачуне кристалних 3D система, док је GGA-PBE функционал дао најпрецизније резултате у прорачунима 2D система.
- У случају теоријских испитивања и описивања хибридни перовскитских структура и њихових својстава, HSE06 хибридни функционал се показао као најпоузданији за поређење са доступним експерименталним подацима.
- Структуре анатаза допирани различитим концентрацијама сребра, злата и бакра генерисане су методом замене једног Ti атома у суперћелијама типа $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$ и $6 \times 6 \times 6$, што одговара концентрацијама допанта од 6,25 %, 1,85 % и 0,93 %, респективно. У циљу праћења промене својстава услед додавања малих количина метала, спроведени су DFT прорачуни применом LDA функционала. Резултати су показали губитак полупроводничких и појаву проводних особина, док прорачун за најнижу концентрацију допанта бакра није конверговао. Иако су испитиване концентрације метала (Ag, Au и Cu) биле веома мале, показало се да су и оне довољне да TiO_2 изгуби полупроводнички карактер. Ови прорачуни су били изузетно рачунарски захтевни — чак и при малим концентрацијама допаната локалне оптимизације су захтевале дуго време извршавања и значајне ресурсе суперрачунара — што додатно потврђује сложеност система и осетљивост електронске структуре на присуство метала. Управо због ових резултата, исти састави су одабрани за даља експериментална испитивања. У циљу праћења и контроле резултата који су добијени теоријским прорачунима, за исте те саставе урађена је и експериментална синтеза и применом различитих експерименталних метода контролисан утицај допанта на кристалну структуру и особине проучаваних састава.
- Описана је и спроведена синтеза TiO_2 нанокристалног праха, чистог и допираних катјонима Ag, Cu и Au, у различитим концентрацијама (0,93 %, 1,85 % и 6,25 %).

Као полазни прекурсор коришћен је титанијум(IV)-изопророксид, а синтеза је спроведена модификованом сол-гел методом путем контролисане хидролизе и кондензације. Узорци су након сушења на 60 °C термички третирани на 400, 600 и 800 °C, а током поступка допирања додаване су одговарајуће количине прекурсора метала.

- Рендгенском дифракцијом је потврђено да је анатаз доминантна кристална фаза у свим испитиваним узорцима TiO_2 допираним са Ag, Cu и Au. Допирање сребром и бавром није довело до формирања нове фазе TiO_2 , али су регистроване секундарне фазе – код узорака са сребром у виду једињења која потичу од прекурсора, а код бакра у виду органских остатака. Са друге стране, допирање златом је показало значајне разлике: већ при најнижој концентрацији Au (0,93 %) поред анатаза јављају се и рутил као секундарна фаза и елементарно злато. Са порастом садржаја злата повећава се удео рутилне фазе и количина слободног злата у узорцима. Присуство органске фазе у узорцима допираним са сребром и бавром указује на то да можда треба изабрати другу врсту прекурсора код ког би се лакше одстранио органски део заостао након синтезе, док присуство елементарног злата код узорака допираних златом указује на то да је пређена граница растворљивости злата у TiO_2 и потребно је знатно смањити концентрацију метала да би се избегло издвајање чистог допанта.
- Анализа параметара јединичне ћелије показала је да улазак Ag и Cu у структуру TiO_2 не доводи до значајнијих промена у параметрима кристалне решетке, док је код узорака допираних златом забележено благо повећање параметра a уз истовремено смањење параметра c . Ова појава повезује се са значајно већим јонским радијусом Au^+ у односу на Ti^{4+} , што ограничава могућност потпуне супституције у решетки и објашњава присуство слободног злата у узорцима.
- Добијени резултати су у складу са теоријским прорачунима и потврђују да тип и величина катјона значајно утичу на стабилност и структуру TiO_2 , као и на границу растворљивости допанта у анатазној решетки.

- Приказани су резултати SEM/EDS анализе нанопрахова анатаза допираних са Ag, Cu и Au у различитим концентрацијама. SEM микрографије су омогућиле увид у морфологију површина, док су EDS спектри дали податке о хемијском саставу и омогућили израчунавање емпиријских формула. Анализа је показала да се у свим узорцима јавља одступање од идеалне стехиометрије TiO_2 , као и присуство угљеника, што се приписује остацима органских примеса. Код узорака са сребром и бавром уочене су варијације у односу $\text{Ti}^{4+}:\text{O}^{2-}$ и различити нивои површинске контаминације, док су код узорака са златом SEM микрографије откриле издвојене куглице Au на површини, што указује да злато не улази у потпуности у кристалну решетку већ остаје у дискретној фази.
- Приказани су резултати BET и ВЈН анализа нанопрахова анатаза допираних Ag и Cu у 0,93 %, 1,85 % и 6,25 % концентрацијама. Испитивани узорци показују изотерме типа IV са H_2 хистерезисним петљама, што је карактеристично за мезопорозне материјале са слабо дефинисаним обликом пора. Специфичне површине (S_{BET}) крећу се у интервалу од 66–96 m^2/g . Расподела величине пора (PSD) указује на присуство микропора и пора на граници микро-/мезопорозности (~ 2 nm), али су узорци у целини претежно мезопорозни, са релативно малим уделом микропора.
- Присуство елементарног злата у узорцима отежало је снимање SEM микрографија и тумачење BET мерења (стога ови резултати нису приказани). Због високог атомског броја, честице Au доминирају SEM сликама и прикривају морфологију TiO_2 , што отежава правилну визуализацију наночестица анатаза и њихове расподеле. У EDS анализи, сигнал злата је снажан и може довести до преувеличаних процена концентрације, смањујући квантитативну прецизност у односу на остале елементе. Са друге стране, агломерација злата и њена локална дистрибуција могу делимично блокирати поре TiO_2 , смањити приступност азоту током адсорпције и довести до потцењивања специфичне површине (S_{BET}) и изобличења резултата расподеле величине пора (PSD). Ови ефекти су узети у

обзир приликом интерпретације добијених података, јер присуство слободних златних куглица утиче и на морфолошку и на порозну карактеризацију узорака.

- Код испитивања потенцијалне примене наноструктурних материјала у одабраним фотокаталитичким реакцијама, сорпциона ефикасност материјала (обележеног 0Au, 0Ag, 0Cu за анатаз допиран са 0,93 % допанта (Au / Ag / Cu); 1Au, 1Ag, 1Cu за анатаз допиран са 1,85 % допанта; и 6Au, 6Ag, 6Cu за анатаз допиран са 6,25 % допанта) испитивана је уклањањем боје Кристал љубичасте (CV) из водених раствора. Експерименти су извођени са 50 cm³ раствора и 50 mg материјала уз магнетно мешање брзином од 200 o min⁻¹ у мраку. Аликвоти узорака узимани су у временским интервалима од 15 до 360 минута и центрифугирани на 5000 o min⁻¹. Истраживан је утицај почетне концентрације боје (0,005; 0,0075; 0,01 mM) на проценат уклањања боје и сорпциони капацитет.
- Генерално, опажено је да са порастом почетне концентрације боје, сорпциона ефикасност материјала опада. Постоје изузеци код појединих материјала (1Cu, 0Cu, 0Ag, 0Au, 1Au), где је забележен нешто виши проценат уклањања боје при вишим концентрацијама. Потпуно уклањање CV боје концентрације 0,005 mM након 360 минута постигнуто је код 6Au материјала. Следећи највећи проценат уклањања забележен је код 1Ag материјала (44,17 %). Најефикасније модификације за сваки материјал биле су 1Ag (44,17 %), 6Au (100 %) и 6Cu (30,08 %). Највећа разлика у проценту уклањања боје забележена је код Au узорка: 6Au је уклонио 100 % боје концентрације 0,005 mM, док су остале модификације имале знатно мањи проценат уклањања (22,08 % за 0Cu и 30,27 % за 1Au).
- Фотокаталитичка активност материјала испитивана је деколоризацијом боје CV из водених раствора под UV-C светлошћу (254 nm). Са порастом почетне концентрације боје, проценат разградње генерално опада, а највећи проценат остварен је при 0,005 mM.
- Потпуна разградња боје при 0,005 mM забележена је код већине узорака, осим 1Cu (83,12 %) и 6Cu (79,54 %) након 120 минута. Најефикаснији фотокатализатор

је Ag материјал (0Ag, 1Ag, 6Ag), са потпуном разградњом боје већ након 45–60 минута. Најбржа разградња боје је забележена са 6Au материјалом, који је достигао потпуну разградњу већ након 30 минута. Најмање ефикасан је Cu материјал, где је потпуна разградња достигнута само код 0Cu узорка (60–120 минута, у зависности од концентрације). Вишеструка употреба материјала није утицала на ефикасност – степен разградње остао је 100 % код 0Cu, 6Ag и 6Au узорака током пет узастопних циклуса.

- Побољшана фотокаталитичка активност допираног анатаза, уочена у овом истраживању, у потпуности је у складу са литературним подацима. Већа специфична површина катализатора обезбеђује већи број каталитички активних центара, што омогућава ефикаснију интеракцију са молекулима боје и убрзану фотокаталитичку разградњу. Допирање племенитим металима као што су Au и Ag додатно унапређује особине TiO₂, побољшава површинску активност и стабилност, и омогућава појаву ефеката површинске плазмонске резонанце, што доводи до појачане апсорпције светлости и ефикаснијег генерисања реактивних радикала. Са друге стране, допирање прелазним металима попут Cu утиче на електронску структуру материјала и уводи поливалентне јоне који могу стимулирати редокс процесе, али уједно може довести и до ефикасније рекомбинације наелектрисања, што објашњава нешто слабије перформансе Cu-модификованих узорака у поређењу са Ag и Au системима. Добијени резултати — висока ефикасност Ag-допираног анатаза, потпуна и убрзана разградња при већим концентрацијама Au-допаната, као и ограниченија активност Cu-система — у складу су са опште прихваћеним механизмима у литератури да допирање металима побољшава фотокаталитичка својства TiO₂ кроз модификацију површинске активности, електронске структуре и укупног броја доступних каталитички активних центара.

8. Литература

1. Vasić, M., *Optimisation and photocatalytic application of nanostructured TiO₂*, in *Department of Chemistry of the Faculty of Science and Mathematics*. 2017, University of Niš: Niš, Serbia.
2. Zagorac, J.B., "Strukturna karakterizacija CaMnO₃ nanoprahova dopiranih itrijumom i teorijsko modelovanje stabilnosti perovskitske strukture.". Univerzitet u Nisu, 2014.
3. Zagorac, D., *Energy landscape investigations of chemical matter and structure prediction of binary inorganic solids*. thesis, 2012.
4. Dušica, J., et al., *DFT STUDY OF CRYSTALLINE TiO₂ PHASE TRANSITIONS APPLICABLE IN EXTREME ENVIRONMENTS*. *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions*, 2023. **4**(1): p. 30-37.
5. Jovanović, D., et al., *Energy Landscape of Relaxation and Interaction of an Amino Acid, Glutamine (L), on Pristine and Au/Ag/Cu-Doped TiO₂ Surfaces*. *Nanomaterials*, 2023. **13**(19): p. 2688.
6. Jovanović, D., J. Zagorac, B. Matovic, and A. Zarubica, *AX₂: Type of compounds and an overview of theoretically investigated TiO₂*. *Advanced Technologies*, 2020. **9**: p. 79-87.
7. Jovanovic, D., et al., *Anion substitution and influence of sulfur on the crystal structures, phase transitions, and electronic properties of mixed TiO₂/TiS₂ compounds*. *Acta Crystallographica Section B*, 2021. **77**(5): p. 833-847.
8. Stoumpos, C.C., L. Mao, C.D. Malliakas, and M.G. Kanatzidis, *Structure-Band Gap Relationships in Hexagonal Polytypes and Low-Dimensional Structures of Hybrid Tin Iodide Perovskites*. *Inorg Chem*, 2017. **56**(1): p. 56-73.
9. Stoumpos, C.C., et al., *Hybrid Germanium Iodide Perovskite Semiconductors: Active Lone Pairs, Structural Distortions, Direct and Indirect Energy Gaps, and Strong Nonlinear Optical Properties*. *Journal of the American Chemical Society*, 2015. **137**(21): p. 6804-6819.
10. Corey, E.J., *General methods for the construction of complex molecules*. 1967. **14**(1): p. 19-38.
11. Corey, E.J., *The Logic of Chemical Synthesis: Multistep Synthesis of Complex Carbogenic Molecules (Nobel Lecture)*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1991. **30**(5): p. 455-465.
12. Guzzo, A.V., *The influence of amino-acid sequence on protein structure*. *Biophys J*, 1965. **5**(6): p. 809-22.
13. Prothero, J.W., *Correlation between the distribution of amino acids and alpha helices*. *Biophys J*, 1966. **6**(3): p. 367-70.
14. Froimowitz, M. and G.D. Fasman, *Prediction of the secondary structure of proteins using the helix-coil transition theory*. *Macromolecules*, 1974. **7**(5): p. 583-9.
15. Wales, D., "Energy Landscapes. With Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses. Von David J. Wales.". *Angewandte Chemie, Wiley-Blackwell*, 2005.
16. Woodley, S.M. and R. Catlow, *Crystal structure prediction from first principles*. *Nat Mater*, 2008. **7**(12): p. 937-46.
17. Jansen, M., *A Concept for Synthesis Planning in Solid-State Chemistry*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002. **41**(20): p. 3746-3766.
18. Maddox, J., *Crystals from first principles*. *Nature*, 1988. **335**(6187): p. 201-201.
19. Catlow, C.R.A. and G.D. Price, *Computer modelling of solid-state inorganic materials*. *Nature*, 1990. **347**(6290): p. 243-248.

20. Zagorac, D., J. Schön, and M. Jansen, *Identification of promising chemical systems for the synthesis of new materials structure types: An ab initio minimization data mining approach*. Processing and Application of Ceramics, 2013. **7**: p. 37-41.
21. Allan, N.L., S. Conejeros, J.N. Hart, and C.E. Mohn, *Energy landscapes of perfect and defective solids: from structure prediction to ion conduction*. Theoretical Chemistry Accounts, 2021. **140**(11): p. 151.
22. Schön, J.C., *Energy landscapes—Past, present, and future: A perspective*. The Journal of Chemical Physics, 2024. **161**(5).
23. Greenwood, N.N. and A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. 1984.
24. Fu, Z., Y. Liang, S. Wang, and Z. Zhong, *Structural phase transition and mechanical properties of TiO₂ under high pressure*. physica status solidi (b), 2013. **250**(10): p. 2206-2214.
25. Stillwell, C.W., *Crystal chemistry. IV. The structure of AX₂, A₂X₃, AX₃, AX₄ compounds. Summary*. Journal of Chemical Education, 1936. **13**: p. 566.
26. Hashimoto, K., H. Irie, and A. Fujishima, *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. Japanese Journal of Applied Physics, 2005. **44**(12R): p. 8269.
27. Gupta, S.M. and M. Tripathi, *A review of TiO₂ nanoparticles*. Chinese Science Bulletin, 2011. **56**(16): p. 1639-1657.
28. Vinardell, M.P. and M. Mitjans, *Antitumor Activities of Metal Oxide Nanoparticles*. Nanomaterials, 2015. **5**(2): p. 1004-1021.
29. Ani, I., U.G. Akpan, M. Olutoye, and B. Hameed, *Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO₂ and ZnO-based photocatalysts: Recent development*. Journal of Cleaner Production, 2018. **205**.
30. Huang, K., L. Chen, M. Liao, and J. Xiong, *The Photocatalytic Inactivation Effect of Fe-Doped TiO₂ Nanocomposites on Leukemic HL60 Cells-Based Photodynamic Therapy*. International Journal of Photoenergy, 2012. **2012**(1): p. 367072.
31. Bruno, I., et al., *Crystallography and Databases*. Data Science Journal, 2017.
32. Zagorac, D., et al., *Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features*. J Appl Crystallogr, 2019. **52**(Pt 5): p. 918-925.
33. Li, Q.-J. and B.-B. Liu, *High pressure structural phase transitions of TiO₂ nanomaterials**. Chinese Physics B, 2016. **25**(7): p. 076107.
34. Liu, Q.-J., Z. Ran, F.-S. Liu, and Z.-T. Liu, *Phase transitions and mechanical stability of TiO₂ polymorphs under high pressure*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **631**: p. 192-201.
35. Subramani, K., S. Aswathappa, M. Dhas, and M. Jose, *Shock wave induced Anatase to Rutile TiO₂ phase transition using Pressure Driven Shock tube*. Materials Letters, 2018. **219**.
36. Babic, B., et al., *Iron doped anatase for application in photocatalysis*. Journal of the European Ceramic Society, 2016. **36**.
37. Krstić, A., et al., *Chemical modifications of nanostructured titania-based materials in photocatalytic decomposition/conversion of various organic pollutants: A short review*. Advanced Technologies, 2018. **7**: p. 78-84.
38. Sikora, R., *Ab initio study of phonons in the rutile structure of TiO₂*. Journal of Physics and Chemistry of Solids - J PHYS CHEM SOLIDS, 2005. **66**: p. 1069-1073.
39. Byrne, C., et al., *Effect of Cu Doping on the Anatase-to-Rutile Phase Transition in TiO₂ Photocatalysts: Theory and Experiments*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **246**.

40. Khatun, N., et al., *Role of oxygen vacancies and interstitials on structural phase transition, grain growth, and optical properties of Ga doped TiO₂*. Journal of Applied Physics, 2018. **123**: p. 245702.
41. Momma, K. and F. Izumi, *VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis*. Journal of Applied Crystallography - J APPL CRYST, 2008. **41**: p. 653-658.
42. Izumi, F. and K. Momma, *Three-dimensional visualization of electron- and nuclear-density distributions in inorganic materials by MEM-based technology*. Iop Conference Series: Materials Science and Engineering, 2011. **18**.
43. Chen, X. and C. Burda, *The Electronic Origin of the Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ Nanomaterials*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(15): p. 5018-5019.
44. Guo, M. and J. Du, *First-principles study of electronic structures and optical properties of Cu, Ag, and Au-doped anatase TiO₂*. Physica B: Condensed Matter, 2012. **407**(6): p. 1003-1007.
45. Hanaor, D., et al., *Ab Initio Study of Phase Stability in Doped TiO₂*. Computational Mechanics, 2012. **50**.
46. Meili, G. and J. Du, *First-principles study of electronic structures and optical properties of Cu, Ag, and Au-doped anatase TiO₂*. Physica B: Condensed Matter, 2012. **407**.
47. Kenmoe, S. and E. Spohr, *Computer Modeling of Semiconductor Nanotubes for Water Splitting*. Current Opinion in Electrochemistry, 2019. **19**.
48. Yang, K., Y. Dai, and B. Huang, *Review of First-Principles Studies of TiO₂: Nanocluster, Bulk, and Material Interface*. Catalysts, 2020. **10**: p. 972.
49. Ohno, T., T. Mitsui, and M. Matsumura, *Photocatalytic Activity of S-Doped TiO₂ Photocatalyst Under Visible Light*. Chemistry Letters - CHEM LETT, 2003. **32**: p. 364-365.
50. Tian, F. and C. Liu, *DFT Description on Electronic Structure and Optical Absorption Properties of Anionic S-Doped Anatase TiO₂*. The journal of physical chemistry. B, 2006. **110**: p. 17866-71.
51. Souillard, C., et al., *Metal–ligand bonding and rutile- versus CdI₂-type structural preference in platinum dioxide and titanium dioxide*. Journal of Solid State Chemistry, 2003. **175**(2): p. 353-358.
52. Zhang, Y., H. Shen, and Y. Liu, *Synergistic effects of F and Fe in co-doped TiO₂ nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research, 2016. **18**(3): p. 60.
53. Wang, H. and J.P. Lewis, *Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO₂*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006. **18**(2): p. 421.
54. Janisch, R., P. Gopal, and N.A. Spaldin, *Transition metal-doped TiO₂ and ZnO—present status of the field*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005. **17**(27): p. R657.
55. Janisch, R. and N.A. Spaldin, *Understanding ferromagnetism in Co-doped TiO₂ anatase from first principles*. Physical Review B, 2006. **73**(3): p. 035201.
56. Umebayashi, T., T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, *Band Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Sulfur Doping*. Applied Physics Letters, 2002. **81**: p. 454-456.
57. Mainwaring, D., A. Let, C. Rix, and P. Murugaraj, *Titanium Sulphide Nanoclusters Formed Within Inverse Micelles*. Solid State Communications - SOLID STATE COMMUN, 2006. **140**: p. 355-358.
58. Yu, F., J. Sun, and Y. Zhou, *The high-pressure phase transition of TiS₂ from first-principles calculations*. Solid State Sciences, 2010. **12**: p. 1786-1790.
59. Zhu, Z., Y. Cheng, and U. Schwingenschlögl, *Topological phase diagrams of bulk and monolayer TiS_{2-x}Tex*. Physical Review Letters, 2013. **110**(7): p. 077202.

60. Rimmington, H.P.B. and A.A. Balchin, *The growth by iodine vapour transport techniques and the crystal structures of layer compounds in the series TiS_xSe_{2-x} , TiS_xTe_{2-x} , $TiSe_xTe_{2-x}$* . Journal of Crystal Growth, 1974. **21**(2): p. 171-181.
61. Patel, S.N. and A.A. Balchin, *The preparation of titanium disulphide with different stoichiometries, $Ti_{1+x}S_2$, and comparison of lattice parameters*. Journal of Materials Science Letters, 1984. **3**(11): p. 942-944.
62. Fang, C.M., R.A. de Groot, and C. Haas, *Bulk and surface electronic structure of $1T-TiS_2$ and $1T-TiSe_2$* . Physical Review B, 1997. **56**(8): p. 4455-4463.
63. McKelvy, M.J. and W.S. Glaunsinger, J. Solid State Chem., 1987. **66**: p. 181-188.
64. Ivanovskaya, V.V., A.N. Enyashin, and A.L. Ivanovskii, *Electronic structure of single-walled TiO_2 and VO_2 nanotubes*. Mendeleev Communications, 2003. **13**(1): p. 5-7.
65. Li, D., et al., *Enhanced thermoelectric properties of bismuth intercalated compounds $BixTiS_2$* . Solid State Communications, 2005. **135**(4): p. 237-240.
66. Xu, C., P.A. Brown, and K.L. Shuford, *Strain-induced semimetal-to-semiconductor transition and indirect-to-direct band gap transition in monolayer $1T-TiS_2$* . RSC Advances, 2015. **5**(102): p. 83876-83879.
67. Samanta, A., T. Pandey, and A.K. Singh, *Strain-induced electronic phase transition and strong enhancement of thermopower of TiS_2* . Physical Review B, 2014. **90**(17): p. 174301.
68. Ryzhikov, M.R., et al., *$D3H \rightarrow D3D$ transformation in monolayered TiS_2 : A theoretical study*. Computational and Theoretical Chemistry, 2014. **1027**: p. 125-127.
69. Li, D., X.Y. Qin, and Y.J. Gu, *The effects of bismuth intercalation on structure and thermal conductivity of TiS_2* . Materials Research Bulletin, 2006. **41**(2): p. 282-290.
70. Beaumale, M., et al., *Electron doping and phonon scattering in $Ti_{1+x}S_2$ thermoelectric compounds*. Acta Materialia, 2014. **78**: p. 86-92.
71. Gatensby, R., et al., *Controlled synthesis of transition metal dichalcogenide thin films for electronic applications*. Applied Surface Science, 2014. **297**: p. 139-146.
72. Zhang, Y., et al., *TiS_2 whisker growth by a simple vapor-deposition method*. Journal of Crystal Growth, 2006. **293**(1): p. 124-127.
73. Güller, F., C. Helman, and A.M. Llois, *Electronic structure and properties of NbS_2 and TiS_2 low dimensional structures*. Physica B: Condensed Matter, 2012. **407**(16): p. 3188-3191.
74. Bandura, A.V. and R.A. Evarestov, *TiS_2 and ZrS_2 single- and double-wall nanotubes: First-principles study*. Journal of Computational Chemistry, 2014. **35**(5): p. 395-405.
75. Werth, V., et al., *Density Functional Theory Evaluated for Structural and Electronic Properties of $1T-LixTiS_2$ and Lithium Ion Migration in $1T-Li_{0.94}TiS_2$* . Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2017. **231**.
76. Stoliaroff, A., S. Jobic, and C. Latouche, *Optoelectronic Properties of TiS_2 : A Never Ended Story Tackled by Density Functional Theory and Many-Body Methods*. Inorg Chem, 2019. **58**(3): p. 1949-1957.
77. Umebayashi, T., et al., *Sulfur-Doping of Rutile-Titanium Dioxide by Ion Implantation: Photocurrent Spectroscopy and First-Principles Band Calculation Studies*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**: p. 5156-5160.
78. Ni, J., et al., *Self-Supported Nanotube Arrays of Sulfur-Doped TiO_2 Enabling Ultrastable and Robust Sodium Storage*. Advanced Materials, 2016. **28**(11): p. 2259-2265.

79. Nam, H., et al., *Semiconducting TiO₂-xSx thin films by atomic layer deposition of TiS₂ and its oxidation in ambient* J. Vac. Sci. Technol. A, 2019. **37**: p. 020916.
80. Yamamoto, T., et al., *Electronic states of sulfur doped TiO₂ by first principles calculations*. MATERIALS TRANSACTIONS, 2004. **45**(7): p. 1987-1990.
81. Mo, S.-D. and W.Y. Ching, *Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite*. Physical Review B, 1995. **51**(19): p. 13023-13032.
82. Asahi, R., Y. Taga, W. Mannstadt, and A.J. Freeman, *Electronic and optical properties of anatase TiO₂*. Physical Review B, 2000. **61**(11): p. 7459-7465.
83. Glassford, K.M. and J.R. Chelikowsky, *Structural and electronic properties of titanium dioxide*. Physical Review B, 1992. **46**(3): p. 1284-1298.
84. Sanjines, R., et al., *Electronic Structure of Anatase TiO₂ Oxide*. Journal of Applied Physics, 1994. **75**: p. 2945-2951.
85. Tang, H., F. Lévy, H. Berger, and P.E. Schmid, *Urbach tail of anatase TiO₂*. Physical Review B, 1995. **52**(11): p. 7771-7774.
86. Dewhurst, J.K. and J.E. Lowther, *High-pressure structural phases of titanium dioxide*. Phys Rev B Condens Matter, 1996. **54**(6): p. R3673-r3675.
87. Etghani, S.A., E. Ansari, and S. Mohajerzadeh, *Evolution of large area TiS₂-TiO₂ heterostructures and S-doped TiO₂ nano-sheets on titanium foils*. Scientific Reports, 2019. **9**(1): p. 17943.
88. Fei Yin, Z., L. Wu, H. Gui Yang, and Y. Hua Su, *Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(14): p. 4844-4858.
89. Corbet, C. and O. Feron, *Metabolic and mind shifts: from glucose to glutamine and acetate addictions in cancer*. Current Opinion in Clinical Nutrition & Metabolic Care, 2015. **18**(4): p. 346-353.
90. Agosta, L., et al., *Water driven adsorption of amino acids on the (101) anatase TiO₂ surface: an ab initio study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(3): p. 1556-1561.
91. Buonocore, F., et al., *Adsorption of Modified Arg, Lys, Asp, and Gln to Dry and Hydrated ZnO Surface: A Density Functional Theory Study*. The Journal of Physical Chemistry B, 2015. **119**(35): p. 11791-11797.
92. Ramakrishnan, S.K., et al., *Design rules for metal binding biomolecules: understanding of amino acid adsorption on platinum crystallographic facets from density functional calculations*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(6): p. 4193-4198.
93. Parikh, S.J., et al., *Evaluating Glutamate and Aspartate Binding Mechanisms to Rutile (α-TiO₂) via ATR-FTIR Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations*. Langmuir, 2011. **27**(5): p. 1778-1787.
94. Schön, J.C., C. Oligschleger, and J. Cortes, *Prediction and clarification of structures of (bio)molecules on surfaces*. Zeitschrift für Naturforschung B, 2016. **71**(5): p. 351-374.
95. Bhutia, Y.D., E. Babu, S. Ramachandran, and V. Ganapathy, *Amino Acid Transporters in Cancer and Their Relevance to "Glutamine Addiction": Novel Targets for the Design of a New Class of Anticancer Drugs*. Cancer Research, 2015. **75**(9): p. 1782-1788.
96. DeBerardinis, R.J., J.J. Lum, G. Hatzivassiliou, and C.B. Thompson, *The Biology of Cancer: Metabolic Reprogramming Fuels Cell Growth and Proliferation*. Cell Metabolism, 2008. **7**(1): p. 11-20.
97. Wei, Z., et al., *Metabolism of Amino Acids in Cancer*. Frontiers in Cell and Developmental Biology, 2021. **8**.
98. Yoo, H.C., Y.C. Yu, Y. Sung, and J.M. Han, *Glutamine reliance in cell metabolism*. Experimental & Molecular Medicine, 2020. **52**(9): p. 1496-1516.

99. Bott, A.J., S. Maimouni, and W.-X. Zong, *The Pleiotropic Effects of Glutamine Metabolism in Cancer Cancers*, 2019. **11**(6): p. 770.
100. Stehle, P. and K.S. Kuhn, *Glutamine: An Obligatory Parenteral Nutrition Substrate in Critical Care Therapy*. BioMed Research International, 2015. **2015**(1): p. 545467.
101. Roth, E., *Nonnutritive Effects of Glutamine* 123. The Journal of Nutrition, 2008. **138**(10): p. 2025S-2031S.
102. Newsholme, P., et al., *Glutamine and glutamate—their central role in cell metabolism and function*. Cell Biochemistry and Function, 2003. **21**(1): p. 1-9.
103. Curi, R., et al., *Molecular mechanisms of glutamine action*. Journal of Cellular Physiology, 2005. **204**(2): p. 392-401.
104. Jiang, J., S. Srivastava, and J. Zhang, *Starve Cancer Cells of Glutamine: Break the Spell or Make a Hungry Monster?* Cancers, 2019. **11**(6): p. 804.
105. Cluntun, A.A., M.J. Lukey, R.A. Cerione, and J.W. Locasale, *Glutamine Metabolism in Cancer: Understanding the Heterogeneity*. Trends in Cancer, 2017. **3**(3): p. 169-180.
106. Mossmann, D., S. Park, and M.N. Hall, *mTOR signalling and cellular metabolism are mutual determinants in cancer*. Nature Reviews Cancer, 2018. **18**(12): p. 744-757.
107. Seker, U.O.S., et al., *Quantitative Affinity of Genetically Engineered Repeating Polypeptides to Inorganic Surfaces*. Biomacromolecules, 2009. **10**(2): p. 250-257.
108. Shchelokov, A., et al., *Adsorption of Native Amino Acids on Nanocrystalline TiO₂: Physical Chemistry, QSPR, and Theoretical Modeling*. Langmuir, 2019. **35**(2): p. 538-550.
109. Hamadani, M., S. Karimzadeh, V. Jabbari, and D. Villagrán, *Synthesis of cysteine, cobalt and copper-doped TiO₂ nanophotocatalysts with excellent visible-light-induced photocatalytic activity*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016. **41**: p. 168-176.
110. Szabó-Bárdos, E., B. Baja, E. Horváth, and A. Horváth, *Photocatalytic decomposition of l-serine and l-aspartic acid over bare and silver-deposited TiO₂*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010. **213**(1): p. 37-45.
111. Liu, L., et al., *Amino acid adsorption on anatase (101) surface at vacuum and aqueous solution: a density functional study*. Journal of Molecular Modeling, 2018. **24**(4): p. 107.
112. Vittadini, A., A. Selloni, F.P. Rotzinger, and M. Grätzel, *Formic Acid Adsorption on Dry and Hydrated TiO₂ Anatase (101) Surfaces by DFT Calculations*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(6): p. 1300-1306.
113. Durupthy, O., J. Bill, and F. Aldinger, *Bioinspired Synthesis of Crystalline TiO₂: Effect of Amino Acids on Nanoparticles Structure and Shape*. Crystal Growth & Design, 2007. **7**(12): p. 2696-2704.
114. Köppen, S., O. Bronkalla, and W. Langel, *Adsorption Configurations and Energies of Amino Acids on Anatase and Rutile Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(35): p. 13600-13606.
115. Garg, A., et al., *Synthesis, characterization and anticancer activities of metal ions Fe and Cu doped and co-doped TiO₂*. New Journal of Chemistry, 2017. **41**(18): p. 9931-9937.
116. Xu, J., et al., *Photocatalytic Inactivation Effect of Gold-Doped TiO₂ (Au/TiO₂) Nanocomposites on Human Colon Carcinoma LoVo Cells*. International Journal of Photoenergy, 2007. **2007**(1): p. 097308.
117. Zandvakili, A., et al., *Investigating cytotoxicity effect of Ag- deposited, doped and coated titanium dioxide nanotubes on breast cancer cells*. Materials Today Communications, 2022. **32**: p. 103915.
118. Hariharan, D., et al., *Enhanced photocatalysis and anticancer activity of green hydrothermal synthesized Ag@TiO₂ nanoparticles*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2020. **202**: p. 111636.

119. Chakhtouna, H., et al., *Recent progress on Ag/TiO₂ photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors*. Environmental Science and Pollution Research, 2021. **28**(33): p. 44638-44666.
120. Ahamed, M., et al., *Ag-doping regulates the cytotoxicity of TiO₂ nanoparticles via oxidative stress in human cancer cells*. Scientific Reports, 2017. **7**(1): p. 17662.
121. Iqbal, S., et al., *Mathematical modeling and experimental analysis of the efficacy of photodynamic therapy in conjunction with photo thermal therapy and PEG-coated Au-doped TiO₂ nanostructures to target MCF-7 cancerous cells*. Saudi Journal of Biological Sciences, 2021. **28**(2): p. 1226-1232.
122. Shah, Z., et al., *PEGylated doped- and undoped-TiO₂ nanoparticles for photodynamic Therapy of cancers*. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, 2019. **27**: p. 173-183.
123. Sargazi, S., et al., *Application of titanium dioxide nanoparticles in photothermal and photodynamic therapy of cancer: An updated and comprehensive review*. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2022. **75**: p. 103605.
124. González-García, S., et al., *Cytotoxic Activity of Cu/TiO₂ Nanoparticles on Uterine-Cervical Cancer Cells*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020. **20**(12): p. 7289-7298.
125. Skorb, E.V., et al., *Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO₂ and TiO₂:In₂O₃ nanocomposite*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **84**(1): p. 94-99.
126. Diebold, U., *The surface science of titanium dioxide*. Surface Science Reports, 2003. **48**(5): p. 53-229.
127. Assadi, M.H.N. and D.A.H. Hanaor, *The effects of copper doping on photocatalytic activity at (101) planes of anatase TiO₂: A theoretical study*. Applied Surface Science, 2016. **387**: p. 682-689.
128. Gong, X.-Q. and A. Selloni, *Role of steps in the reactivity of the anatase TiO₂(101) surface*. Journal of Catalysis, 2007. **249**(2): p. 134-139.
129. Gong, X.-Q., A. Selloni, and A. Vittadini, *Density Functional Theory Study of Formic Acid Adsorption on Anatase TiO₂(001): Geometries, Energetics, and Effects of Coverage, Hydration, and Reconstruction*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(6): p. 2804-2811.
130. Costa, D., C.-M. Pradier, F. Tielens, and L. Savio, *Adsorption and self-assembly of bio-organic molecules at model surfaces: A route towards increased complexity*. Surface Science Reports, 2015. **70**(4): p. 449-553.
131. Neelamraju, S., R.L. Johnston, and J.C. Schön, *A Threshold-Minimization Scheme for Exploring the Energy Landscape of Biomolecules: Application to a Cyclic Peptide and a Disaccharide*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2016. **12**(5): p. 2471-2479.
132. Schön, J.C., *Nanomaterials-What energy landscapes can tell us*. Proc. Appl. Ceram., 2015. **9**: p. 157-168.
133. Gutzler, R. and J.C. Schön, *Two-dimensional Silicon-Carbon Compounds: Structure Prediction and Band Structures*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2017. **643**(21): p. 1368-1373.
134. Karanović, L., *Primenjena kristalografija*. 1996, Beograd: Univerzitet u Beogradu.
135. Diau, E.W.-G., E. Jokar, and M. Rameez, *Strategies To Improve Performance and Stability for Tin-Based Perovskite Solar Cells*. ACS Energy Letters, 2019. **4**(8): p. 1930-1937.
136. Kar, M. and T. Körzdörfer, *Computational high throughput screening of inorganic cation based halide perovskites for perovskite only tandem solar cells*. Materials Research Express, 2020. **7**(5): p. 055502.
137. Abate, A., *Perovskite Solar Cells Go Lead Free*. Joule, 2017. **1**(4): p. 659-664.
138. Brittan, S., G.W.P. Adhyaksa, and E.C. Garnett, *The expanding world of hybrid perovskites: materials properties and emerging applications*. MRS Communications, 2015. **5**(1): p. 7-26.

139. Li, X., et al., *Negative Pressure Engineering with Large Cage Cations in 2D Halide Perovskites Causes Lattice Softening*. Journal of the American Chemical Society, 2020. **142**(26): p. 11486-11496.
140. Gholipour, S., et al., *Globularity-Selected Large Molecules for a New Generation of Multication Perovskites*. Advanced Materials, 2017. **29**(38): p. 1702005.
141. Daub, M., C. Haber, and H. Hillebrecht, *Synthesis, Crystal Structures, Optical Properties, and Phase Transitions of the Layered Guanidinium-Based Hybrid Perovskites [C(NH₂)₃]₂MI₄; M = Sn, Pb*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2017. **2017**(7): p. 1120-1126.
142. Kajal, S., et al., *A thermally stable, barium-stabilized α -CsPbI₃ perovskite for optoelectronic devices*. Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(38): p. 21740-21746.
143. Manzhos, S., A. Pal, Y. Chen, and G. Giorgi, *Effect of organic cation states on electronic properties of mixed organic–inorganic halide perovskite clusters*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019. **21**(15): p. 8161-8169.
144. He, J., et al., *MAI Termination Favors Efficient Hole Extraction and Slow Charge Recombination at the MAPbI₃/CuSCN Heterojunction*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020. **11**(11): p. 4481-4489.
145. De Marco, N., et al., *Guanidinium: A Route to Enhanced Carrier Lifetime and Open-Circuit Voltage in Hybrid Perovskite Solar Cells*. Nano Letters, 2016. **16**(2): p. 1009-1016.
146. Gao, H.-Q., W.-J. Wei, Y.-H. Tan, and Y.-Z. Tang, *Phase Transition and Negative Thermal Expansion in Guanidinium Magnesium-Hypophosphite Hybrid Perovskite*. Chemistry of Materials, 2020. **32**(16): p. 6886-6891.
147. Giorgi, G., J.-I. Fujisawa, H. Segawa, and K. Yamashita, *Organic–Inorganic Hybrid Lead Iodide Perovskite Featuring Zero Dipole Moment Guanidinium Cations: A Theoretical Analysis*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(9): p. 4694-4701.
148. Jodlowski, A.D., et al., *Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells*. Nature Energy, 2017. **2**(12): p. 972-979.
149. Zhang, J., et al., *Improved phase stability of the CsPbI₃ perovskite via organic cation doping*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019. **21**(21): p. 11175-11180.
150. Nazarenko, O., et al., *Luminescent and Photoconductive Layered Lead Halide Perovskite Compounds Comprising Mixtures of Cesium and Guanidinium Cations*. Inorganic Chemistry, 2017. **56**(19): p. 11552-11564.
151. Cha, W., et al., *Structurally Stable and Highly Enhanced Luminescent Perovskite Based on Quasi-Two-Dimensional Structures upon Addition of Guanidinium Cations*. The Journal of Physical Chemistry C, 2020. **124**(8): pp. 4414-4420.
152. Zhou, X., et al., *Highly Efficient and Stable GABr-Modified Ideal-Bandgap (1.35 eV) Sn/Pb Perovskite Solar Cells Achieve 20.63% Efficiency with a Record Small V_{oc} Deficit of 0.33 V*. Adv Mater, 2020. **32**(14): p. e1908107.
153. Li, X., Y. Guan, X. Li, and Y. Fu, *Stereochemically Active Lone Pairs and Nonlinear Optical Properties of Two-Dimensional Multilayered Tin and Germanium Iodide Perovskites*. J Am Chem Soc, 2022. **144**(39): p. 18030-18042.
154. Chen, M., et al., *High-Efficiency Lead-Free Wide Band Gap Perovskite Solar Cells via Guanidinium Bromide Incorporation*. ACS Applied Energy Materials, 2021. **4**.
155. Balaji Gandhi, M., et al., *Investigation on guanidinium bromide incorporation in methylammonium lead iodide for enhanced efficiency and stability of perovskite solar cells*. Solar Energy, 2023. **253**: p. 1-8.

156. Daub, M., I. Ketterer, and H. Hillebrecht, *Syntheses, Crystal Structures, and Optical Properties of the Hexagonal Perovskites Variants ABX₃ (B = Ni, A = Gu, FA, MA, X = Cl, Br; B = Mn, A = MA, X = Br)*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2018. **644**(5): p. 280-287.
157. Nakanishi, E., et al., *Multivariate Analysis of Mixed Ternary and Quaternary A-Site Organic Cations in Tin Iodide Perovskite Solar Cells*. *ACS Materials Letters*, 2022. **4**: p. 1124-1131.
158. Pering, S.R., et al., *Investigation of solution-based synthesis of non-toxic perovskite materials using Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, and Zn as the B-site cation for photovoltaic applications*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022. **10**(39): p. 14722-14728.
159. Kalita, T., T. Chutia, and D. Kalita, *Modulation of optoelectronic properties in Cl and Br doped GUASnI₃ based perovskite solar cells: A Density Functional Theory analysis*. *Materials Science and Engineering: B*, 2024. **301**: p. 117170.
160. Xu, Q., et al., *Impact of organic molecule rotation on the optoelectronic properties of hybrid halide perovskites*. *Physical Review Materials*, 2019. **3**(12): p. 125401.
161. Koh, T.M., et al., *Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. **118**(30): p. 16458-16462.
162. Eperon, G.E., et al., *Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells*. *Energy & Environmental Science*, 2014. **7**(3): p. 982-988.
163. Schön, J.C. and M. Jansen, *First Step Towards Planning of Syntheses in Solid-State Chemistry: Determination of Promising Structure Candidates by Global Optimization*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1996. **35**(12): p. 1286-1304.
164. Schön, J.C., K. Doll, and M. Jansen, *Predicting solid compounds via global exploration of the energy landscape of solids on the ab initio level without recourse to experimental information*. *physica status solidi (b)*, 2010. **247**(1): p. 23-39.
165. Bedurke, F., T. Klamroth, and P. Saalfrank, *Many-electron dynamics in laser-driven molecules: Wavefunction theory vs. density functional theory*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021. **23**.
166. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. 1970, New York: John Wiley & Sons.
167. Evarestov, R.A., et al., *Phonon calculations in cubic and tetragonal phases of SrTiO₃: A comparative LCAO and plane-wave study*. *Physical Review B*, 2011. **83**(13): p. 134108.
168. Majid, A. and A. Jabeen, *Theoretical Modeling and Approaches to Study the Layered Materials*, in *Layeredness in Materials: Characteristics, Strategies and Applications*, A. Majid and A. Jabeen, Editors. 2023, Springer Nature Singapore: Singapore. p. 45-67.
169. Röthlisberger, U., *Introduction to Electronic Structure Methods*. 2015, Lausanne: EPFL.
170. Isaacs, E.D., et al., *Compton scattering evidence for covalency of the hydrogen bond in ice*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000. **61**(3): p. 403-406.
171. Perić, M., *Struktura i spektri molekula*. 2006, Beograd: Srpska akademija nauka i umetnosti.
172. Petković, M., *Primenjena kvantna hemija*. 2013, Beograd: Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju.
173. Macura, S., Perić, J., *Atomistika*. 2004, Beograd: Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju.
174. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*. 2007: Wiley.
175. U., M., *Anorganische Strukturchemie*. 1992, Stuttgart: Teubner.
176. Dovesi, R., et al., *CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals*. 2005. **220**(5-6): p. 571-573.

177. Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, 1927. **389**(20): p. 457-484.
178. Schrödinger, E., *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*. Physical Review, 1926. **28**(6): p. 1049-1070.
179. Evarestov, R.A., *Quantum Chemistry of Solids: LCAO Treatment of Crystals and Nanostructures*. 2015: Springer Berlin Heidelberg.
180. Szabo, A. and N.S. Ostlund, *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. 1996, Mineola, N.Y: Dover Publications.
181. Cancarevic, Z., *Prediction of not-yet-synthesized solids at extreme pressures, and the development of algorithms for local optimization on ab-initio level*. 2007.
182. Parr, R.G. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. in *Horizons of Quantum Chemistry*. 1980. Dordrecht: Springer Netherlands.
183. Martin, R., *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*. 2004, Cambridge: Cambridge University Press.
184. Becke, A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical Review A, 1988. **38**(6): p. 3098-3100.
185. Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(7): p. 5648-5652.
186. Dovesi, R., *Total Energy and Related Properties*, in *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, C. Pisani, Editor. 1996, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 179-207.
187. Pisani, C., *Quantum-Mechanical Ab-Initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*. 1996, Berlin: Springer-Verlag.
188. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B, 1988. **37**(2): p. 785-789.
189. Stephens, P.J., F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, and M.J. Frisch, *Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields*. The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(45): p. 11623-11627.
190. Skylaris, C.-K., et al., *Nonorthogonal generalized Wannier function pseudopotential plane-wave method*. Physical Review B, 2002. **66**(3): p. 035119.
191. Pople, J.A. and R.K. Nesbet, *Self-Consistent Orbitals for Radicals*. The Journal of Chemical Physics, 1954. **22**(3): p. 571-572.
192. Saunders, V.R., Dovesi, R., Roetti, C., Causa, M., Harrison, N. M., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M. , *CRYSTAL2003*. 2003, Torino: Univ. Torino.
193. Fock, V., Vesselow, M., Petrashen, M. , *Zh. Exsp. Theor, Fiz.*, , 1940(10): p. 723.
194. Dovesi, R., et al., *CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids*. International Journal of Quantum Chemistry, 2014. **114**(19): p. 1287-1317.
195. Dolg, M., Peterson, K. A. Schwerdtfeger, P., Stoll. H., *Stuttgart/Koeln (ab initio) Pseudopotentiale fuer Wellenfunktions und Dichtefunktionalrechnungen. Theoretical Chemistry* 2012: Uni Stuttgart and Univerist of Cologne.
196. Feller, D.J., *The Basis Set Exchange (BSE) software v.1.2.2 and the EMSL Basis Set Library*. 2012.

197. Zagorac, D., et al., *ZnO/ZnS (hetero)structures: ab initio investigations of polytypic behavior of mixed ZnO and ZnS compounds*. Acta Crystallographica Section B, 2018. **74**: p. 628-642.
198. Hundt, R., *KPLOT*, T.S. Publishing, Editor. 2016: Stuttgart.
199. Hahn, T., *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-Group Symmetry*. 1992, Netherlands: Springer.
200. Škundrić, T., et al., *Crystal Structure Prediction of the Novel Cr₂SiN₄ Compound via Global Optimization, Data Mining, and the PCAE Method*. Crystals, 2021. **11**(8): p. 891.
201. Zagorac, D., Johann Christian Schön, and Martin Jansen, *Identification of promising chemical systems for the synthesis of new materials structure types: An ab initio minimization data mining approach*. Processing and Application of Ceramics, 2013. **7**(1): p. 37-41.
202. P. Verwer, F.J.J.L., *Computer simulation to predict possible crystal polymorphs*. Rev. Comput. Chem, 1998. **12**: p. 327-365.
203. Mellot Draznieks, C., et al., *De Novo Prediction of Inorganic Structures Developed through Automated Assembly of Secondary Building Units (AASBU Method)*. Angewandte Chemie International Edition, 2000. **39**(13): p. 2270-2275.
204. Price, S.L., *From crystal structure prediction to polymorph prediction: interpreting the crystal energy landscape*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(15): p. 1996-2009.
205. Woodley, S.M. and R. Catlow, *Crystal structure prediction from first principles*. Nature Materials, 2008. **7**(12): p. 937-946.
206. Jansen, M., K. Doll, and J.C. Schön, *Addressing chemical diversity by employing the energy landscape concept*. Acta Crystallographica Section A, 2010. **66**(5): p. 518-534.
207. Martoňák, R., *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*. 2010. p. 107-130.
208. Ceder, G., et al., *Data-Mining-Driven Quantum Mechanics for the Prediction of Structure*. MRS Bulletin, 2006. **31**(12): p. 981-985.
209. Curtarolo, S., et al., *The high-throughput highway to computational materials design*. Nature Materials, 2013. **12**(3): p. 191-201.
210. Zagorac, J., et al., *Structure prediction of aluminum nitride combining data mining and quantum mechanics*. CrystEngComm, 2017. **19**(35): p. 5259-5268.
211. Dovesi, R.V.R., Saunders, C., Roetti, R., Orlando, C. M., Zicovich-Wilson, F., Pascale, B., Civalleri, K., Doll, N. M., Harrison, I. J., Bush, P., D'Arco, M., Llunell, M., Causa', Y., Noe' l, L., Maschio, A., Erba, Rerat, M. & Casassa, S. , *CRYSTAL17 User's Manual*, I. Torino, Editor. 2017.
212. Giannozzi, P., et al., *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(39): p. 395502.
213. Stanković, A.V., *Korelacija funkcionalnih i fizičko-hemijskih svojstava prahova ZnO dobijenih različitim metodama sinteze*. . 2014: University of Belgrade (Serbia).
214. Xue, S.-D. and Q.-J. Hong *Materials Properties Prediction (MAPP): Empowering the Prediction of Material Properties Solely Based on Chemical Formulas*. Materials, 2024. **17**, DOI: 10.3390/ma17174176.
215. Zarubica, A., et al., *Photocatalytic ability of visible-light-responsive hybrid ZrO₂ particles*. Sustainable Energy & Fuels, 2023. **7**(9): p. 2279-2287.
216. Ma, Z. and F. Zaera, *Heterogeneous Catalysis by Metals*, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. 2014. p. 1-16.

217. Astruc, D., *Heterogeneous Catalysis, Organometallic Chemistry and Catalysis*. 2007. p. 457-486.
218. Akpan, U.G. and B.H. Hameed, *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **170**(2): p. 520-529.
219. Tokode, O., R. Prabhu, L.A. Lawton, and P.K.J. Robertson, *Controlled periodic illumination in semiconductor photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016. **319-320**: p. 96-106.
220. Gupta, S.M. and M. Tripathi, *An overview of commonly used semiconductor nanoparticles in photocatalysis*. High Energy Chemistry, 2012. **46**(1): p. 1-9.
221. Kashif, N. and F. Ouyang, *Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂*. Journal of Environmental Sciences, 2009. **21**(4): p. 527-533.
222. Ahmed, S., M.G. Rasul, R. Brown, and M.A. Hashib, *Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(3): p. 311-330.
223. de Lasa, H., B. Serrano, and M. Salaices, *Advances and Perspectives for Photocatalysis*, in *Photocatalytic Reaction Engineering*, H. de Lasa, B. Serrano, and M. Salaices, Editors. 2005, Springer US: Boston, MA. p. 169-183.
224. Fecheté, I., Y. Wang, and J.C. Védrine, *The past, present and future of heterogeneous catalysis*. Catalysis Today, 2012. **189**(1): p. 2-27.
225. Herrmann, J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis Today, 1999. **53**(1): p. 115-129.
226. Li, G., L. Chen, M.E. Graham, and K.A. Gray, *A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid–solid interface*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007. **275**(1): p. 30-35.
227. Filatov, S.K., et al., *Crystalline structure of the TiO₂ II high-pressure phase at 293, 223, and 133 K according to single-crystal x-ray diffraction data*. Doklady Physics, 2007. **52**(4): p. 195-199.
228. Grey, I.E., C. Li, I.C. Madsen, and G. Braunschhausen, *TiO₂-II. Ambient pressure preparation and structure refinement*. Materials Research Bulletin, 1988. **23**(5): p. 743-753.
229. Arroyo-de Dompablo, M.E., A. Morales-García, and M. Taravillo, *DFT+U calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of TiO₂ polymorphs*. J Chem Phys, 2011. **135**(5): p. 054503.
230. Perdew, J.P. and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.
231. *Refinement of the structure of anatase at several temperatures**. Zeitschrift für Kristallographie, 1972. **136**(3-4): p. 273-281.
232. Sugiyama, K. and Y. Takéuchi, *The crystal structure of rutile as a function of temperature up to 1600° C*. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 1991. **194**(1-4): p. 305-314.
233. Simons, P.Y. and F. Dachele, *The structure of TiO₂II, a high-pressure phase of TiO₂*. Acta Crystallographica, 1967. **23**(2): p. 334-336.
234. Scaranto, J. and S. Giorgianni, *A quantum-mechanical study of CO adsorbed on TiO₂: A comparison of the Lewis acidity of the rutile (110) and the anatase (101) surfaces*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2008. **858**(1): p. 72-76.

235. Cvijović-Alagić, I., M. Rakin, S. Laketić, and D. Zagorac, *Microstructural study of Ti45Nb alloy before and after HPT processing using experimental and ab initio data mining approach*. Materials Characterization, 2020. **169**: p. 110635.
236. Towler, M.D., et al., *Ab initio study of MnO and NiO*. Physical Review B, 1994. **50**(8): p. 5041-5054.
237. Zagorac, J., et al., *Predicting Feasible Modifications of Ce2ON2 Using a Combination of Global Optimization and Data Mining*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2020. **41**(4): p. 538-549.
238. Lichanot, A., E. Aprà, and R. Dovesi, *Quantum Mechanical Hartree-Fock Study of the Elastic Properties of Li2S and Na2S*. physica status solidi (b), 1993. **177**(1): p. 157-163.
239. Zagorac, D., K. Doll, J.C. Schön, and M. Jansen, *Ab initio structure prediction for lead sulfide at standard and elevated pressures*. Physical Review B, 2011. **84**(4): p. 045206.
240. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
241. Civalleri, B., et al., *Hartree-Fock geometry optimisation of periodic systems with the Crystal code*. Chemical Physics Letters, 2001. **348**(1): p. 131-138.
242. Doll, K., V.R. Saunders, and N.M. Harrison, *Analytical Hartree-Fock gradients for periodic systems*. International Journal of Quantum Chemistry, 2001. **82**(1): p. 1-13.
243. Doll, K., R. Dovesi, and R. Orlando, *Analytical Hartree-Fock gradients with respect to the cell parameter for systems periodic in three dimensions*. Theoretical Chemistry Accounts, 2004. **112**(5): p. 394-402.
244. Hannemann, A., R. Hundt, J.C. Schon, and M. Jansen, *A New Algorithm for Space-Group Determination*. Journal of Applied Crystallography, 1998. **31**(6): p. 922-928.
245. Hundt, R., J.C. Schon, and M. Jansen, *CMPZ - an algorithm for the efficient comparison of periodic structures*. Journal of Applied Crystallography, 2006. **39**(1): p. 6-16.
246. Zagorac, D., et al., *Theoretical and Experimental Study of Structural Phases in CoMoO4*. Crystal Research and Technology, 2017. **52**(10): p. 1700069.
247. Čebela, M., et al., *BiFeO3 perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics*. Ceramics International, 2017. **43**(1, Part B): p. 1256-1264.
248. Luković, J., et al., *Tungsten Disilicide (WSi2): Synthesis, Characterization, and Prediction of New Crystal Structures*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2017. **643**(23): p. 2088-2094.
249. Cvijović-Alagić, I., Z. Cvijović, D. Zagorac, and M.T. Jovanović, *Cyclic oxidation of Ti3Al-based materials*. Ceramics International, 2019. **45**(7, Part B): p. 9423-9438.
250. Matovic', B., Lukovic', J., Zagorac, D., Ivanova, O. S., Baranchikov, A. E., Shekunova, T. O., Yorov, K. E., Gajtko, O. M., Yang, L., Rummyantseva, M. N. & Ivanov, V. K. , *Crystalline WO3 nanoparticles for NO2 sensing*. Process. Appl. Ceram., 2020. **14**: p. 282-292.
251. Horn, M., Schwerdtfeger, C. F. & Meagher, E. P. , *Refinement of the structure of anatase at several temperatures**. Zeitschrift für Kristallographie, 1972. **136**(3-4): p. 273-281.
252. Chianelli, R.R., J.C. Scanlon, and A.H. Thompson, *Structure refinement of stoichiometric TiS2*. Materials Research Bulletin, 1975. **10**(12): p. 1379-1382.
253. Dovesi, R., et al., *The CRYSTAL code, 1976-2020 and beyond, a long story*. The Journal of Chemical Physics, 2020. **152**(20).

254. Aroyo, M.I., et al., *Brillouin-zone database on the Bilbao Crystallographic Server* This article forms part of a special issue dedicated to mathematical crystallography, which will be published as a virtual special issue of the journal in 2014. *Acta Crystallographica Section A*, 2014. **70**(2): p. 126-137.
255. Setyawan, W. and S. Curtarolo, *High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools*. *Computational Materials Science*, 2010. **49**(2): p. 299-312.
256. Zhang, H. and J.F. Banfield, *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000. **104**(15): p. 3481-3487.
257. Pałosz, B. and E. Salje, *Lattice parameters and spontaneous strain in AX₂ polytypes: CdI₂, PbI₂ SnS₂ and SnSe₂*. *Journal of Applied Crystallography*, 1989. **22**(6): p. 622-623.
258. Bergerhoff, G.B., I. D. (1987), *Crystallographic Databases*, edited by F. H. Allen, G. Bergerhoff & R. Sievers. Chester International Union of Crystallography, 1987.
259. Pascual, J., J. Camassel, and H. Mathieu, *Resolved Quadrupolar Transition in TiO₂*. *Physical Review Letters*, 1977. **39**(23): p. 1490-1493.
260. Landmann, M., E. Rauls, and W.G. Schmidt, *The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012. **24**(19): p. 195503.
261. Labat, F., et al., *Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals*. *The Journal of Chemical Physics*, 2007. **126**(15).
262. Zagorac, D., J.C. Schön, J. Zagorac, and M. Jansen, *Prediction of structure candidates for zinc oxide as a function of pressure and investigation of their electronic properties*. *Physical Review B*, 2014. **89**(7): p. 075201.
263. Zhang, J., P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, *New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. **16**(38): p. 20382-20386.
264. Scanlon, D.O., et al., *Band alignment of rutile and anatase TiO₂*. *Nature Materials*, 2013. **12**(9): p. 798-801.
265. Wilson, J.A., *Modelling the contrasting semimetallic characters of TiS₂ and TiSe₂*. *physica status solidi (b)*, 1978. **86**(1): p. 11-36.
266. Fong, C.Y.S.t., M., *Electrons and Phonons in Layered Crystal Structures*, T.J.W.M.S. ter, Editor. 1979, Dordrecht: Springer Netherlands. p. 145–315.
267. Umrigar, C., et al., *Band structure, intercalation, and interlayer interactions of transition-metal dichalcogenides: TiS₂ and LiTiS₂*. *Physical Review B*, 1982. **26**(9): p. 4935-4950.
268. Ivanovskaya, V.V. and G. Seifert, *Tubular structures of titanium disulfide TiS₂*. *Solid State Communications*, 2004. **130**(3): p. 175-180.
269. Reshak, A.H., S. Auluck, and I.V. Kityk, *Experimental and theoretical investigations of the first and second order optical susceptibilities of BiB₃O₆ single crystal*. *Applied Physics A*, 2008. **91**(3): p. 451-457.
270. Zhang, H., et al., *Improved Performance of Perovskite Light-Emitting Diodes by Dual Passivation with an Ionic Additive*. *ACS Applied Energy Materials*, 2019. **2**(5): p. 3336-3342.
271. Cravanzola, S., F. Cesano, F. Gaziano, and D. Scarano, *Sulfur-Doped TiO₂: Structure and Surface Properties*. *Catalysts*, 2017. **7**(7): p. 214.

272. Devi, L.G. and R. Kavitha, *Enhanced photocatalytic activity of sulfur doped TiO₂ for the decomposition of phenol: A new insight into the bulk and surface modification*. Materials Chemistry and Physics, 2014. **143**(3): p. 1300-1308.
273. Li, N., Zhang, X., Zhou, W., Liu, Z., Xie, G., Wang, Y. & Du, Y. (2014). Inorg. Chem. Front. 1, 521–525., Inorg. Chem. Front., 2014. **1**: p. 521-525.
274. Zhong, X., et al., *Predicting the structure and stability of titanium oxide electrides*. npj Computational Materials, 2018. **4**(1): p. 70.
275. Imran, M., S. Riaz, and S. Naseem, *Synthesis and Characterization of Titania Nanoparticles by Sol-gel Technique*. Materials Today: Proceedings, 2015. **2**(10, Part B): p. 5455-5461.
276. Wang, Y., Y. He, Q. Lai, and M. Fan, *Review of the progress in preparing nano TiO₂: an important environmental engineering material*. J Environ Sci (China), 2014. **26**(11): p. 2139-77.
277. Prekajski, M., et al., *Synthesis and characterization of Cr³⁺ doped TiO₂ nanometric powders*. Ceramics International, 2016. **42**(1, Part B): p. 1862-1869.
278. Vorkapic, D. and T. Matsoukas, *Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(11): p. 2815-2820.
279. *PDXL Version 2.0.3.0 Integrated X-ray Powder Diffraction Software*. 2011: p. 196-8666.
280. *Powder Diffraction File, PDF-2 Database and announcement of new database release*, I.C.f.D.D. (ICDD), Editor. 2012.
281. Shannon, R., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(5): p. 751-767.
282. Kraus, W. and G. Nolze, *POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns*. Journal of Applied Crystallography, 1996. **29**(3): p. 301-303.
283. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
284. Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(1): p. 373-380.
285. Lippens, B.C., B.G. Linsen, and J.H.d. Boer, *Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation*. Journal of Catalysis, 1964. **3**(1): p. 32-37.
286. Sing, K.S.W., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure and Applied Chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
287. S. Lowell, J.E.S., M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, K.A. Publishers, Editor. 2004: Dordrecht Netherlands. p. 44.
288. Vasic, M. and A. Zarubica, *Decolorisation of methylene blue over titania-based catalysts: The influence of different pH values used in the catalyst preparation procedure*. Advanced technologies, 2016. **5**: p. 12-17.
289. Marija B. Vasic, M.S.R., Milan Z. Momcilovic, Branko Z. Matovic, Aleksandra R. Zarubica, *Degradation of crystal violet over heterogeneous TiO₂-based catalysts: The effect of process parameters*. Processing and Application of Ceramics, 2016. **10**(3): p. 189-198.

290. de Oliveira, R. and A.C. Sant'Ana, *Crystal violet degradation by visible light-driven AgNP/TiO₂ hybrid photocatalyst tracked by SERRS spectroscopy*. *Vibrational Spectroscopy*, 2024. **133**: p. 103694.
291. Chen, C.C., et al., *Degradation of crystal violet by an FeGAC/H₂O₂ process*. *J Hazard Mater*, 2011. **196**: p. 420-5.
292. Hachem, C., F. Bocquillon, O. Zahraa, and M. Bouchy, *Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process*. *Dyes and Pigments*, 2001. **49**(2): p. 117-125.
293. Gao, B., T. Lim, D. Subagio, and T. Lim, *Zr-doped TiO₂ for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A*. *Applied Catalysis A-general - APPL CATAL A-GEN*, 2010. **375**: p. 107-115.
294. Jain, R. and M. Shrivastava, *Photocatalytic removal of hazardous dye cyanosine from industrial waste using titanium dioxide*. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. **152**(1): p. 216-220.
295. Mao, T., et al., *Research Progress of TiO₂ Modification and Photodegradation of Organic Pollutants*. *Inorganics*, 2024. **12**(7): p. 178.
296. O. Muraza, E.R., M. de Croon, J. Schouten, *Enhancement of the stability of microporous silica films in non-aqueous solvents at elevated temperature*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. **124**: p. 20-29.
297. Protasova, L.N., et al., *Control of the thickness of mesoporous titania films for application in multiphase catalytic microreactors*. *Journal of Catalysis*, 2010. **271**(2): p. 161-169.
298. Li, S., et al., *The performance and functionalization of modified cementitious materials via nano titanium-dioxide: A review*. *Case Studies in Construction Materials*, 2023. **19**: p. e02414.
299. Atwater, H.A. and A. Polman, *Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices*. *Nat. Mater.*, 2010. **9**(3): p. 205.
300. Khitous, A., et al., *Sol-Gel TiO₂ Thin Film on Au Nanoparticles for Heterogeneous Plasmonic Photocatalysis*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024. **16**(8): p. 10856-10866.
301. Mingmongkol, Y., et al., *Enhanced Photocatalytic and Photokilling Activities of Cu-Doped TiO₂ Nanoparticles*. *Nanomaterials*, 2022. **12**(7): p. 1198.
302. Bhatti, M.A., et al., *TiO₂/ZnO Nanocomposite Material for Efficient Degradation of Methylene Blue*. *J Nanosci Nanotechnol*, 2021. **21**(4): p. 2511-2519.
303. Chacon-Argaez, U., et al., *Photocatalytic Activity and Biocide Properties of Ag-TiO₂ Composites on Cotton Fabrics*. *Materials*, 2023. **16**(13): p. 4513.
304. Borrego Pérez, J.A., et al., *Ag nanoparticle dispersed TiO₂ thin films by single step sol gel process: Evaluation of the physical properties and photocatalytic degradation*. *Vacuum*, 2023. **215**: p. 112276.
305. Majeed, A., et al., *Green Organo-Photooxidative Method for the Degradation of Methylene Blue Dye*. *ACS Omega*, 2024. **9**(10): p. 12069-12083.
306. Darzi, S.J. and H. Bastami. *Au Decorated Mesoporous TiO₂ as a High Performance Photocatalyst towards Crystal Violet Dye*. 2021.
307. Lozovskyi, O., G. Gündüz, M. Dükkançı, and R. Prihod'ko, *Preparation and characterisation of silver- or copper-doped TiO₂ catalysts and their catalytic activity in dye degradation*. *Coloration Technology*, 2015. **131**(3): p. 245-254.
308. Liu, L. and A. He, *Optical and Electrochemical Study on the Performance of Au@TiO₂ core-shell Heterostructured Nanoparticles as Photocatalyst for Photodegradation of Methylene Blue under Solar-light Irradiation*. *International Journal of Electrochemical Science*, 2022. **17**(6): p. 220636.

309. Zuo, J., et al., *Preparation of Au-RGO/TiO₂ nanotubes and study on the photocatalytic degradation of ciprofloxacin*. Analytical Methods, 2023. **15**(4): p. 519-528.
310. Zheng, F., et al., *Size Effect in Hybrid TiO₂:Au Nanostars for Photocatalytic Water Remediation Applications*. International Journal of Molecular Sciences, 2022. **23**(22): p. 13741.
311. Bhuskute, B.D., et al., *Influence of the photodeposition sequence on the photocatalytic activity of plasmonic Ag–Au/TiO₂ nanocomposites*. Nanoscale Advances, 2022. **4**(20): p. 4335-4343.
312. Huerta-Aguilar, C.A., V. Palos-Barba, P. Thangarasu, and R.T. Koodali, *Visible light driven photo-degradation of Congo red by TiO₂(2)ZnO/Ag: DFT approach on synergetic effect on band gap energy*. Chemosphere, 2018. **213**: p. 481-497.
313. Ravelli, D., D. Dondi, M. Fagnoni, and A. Albini, *Titanium dioxide photocatalysis: An assessment of the environmental compatibility for the case of the functionalization of heterocyclics*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **99**(3): p. 442-447.
314. Li, M., H. Liu, Y. Song, and Z. Li, *TiO₂ homojunction with Au nanoparticles decorating as an efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. Materials Characterization, 2019. **151**: p. 286-291.
315. El Mragui, A., I. Aadnan, O. Zegaoui, and J.C.G. Esteves da Silva, *Physico-chemical characterization and photocatalytic activity assessment under UV-A and visible-light irradiation of iron-doped TiO₂ nanoparticles*. Arabian Journal of Chemistry, 2023. **16**(12): p. 105331.
316. S, R.A.K., V.M. D, and S.J. G A, *Design of solar-light-driven agglomerated cluster-like transition/rare-earth metal oxide-supported carbon-based nanomaterial for the degradation of azo dye*. Chemical Physics Impact, 2024. **8**: p. 100563.
317. Muneeb, A., et al., *Fabrication of Ag–TiO₂ nanocomposite employing dielectric barrier discharge plasma for photodegradation of methylene blue*. Physica B: Condensed Matter, 2023. **665**: p. 414995.
318. Dong, S., et al., *Hierarchical porosity design enables highly recyclable and efficient Au/TiO₂ composite fibers for photodegradation of organic pollutants*. Materials & Design, 2023. **234**: p. 112318.
319. Evgenidou, E., et al., *Photocatalytic degradation of a mixture of eight antibiotics using Cu-modified TiO₂ photocatalysts: Kinetics, mineralization, antimicrobial activity elimination and disinfection*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(4): p. 105295.
320. Hanwell, M.D., et al., *Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform*. Journal of Cheminformatics, 2012. **4**(1): p. 17.
321. Groom, C.R., I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, and S.C. Ward, *The Cambridge Structural Database*. Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater, 2016. **72**(Pt 2): p. 171-9.
322. Škundrić, T., et al., *Structure Prediction and Mechanical Properties of Silicon Hexaboride on Ab Initio Level*. Materials, 2021. **14**(24): p. 7887.
323. *Periodic Trends Periodic Table Valence Electron Atomic Radius*. [Accessed on 08 June 2025]; Available from: https://favpng.com/png_view/periodic-trends-periodic-table-valence-electron-atomic-radius-png/y1zT8uPm.
324. Dovesi, R., et al., *Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL*. WIREs Computational Molecular Science, 2018. **8**(4): p. e1360.
325. Catti, M., A. Pavese, R. Dovesi, and V.R. Saunders, *Static lattice and electron properties of MgCO₃ (magnesite) calculated by ab initio periodic Hartree-Fock methods*. Physical Review B, 1993. **47**(15): p. 9189-9198.

326. Zagorac, D., et al., *Structure Prediction and Mechanical Properties of Tantalum Carbide (TaC) on ab initio Level*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2024. **650**(22): p. e202400088.
327. Dovesi, R., et al., *Ab initio approach to molecular crystals: A periodic Hartree–Fock study of crystalline urea*. The Journal of Chemical Physics, 1990. **92**(12): p. 7402-7411.
328. Gatti C, S.V., Roetti C., *Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of urea*. . The Journal of Chemical Physics, 1994. **101**: p. 10686-96.
329. Jovanović, D., et al., *A new theoretical model for hexagonal ice, Ih(d), from first principles investigations*. Zeitschrift für Naturforschung B, 2020. **75**(1-2): p. 125-128.
330. Baima, J., et al., *Beryllium Oxide Nanotubes and their Connection to the Flat Monolayer*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**: p. 12864.
331. Valenzano, L., et al., *Ab initio vibrational spectra and dielectric properties of carbonates: magnesite, calcite and dolomite*. Theoretical Chemistry Accounts, 2007. **117**(5): p. 991-1000.
332. Fischer, D., D. Zagorac, K. Küster, and J.C. Schön, *Synthesis of Two Structurally Different MgO Films Containing Dioxygen Species: Dioxygen Embedded at Grain Boundaries, and as Components of a Superfilled Rock Salt Structure*. Coatings, 2024. **14**(12): p. 1563.
333. Kulkarni, A., K. Doll, J.C. Schön, and M. Jansen, *Global exploration of the enthalpy landscape of calcium carbide*. J Phys Chem B, 2010. **114**(47): p. 15573-81.
334. Tamara Škundrić, B.M., Aleksandra Zarubica, Dorota Chudoba, Zagorac D., *Data-Mining Ab Initio Study of Gypsum and CaCO₃ Modifications at Standard and Extreme Conditions*. Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions 2023. **4**: p. 38-51.
335. Erba, A., et al., *Piezoelectricity of SrTiO₃: An ab initio description*. Physical Review B, 2013. **88**(3): p. 035102.
336. Zagorac, D., K. Doll, J.C. Schön, and M. Jansen, *Sterically Active Electron Pairs in Lead Sulfide? An Investigation of the Electronic and Vibrational Properties of PbS in the Transition Region Between the Rock Salt and the α -GeTe-Type Modifications*. Chemistry – A European Journal, 2012. **18**(35): p. 10929-10936.
337. Sophia, G., et al., *First-principles study of the mechanisms of the pressure-induced dielectric anomalies in ferroelectric perovskites*. Phase Transitions, 2013. **86**(11): p. 1069-1084.
338. Doll K, J.M., *Ab Initio Energy Landscape of GeF₂: A System Featuring Lone Pair Structure Candidates*. Angewandte Chemie International Edition 2011. **50**: p. 4627-32.
339. Calatayud, M., J. Andrés, and A. Beltrán, *A theoretical analysis of adsorption and dissociation of CH₃OH on the stoichiometric SnO₂(110) surface*. Surface Science, 1999. **430**(1): p. 213-222.
340. Jaffe, J.E. and A.C. Hess, *Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure*. Physical Review B, 1993. **48**(11): p. 7903-7909.
341. Nada, R., C.R.A. Catlow, C. Pisani, and R. Orlando, *An ab-initio Hartree-Fock perturbed-cluster study of neutral defects in LiF*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 1993. **1**(2): p. 165.
342. Buyer, C., et al., *Crystal-Structure Prediction and Experimental Investigation of the Polymorphic Lanthanum Fluoride Selenides LaFSe and La₂F₄Se*. Crystal Growth & Design, 2022. **22**.
343. Apra, E., et al., *On the structural properties of NaCl: an ab initio study of the B1-B2 phase transition*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1993. **5**(18): p. 2969.

344. Zagorac, D., et al., *Computational discovery of new modifications in scandium oxychloride (ScOCl) using a multi-methodological approach*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2022. **648**(23): p. e202200198.
345. Doll, K. and H. Stoll, *Ground-state properties of heavy alkali halides*. Physical Review B, 1998. **57**(8): p. 4327-4331.
346. Pejić, M., et al., *Structure prediction via global energy landscape exploration of the ternary rare-earth compound LaOI*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2022. **648**(24): p. e202200308.
347. Doll, K., *Gaussian Basis Sets for Solid State Calculations*. 2021. p. 157-181.
348. Doll, K., *Analytical stress tensor and pressure calculations with the CRYSTAL code*. Molecular Physics, 2010. **108**(3-4): p. 223-227.
349. Suhaili, N., et al., *Properties of Lead-Free Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskite CH₃NH₃BX₃ Using Density Functional Theory*. Materials Today: Proceedings, 2017. **4**(4, Part C): p. 5154-5160.
350. Ferjani, H., Y.B. Smida, and Y. Al-Douri, *First-Principles Calculations to Investigate the Effect of Van der Waals Interactions on the Crystal and Electronic Structures of Tin-Based 0D Hybrid Perovskites*. Inorganics, 2022. **10**(10): p. 155.
351. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 1976. **13**(12): p. 5188-5192.
352. Paschal, C., Pogrebnoi, A. and Pogrebnyaya, T., *Guanidinium tin halide perovskites: structural, electronic, and thermodynamic properties by quantum chemical study*. Applied Physics A, 2021. **127**: p. 1-12.
353. Castelli, I.E., J.M. García-Lastra, K.S. Thygesen, and K.W. Jacobsen, *Bandgap calculations and trends of organometal halide perovskites*. APL Materials, 2014. **2**(8).
354. Zissis, G., *Handbook of Advanced Lighting Technology*. 2017. 1.
355. Navas, J., et al., *New insights into organic-inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃ nanoparticles. An experimental and theoretical study of doping in Pb²⁺ sites with Sn²⁺, Sr²⁺, Cd²⁺ and Ca²⁺*. Nanoscale, 2015. **7**(14): p. 6216-6229.
356. Klug, M.T., et al., *Tailoring metal halide perovskites through metal substitution: influence on photovoltaic and material properties*. Energy & Environmental Science, 2017. **10**(1): p. 236-246.
357. El-Mellouhi, F., et al., *Hydrogen Bonding and Stability of Hybrid Organic-Inorganic Perovskites*. ChemSusChem, 2016. **9**(18): p. 2648-2655.
358. Sun, S., et al., *Factors Influencing the Mechanical Properties of Formamidinium Lead Halides and Related Hybrid Perovskites*. ChemSusChem, 2017. **10**(19): p. 3740-3745.
359. Zhao, W., D. Yang, Z. Yang, and S. Liu, *Zn-doping for reduced hysteresis and improved performance of methylammonium lead iodide perovskite hybrid solar cells*. Materials Today Energy, 2017. **5**: p. 205-213.
360. Vidyasagar, C.C., Muñoz Flores, B.M. and Jiménez Pérez, V.M., *Recent advances in synthesis and properties of hybrid halide perovskites for photovoltaics*. Nano-Micro Letters, 2018. **10**: p. 1-34.
361. Li, H., et al., *Abnormal Phase Transition and Band Renormalization of Guanidinium-Based Organic-Inorganic Hybrid Perovskite*. ACS Appl Mater Interfaces, 2021. **13**(37): p. 44964-44971.
362. Bamidele, M., *Study on the effect of guanidinium on the stability and performance of halide perovskite solar cells*. 2024.
363. Wu, P., D. Li, S. Wang, and F. Zhang, *Magic guanidinium cations in perovskite solar cells: from bulk to interface*. Materials Chemistry Frontiers, 2023. **7**(13): p. 2507-2527.

364. Stoumpos, C.C., C.D. Malliakas, and M.G. Kanatzidis, *Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties*. Inorg Chem, 2013. **52**(15): p. 9019-38.
365. Zhu, X.Y. and V. Podzorov, *Charge carriers in hybrid organic-inorganic lead halide perovskites might be protected as large polarons*. J. Phys. Chem. Lett., 2015. **6**: p. 4758.
366. Zhu, H., et al., *Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors*. Nat. Mater., 2015. **14**: p. 636.
367. Tuoc, V.N. and T.D. Huan, *Lead-free hybrid organic-inorganic perovskites for solar cell applications*. The Journal of Chemical Physics, 2020. **152**(1).
368. Li, J., et al., *Air-Stable Direct Bandgap Perovskite Semiconductors: All-Inorganic Tin-Based Heteroleptic Halides $A_xSnCl_yI_z$ ($A = Cs, Rb$)*. Chemistry of Materials, 2018. **30**(14): p. 4847-4856.
369. Li, L., et al., *A Potential Sn-Based Hybrid Perovskite Ferroelectric Semiconductor*. J Am Chem Soc, 2020. **142**(3): p. 1159-1163.
370. Wu, Y., H. Zhou, J. Yin, and X. Zhang, *Growth, structural, optical and electronic transport properties of tetragonal $CH_3NH_3SnBr_3$ perovskite single crystals*. Dalton Transactions, 2022. **51**(12): p. 4623-4626.
371. Akram, M., et al., *Synthesis, structural characterization and spectroscopic studies of Bis tetramethylammonium hexabromostannate $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$* . Journal of Alloys and Compounds, 2018. **772**.
372. Matheu, R., et al., *Charge Reservoirs in an Expanded Halide Perovskite Analog: Enhancing High-Pressure Conductivity through Redox-Active Molecules*. Angew Chem Int Ed Engl, 2022. **61**(25): p. e202202911.
373. Xu, L.J., et al., *Green-Light-Emitting Diodes based on Tetrabromide Manganese(II) Complex through Solution Process*. Adv. Mater., 2017. **29**(10): p. 1605739.
374. Li, K., et al., *Nonlinear Optical Switching in a Tin-Based Multilayered Halide Perovskite Activated by Stereoactive Lone Pairs and Confined Rotators*. Inorg Chem, 2024. **63**(4): p. 2275-2281.
375. Ramalingam, K. and T. Rajaraman, *Structure-bandgap tunability of metal halide perovskites: Synthesis, spectral, single crystal X-ray structural, BVS, CShM and Hirshfeld surface analysis of piperidinium hexahalostannates(IV)*. Journal of Molecular Structure, 2022. **1273**: p. 134285.
376. Zhou, C., et al., *Low-Dimensional Organic Tin Bromide Perovskites and Their Photoinduced Structural Transformation*. Angew Chem Int Ed Engl, 2017. **56**(31): p. 9018-9022.
377. López, C.A., et al., *Structural evolution, optical gap and thermoelectric properties of $CH_3NH_3SnBr_3$ hybrid perovskite, prepared by mechanochemistry*. Materials Advances, 2021. **2**(11): p. 3620-3628.
378. Balvanz, A., et al., *Structural Evolution and Photoluminescence Quenching across the $FASnI(3-x)Br(x)$ ($x = 0-3$) Perovskites*. J Am Chem Soc, 2024. **146**(23): p. 16128-16147.
379. Dang, Y., et al., *Crystallographic Investigations into Properties of Acentric Hybrid Perovskite Single Crystals $NH(CH_3)_3SnX_3$ ($X = Cl, Br$)*. Chemistry of Materials, 2016. **28**(19): p. 6968-6974.
380. Nations, S., T. Jia, S. Wang, and Y. Duan, *Electronic and optical properties of orthorhombic $(CH_3NH_3)BX_3$ ($B = Sn, Pb; X = F, Cl, Br, I$) perovskites: a first-principles investigation*. RSC Advances, 2021. **11**(36): p. 22264-22272.
381. Szafranski M, S.K., *Crystal structure and phase transitions in perovskite-like $C(NH_2)_3SnCl_3$* . Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**: p. 2209-15.

382. Liu, Y., et al., *Hybrid Germanium Bromide Perovskites with Tunable Second Harmonic Generation*. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022. **61**(43): p. e202208875.
383. Fütterer K, D.W., Petricek V., *The low-temperature phase transition sequence of the halide perovskite tetramethylammonium trichlorogermanate(II) and the structure of its incommensurately modulated [delta]-phase*. *Acta Crystallographica Section B* 1995. **51**: p. 768-79.
384. Chen, L., et al., *Precise Molecular Design Toward Organic-Inorganic Zinc Chloride ABX₃ Ferroelectrics*. *J Am Chem Soc*, 2020. **142**(13): p. 6236-6243.
385. Stoumpos, C.C., L. Mao, C.D. Malliakas, and M.G. Kanatzidis, *Structure–Band Gap Relationships in Hexagonal Polytypes and Low-Dimensional Structures of Hybrid Tin Iodide Perovskites*. *Inorganic Chemistry*, 2017. **56**(1): p. 56-73.
386. Paschal, C., A. Pogrebnoi, and T. Pogrebnyaya, *Guanidinium tin halide perovskites: structural, electronic, and thermodynamic properties by quantum chemical study*. *Applied Physics A*, 2021. **127**(5): p. 355.
387. Chiarella, F., et al., *Combined experimental and theoretical investigation of optical, structural, and electronic properties of CH₃NH₃SnX₃ thin films "X = Cl, Br*. *Physical Review B*, 2008. **77**(4): p. 045129.
388. Paschal, C., A. Pogrebnoi, T. Pogrebnyaya, and N. Seriani, *Methylammonium tin iodide perovskite: structural, electronic and thermodynamic properties by a DFT study with different exchange–correlation functionals*. *SN Applied Sciences*, 2020. **2**(4): p. 718.
389. Mitzi, D.B., *Synthesis, Crystal Structure, and Optical and Thermal Properties of (C₄H₉NH₃)₂MI₄ (M = Ge, Sn, Pb)*. *Chemistry of Materials*, 1996. **8**(3): p. 791-800.
390. Stoumpos, C.C., C.D. Malliakas, and M.G. Kanatzidis, *Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties*. *Inorganic Chemistry*, 2013. **52**(15): p. 9019-9038.
391. Corpus-Mendoza, A.N., P.M. Moreno-Romero, and H. Hu, *Evaluation of Mulliken Electronegativity on CH₃NH₃PbI₃ Hybrid Perovskite as a Thought-Provoking Activity*. *J. Chem. Educ.*, 2019. **96**(5): p. 974.
392. Salamon, P., et al., *Rate constants, timescales, and free energy barriers*. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 2016. **41**(1): p. 13-18.
393. Evans, M.G. and M. Polanyi, *Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution*. *Transactions of the Faraday Society*, 1935. **31**(0): p. 875-894.
394. Hänggi, P., P. Talkner, and M. Borkovec, *Reaction-rate theory: fifty years after Kramers*. *Reviews of Modern Physics*, 1990. **62**(2): p. 251-341.
395. Zagorac, D., J.C. Schön, and M. Jansen, *Energy Landscape Investigations Using the Prescribed Path Method in the ZnO System*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(31): p. 16726-16739.
396. Dellago, C., P.G. Bolhuis, F.S. Csajka, and D. Chandler, *Transition path sampling and the calculation of rate constants*. *The Journal of Chemical Physics*, 1998. **108**(5): p. 1964-1977.
397. Henkelman, G. and H. Jónsson, *A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives*. *The Journal of chemical physics*, 1999. **111**(15): p. 7010-7022.
398. Neelamraju, S., C. Oligschleger, and J.C. Schön, *The threshold algorithm: Description of the methodology and new developments*. *The Journal of chemical physics*, 2017. **147**(15).
399. Rodante, F., *Thermodynamics and kinetics of decomposition processes for standard α -amino acids and some of their dipeptides in the solid state*. *Thermochemica Acta*, 1992. **200**: p. 47-61.

400. Wu, X., E. Holbig, and G. Steinle-Neumann, *Structural stability of TiO₂ at high pressure in density-functional theory based calculations*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2010. **22**(29): p. 295501.
401. Doll, K. and N. Harrison, *Chlorine adsorption on the Cu (111) surface*. Chemical Physics Letters, 2000. **317**(3-5): p. 282-289.
402. Doll, K., P. Pyykkö, and H. Stoll, *Closed-shell interaction in silver and gold chlorides*. The Journal of Chemical Physics, 1998. **109**(6): p. 2339-2345.
403. Doll, K. and N.M. Harrison, *Theoretical study of chlorine adsorption on the Ag(111) surface*. Physical Review B, 2001. **63**(16): p. 165410.
404. Bensaude-Vincent, B., *Mendeleev's periodic system of chemical elements*. The British Journal for the History of Science, 1986. **19**(1): p. 3-17.
405. Stoumpos, C.C., et al., *Hybrid germanium iodide perovskite semiconductors: active lone pairs, structural distortions, direct and indirect energy gaps, and strong nonlinear optical properties*. J. Am. Chem. Soc., 2015. **137**: p. 6804.

9. Додатак

9.1. Додатак 2. поглавља

Додатак 2.3. под-поглавља

(Базични сетови)

Ово под-поглавље додатка се односи на 2.3. под-поглавље главног дела текста докторске дисертације. У овом под-поглављу је приказана табела са оптимизованим базичним сетовима, споменути и коришћени за продукцију резултата у 4.1., 4.2., 6.2.1. и 6.2.2. одељцима главног дела дисертације, са цитираном литературом из које су преузети оригинални (верзије пре оптимизације) базични сетови.

Табела Д.Т.2.1. Оптимизовани базични сетови.

Ti_86-51(3d)G_muscat_1999-ОРТ [4, 5, 7, 400]	O_8-411_muscat_1999- ОРТ [4, 5, 7, 400]	Cu_86-411(41D)G_doll_2000 – ОРТ [4, 5, 7, 400, 401]	Au_doll_1998 [402]
22 5	8 4	29 8	279 9
0 0 8 2. 1.	0 0 8 2. 1.	0 0 8 2.0 1.0	INPUT
225338.0 0.000228	8020.0 0.00108	398000.0 0.000227	19. 2 4 4 4 0 0
32315.0 0.001929	1338.0 0.00804	56670.0 0.001929	4.789820 30.490089 0
6883.61 0.011100	255.4 0.05324	12010.0 0.01114	2.394910 5.171074 0
1802.14 0.05	69.22 0.1681	3139.0 0.05013	13.205100 426.846679 0
543.063 0.17010	23.90 0.3581	947.2 0.17031	6.602550 37.007083 0
187.549 0.369	9.264 0.3855	327.68 0.3693	4.789820 -30.490089 0
73.2133 0.4033	3.851 0.1468	128.39 0.4030	2.394910 -5.171074 0
30.3718 0.1445	1.212 0.0728	53.63 0.1437	10.452020 261.199580 0
0 1 6 8. 1.	0 1 4 6. 1.	0 1 6 8.0 1.0	5.226010 26.962496 0
554.042 -0.0059 0.0085	49.43 -0.00883 0.00958	1022.0 -0.00487 0.00850	4.789820 -30.490089 0
132.525 -0.0683 0.0603	10.47 -0.0915 0.0696	238.9 -0.0674 0.06063	2.394910 -5.171074 0
43.6801 -0.1245 0.2124	3.235 -0.0402 0.2065	80.00 -0.1242 0.2118	7.851100 124.790666 0
17.2243 0.2532 0.3902	1.217 0.379 0.347	31.86 0.2466 0.3907	3.925550 16.300726 0
7.2248 0.6261 0.4097	0 1 1 0. 1.	13.33 0.672 0.3964	4.789820 -30.490089 0
2.4117 0.282 0.2181	0.4327 1.0 1.0	4.442 0.289 0.261	2.394910 -5.171074 0
0 1 5 8. 1.	0 1 1 0. 1.	0 1 4 8.0 1.0	0 0 3 2. 1
24.4975 0.0226 -0.029	0.1547 1.0	54.7 0.0119 -0.0288	20.1152990 -0.1597614
11.8781 -0.1892 -0.0442		23.26 -0.146 -0.0741	12.1934770 0.7893559
3.8634 -0.7538 0.2006		9.92 -0.750 0.182	6.0396260 -1.5714057
1.8815 1.0579 1.367		4.013 1.031 1.280	0 0 1 1. 1
0.6964 0.8988 1.2907		0 1 1 1.0 1.0	1.3737210 1.0000000
0 1 1 2. 1.		1.582 1.0 1.0	0 0 1 0. 1
0.4943 1.0 1.0		0 1 1 0.0 1.0	0.6500100 1.0000000
			0 0 1 0. 1

<p>0 3 3 2. 1. 7.962 0.1127 1.8849 0.3927 0.4430 0.5206</p>		<p>0.591 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 0.139 1.0 1.0 0 3 4 10.0 1.0 48.54 0.031 13.55 0.162 4.52 0.378 1.47 0.459 0 3 1 0.0 1.0 0.400 1.0</p>	<p>0.171 1.000000 0 2 2 6. 1 8.6096650 2.0982231 7.3353260 -3.0458670 0 2 2 0. 1 1.9129700 0.3791452 1.0576950 0.6456428 0 2 1 0. 1 0.432 1.0000000 0 3 4 10. 1 4.1439490 -0.4058458 3.5682570 0.4275070 1.3443240 0.4755405 0.5552890 0.5610972 0 3 1 0. 1 0.193 1.0000000</p>
<p>Ag(0)_SC-doll_2001 [403] 247 9 INPUT 19. 0 2 2 2 2 0 13.130000 255.139365 0 6.510000 36.866122 0 11.740000 182.181869 0 6.200000 30.357751 0 10.210000 73.719261 0 4.380000 12.502117 0 14.220000 -33.689920 0 7.110000 -5.531120 0 0 0 3 2.0 1.0 9.08844 -1.964813 7.54073 2.733219 2.79401 0.199115 0 0 1 1.0 1.0 1.48016 1.000000 0 0 1 0.0 1.0 0.63 1.000000 0 0 1 0.0 1.0 0.11 1.000000 0 2 2 6.0 1.0 4.45124 -6.083378 3.67526 6.416854</p>	<p>Br_LC_doll_1998 [345] 235 8 INPUT 7. 0 2 2 2 1 0 5.021800 61.513721 0 2.510900 9.021493 0 4.281400 53.875864 0 2.140700 4.629402 0 2.880000 20.849677 0 1.440000 2.965444 0 2.720700 -8.161493 0 0 0 1 2. 1 4.721881 1. 0 0 1 0. 1 2.257555 1. 0 0 1 0. 1 0.400 1. 0 0 1 0. 1 0.145 1. 0 2 1 5. 1 1.896942 1. 0 2 1 0. 1 0.910899 1. 0 2 1 0. 1 0.324 1.</p>	<p>C_6-21G*_catti_1993 [325] 6 4 0 0 6 2.0 1.0 3048.0 0.001826 456.4 0.01406 103.7 0.06876 29.23 0.2304 9.349 0.4685 3.189 0.3628 0 1 2 4.0 1.0 3.665 -0.3959 0.2365 0.7705 1.216 0.8606 0 1 1 0.0 1.0 0.26 1.0 1.0 0 3 1 0.0 1.0 0.8 1.0</p>	<p>N_6-21G*_dovesi_1990 [327] 7 4 0 0 6 2.0 1.0 4150.0 0.001845 620.1 0.01416 141.7 0.06863 40.34 0.2286 13.03 0.4662 4.47 0.3657 0 1 2 5.0 1.0 5.425 -0.4133 0.238 1.149 1.224 0.859 0 1 1 0.0 1.0 0.2832 1.0 1.0 0 3 1 0.0 1.0 0.8 1.0 1.0</p>

<p>0 2 2 0.0 1.0 1.29129 0.753974 0.64258 0.273060 0 2 1 0.0 1.0 0.32000 1.000000 0 3 4 10.0 1.0 7.99473 -0.016388 2.78477 0.281411 1.20974 0.486326 0.50539 0.386726 0 3 1 0.0 1.0 0.21 1.000000</p>	<p>0 2 1 0. 1 0.107 1.</p>		
<p>H_3-1p1G_gatti_1994 [328, 329] 13 0 0 3 1.0 1.0 .1873113696D+02 .3349460434D-01 .2825394365D+01 .2347269535D+00 .6401216923D+00 .8137573262D+00 0 0 1 0.0 1.0 .2312777695D+00 .1000000000D+01 0 2 1 0.0 1.0 .1100000000D+01 .1000000000D+01</p>	<p>CI_86-311G_apra_1993 [343] 17 5 0 0 8 2. 1. 135320. 0.000225 19440. 0.00191 4130. 0.01110 1074. 0.04989 323.4 0.1703 111.1 0.3683 43.4 0.4036 18.18 0.1459 0 1 6 8. 1. 324.8 -0.00763 0.00820 73.00 -0.0829 0.0605 23.71 -0.1046 0.2115 9.138 0.2540 0.3765 3.930 0.695 0.3967 1.329 0.399 0.186 0 1 3 7. 1. 4.755 -0.3740 -0.0340 1.756 -0.4754 0.1617 0.785 1.3400 0.9250 0 1 1 0. 1. 0.323 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.125 1. 1.</p>	<p>F_7-311G_nada_1993 [341] 9 4 0 0 7 2. 1. 13770. 0.000877 1590.0 0.00915 326.5 0.0486 91.66 0.1691 30.46 0.3708 11.50 0.4165 4.76 0.1306 0 1 3 7. 1. 19. -0.1094 0.1244 4.53 -0.1289 0.5323 1.37 1.0 1.0 0 1 1 0. 1. 0.45 1. 1. 0 1 1 0. 1.0 0.205 1. 1.</p>	<p>I_LC_doll_1998 [345] 253 8 INPUT 7. 0 2 2 2 1 0 3.511200 83.113863 0 1.755600 5.201876 0 2.968800 82.811109 0 1.484400 3.379682 0 1.906600 10.304277 0 0.953300 7.588032 0 2.307500 -21.477936 0 0 0 1 2. 1 2.122765 1. 0 0 1 0. 1 1.770481 1. 0 0 1 0. 1 0.327 1. 0 0 1 0. 1 0.122 1. 0 2 1 5. 1 2.432887 1. 0 2 1 0. 1 2.137249 1. 0 2 1 0. 1 0.322 1. 0 2 1 0. 1 0.101 1.</p>

Ca ²⁺ _SC-31G_doll_2010 [333]	Ge_9-7631(511d)G_baranek_2013_ GeTiO ₃ [335, 336]	Mg_8-511d1G_valenzano_2006 [331]	Sn_Durand_21G_calatayud_1999 DURAND [337]
220 5	32 8	12 5	250 2
INPUT	0 0 9 2.0 0.9352	0 0 8 2.0 1.0	0 1 2 4.0 1.0
10. 0 2 2 2 1 0	2233310.0 0.0000395	68370.0 0.0002226	0.67428 -0.51718 -0.090973
11.231672 138.785174 0	313044.0 0.000348	9661.0 0.001901	0.23445 0.83855 0.46425
4.671960 16.504244 0	64056.8 0.00219	2041.0 0.011042	0 1 1 0.0 1.0
11.156907 83.123664 0	15552.0 0.0114	529.6 0.05005	0.090 1. 1.
4.810141 13.502272 0	15552.0 0.0114	159.17 0.1690	
13.754728 -16.201965 0	4344.31 0.0483	54.71 0.36695	
4.762470 -1.132390 0	1368.86 0.159	21.236 0.4008	
12.765846 -26.728178 0	484.106 0.3535	8.791 0.1487	
0 0 3 2.0 1	187.139 0.4229	0 1 5 8.0 1.0	
12.3075210 0.0587400	74.8445 0.1494	143.7 -0.00671 0.00807	
4.3931510 -0.4013440	0 1 7 8.0 0.9278	31.27 -0.07927 0.06401	
0.9379750 0.5928750	5165.19 -0.000434 0.00103	9.661 -0.08088 0.2092	
0 0 1 2.0 1	1175.7 -0.00789 0.00978	3.726 0.2947 0.3460	
0.4216880 1.0	351.419 -0.0664 0.0583	1.598 0.5714 0.3731	
0 0 1 0.0 1	121.338 -0.1465 0.2199	0 1 1 2.0 1.0	
0.2 1.0	46.9314 0.2643 0.4445	0.688 1.0 1.0	
0 2 3 6.0 1	19.7761 0.737 0.394	0 1 1 0.0 1.0	
5.9742860 -0.0823020	8.3635 0.2365 0.093	0.28 1.0 1.0	
1.5674060 0.3465110	0 1 6 8.0 0.9189	0 3 1 0. 1.	
0.6562420 0.5601470	97.5662 0.00473 -0.017	0.500 1.	
0 2 1 0.0 1	34.994 -0.0706 -0.0736		
0.2584980 1.0	15.0609 -0.3186 0.1458		
	6.3274 0.2932 0.9938		
	2.6735 0.9281 1.2549		
	1.1047 0.2879 0.4207		
	0 3 5 10.0 1.0		
	195.459 0.00478		
	57.3182 0.0379		
	20.7748 0.1536		
	8.1369 0.3857		
	2.9767 0.5762		
	0 3 1 0. 1.		
	1.021787 1.		
	0 3 1 0.0 1.0		
	0.379143 1.0		
	0 1 3 4.0 1.0		
	3.001322 -0.047568 -0.161673		
	1.113890 -0.345527 1.893154		

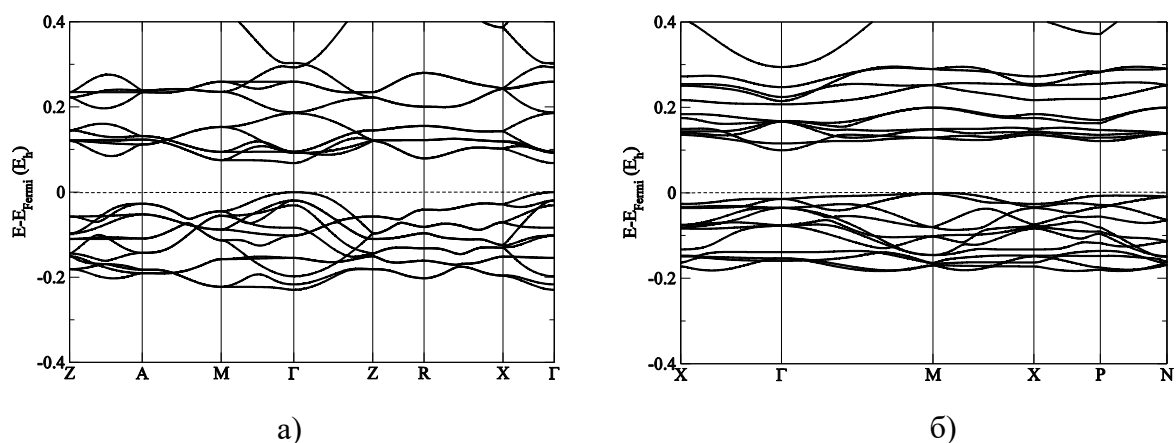
	0.600035 0.274902 -5.993628 0 1 1 0.0 1.0 0.190484 1.0 1.0		
Sr_HAYWSC- 311(d11f)G_erba_2013 [335] 238 6 HAYWSC 0 1 2 8.0 1.0 3.2429 0.23210 -0.12996 2.4027 -0.70898 0.050457 0 1 1 2. 1. 0.694 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.258 1. 1. 0 3 1 0. 1. 1.2 1. 0 3 1 0. 1. 0.4 1. 0 4 1 0. 1. 0.9 1.	Zn_86-411d31G_jaffe_1993 [340] 30 8 0 0 8 2.0 1.0 417016.5 0.00023 60504.2 0.00192 12907.9 0.01101 3375.74 0.04978 1018.11 0.16918 352.55 0.36771 138.19 0.40244 57.851 0.14386 0 1 6 8.0 1.0 1079.2 -0.00620 0.00889 256.52 -0.07029 0.06384 85.999 -0.13721 0.22039 34.318 0.26987 0.40560 14.348 0.59918 0.41370 4.7769 0.32239 0.34974 0 1 4 8.0 1.0 60.891 0.00679 -0.00895 25.082 -0.08468 -0.03333 10.620 -0.34709 0.08119 4.3076 0.40633 0.56518 0 1 1 2.0 1.0 1.6868 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 0.62679 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 0.15033 1.0 1.0 0 3 4 10.0 1.0 57.345 0.02857 16.082 0.15686 5.3493 0.38663 1.7548 0.47766 0 3 1 0.0 1.0 0.51592 1.0	Be_6-211d1G_2012 [330] 4 5 0 0 6 2.0 1.0 1682.800000 0.00228574 251.7150000 0.0175938 57.4116000 0.0863315 16.5171000 0.2818350 4.8536400 0.6405940 0.6268630 0.1444670 0 1 2 2. 1.0 8.3093800 0.1086210 0.0361344 1.7407500 0.9273010 0.2169580 0 1 1 0. 1.0 0.4980 -0.00297169 0.8418390 0 1 1 0. 1.0 0.1222 1.0000000 1.0000000 0 3 1 0. 1.0 0.558 1.0000000	16 6 [238, 239] 0 0 8 2.0 1.0 109211.0 0.0002520 16235.206 0.0019934 3573.0286 0.0111177 943.23811 0.0498945 287.26179 0.1661455 99.914226 0.3627018 38.602137 0.4108787 15.531224 0.1457875 0 1 6 8.0 1.0 281.22171 -0.0057780 0.0081427 67.106575 -0.0665855 0.0565570 21.794135 -0.1203552 0.2039582 8.2097646 0.2741310 0.3973328 3.4178289 0.6463829 0.3946313 1.5452225 0.2925792 0.1544345 0 1 3 6.0 1.0 4.3752432 -0.1750000 - 0.0613439 1.8096201 -0.5938952 0.1272251 0.6833985 0.8298996 1.2215893 0 1 1 0.0 1.0 0.2513 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 0.106 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. 0.393 1.0

<p>Ba_HAYWSC- 3111(2d)G_zagorac_2012 HAYWSC [336]</p> <p>256 6</p> <p>0 1 3 8. 1. 8.55243254 0.00444607339</p> <p>0.0108828307 2.113983 -0.760825674</p> <p>-0.598137631 1.87184187 1.0</p> <p>1.0</p> <p>0 1 1 2. 1. 0.95 1.0 1.0</p> <p>0 1 1 0. 1. 0.45 1.0 1.0</p> <p>0 1 1 0. 1. 0.17 1.0 1.0</p> <p>0 3 1 0. 1. 0.4 1.0</p> <p>0 3 1 0. 1. 0.15 1.0</p>			
---	--	--	--

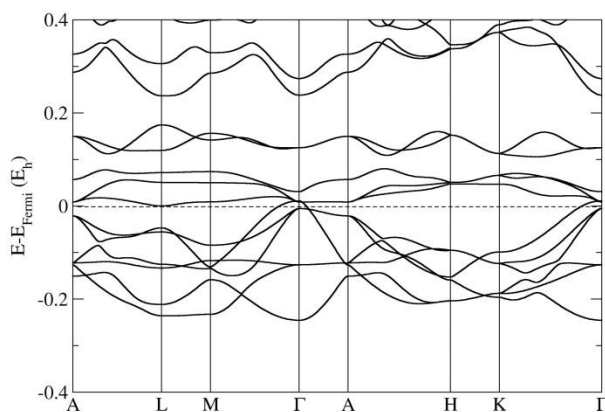
9.2. Додатак 4. поглавља

(Резултати и дискусија проучавања једињења на бази TiO_2)

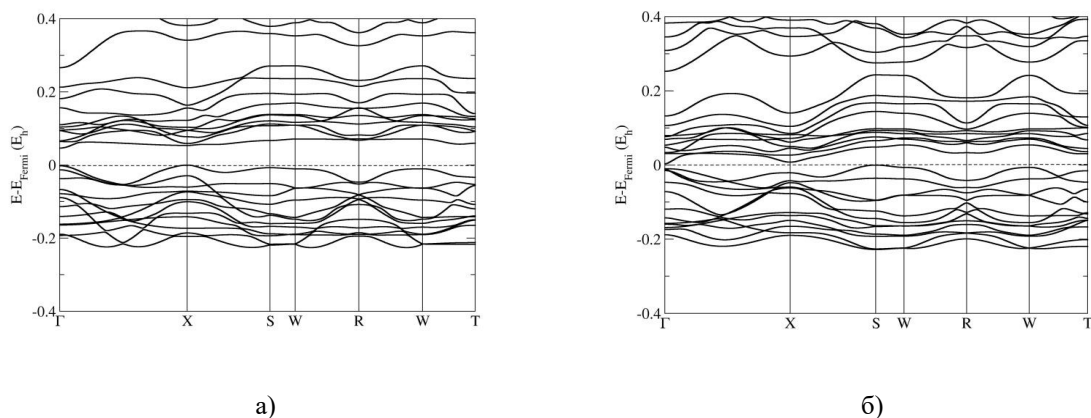
Ово поглавље додатка се односи на 4. поглавље главног дела текста докторске дисертације. У овом поглављу су приказане слике електронских структура испитиваних система $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$ објашњених у 4. поглављу главног дела дисертације, обележене као Слика Д.С.4.1. – Д.С.4.4..



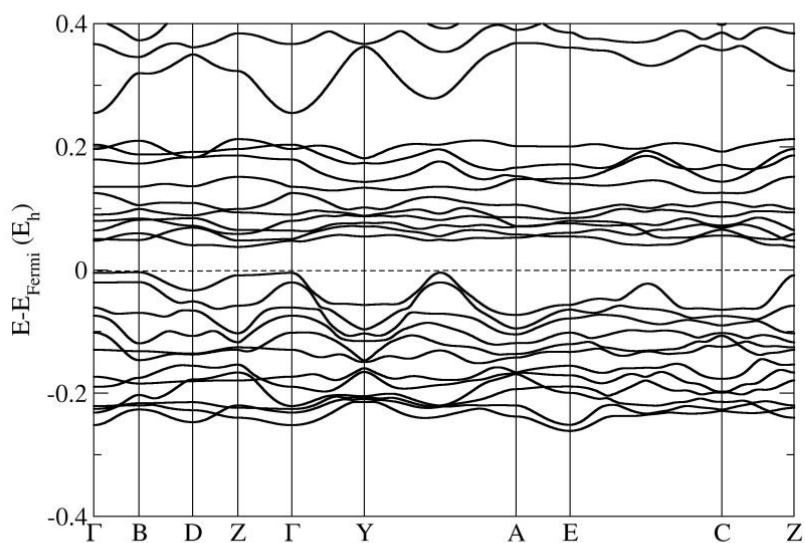
Слика Д.С.4.1. Електронска структура а) рутил, и б) анатаз, TiO_2 састава израчунатих помоћу LDA-PZ функционала и DFT методе [7].



Слика Д.С.4.2. Електронска структура CdI_2 као основног (најстабилнијег) стања у једињењу TiS_2 . Рачуни су извршени коришћењем LDA-PZ апроксимације и DFT методе [7].



Слика Д.С.4.3. Израчунате електронске структуре за модификацију анатаза у: а) $\text{TiO}_{1,5}\text{S}_{0,5}$ и б) $\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{1,5}$ као енергетски неповољне структуре. Рачуни су извршени коришћењем LDA-PZ апроксимације и DFT методе [7].



Слика Д.С.4.4. Електронска структура фазе сличне CdI_2 у једињењу $\text{TiO}_{1,5}\text{S}_{0,5}$. Рачуни су извршени коришћењем LDA-PZ апроксимације и DFT методе [7].

9.3. Додатак 5. поглавља

(Резултати и дискусија испитивања допираних прахова наноструктурних материјала на бази TiO_2 експерименталним методама)

Ово поглавље додатка се односи на 5. поглавље главног дела текста докторске дисертације.

Додатак 5.5. под-поглавља

(Испитивање потенцијалне примене наноструктурних материјала у одабраним фотокаталитичким реакцијама)

Ово под-поглавље додатка се односи на 5.5. под-поглавље главног дела текста докторске дисертације. У овом делу су приказане табеле резултата испитивања сорпционе ефикасности материјала, истраживане уклањањем боје Кристал љубичаста (CV) из водених раствора (Табеле Д.Т.5.5.1.–5.5.3. за материјал допиран Au, Табеле Д.Т.5.5.4.–5.5.6. за материјал допиран Ag, и Табеле Д.Т.5.5.7.–5.5.9. за материјал допиран Cu). Након извршене сорпције, започет је поступак тестирања синтетисаних материјала, као потенцијалних фотокатализатора за фотокаталитичку разградњу одабраних боја, чији су резултати представљени у табелама обележеним као Табела Д.Т.5.5.10.–5.5.12. за материјал допиран Au, Табела Д.Т.5.5.13.–5.5.15. за материјал допиран Ag, и Табела Д.Т.5.5.16.–5.5.18. за материјал допиран Cu, док су резултати вишеструке употребе материјала као фотокатализатора, у циљу разградње Кристал љубичасте (CV) боје током поновљених циклуса, приказани у табелама Табела Д.Т.5.5.19.–5.5.21.

Табела Д.Т.5.5.1. Израчунат проценат уклањања боје (R) и сорпциони капацитет (Q) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, за материјал 0Au (0,93 % допанта Au) и боју Кристал љубичасту (CV).

C_0 (mM)	t (h)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)	Q (mmol/g)
0,005	0	0,323	0,0030	0,0000	0,0000
	0,25	0,312	0,0030	4,8370	0,0002
	0,5	0,305	0,0030	7,0310	0,0002
	0,75	0,301	0,0030	8,2860	0,0003
	1	0,299	0,0030	8,9130	0,0003
	1,5	0,295	0,0030	10,1670	0,0003
	2	0,266	0,0030	19,2600	0,0006
	4	0,264	0,0030	19,8870	0,0006
	6	0,257	0,0020	22,0820	0,0007
0,0075	0	0,655	0,0065	0,0000	0,0000
	0,25	0,651	0,0064	0,8206	0,0001
	0,5	0,647	0,0064	1,4381	0,0001
	0,75	0,639	0,0063	2,6730	0,0002
	1	0,617	0,0061	6,0690	0,0004

	1,5	0,615	0,0061	6,3777	0,0004
	2	0,612	0,0061	6,8408	0,0004
	3	0,599	0,0059	8,8476	0,0006
	4	0,585	0,0058	11,0087	0,0007
	6	0,579	0,0057	11,9349	0,0008
0,01	0	1,794	0,0179	0,0000	0,0000
	0,25	1,628	0,0162	9,2201	0,0016
	0,5	1,606	0,0160	10,4533	0,0018
	0,75	1,599	0,0160	10,8457	0,0019
	1	1,572	0,0157	12,3592	0,0022
	1,5	1,556	0,0155	13,2560	0,0023
	2	1,548	0,0154	13,7045	0,0024
	4	1,541	0,0154	14,0968	0,0025
	6	1,527	0,0152	14,8816	0,0026

Табела Д.Т.5.5.2. Израчунат проценат уклањања боје (R) и сорпциони капацитет (Q) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, за материјал 1Au (1,85 % допанта Au) и боју Кристал љубичасту (CV).

C_0 (mM)	t (h)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)	Q (mmol/g)
0,005	0	0,305	0,0030	0,0000	0,0000
	0,25	0,278	0,0027	9,8638	0,0003
	0,5	0,272	0,0026	11,8706	0,0003
	0,75	0,253	0,0025	18,2252	0,0005
	1	0,234	0,0023	24,5799	0,0007
	1,5	0,232	0,0022	25,2488	0,0007
	2	0,230	0,0022	25,9178	0,0008
	4	0,228	0,0022	26,5867	0,0008
	6	0,217	0,0021	30,2657	0,0009
0,0075	0	0,615	0,0061	0,0000	0,0000
	0,25	0,601	0,0059	2,5414	0,0002
	0,5	0,617	0,0061	0,0000	0,0000
	0,75	0,624	0,0062	0,0000	0,0000
	1	0,620	0,0061	0,0000	0,0000

	1,5	0,600	0,0059	2,7059	0,0002
	2	0,596	0,0059	3,3638	0,0002
	3	0,590	0,0058	4,3507	0,0003
	4	0,559	0,0055	9,4498	0,0006
	6	0,554	0,0055	10,2723	0,0006
0,01	0	1,794	0,0179	0,0000	0,0000
	0,25	1,665	0,0166	7,1461	0,0012
	0,5	1,654	0,0165	7,7627	0,0014
	0,75	1,643	0,0164	8,3793	0,0015
	1	1,627	0,0162	9,2762	0,0016
	1,5	1,608	0,0160	10,3412	0,0018
	2	1,601	0,0160	10,7336	0,0019
	4	1,598	0,0159	10,9017	0,0019
	6	1,558	0,0155	13,1439	0,0023

Табела Д.Т.5.5.3. Израчунат проценат уклањања боје (R) и сорпциони капацитет (Q) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, за материјал 6Au (6,25 % допанта Au) и боју Кристал љубичасту (CV).

C_0 (mM)	t (h)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)	Q (mmol/g)
0,005	0	0,310	0,0030	0,0000	0,0000
	0,25	0,305	0,0030	0,8335	0,0000
	0,5	0,290	0,0028	5,8503	0,0002
	0,75	0,264	0,0026	14,5462	0,0004
	1	0,252	0,0024	18,5597	0,0005
	1,5	0,251	0,0024	18,8942	0,0006
	2	0,207	0,0020	33,6103	0,0010
	4	0,190	0,0018	39,2960	0,0011
	6	0	0,0000	100,0000	0,0030
0,0075	0	0,615	0,0061	0,0000	0,0000
	0,25	0,598	0,0059	3,0349	0,0002
	0,5	0,597	0,0059	3,1993	0,0002
	0,75	0,585	0,0058	5,1732	0,0003
	1	0,584	0,0058	5,3377	0,0003

	1,5	0,572	0,0057	7,3115	0,0004
	2	0,526	0,0052	14,8779	0,0009
	3	0,510	0,0050	17,5097	0,0011
	4	0,476	0,0047	23,1023	0,0014
	6	0,444	0,0044	28,3659	0,0017
0,01	0	1,794	0,0179	0,0000	0,0000
	0,25	1,716	0,0171	4,2873	0,0007
	0,5	1,670	0,0167	6,8658	0,0012
	0,75	1,657	0,0165	7,5945	0,0013
	1	1,656	0,0165	7,6506	0,0013
	1,5	1,634	0,0163	8,8838	0,0015
	2	1,616	0,0161	9,8928	0,0017
	4	1,576	0,0157	12,1349	0,0021
	6	1,559	0,0156	13,0879	0,0023

Табела Д.Т.5.5.4. Израчунат проценат уклањања боје (R) и сорпциони капацитет (Q) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, за материјал 0Ag (0,93 % допанта Ag) и боју Кристал љубичасту (CV).

C_0 (mM)	t (h)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)	Q (mmol/g)
0,005	0	0,472	0,0050	0,0000	0,0000
	0,25	0,334	0,0030	30,5112	0,0014
	0,5	0,331	0,0030	31,1516	0,0014
	1	0,325	0,0030	32,4325	0,0015
	2	0,315	0,0030	34,5674	0,0016
	3	0,307	0,0030	36,2752	0,0017
	4	0,307	0,0030	36,2752	0,0017
	6	0,297	0,0030	38,4101	0,0018
0,0075	0	0,620	0,0061	0,0000	0,0000
	0,25	0,616	0,0061	0,0741	0,0000
	0,5	0,615	0,0061	0,2386	0,0000
	0,75	0,615	0,0061	0,2386	0,0000
	1	0,606	0,0060	1,7190	0,0001
	1,5	0,600	0,0059	2,7059	0,0002

	2	0,596	0,0059	3,3638	0,0002
	3	0,587	0,0058	4,8442	0,0003
	4	0,555	0,0055	10,1078	0,0006
	6	0,523	0,0052	15,3714	0,0009
0,01	0	0,996	0,0099	0,0000	0,0000
	0,25	0,909	0,0090	8,7337	0,0008
	0,5	0,906	0,0090	9,0378	0,0009
	1	0,902	0,0090	9,4432	0,0009
	2	0,895	0,0089	10,1527	0,0010
	3	0,882	0,0088	11,4702	0,0011
	4	0,880	0,0087	11,6729	0,0011
	6	0,842	0,0084	15,5242	0,0015

Табела Д.Т.5.5.5. Израчунат проценат уклањања боје (R) и сорпциони капацитет (Q) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, за материјал 1Ag (1,85 % допанта Ag) и боју Кристал љубичасту (CV).

C_0 (mM)	t (h)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)	Q (mmol/g)
0,005	0	0,472	0,0047	0,0000	0,0000
	0,25	0,318	0,0031	33,9269	0,0015

	0,5	0,314	0,0031	34,7809	0,0016
	1	0,305	0,0030	36,7022	0,0017
	2	0,299	0,0029	37,9831	0,0017
	3	0,292	0,0028	39,4775	0,0018
	4	0,274	0,0027	43,3202	0,0020
	6	0,270	0,0026	44,1741	0,0020
0,0075	0	0,615	0,0061	0,0000	0,0000
	0,25	0,610	0,0060	1,0610	0,0001
	0,5	0,608	0,0060	1,3900	0,0001
	0,75	0,608	0,0060	1,3900	0,0001
	1	0,566	0,0056	8,2984	0,0005
	1,5	0,588	0,0058	4,6797	0,0003
	2	0,581	0,0057	5,8311	0,0004
	3	0,556	0,0055	9,9433	0,0006
	4	0,544	0,0054	11,9172	0,0007
	6	0,444	0,0044	28,3659	0,0017
0,01	0	0,996	0,0099	0,0000	0,0000
	0,25	0,878	0,0087	11,8756	0,0012

	0,5	0,868	0,0086	12,8891	0,0013
	1	0,868	0,0086	12,8891	0,0013
	2	0,858	0,0085	13,9026	0,0014
	3	0,849	0,0084	14,8148	0,0015
	4	0,845	0,0084	15,2202	0,0015
	6	0,802	0,0080	19,5783	0,0019

Табела Д.Т.5.5.6. Израчунат проценат уклањања боје (R) и сорпциони капацитет (Q) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, за материјал 6Ag (6,25 % допанта Ag) и боју Кристал љубичасту (CV).

C_0 (mM)	t (h)	Апсорбација	C_t (mM)	R (%)	Q (mmol/g)
0,005	0	0,472	0,0047	0,0000	0,0000
	0,25	0,357	0,0035	25,6011	0,0012
	0,5	0,354	0,0035	26,2415	0,0012
	1	0,351	0,0034	26,8820	0,0012
	2	0,332	0,0032	30,9382	0,0014
	3	0,317	0,0031	34,1404	0,0016
	4	0,314	0,0031	34,7809	0,0016
	6	0,307	0,0030	36,2752	0,0016

0,0075	0	0,615	0,0061	0,0000	0,0000
	0,25	0,595	0,0059	3,5283	0,0002
	0,5	0,569	0,0056	7,8050	0,0005
	0,75	0,570	0,0056	7,6405	0,0005
	1	0,565	0,0056	8,4629	0,0005
	1,5	0,569	0,0056	7,8050	0,0005
	2	0,529	0,0052	14,3845	0,0009
	3	0,514	0,0051	16,8518	0,0010
	4	0,482	0,0048	22,1154	0,0013
	6	0,400	0,0039	35,6033	0,0022
0,01	0	0,996	0,0099	0,0000	0,0000
	0,25	0,795	0,0079	20,2877	0,0019
	0,5	0,783	0,0078	21,5039	0,0020
	1	0,780	0,0077	21,8080	0,0020
	2	0,767	0,0076	23,1255	0,0022
	3	0,764	0,0076	23,4296	0,0022
	4	0,758	0,0075	24,0377	0,0022
	6	0,734	0,0073	26,4701	0,0025

Табела Д.Т.5.5.7. Израчунат проценат уклањања боје (R) и сорпциони капацитет (Q) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, за материјал 0Cu (0,93 % допанта Cu) и боју Кристал љубичасту (CV).

C_0 (mM)	t (h)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)	Q (mmol/g)
0,005	0	0,487	0,0048	0,0000	0,0000
	0,25	0,426	0,0042	12,7276	0,0006
	0,5	0,399	0,0039	18,3716	0,0009
	1	0,398	0,0039	18,5806	0,0009
	2	0,379	0,0037	22,5523	0,0010
	3	0,368	0,0036	24,8517	0,0012
	4	0,378	0,0037	22,7613	0,0011
	6	0,375	0,0037	23,3884	0,0011
0,0075	0	0,646	0,0064	0,0000	0,0000
	0,25	0,642	0,0064	0,6819	0,0000
	0,5	0,626	0,0062	3,1903	0,0002
	0,75	0,615	0,0061	4,9149	0,0003
	1	0,607	0,0060	6,1691	0,0004
	1,5	0,607	0,0060	6,1691	0,0004

	2	0,589	0,0058	8,9911	0,0006
	4	0,545	0,0054	15,8893	0,0010
	6	0,538	0,0053	16,9867	0,0011
0,01	0	0,984	0,0098	0,0000	0,0000
	0,25	0,981	0,0098	0,4308	0,0000
	0,5	0,904	0,0090	8,3144	0,0008
	1	0,865	0,0086	12,3074	0,0012
	2	0,876	0,0087	11,1812	0,0011
	3	0,824	0,0082	16,5052	0,0016
	4	0,815	0,0081	17,4266	0,0017
	6	0,792	0,0079	19,7815	0,0019
	24	0,740	0,0073	25,1055	0,0024

Табела Д.Т.5.5.8. Израчунат проценат уклањања боје (R) и сорпциони капацитет (Q) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбацијама, за материјал 1Cu (1,85 % допанта Cu) и боју Кристал љубичасту (CV).

C_0 (mM)	t (h)	Апсорбација	C_t (mM)	R (%)	Q (mmol/g)
0,005	0	0,487	0,0048	0,0000	0,0000
	0,25	0,406	0,0040	16,9083	0,0008

	0,5	0,373	0,0037	23,8065	0,0011
	1	0,353	0,0035	27,9872	0,0013
	2	0,318	0,0031	35,3035	0,0016
	3	0,324	0,0032	34,0492	0,0016
	4	0,366	0,0036	25,2697	0,0012
	6	0,366	0,0036	25,2697	0,0012
0,0075	0	0,646	0,0064	0,0000	0,0000
	0,25	0,640	0,0063	0,9955	0,0001
	0,5	0,634	0,0063	1,9361	0,0001
	0,75	0,610	0,0060	5,6988	0,0004
	1	0,607	0,0060	6,1691	0,0004
	1,5	0,606	0,0060	6,3259	0,0004
	2*	/	/	/	/
	4	0,579	0,0057	10,5589	0,0007
	6	0,481	0,0047	25,9230	0,0016
0,01	0	0,9840	0,0098	0,0000	0,0000
	0,25	0,9500	0,0094	3,6047	0,0004
	0,5	0,9280	0,0092	5,8571	0,0006

	1	0,9260	0,0092	6,0619	0,0006
	2	0,9180	0,0091	6,8810	0,0007
	3	0,9310	0,0093	5,5500	0,0005
	4	0,9220	0,0092	6,4715	0,0006
	6	0,9090	0,0090	7,8025	0,0008

*Подаци за почетну концентрацију боје $C_0 = 0,0075$ mM, у времену $t = 2$ h нису доступни.

Табела Д.Т.5.5.9. Израчунат проценат уклањања боје (R) и сорпциони капацитет (Q) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, за материјал 6Cu (6,25 % допанта Cu) и боју Кристал љубичасту (CV).

C_0 (mM)	t (h)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)	Q (mmol/g)
0,005	0	0,487	0,0048	0,0000	0,0000
	0,25	0,403	0,0040	17,5354	0,0008
	0,5	0,406	0,0040	16,9083	0,0008
	1	0,410	0,0040	16,0722	0,0007
	2	0,381	0,0037	22,1342	0,0010
	3	0,388	0,0038	20,6710	0,0010
	4	0,386	0,0038	21,0890	0,0010
	6	0,343	0,0034	30,0776	0,0014

0,0075	0	0,650	0,0064	0,0000	0,0000
	0,25	0,646	0,0064	0,0548	0,0000
	0,5	0,631	0,0062	2,4065	0,0001
	0,75	0,621	0,0061	3,9742	0,0002
	1	0,616	0,0061	4,7581	0,0003
	1,5	0,612	0,0061	5,3852	0,0003
	2	0,592	0,0059	8,5208	0,0005
	4	0,583	0,0058	9,9317	0,0006
	6	0,475	0,0047	26,8636	0,0017
0,01	0	0,9840	0,0098	0,0000	0,0000
	0,25	0,9420	0,0094	4,4238	0,0004
	0,5	0,9440	0,0094	4,2190	0,0004
	1	0,9290	0,0092	5,7548	0,0006
	2	0,8950	0,0089	9,2358	0,0009
	3	0,8860	0,0088	10,1573	0,0010
	4	0,8920	0,0089	9,5430	0,0009
	6	0,9170	0,0091	6,9834	0,0007

Табела Д.Т.5.5.10. Израчунат проценат разградње боје (R) Кристал љубичасте (CV) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, приликом испитивања фотокаталитичке ефикасности материјал 0Au (0,93 % допанта Au).

C_0 (mM)	t (min)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)
0,005	0	0,305	0,0030	0,0000
	15	0,145	0,0014	77,5475
	30	0,134	0,0013	79,3569
	45	0,117	0,0011	82,1531
	60	0,081	0,0007	88,0747
	90	0,000	0,0000	100,0000
	120	0,000	0,0000	100,0000
0,0075	0	0,615	0,0061	0,0000
	15	0,539	0,0053	12,7396
	30	0,410	0,0040	33,9584
	45	0,313	0,0031	49,9137
	60	0,219	0,0021	65,3755
	90	0,074	0,0007	89,2261
	120	0,000	0,0000	100,0000

0,01	0	1,794	0,0179	0,0000
	15	1,563	0,0156	12,8636
	30	1,425	0,0142	20,5991
	45	1,305	0,0130	27,3256
	60	1,163	0,0116	35,2854
	90	0,951	0,0095	47,1689
	120	0,831	0,0083	53,8954
	180	0,614	0,0061	66,0591

Табела Д.Т.5.5.11. Израчунат проценат разградње боје (R) Кристал љубичасте (CV) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбацијама, приликом испитивања фотокаталитичке ефикасности материјал 1Au (1,85 % допанта Au).

C_0 (mM)	t (min)	Апсорбација	C_t (mM)	R (%)
0,0075	0	0,615	0,0061	0,0000
	15	0,264	0,0026	57,9735
	30	0,103	0,0009	84,4560
	45	0,047	0,0004	93,6672
	60	0,000	0,0000	100,0000
0,01	0	1,794	0,0179	0,0000

	15	1,248	0,0124	30,5207
	30	0,897	0,0089	50,1958
	45	0,650	0,0064	64,0412
	60	0,420	0,0041	76,9337
	90	0,156	0,0015	91,7320
	120	0,085	0,0008	95,7118
	180	0,000	0,0000	100,0000

*Подаци за почетну концентрацију боје $C_0 = 0,005$ mM нису доступни.

Табела Д.Т.5.5.12. Израчунат проценат разградње боје (R) Кристал љубичасте (CV) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, приликом испитивања фотокаталитичке ефикасности материјал бАу (6,25 % допанта Au).

C_0 (mM)	t (min)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)
0,005	0	0,305	0,0030	0,0000
	15	0,015	0,0001	98,9308
	30	0,000	0,0000	100,0000
	45	0,000	0,0000	100,0000
	60	0,000	0,0000	100,0000
	90	0,000	0,0000	100,0000

	120	0,000	0,0000	100,0000
0,0075	0	0,615	0,0061	0,0000
	15	0,270	0,0026	56,9900
	30	0,105	0,0010	84,1300
	45	0,041	0,0003	94,6500
	60	0,000	0,0000	100,0000
0,01	0	1,794	0,0179	0,0000
	15	0,659	0,0065	63,5367
	30	0,267	0,0026	85,5100
	45	0,101	0,0009	94,8150
	60	0,050	0,0004	97,6737
	90	0,000	0,0000	100,0000
	120	0,000	0,0000	100,0000

Табела Д.Т.5.5.13. Израчунат проценат разградње боје (R) Кристал љубичасте (CV) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, приликом испитивања фотокаталитичке ефикасности материјал $0Ag$ (0,93 % допанта Ag).

C_0 (mM)	t (min)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)
0,005	0	0,472	0,0047	0,0000

	15	0,123	0,0011	75,5562
	30	0,049	0,0004	91,3539
	45	0,000	0,0000	100,0000
	60	0,000	0,0000	100,0000
0,0075	0	0,6150	0,0061	0,0000
	15	0,2080	0,0020	67,1848
	30	0,0730	0,0006	89,3906
	45	0,0180	0,0001	98,4374
	60	0,0000	0,0000	100,0000
0,01	0	0,996	0,0099	0,0000
	15	0,142	0,0013	86,4697
	30	0,093	0,0008	91,4359
	45	0,020	0,0001	98,8345
	60	0,000	0,0000	100,0000

Табела Д.Т.5.5.14. Израчунат проценат разградње боје (R) Кристал љубичасте (CV) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, приликом испитивања фотокаталитичке ефикасности материјал 1Ag (1,85 % допанта Ag).

C_0 (mM)	t (min)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)
0,005	0	0,472	0,0047	0,0000
	15	0,272	0,0026	43,7472
	30	0,180	0,0017	63,3876
	45	0,067	0,0006	87,5112
	60	0,000	0,0000	100,0000
0,0075	0	0,6150	0,0061	0,0000
	15	0,2990	0,0029	52,2165
	30	0,1250	0,0012	80,8373
	45	0,0300	0,0002	96,4635
	60	0,0000	0,0000	100,0000
0,01	0	0,996	0,0099	0,0000
	15	0,350	0,0034	65,3888
	30	0,148	0,0014	85,8616
	45	0,078	0,0007	92,9561

	60	0,000	0,0000	100,0000
--	----	-------	--------	----------

Табела Д.Т.5.5.15. Израчунат проценат разградње боје (R) Кристал љубичасте (CV) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, приликом испитивања фотокаталитичке ефикасности материјал $6Ag$ (6,25 % допанга Ag).

C_0 (mM)	t (min)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)
0,005	0	0,472	0,0047	0,0000
	15	0,146	0,0014	70,6461
	30	0,054	0,0005	90,2865
	45	0,000	0,0000	100,0000
	60	0,000	0,0000	100,0000
0,0075	0	0,615	0,0061	0,0000
	15	0,366	0,0036	41,1959
	30	0,084	0,0008	87,5812
	45	0,022	0,0001	97,7794
	60	0,000	0,0000	100,0000
0,01	0	0,996	0,0099	0,0000
	15	0,260	0,0025	74,5103
	30	0,095	0,0009	91,2332

	45	0,070	0,0006	93,7669
	60	0,000	0,0000	100,0000

Табела Д.Т.5.5.16. Израчунат проценат разградње боје (R) Кристал љубичасте (CV) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, приликом испитивања фотокаталитичке ефикасности материјал 0Cu (0,93 % допанга Cu).

C_0 (mM)	t (min)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)
0,005	0	0,487	0,0048	0,0000
	15	0,320	0,0031	34,8854
	30	0,252	0,0024	49,0998
	45	0,154	0,0015	69,5853
	60	0,000	0,0000	100,0000
0,0075	0	0,615	0,0061	0,0000
	15	0,356	0,0034	44,1268
	30	0,194	0,0018	70,8607
	45	0,075	0,0006	89,7999
	60	0,041	0,0003	95,1353
	90	0,022	0,0001	98,0792
	120	0,000	0,0000	100,0000

0,01	0	0,984	0,0098	0,0000
	15	0,725	0,0070	28,1092
	30	0,630	0,0060	38,9144
	45	0,518	0,0048	50,9664
	60	0,427	0,0039	60,5815
	90	0,299	0,0026	73,8281
	120	0,222	0,0018	81,6401

Табела Д.Т.5.5.17. Израчунат проценат разградње боје (R) Кристал љубичасте (CV) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, приликом испитивања фотокаталитичке ефикасности материјал 1Cu (1,85 % допанта Cu).

C_0 (mM)	t (min)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)
0,005	0	0,487	0,0048	0,0000
	15	0,356	0,0034	28,9945
	30	0,334	0,0031	35,0207
	45	0,300	0,0027	43,1791
	60	0,262	0,0023	51,7786
	90	0,197	0,0016	65,9162
	120	0,107	0,0008	83,1162

0,0075	0	0,615	0,0061	0,0000
	15	0,576	0,0056	8,9863
	30	0,467	0,0044	28,3520
	45	0,395	0,0036	41,1919
	60	0,295	0,0026	57,5851
	90	0,218	0,0018	70,7069
	120	0,150	0,0011	81,3782
	150	0,035	0,0002	96,7304
	180	0,000	0,0000	100,0000
0,01	0	0,984	0,0098	0,0000
	15	0,823	0,0080	18,2762
	30	0,749	0,0071	27,2182
	45	0,665	0,0062	36,8193
	60	0,595	0,0054	44,7576
	90	0,497	0,0043	55,9898
	120	0,430	0,0036	63,7531

Табела Д.Т.5.5.18. Израчунат проценат разградње боје (R) Кристал љубичасте (CV) за одговарајуће почетне концентрације боје (C_0) и концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, приликом испитивања фотокаталитичке ефикасности материјал 6Cu (6,25 % допанта Cu).

C_0 (mM)	t (min)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)
0,005	0	0,487	0,0048	0,0000
	15	0,380	0,0037	23,7015
	30	0,390	0,0037	23,0424
	45	0,343	0,0032	33,7464
	60	0,304	0,0028	42,5514
	90	0,203	0,0017	63,6091
	120	0,122	0,0010	79,5941
0,0075	0	0,615	0,0061	0,0000
	15	0,631	0,0061	0,0000
	30	0,593	0,0056	8,3452
	45	0,542	0,0050	18,3907
	60	0,463	0,0041	32,2201
	90	0,402	0,0034	44,3385
	120	0,309	0,0025	59,8009

	150	0,203	0,0015	75,4744
	180	0,144	0,0010	83,9544
0,01	0	0,984	0,0098	0,0000
	15	0,881	0,0086	12,0092
	30	0,788	0,0076	22,5853
	45	0,709	0,0067	31,5069
	60	0,652	0,0061	38,0684
	90	0,536	0,0048	50,8527
	120	0,459	0,0040	59,4106

Табела Д.Т.5.5.19. Израчунат проценат разградње боје (R) Кристал љубичасте (CV) за одговарајуће концентрације боје у праћеном времену (C_b , t), са одговарајућим апсорбанцијама, приликом испитивања фотокаталитичке ефикасности у циклусима (I – V), материјала $0Cu$ (0,93 % допанта Cu).

Циклус	t (min)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)
I	0	0,493	0,0049	0,00
	15	0,340	0,0033	32,12
	30	0,249	0,0024	50,75
	45	0,165	0,0016	67,95
	60	0,097	0,0009	81,88

	75	0,000	0,0000	100,00
II	0	0,493	0,0049	0,00
	15	0,302	0,0029	39,90
	30	0,195	0,0019	61,81
	45	0,122	0,0011	76,76
	60	0,040	0,0003	93,55
	75	0,000	0,0000	100,00
III	0	0,493	0,0049	0,00
	15	0,170	0,0016	66,93
	30	0,039	0,0003	93,75
	45	0,000	0,0000	100,00
	60	0,000	0,0000	100,00
	75	0,000	0,0000	100,00
IV	0	0,493	0,0049	0,00
	15	0,333	0,0033	33,55
	30	0,196	0,0019	61,61
	45	0,101	0,0009	81,06
	60	0,032	0,0002	95,19

	75	0,000	0,0000	100,00
V	0	0,493	0,0049	0,00
	15	0,211	0,0020	58,53
	30	0,094	0,0009	82,49
	45	0,034	0,0003	94,78
	60	0,000	0,0000	100,00
	75	0,000	0,0000	100,00

Табела Д.Т.5.5.20. Израчунат проценат разградње боје (R) Кристал љубичасте (CV) за одговарајуће концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, приликом испитивања фотокаталитичке ефикасности у циклусима (I – V), материјала 6Ag (6,25 % допанга Ag).

Циклус	t (min)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)
I	0	0,493	0,0049	0,00
	15	0,229	0,0022	54,85
	30	0,078	0,0007	85,77
	45	0,000	0,0000	100,00
	60	0,000	0,0000	100,00
	75	0,000	0,0000	100,00
II	0	0,493	0,0049	0,00

	15	0,255	0,0025	49,52
	30	0,109	0,0010	79,42
	45	0,029	0,0002	95,80
	60	0,000	0,0000	100,00
	75	0,000	0,0000	100,00
III	0	0,493	0,0049	0,00
	15	0,145	0,0014	72,05
	30	0,050	0,0004	91,50
	45	0,000	0,0000	100,00
	60	0,000	0,0000	100,00
	75	0,000	0,0000	100,00
IV	0	0,493	0,0049	0,00
	15	0,245	0,0024	51,57
	30	0,154	0,0015	70,21
	45	0,094	0,0009	82,49
	60	0,000	0,0000	100,00
	75	0,000	0,0000	100,00
V	0	0,493	0,0049	0,00

	15	0,259	0,0025	48,71
	30	0,146	0,0014	71,84
	45	0,037	0,0003	94,16
	60	0,000	0,0000	100,00
	75	0,000	0,0000	100,00

Табела Д.Т.5.5.21. Израчунат проценат разградње боје (R) Кристал љубичасте (CV) за одговарајуће концентрације боје у праћеном времену (C_t , t), са одговарајућим апсорбанцијама, приликом испитивања фотокаталитичке ефикасности у циклусима (I – V), материјала 6Au (6,25 % допанга Au).

Циклус	t (min)	Апсорбанција	C_t (mM)	R (%)
I	0	0,493	0,0049	0,00
	15	0,280	0,0027	44,41
	30	0,150	0,0014	71,03
	45	0,082	0,0000	100,00
	60	0,000	0,0000	100,00
	75	0,000	0,0000	100,00
II	0	0,493	0,0049	0,00
	15	0,171	0,0016	66,72
	30	0,033	0,0002	94,98

	45	0,000	0,0000	100,00
	60	0,000	0,0000	100,00
	75	0,000	0,0000	100,00
III	0	0,493	0,0049	0,00
	15	0,140	0,0013	73,07
	30	0,023	0,0001	97,03
	45	0,000	0,0000	100,00
	60	0,000	0,0000	100,00
	75	0,000	0,0000	100,00
IV	0	0,493	0,0049	0,00
	15	0,220	0,0021	56,69
	30	0,127	0,0012	75,73
	45	0,074	0,0007	86,59
	60	0,000	0,0000	100,00
	75	0,000	0,0000	100,00
V	0	0,493	0,0049	0,00
	15	0,102	0,0009	80,85
	30	0,023	0,0001	97,03

	45	0,000	0,0000	100,00
	60	0,000	0,0000	100,00
	75	0,000	0,0000	100,00

9.4. Додатак 6. поглавља

(Резултати и дискусија проучавања хибридних органско-неорганских материјала)

Ово поглавље додатка се односи на 6. поглавље главног дела текста докторске дисертације.

Додатак 6.1. под-поглавља

(Резултати испитивања структура и енергетских пејзажа различитих конформација аминокиселине глутамин (Л) на чистим и допираним 2D структурама на бази TiO₂ [5])

Ово под-поглавље додатка се односи на 6.1. под-поглавље главног дела текста докторске дисертације. У овом делу су приказане табеле и слике испитиваних система молекула глутамин на чистим и допираним површинама анатаза, приказаних и објашњених у 6.1. под-поглављу главног дела дисертације. Приказане табеле обележене су као Табела Д.Т.6.1.1. – Д.Т.6.1.19. и слике као Слика Д.С.6.1.1. – Д.С.6.1.90..

Табела Д.Т.6.1.1. Преглед електронских карактеристика атома допанта коришћених у овом докторату [5, 400, 404].

Елемент/ Допант	Оксидационо стање	Атомски број (Z)	Атомски радијус (pm)	Електронска конфигурација
Ti	+4	22	147	[Ar] 3d ² 4s ²
Au	+3, +1	79	144	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Ag	+1	47	144	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
Cu	+2, +1	29	128	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹

Табела Д.Т.6.1.2. Тоталне енергије [Ru] система различитих конформација молекула глутаминa (Л) (Оријентација 1, 3, 4, 6, и 7) на 001 чистим површинама анатаза [5].

Систем	Оријентација 1	Оријентација 3	Оријентација 4	Оријентација 6	Оријентација 7
Минимум 1	-3503,9665	-3504,0123	-3504,0151	-3503,9622	-3503,9632
Минимум 2	-3504,0641	-3504,0345	-3504,0441	-3503,9624	-3503,9633
Минимум 3	-3504,0289	-3504,0345	-3503,9598	-3503,9951	-3503,9648
Минимум 4	-3504,0285	-3504,0339	-3503,8987	-3503,9917	-3504,0509

*Најнижа укупна енергија система недисосованог молекула је обојена црвеном бојом; Енергије дисосованих молекулских структура су обојене жутом бојом, а најнижа енергија ове врсте структуре је означена зеленом бојом.

Табела Д.Т.6.1.3. Тоталне енергије [Ru] система различитих конформација молекула глутаминa (Л) (Оријентација 1, 3, 4, 6 и 7) на површинама 001 Au / Ag / Cu -допираног анатаза.

Систем	Оријентација 1	Оријентација 3	Оријентација 4	Оријентација 6	Оријентација 7
Аu-допиран	-3499,8348	-3499,9391	-3499,8402	-3499,7434	-3499,7430
Аg-допиран	-3680,9600	-3681,0390	-3681,2179	-3681,1920	-3680,8670
Сu-допиран	-3786,6188	-3786,7095	-3786,8429	-3786,6177	-3786,5949

*Најниже тоталне енергије за сваки тип површине за целе молекуле обојене су црвеном бојом, док су дисосоване структуре обојене жутом бојом, а њихове најниже енергије означене су зеленом бојом.

Табела Д.Т.6.1.4. Тоталне енергије [Ru] система различитих конформација молекула глутаминa (Л) (Оријентација 3, 4, 6, 7, и 9) на 101 површинама чистог анатаза.

Систем	Минимум 1	Минимум 2	Минимум 3	Минимум 4
Оријентација 3	-3502,8029	-3502,8039	-3502,8243	-3502,8245
Оријентација 4	-3502,8226	-3502,8226	-3502,8222	-3502,8060
Оријентација 6	-3502,7801	-3502,8007	-3502,8043	-3502,7813
Оријентација 7	-3502,7783	-3502,7798	-3502,7791	-3502,7906
Оријентација 9	-3502,7952	-3502,7938	-3502,7965	-3502,7960

*Најнижа укупна енергија система недекомпонованог молекула је обојена црвеном бојом; Енергије декомпонованих молекулских структура (одвојени Н атоми) су обојене жутом бојом, а најнижа енергија је означена зеленом.

Табела Д.Т.6.1.5. Тоталне енергије [Ru] система различитих конформација молекула глутаминa (Л) (Оријентација 3, 4, 6, 7, и 9) на 101 Au / Ag / Cu -допираним површинама анатаза.

Систем	Au-допираној	Ag-допираној	Cu-допираној
Оријентација 3	-3498,7410	-3679,8245	-3785,4295
Оријентација 4	-3498,7042	-3679,7190	-3785,3913
Оријентација 6	-3498,7447	-3679,8171	-3785,3406
Оријентација 7	-3498,6129	-3679,7131	-3785,3561
Оријентација 9	-3498,7047	-3679,7844	-3785,3842

*Најниже тоталне енергије за сваки тип површине за целе молекуле обојене су црвеном бојом, док су декомпоноване структуре (одвојени Н атоми) обојене жутом бојом, а њихове најниже енергије означене су зеленом бојом.

Табела Д.Т.6.1.6. Енергетски добитак [Ry] израчунат за оптимизоване структуре различитих конформација глутамин (Л) (Оријентација 1, 3, 4, 6, и 7) на 001 површинама слабова чистог анатаза.

Систем	Оријентација 1	Оријентација 3	Оријентација 4	Оријентација 6	Оријентација 7
Минимум 1	-0,2946	-0,3404	-0,3431	-0,2902	-0,2912
Минимум 2	-0,3921	-0,3625	-0,3722	-0,2904	-0,2913
Минимум 3	-0,3569	-0,3625	-0,2878	-0,3231	-0,2928
Минимум 4	-0,3565	-0,3619	-0,2268	-0,3197	-0,3790

*Најнижи енергетски добитак за систем недисосованих молекула је обојен црвеном бојом; Енергетски добитак дисосованих молекулских структура су обојене жутом бојом, а најнижа енергија је означена зеленом.

Табела Д.Т.6.1.7. Енергије интеракције [Ry] система различитих недисосованих конформација глутамин (Л) молекула (Оријентација 1, 3, 4, 6, и 7) на 001 површинама чистог анатаза.

Систем	Оријентација 1	Оријентација 3	Оријентација 4	Оријентација 6	Оријентација 7
Минимум 1	-0,0129	-0,0812	-0,1505	-0,1199	-0,0066
Минимум 2	-0,1951	-0,1779	-0,1589	-0,0069	-0,0067
Минимум 3	-0,1721	-0,1784	дисосован	дисосован	-0,0063
Минимум 4	-0,1721	дисосован	дисосован	-0,0087	дисосован

*Најнижа енергија интеракције за систем недисосованих молекула је обојена црвеном бојом, док су дисосоване структуре обојене у жуту.

Табела Д.Т.6.1.8. Енергетски добитак [Ry] израчунат за оптимизоване структуре различитих конформација глутаминa (Л) (Оријентација 1, 3, 4, 6, и 7) на Au / Ag / Cu-допираним 001 површинама анатаза.

Систем	Оријентација 1	Оријентација 3	Оријентација 4	Оријентација 6	Оријентација 7
Au-допиран	-0,3745	-0,4788	-0,3798	-0,2831	-0,2827
Ag-допиран	-0,3773	-0,4563	-0,6352	-0,6094	-0,2843
Cu-допиран	-0,4032	-0,4938	-0,6273	-0,4020	-0,3792

* Најнижи енергетски добитак за сваки систем недисосованих молекула је обојен црвеном бојом; Енергетски добици дисосованих молекулских структура су обојене жутом бојом, а најниже енергије су означене зеленом.

Табела Д.Т.6.1.9. Енергије интеракције [Ry] система различитих недисосованих конформација глутаминa (Л) молекула (Оријентација 1, 3, 4, 6, и 7) на 001 Au / Ag / Cu-допираним површинама анатаза.

Систем	Оријентација 1	Оријентација 3	Оријентација 4	Оријентација 6	Оријентација 7
Au-допиран	-0,1780	дисосован	-0,1928	-0,0089	-0,0071
Ag-допиран	-0,0860	дисосован	дисосован	дисосован	-0,0084
Cu-допиран	-0,0952	дисосован	дисосован	-0,0687	-0,06135

* Најниже енергије интеракције за системе недисосованих молекула су обојене црвеном бојом, док су дисосоване структуре обојене жутом.

Табела Д.Т.6.1.10. Међуатомске удаљености физичких/хемијских интеракција уочених у системима различитих конформација молекула глутаминa (Л) (Оријентација 1, 3, 4, 6, и 7) на 001 површинама чистог анатаза.

Систем	Оријентација 1	Оријентација 3	Оријентација 4	Оријентација 6	Оријентација 7
Минимум 1	-	-	O2---Ti8 1,970 Å	-	-
Минимум 2	H7---O5 1,476 Å O2---Ti8 1,928 Å	H2---O5 1,515 Å	H7---O6 2,035 Å O2---Ti8 1,984 Å	-	-
Минимум 3	H7---O5 1,445 Å O2---Ti8 1,984 Å	H2---O5 1,509 Å	H7---O6 1,470 Å O2---Ti9 1,956 Å H2---O9 1,919 Å H10---O11 0,989 Å Молекулов одвојени линеарни део ланца: C2---O3 1,171 Å C2---O1 1,176 Å	Одвојени Н атоми: H10---O11 0,990 Å Молекулов одвојени линеарни део ланца: C2---O1 1,171 Å C2---O3 1,176 Å	-
Минимум 4	H7---O5 1,445 Å O2---Ti8 1,984 Å	H2---O5 1,038 Å N1---Ti8 2,024 Å O1---Ti9 2,271 Å	Разбијен молекул: H7---O6 1,023 Å H10---O11 0,985 Å Молекулов одвојени линеарни део ланца: C2---O3 1,173 Å C2---O1 1,174 Å	H7---O5 1,445 Å O2---Ti8 1,984 Å	H7---O5 1,003 Å O2---Ti9 2,140 Å

* Међуатомске растојања структура дисосованог молекула су означене жутом бојом.

Табела Д.Т.6.1.11. Међуатомске удаљености физичких/хемијских интеракција уочених у системима различитих конформација молекула глутаминa (Л) (Оријентација 1, 3, 4, 6, и 7) на 001 Au / Ag / Cu -допираним површинама анатаза.

Систем	Оријентација 1	Оријентација 3	Оријентација 4	Оријентација 6	Оријентација 7
Au-допиран	H7---O5 1,490 Å O2---Au1 2,057 Å	H2---O5 1,447 Å N1---Au1 2,066 Å Одвојен део: H10---O11 0,989 Å O3---O10 2,028 Å	H7---O5 1,516 Å O2---Au1 2,066 Å	-	-
Ag-допиран	H7---O5 1,707 Å	H2---O5 1,434 Å Одвојен део: H10---O11 0,991 Å O3---H10 1,969 Å	H7---O6 1,459 Å H2---O8 1,824 Å H10---O11 0,989 Å Молекулов одвојени линеарни део ланца: C2---O3 1,169 Å C2---O1 1,177 Å	H9---O5 1,677 Å H2---O11 1,889 Å H10---O11 0,988 Å Молекулов одвојени линеарни део ланца: C2---O3 1,173 Å C2---O1 1,174 Å	-
Cu-допиран	H7---O5 1,643 Å O2---Au1 2,033 Å	H2---O5 1,038 Å N1---Cu1 1,900 Å O1---Ti8 2,022 Å Одвојен део: H10---O11 0,994 Å O3---H10 1,859 Å	H7---O6 1,693 Å H8---O5 1,675 Å H10---O11 0,985 Å Молекулов одвојени линеарни део ланца: C2---O3 1,172 Å C2---O1 1,175 Å	H2---O11 1,964 Å	H7---O5 1,782 Å

*Међуатомска растојања структура дисосованих молекула су означене жутом бојом.

Табела Д.Т.6.1.12. Енергетски добитак [Ru] израчунат за оптимизоване структуре различитих конформација глутаминa (Л) (Оријентација 3, 4, 6, 7, и 9) на 101 површинама чистог анатаза.

Систем	Минимум 1	Минимум 2	Минимум 3	Минимум 4
Оријентација 3	-0,3298	-0,3097	-0,3301	-0,3303
Оријентација 4	-0,3284	-0,3284	-0,3280	-0,3118
Оријентација 6	-0,2859	-0,3065	-0,3101	-0,2871
Оријентација 7	-0,2841	-0,2855	-0,2849	-0,2964
Оријентација 9	-0,3010	-0,2996	-0,3023	-0,3018

*Најнижи енергетски добитак за систем недекомпонованих молекула је обојен црвеном бојом; Енергетски добици декомпонованих молекулских структура (одвојени Н атоми) су обојени жутом бојом, а најнижа енергија је означена зеленом.

Табела Д.Т.6.1.13. Енергије интеракције [Ru] система различитих недекомпонованих конформација глутаминa (Л) молекула (Оријентација 3, 4, 6, 7, и 9) на 101 површинама чистог анатаза.

Систем	Минимум 1	Минимум 2	Минимум 3	Минимум 4
Оријентација 3	одвојени Н атоми	одвојени Н атоми	одвојени Н атоми	-0,0750
Оријентација 4	-0,0582	-0,0589	-0,0575	-0,0343
Оријентација 6	одвојени Н атоми	одвојени Н атоми	одвојени Н атоми	одвојени Н атоми
Оријентација 7	-0,0228	-0,0251	-0,0235	-0,0497
Оријентација 9	-0,0381	-0,0419	-0,0411	-0,0392

*Најнижа енергија интеракције за недекомпонован молекулски систем обојена је црвеном бојом, док су декомпоноване структуре (одвојени Н атоми) обојене жутом бојом.

Табела Д.Т.6.1.14. Енергетски добитак [Ry] израчунат за оптимизоване структуре различитих конформација глутамин (Л) (Оријентација 3, 4, 6, 7, и 9) на Au / Ag / Cu-допираним 101 површинама анатаза.

Систем	Au-допиран	Ag-допиран	Cu-допиран
Оријентација 3	-0,4133	-0,3975	-0,3848
Оријентација 4	-0,3764	-0,2920	-0,3466
Оријентација 6	-0,4169	-0,3901	-0,2959
Оријентација 7	-0,2851	-0,2861	-0,3114
Оријентација 9	-0,3769	-0,35740	-0,3395

*Најнижи енергетски добитак за сваки систем недекомпонованих молекула је обојен црвеном бојом; Енергетски добици декомпонованих молекулских структура (одвојени Н атоми) су обојени жутом бојом, а најниже енергије су означене зеленом.

Табела Д.Т.6.1.15. Енергије интеракције [Ry] система различитих недекомпонованих конформација глутамин (Л) молекула (Оријентација 3, 4, 6, 7, и 9) на 101 Au / Ag / Cu-допираним површинама анатаза.

Систем	Au-допиран	Ag-допиран	Cu-допиран
Оријентација 3	одвојени Н атоми	-0,1566	-0,15067
Оријентација 4	-0,1051	-0,0386	-0,0890
Оријентација 6	одвојени Н атоми	одвојени Н атоми	одвојени Н атоми
Оријентација 7	-0,0215	-0,0230	-0,0619
Оријентација 9	-0,1228	-0,1081	одвојени Н атоми

*Најниже енергије интеракције за системе недекомпонованих молекула су обојене црвеном бојом, док су декомпоноване (одвојени Н атоми) структуре обојене жутом бојом.

Табела Д.Т.6.1.16. Међуатомска растојања физичких/хемијских интеракција уочених у системима различитих конформација молекула глутаминa (Л) (Оријентација 3, 4, 6, 7, и 9) на 101 површинама чистог и Au / Ag/ Cu допираног анатаза.

Систем	Минимум 1	Минимум 2	Минимум 3	Минимум 4
Оријентација 3	Н одвајање: C3---H4 1,232 Å C4---H6 1,225 Å	Н одвајање: C3---H4 1,225 Å C4---H6 1,222 Å	Н10---О11 1,574 Å одвојени Н атоми: C3---H4 1,212 Å	Н10---О11 1,560 Å
Оријентација 4	O2---Ti8 2,295 Å H9---O8 2,039 Å	O2---Ti8 2,279 Å H9---O8 2,044 Å	O2---Ti8 2,298 Å H9---O8 1,989 Å	-
Оријентација 6	H2---O11 1,907 Å O1---H2 1,975 Å одвојени Н атоми: C4---H5 1,270 Å C1---H1 1,272 Å C3---H3 1,268 Å	Н10---О20 2,025 Å одвојени Н атоми: C3---H3 1,211 Å C1---H1 1,213 Å	одвојени Н атоми: C4---C5 1,263 Å C3---H3 1,208 Å C1---H1 1,210 Å	Н2---О11 1,934 Å O1---H2 1,975 Å одвојени Н атоми: C3---H5 1,266 Å C1---H1 1,271 Å C4---H5 1,270 Å
Оријентација 7	-	-	-	Н10---О11 1,665 Å
Оријентација 9	H2---O5 2,076 Å	H2---O5 1,990 Å	H2---O5 2,003 Å	H2---O5 2,097 Å

*Међуатомска растојања структура декомпонованих молекула (одвојени Н атоми) су означена жутом бојом.

Табела Д.Т.6.1.17. Међуатомска растојања физичких/хемијских интеракција примећених у системима различитих конформација молекула глутаминa (Л) (Оријентација 3, 4, 6, 7, и 9) на 101 Au / Ag/ Cu -допираним површинама анатаза.

Систем	Au-допиран	Ag-допиран	Cu-допиран
Оријентација 3	Н1---Au1 2,145 Å Н10---О11 1,557 Å одвојени Н атоми: C3---H4 1,208 Å	Н10---О11 1,419 Å H2---O5 2,075 Å	Н10---О11 1,398 Å Н1---Cu1 2,004 Å H2---O5 1,896 Å

Оријентација 4	O2---Au1 2,136 Å H9---O8 1,989 Å	H9---O8 1,879 Å	H9---O8 1,952 Å N1---Cu1 2,092 Å H7---O5 1,794 Å H8---O20 2,042 Å
Оријентација 6	N1---Au1 2,102 Å H10---O20 1,626 Å O1---H8 2,046 Å одвојени Н атоми: C3---H3 1,215 Å	H10---O20 1,586 Å одвојени Н атоми: C3---H3 1,245 Å C1---H1 1,231 Å	H2---O11 1,764 Å одвојени Н атоми: C3---H3 1,267 Å C1---H1 1,276 Å C4---H5 1,265 Å
Оријентација 7	-	-	H10---O20 1,714 Å H8---O5 2,064 Å
Оријентација 9	N1---Au1 2,150 Å H2---O5 1,925 Å	H2---O5 1,648 Å	N1---Cu1 2,044 Å H2---O5 1,634 Å одвојени Н атоми: C3---H4 1,210 Å C4---H6 1,210 Å

* Међуатомска растојања структура декомпонованих молекула (одвојени Н атоми) су означена жутом бојом.

Табела Д.Т.6.1.18. Тип интеракције система оптимизованих Глутамин (Л) различитих конформација на чистим и допираним 001 површинама анатаза.

Тип интеракције 001	Физичка интеракција	Хемијска интеракција	Разбијен молекул
Чист	Оријентација 1 – Минимум 1 Оријентација 3 – Минимум 1, 2, 3 Оријентација 6 – Минимум 1, 2 Оријентација 7 – Минимум 1, 2, 3 Оријентација 2, 5, 8, 9, 10 – Минимум 1	Оријентација 1 – Минимум 2, 3, 4 Оријентација 4 – Минимум 1, 2 Оријентација 6 – Минимум 4	Оријентација 3 – Минимум 4 Оријентација 4 – Минимум 3, 4 Оријентација 6 – Минимум 3 Оријентација 7 – Минимум 4

Au-допиран	Оријентација 6 Оријентација 7	Оријентација 1 Оријентација 4	Оријентација 3
Ag-допиран	Оријентација 1 Оријентација 7	*Оријентација 3 *Оријентација 4	Оријентација 3 Оријентација 4 Оријентација 6
Cu-допиран	Оријентација 6 Оријентација 7	Оријентација 1 *Оријентација 3 *Оријентација 4	Оријентација 3 Оријентација 4

*Оријентације са звездицом су оне са хемијском интеракцијом и дисосованим молекулом. Структуре са најнижим енергијама су означене жутом бојом.

Табела Д.Т.6.1.19. Тип интеракције оптимизованог глутамин (Л) различитих конформација са чистим и допираним 101 површинама анатаза.

Тип интеракције 101	Физичка интеракција	Хемијска интеракција	Одвојени Н атоми молекула
Чист	Оријентација 3 – Минимум 4 Оријентација 4 – Минимум 4 Оријентација 7 – Минимум 1, 2, 3, 4 Оријентација 9 – Минимум 1, 2, 3, 4	Оријентација 4 – Минимум 1, 2, 3	Оријентација 3 – Минимум 1, 2, 3 Оријентација 6 – Минимум 1, 2, 3, 4
Au-допиран	Оријентација 7	Оријентација 3 Оријентација 4 *Оријентација 6 Оријентација 9	Оријентација 3 Оријентација 6
Ag-допиран	Оријентација 3 Оријентација 4 Оријентација 7 Оријентација 9	-	Оријентација 6
Cu-допиран	Оријентација 7	Оријентација 3 Оријентација 4 *Оријентација 9	Оријентација 6 Оријентација 9

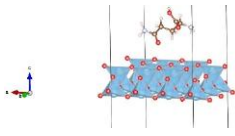
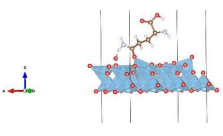
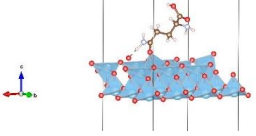
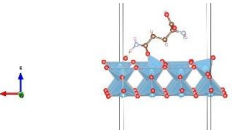
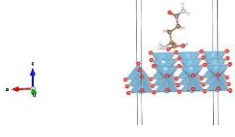
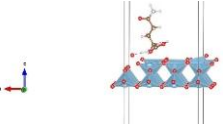
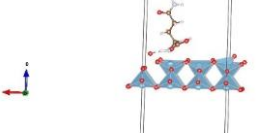

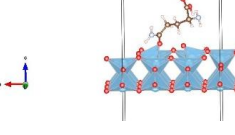
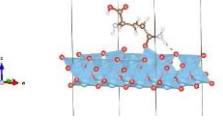
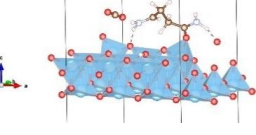
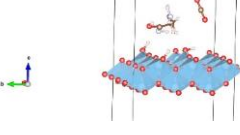

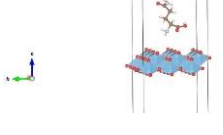
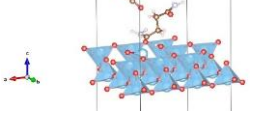
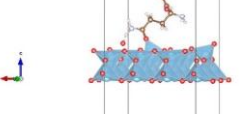
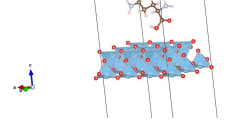
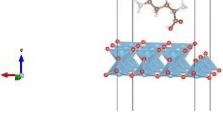
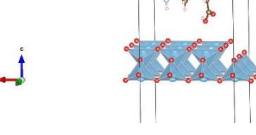
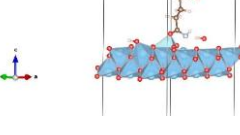
*Оријентације са звездицом су оне са хемијском интеракцијом и декомпонованим молекулом (одвојени Н атоми). Структуре са најнижим енергијама су означене жутом бојом.

У наставку Додатка 6.1. поглавља су представљене слике свих истраживаних конформација молекула глутамин (Л) на површинама чистих и Au/Ag/Si допираних 001 и 101 површина анатаза, визуелизованих помоћу Vesta програма.

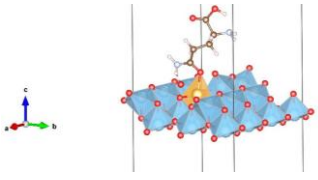
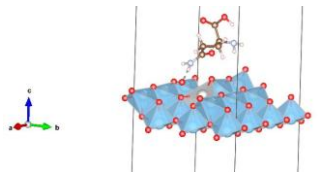
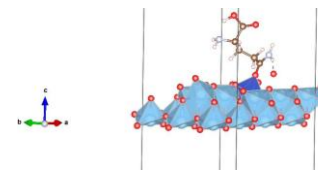
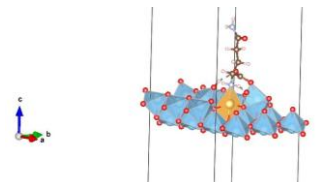
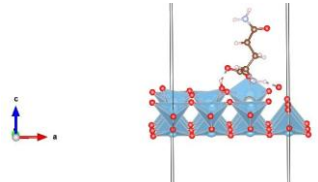
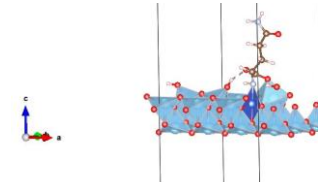
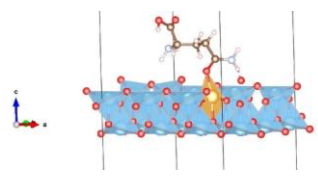
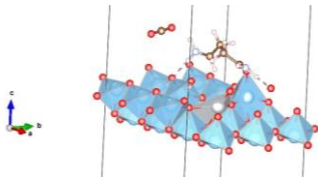
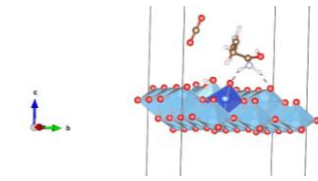
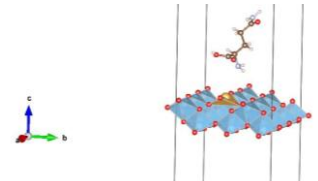
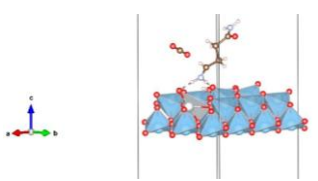
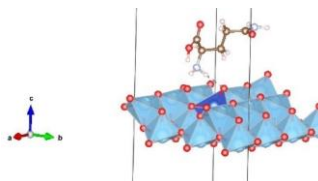
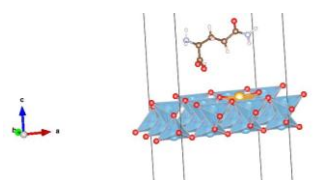
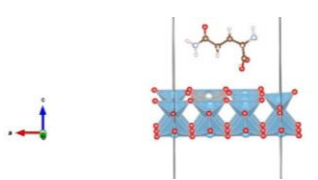
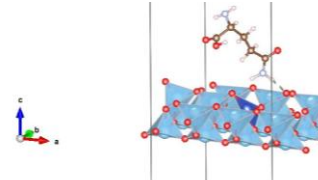
Легенда боја атома:

Слабови: Ti – плаво, O – црвено, Au – златно, Ag – сребрно, Si – наранцасто;

Молекул: C – браон, O – црвено, N – светло плаво, H – розе

Систем	Минимум 1	Минимум 2	Минимум 3	Минимум 4
Оријентација 1				
Оријентација 3				
Оријентација 4				
Оријентација 6				
Оријентација 7				

Слика Д.С.6.1.1. Визуелизоване различите конформације молекула глутамин (Л) (Оријентација 1, 3, 4, 6, и 7, Минимум 1–4) на 001 површинама чистог анатаза.

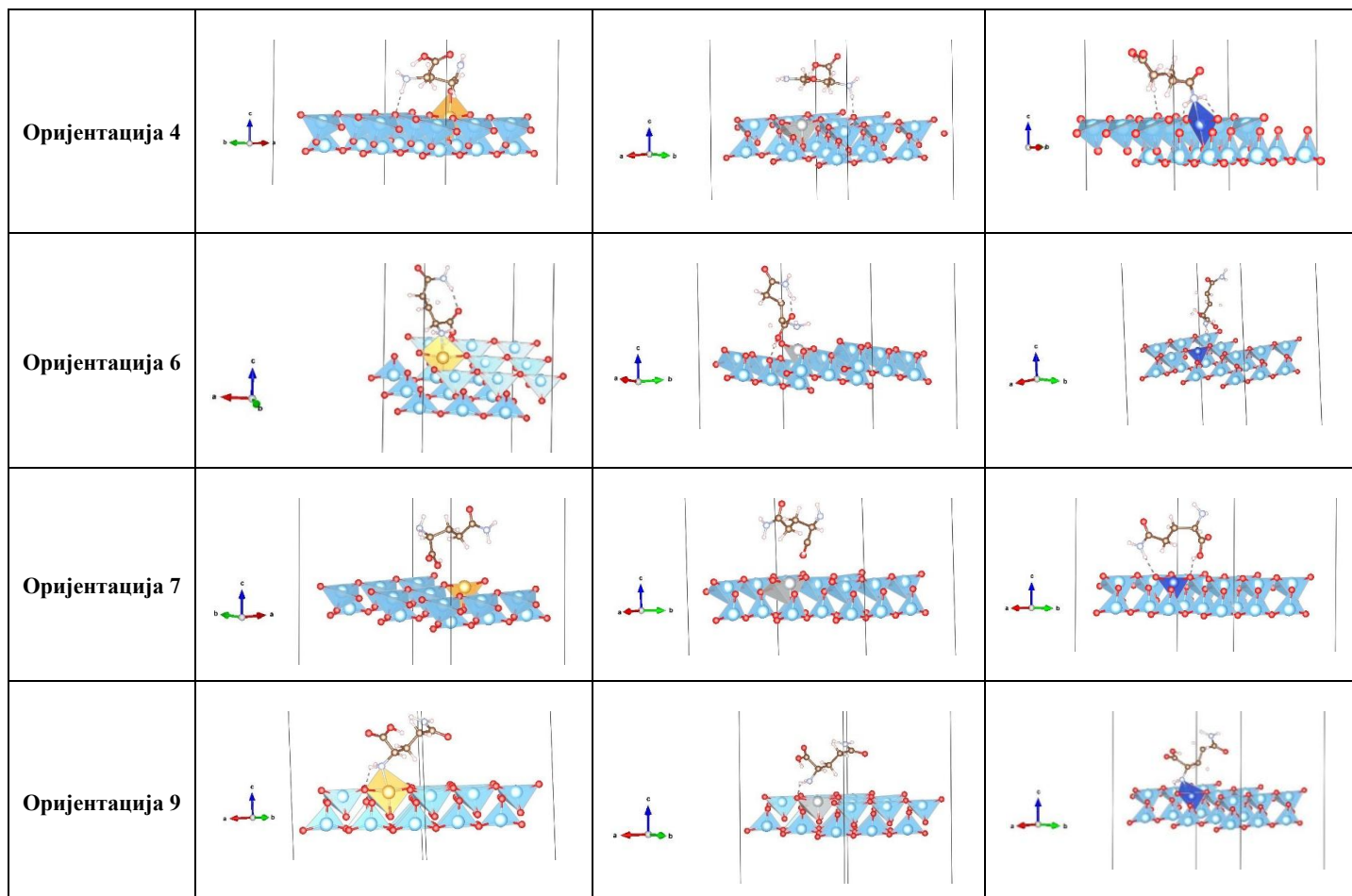
Систем	Au-допиран	Ag-допиран	Cu-допиран
Оријентација 1			
Оријентација 3			
Оријентација 4			
Оријентација 6			
Оријентација 7			

Слика Д.С.6.1.2. Визуализоване различите конформације молекула глутаминa (Л) (Оријентација 1, 3, 4, 6, и 7) на Au / Ag / Cu -допираним 001 површинама антаза.

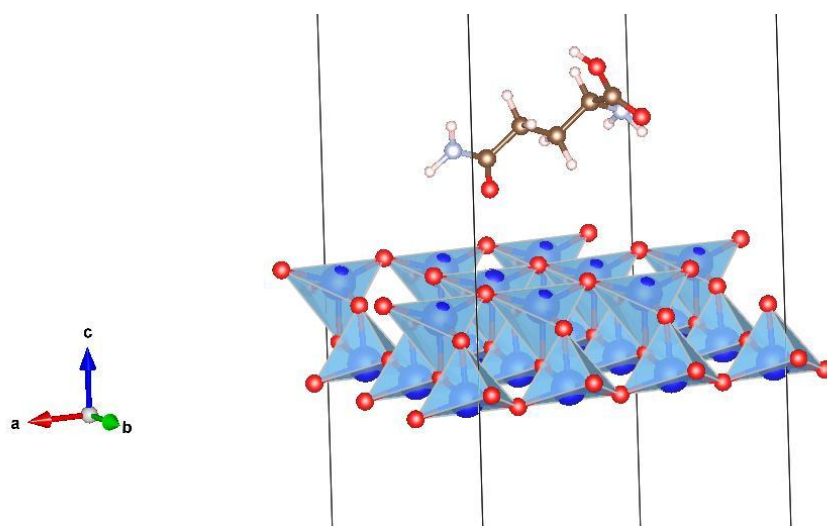
Систем	Минимум 1	Минимум 2	Минимум 3	Минимум 4
Оријентација 3				
Оријентација 4				
Оријентација 6				
Оријентација 7				
Оријентација 9				

Слика Д.С.6.1.3. Визуализоване различите конформације молекула глутаминa (Л) (Оријентација 3, 4, 6, 7, и 9, Минимум 1–4) на чистим 101 површинама анатаза.

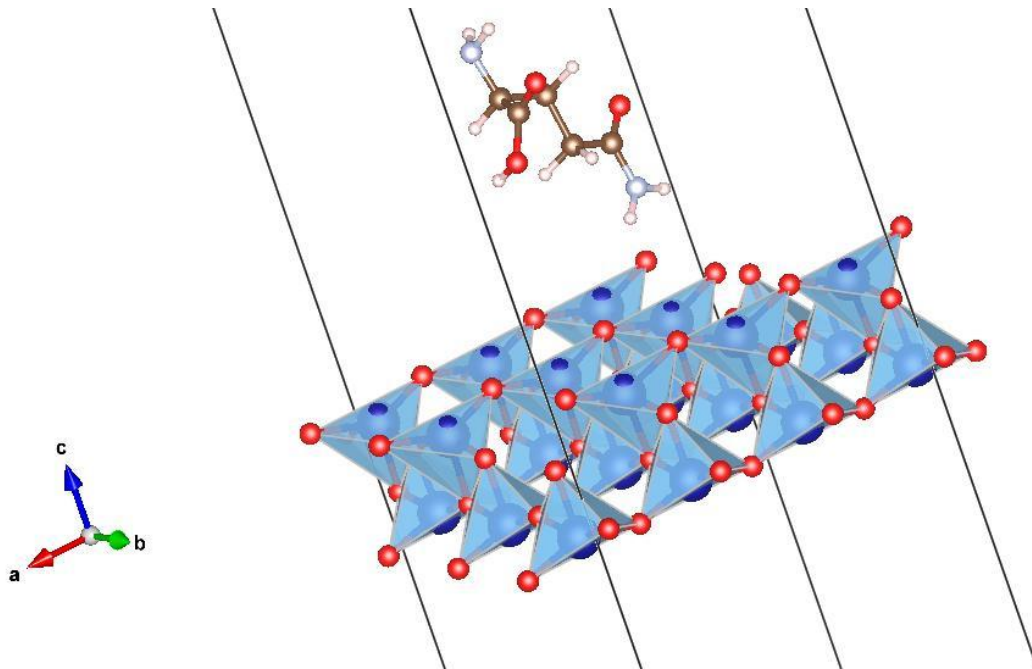
Систем	Au-допиран	Ag-допиран	Cu-допиран
Оријентација 3			



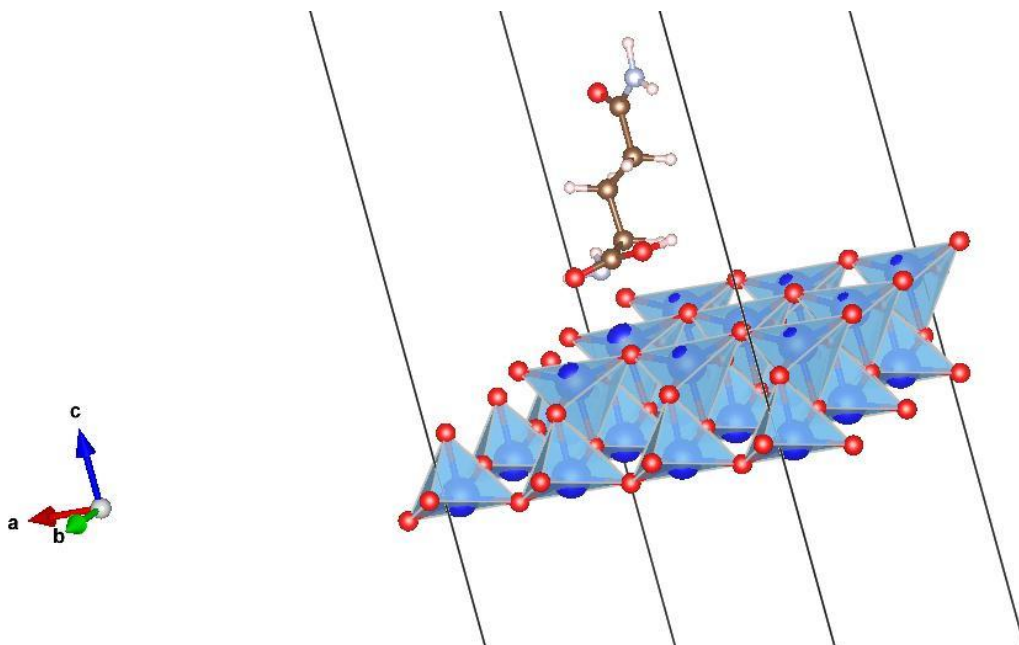
Слика Д.С.6.1.4. Визуализоване различите конформације молекула глутамин (Л) (Оријентација 3, 4, 6, 7, и 9) на Au / Ag / Cu -допираним 101 површинама анатаза.



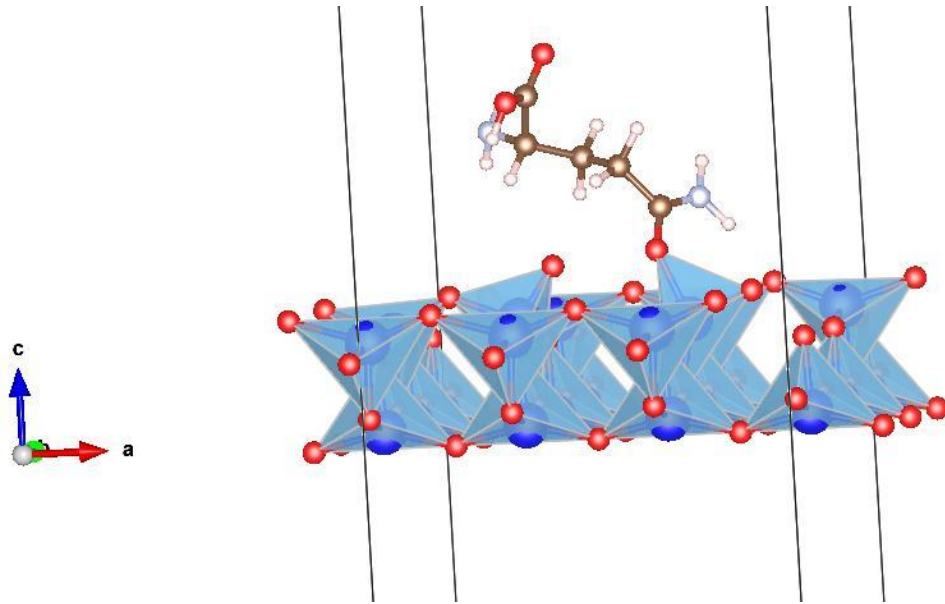
Слика Д.С.6.1.5. Оптимизован систем Оријентација 1 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



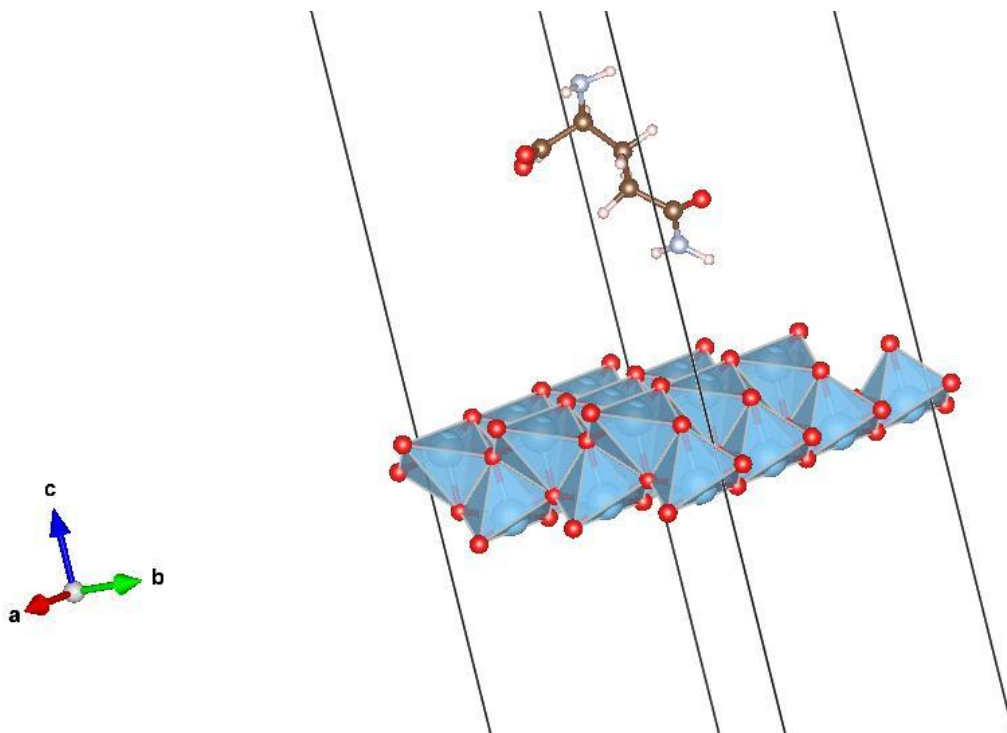
Слика Д.С.6.1.6. Оптимизован систем Оријентација 2 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



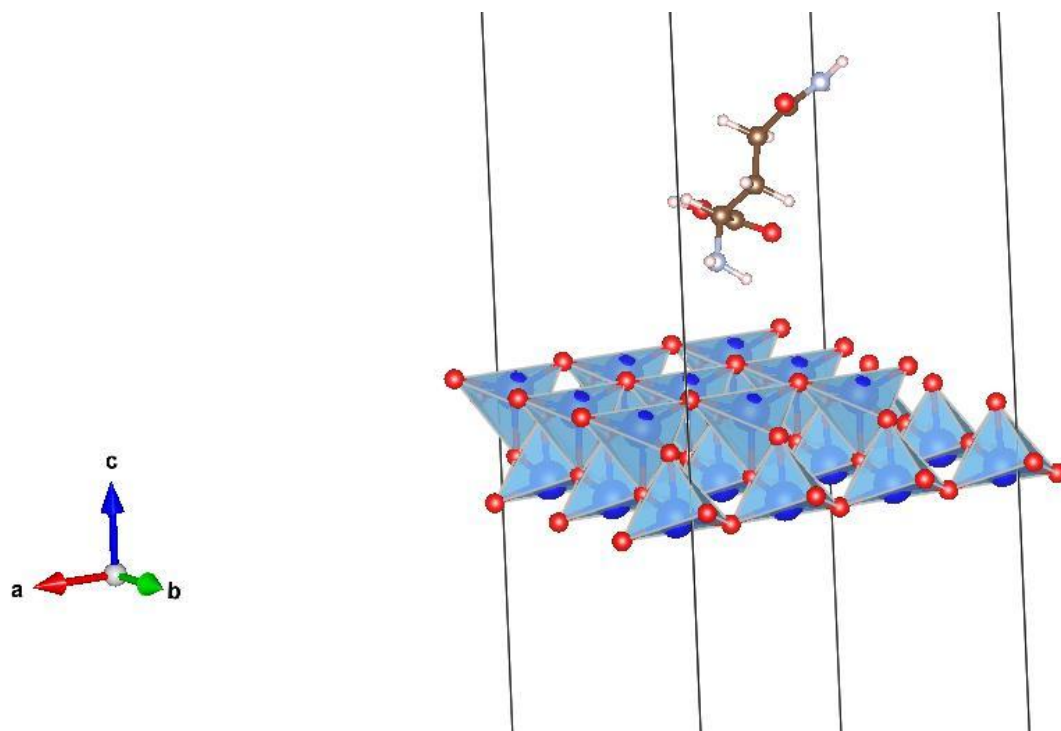
Слика Д.С.6.1.7. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



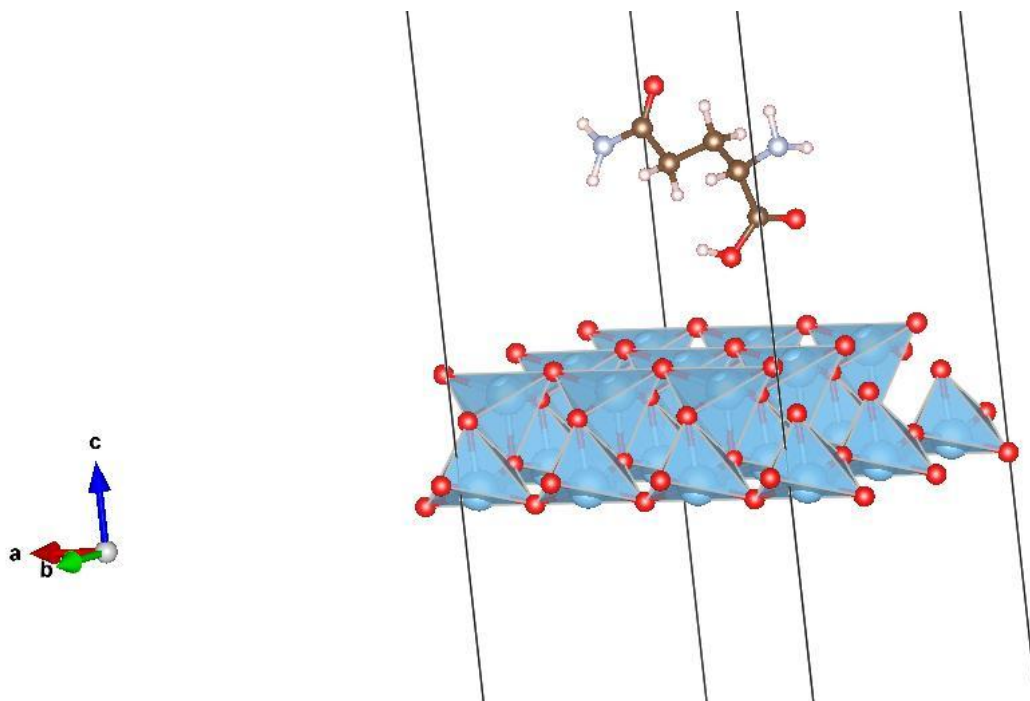
Слика Д.С.6.1.8. Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



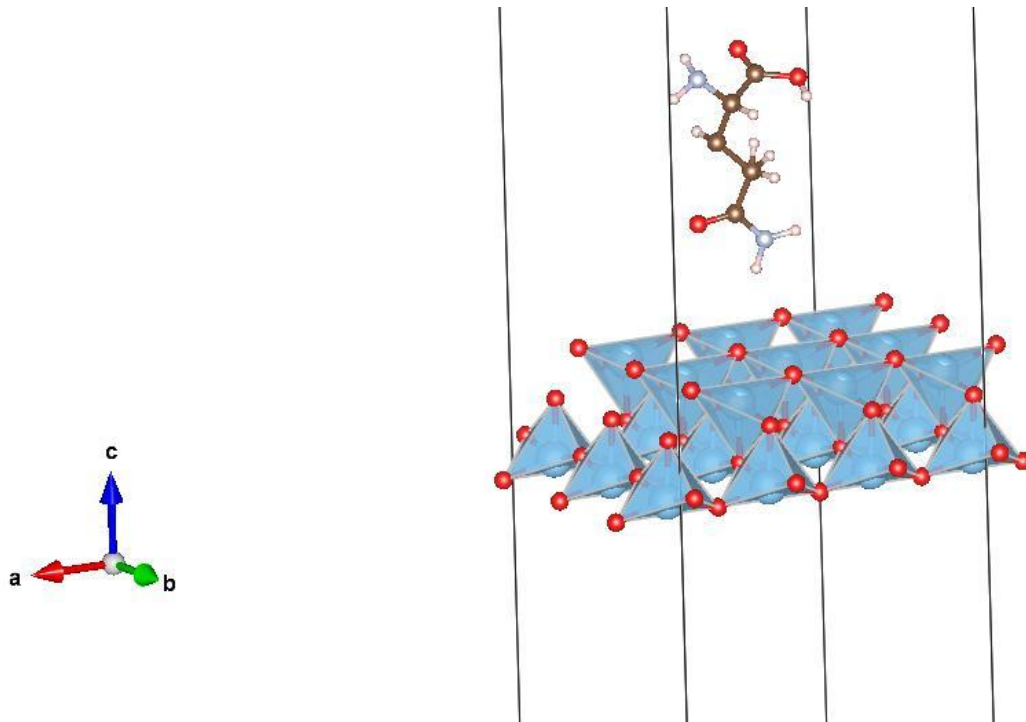
Слика Д.С.6.1.9. Оптимизован систем Оријентација 5 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



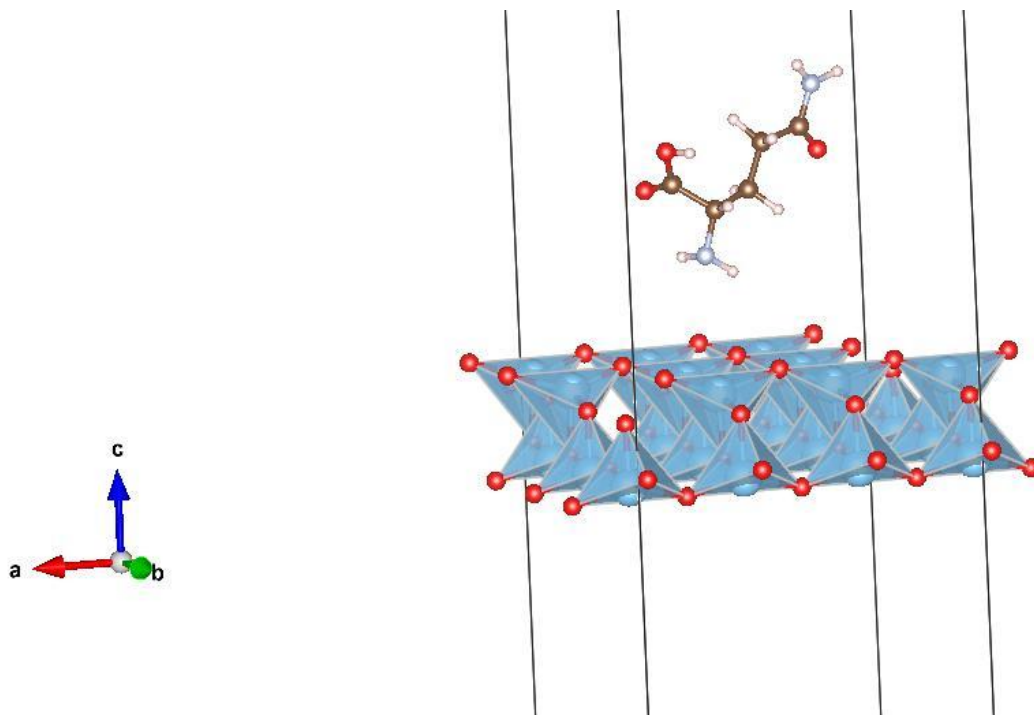
Слика Д.С.6.1.10. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



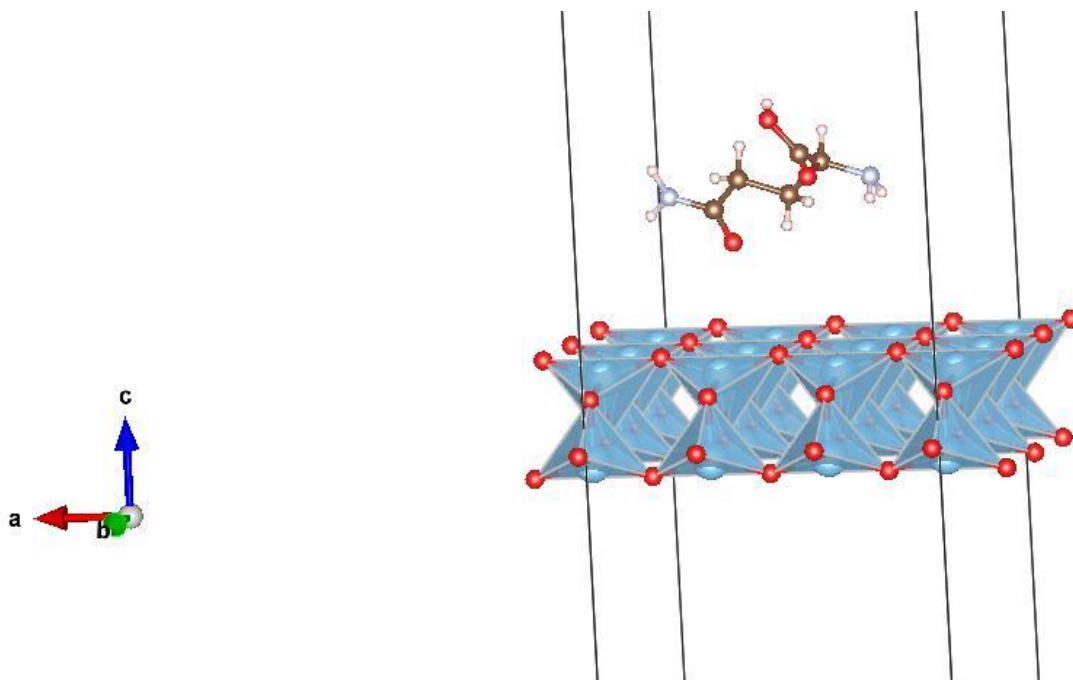
Слика Д.С.6.1.11. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



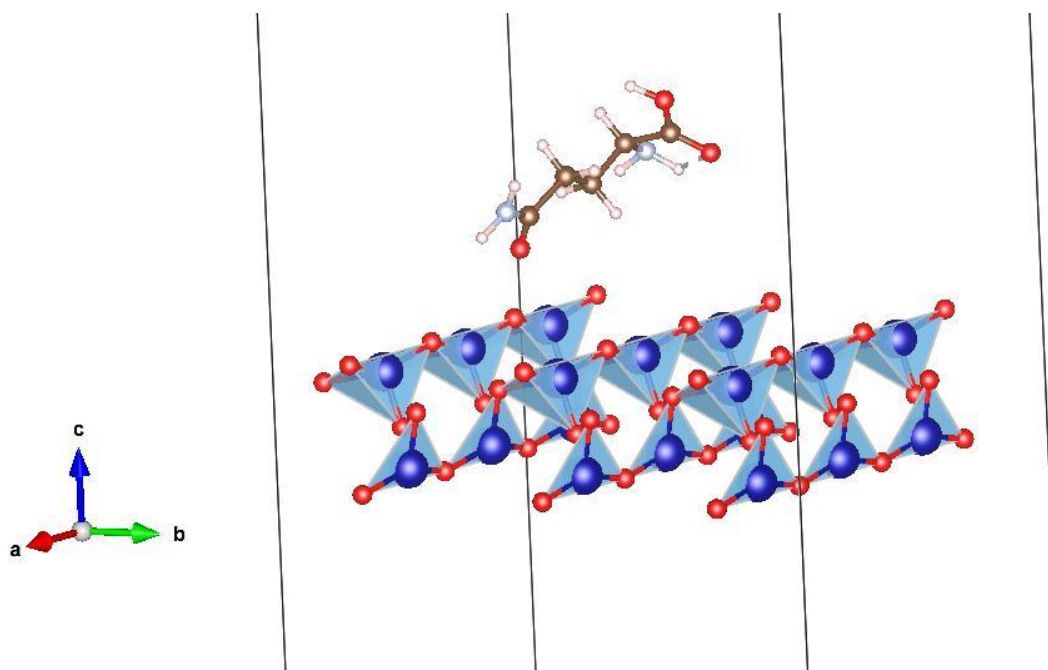
Слика Д.С.6.1.12. Оптимизован систем Оријентација 8 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



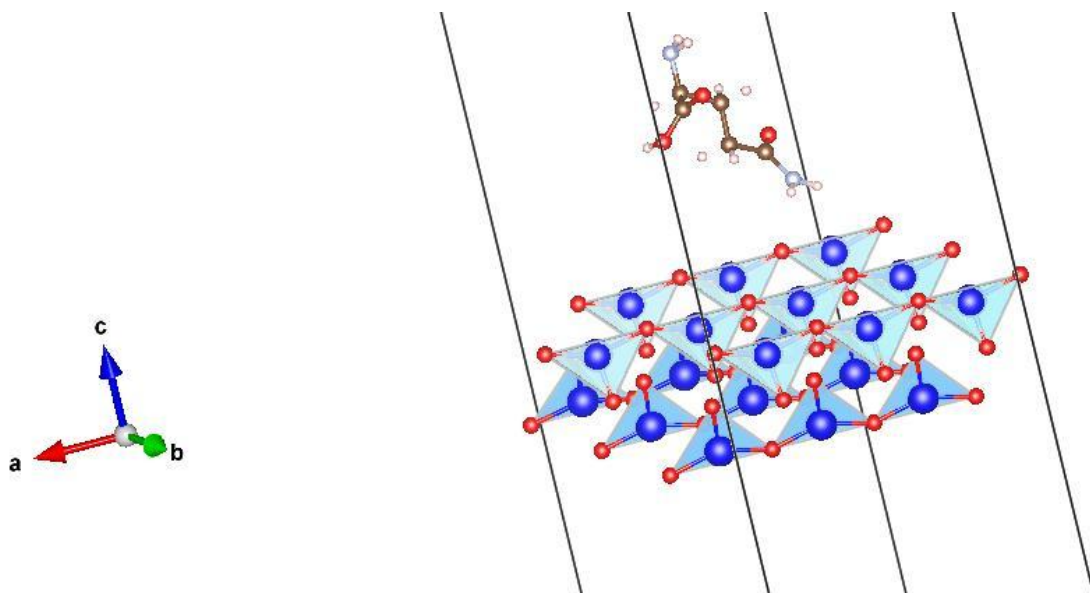
Слика Д.С.6.1.13. Оптимизован систем Оријентација 9 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



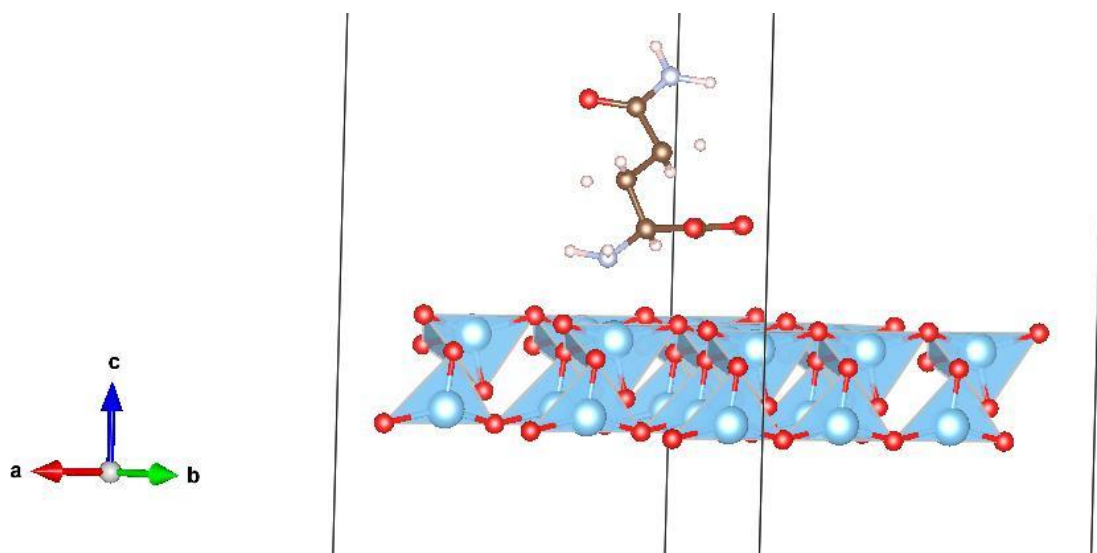
Слика Д.С.6.1.14. Оптимизован систем Оријентација 10 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



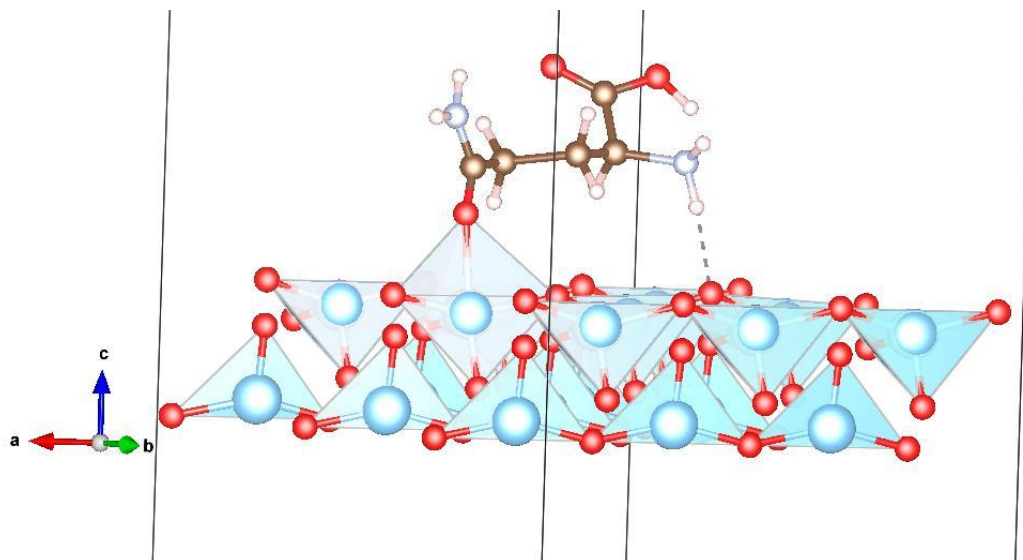
Слика Д.С.6.1.15. Оптимизован систем Оријентација 1 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



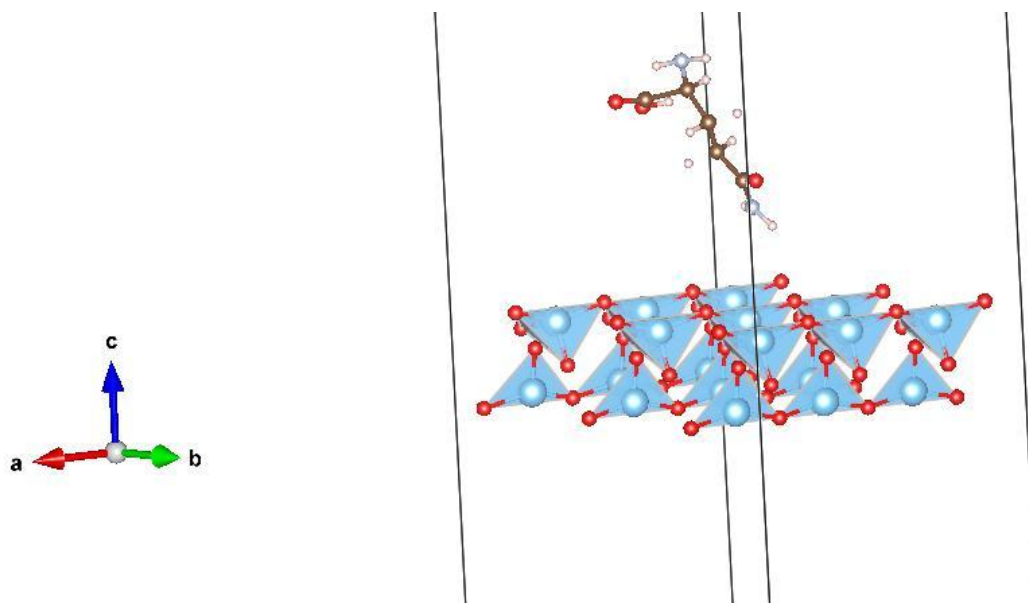
Слика Д.С.6.1.16. Оптимизован систем Оријентација 2 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



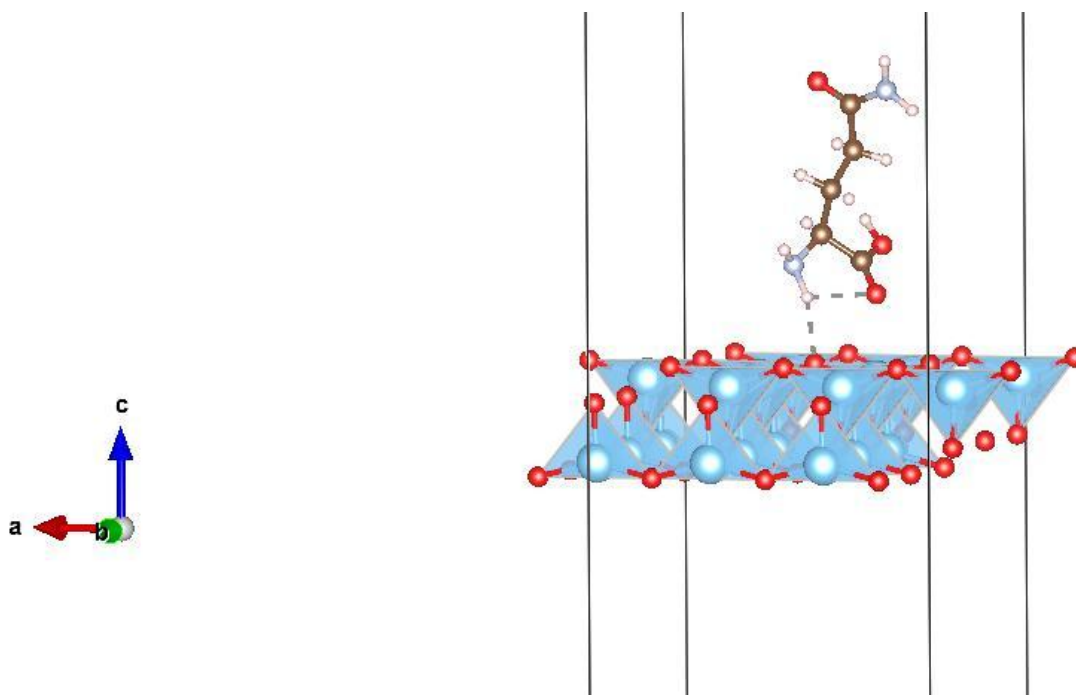
Слика Д.С.6.1.17. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



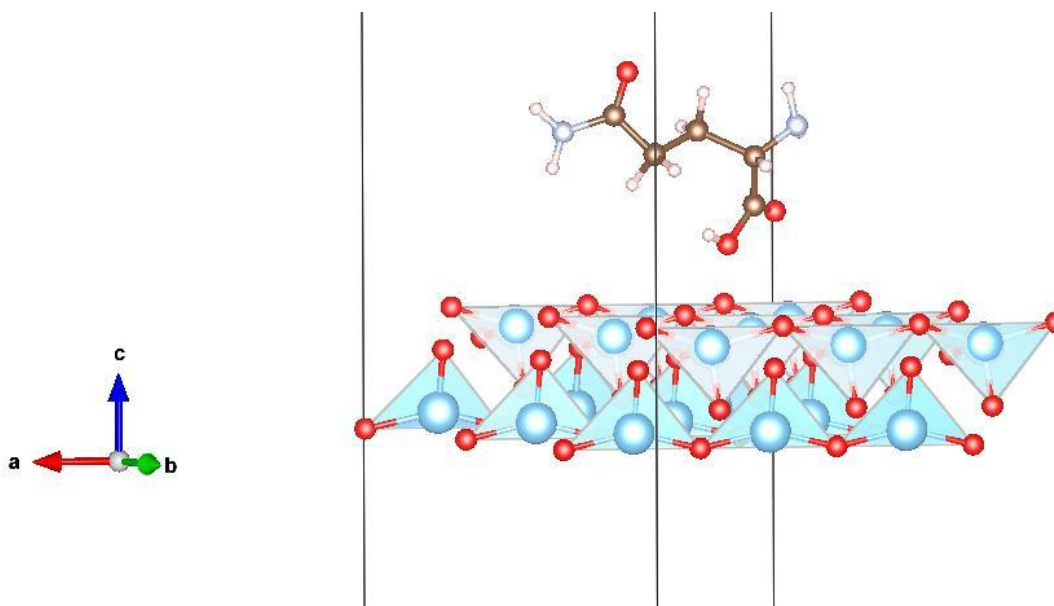
Слика Д.С.6.1.18. Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



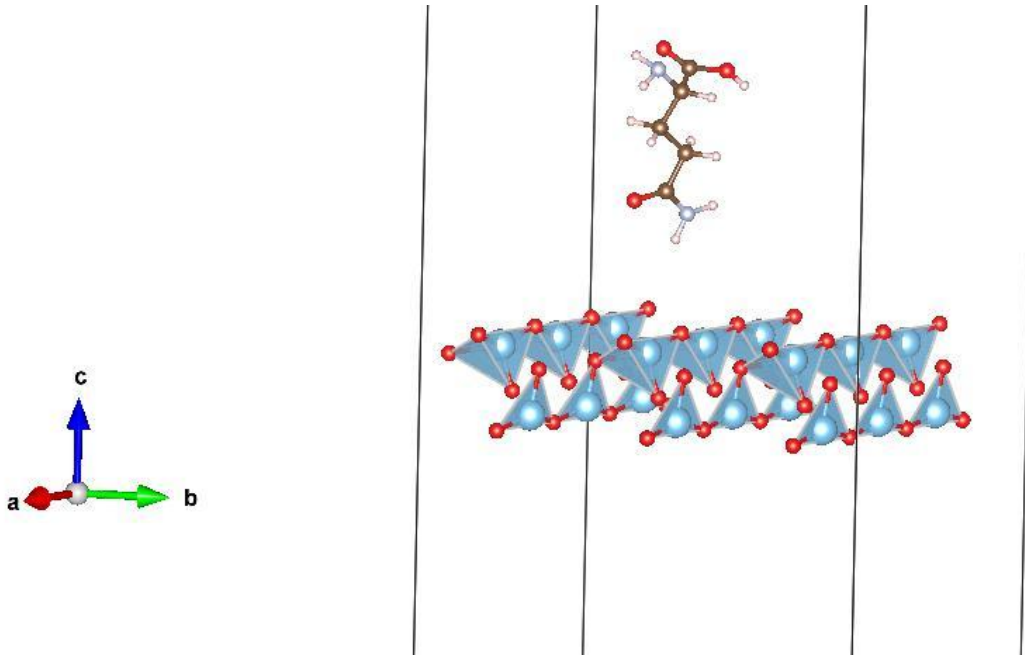
Слика Д.С.6.1.19. Оптимизован систем Оријентација 5 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



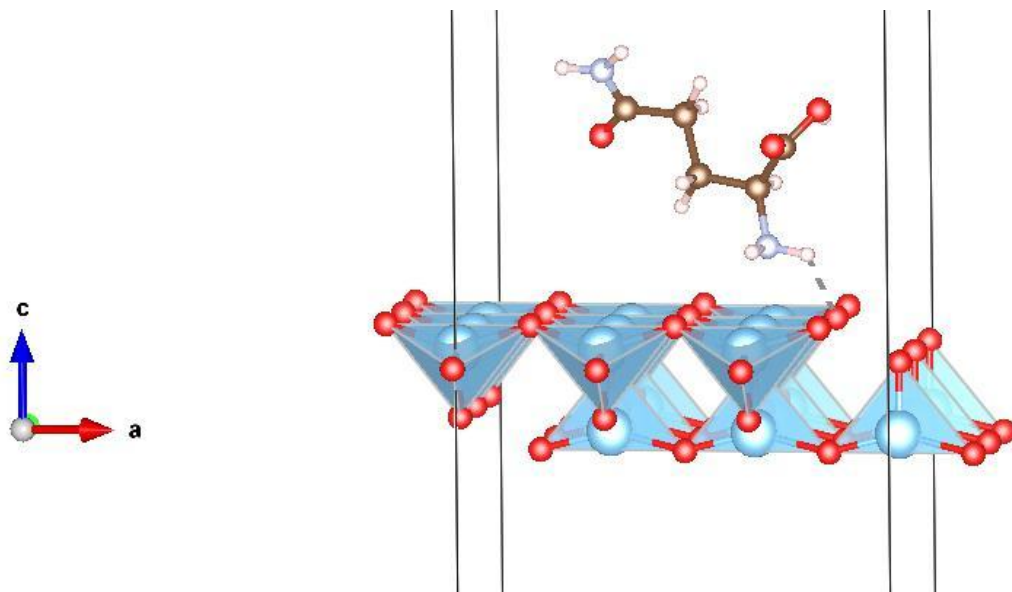
Слика Д.С.6.1.20. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



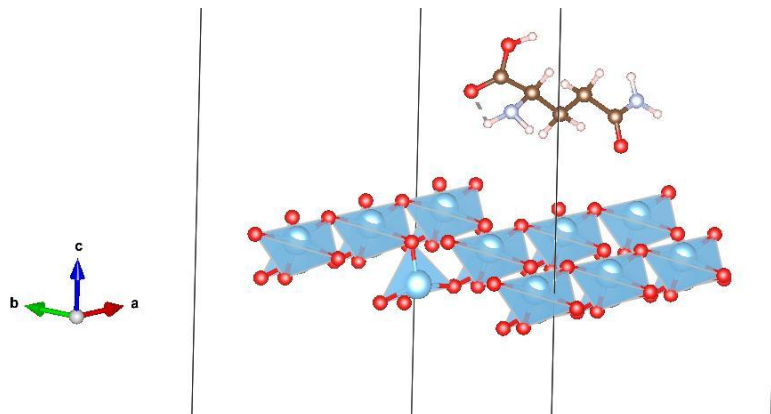
Слика Д.С.6.1.21. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



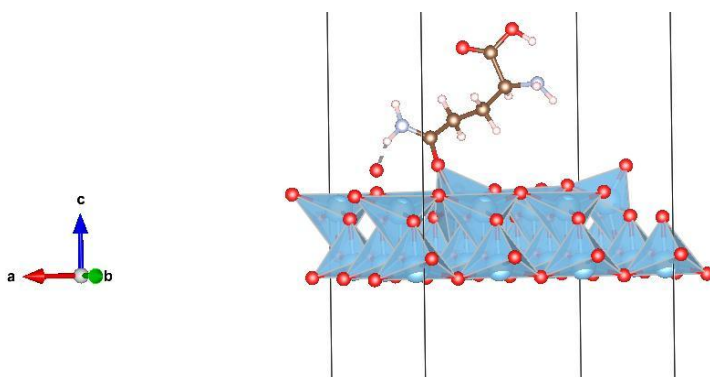
Слика Д.С.6.1.22. Оптимизован систем Оријентација 8 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



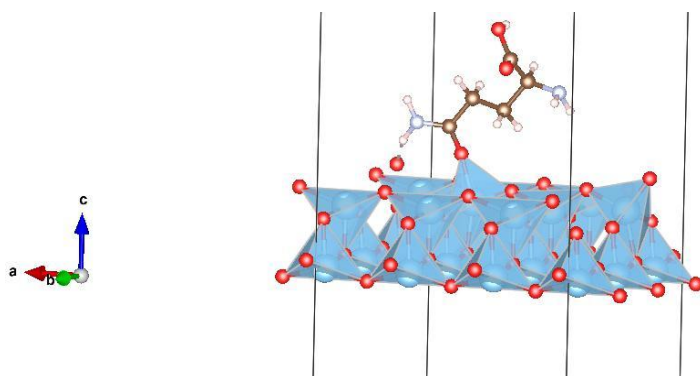
Слика Д.С.6.1.23. Оптимизован систем Оријентација 9 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



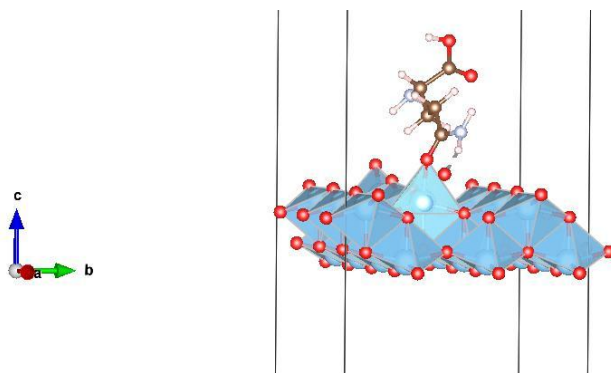
Слика Д.С.6.1.24. Оптимизован систем Оријентација 10 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 1).



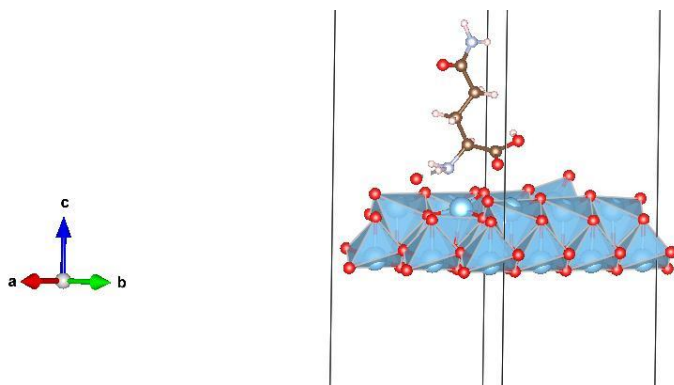
Слика Д.С.6.1.25. Оптимизован систем Оријентација 1 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 2).



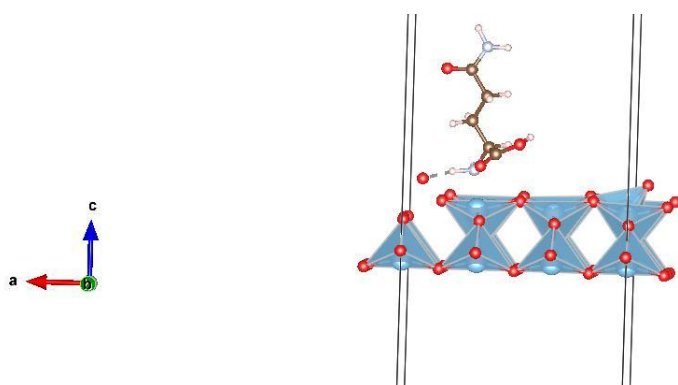
Слика Д.С.6.1.26. Оптимизован систем Оријентација 1 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 3).



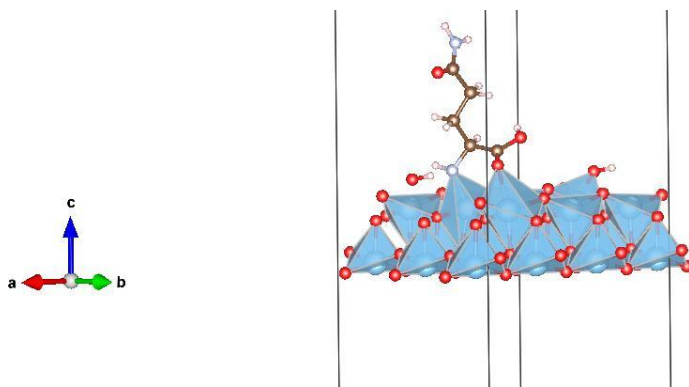
Слика Д.С.6.1.27. Оптимизован систем Оријентација 1 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 4).



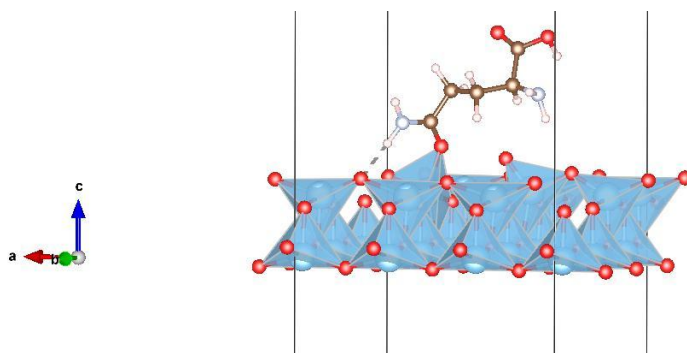
Слика Д.С.6.1.28. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 2).



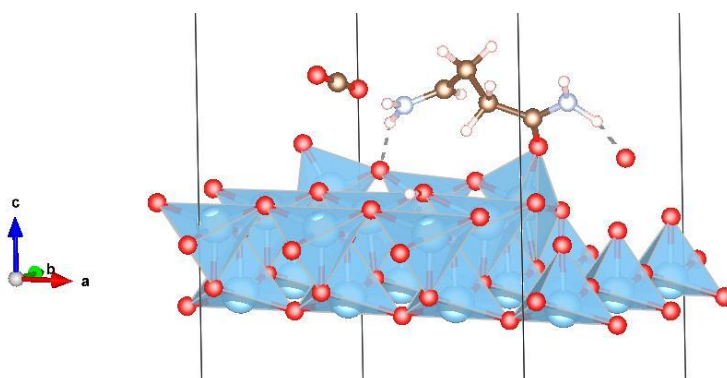
Слика Д.С.6.1.29. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 3).



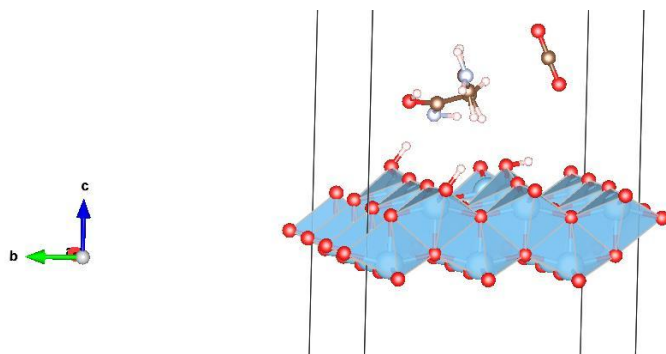
Слика Д.С.6.1.30. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 4).



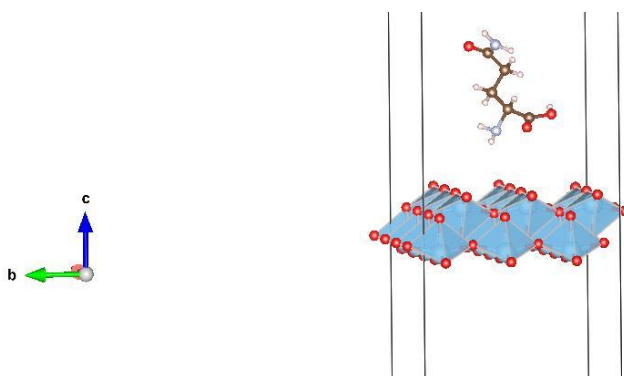
Слика Д.С.6.1.31. Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 2).



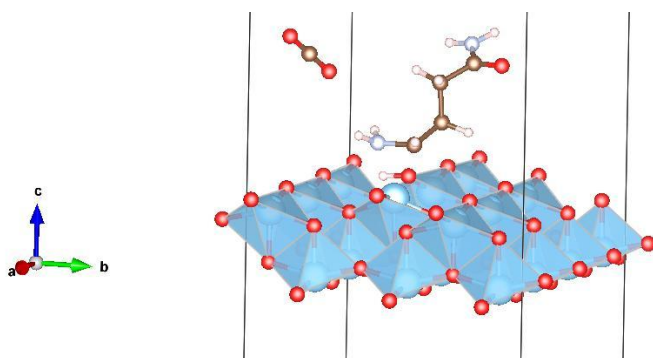
Слика Д.С.6.1.32. Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 3).



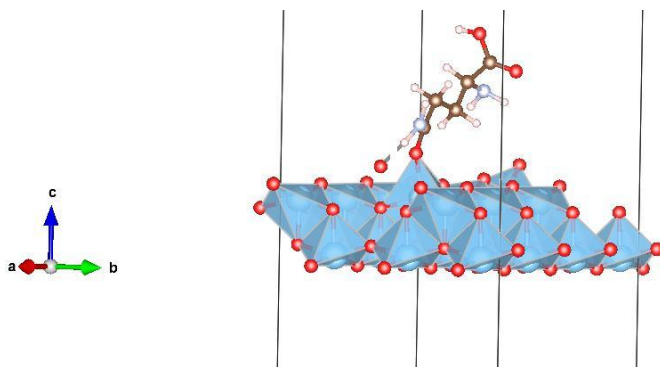
Слика Д.С.6.1.33. Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 4).



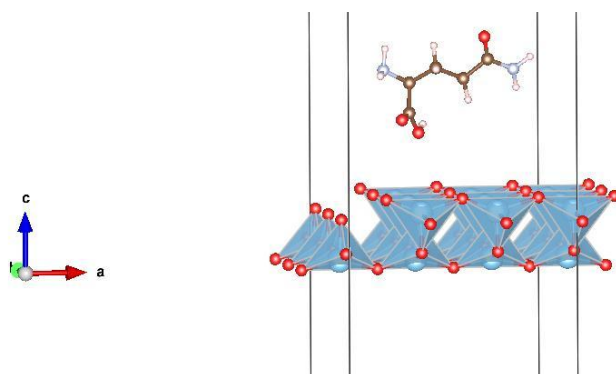
Слика Д.С.6.1.34. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 2).



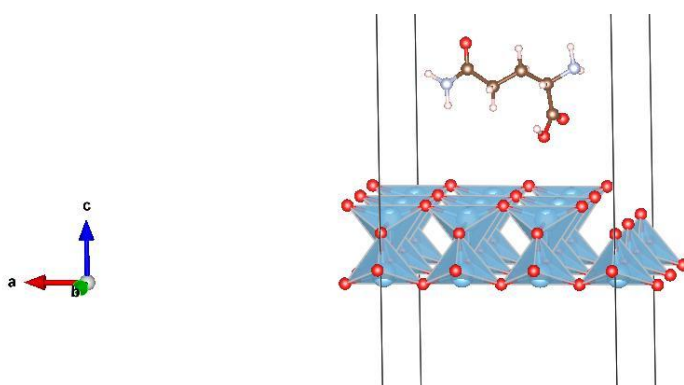
Слика Д.С.6.1.35. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 3).



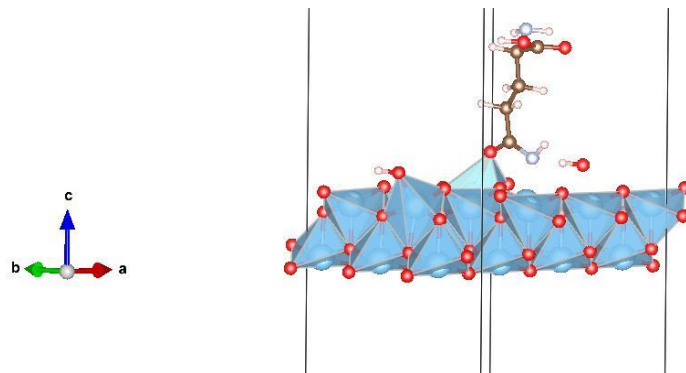
Слика Д.С.6.1.36. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 4).



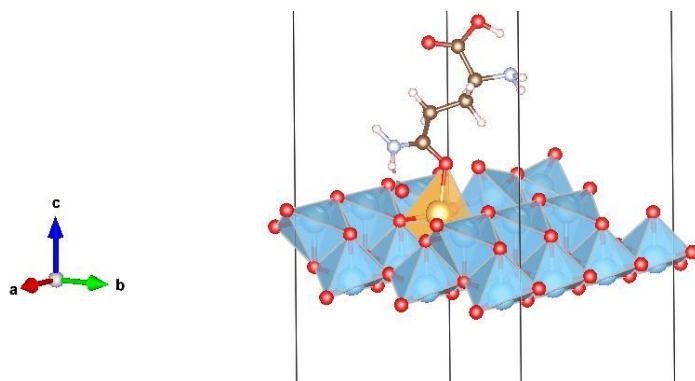
Слика Д.С.6.1.37. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 2).



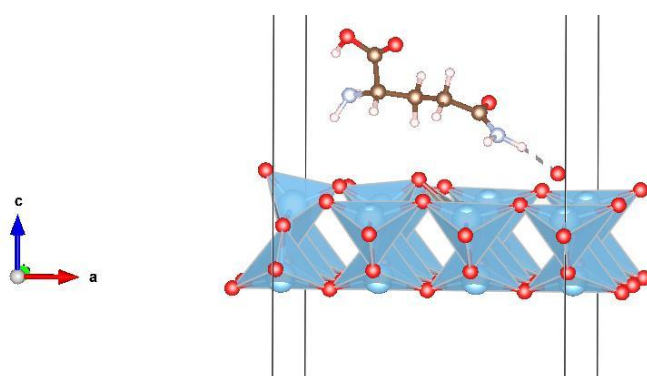
Слика Д.С.6.1.38. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 3).



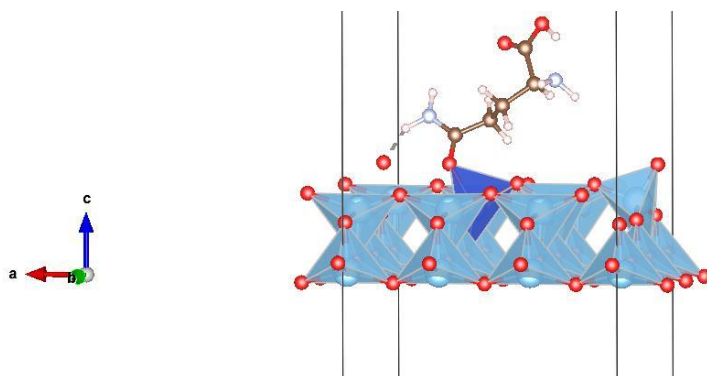
Слика Д.С.6.1.39. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на 001 површини слаба чистог анатаза (Минимум 4).



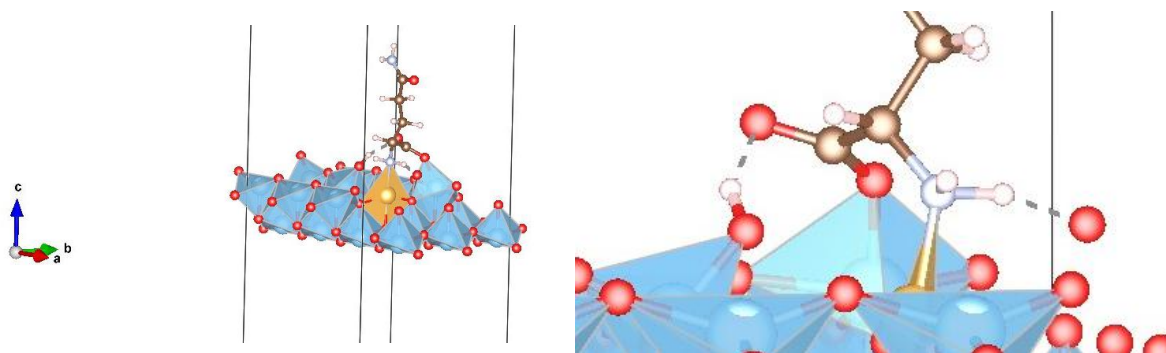
Слика Д.С.6.1.40. Оптимизован систем Оријентација 1 конформације глутамин (Л) молекула на Au-допираној 001 површини слаба анатаза.



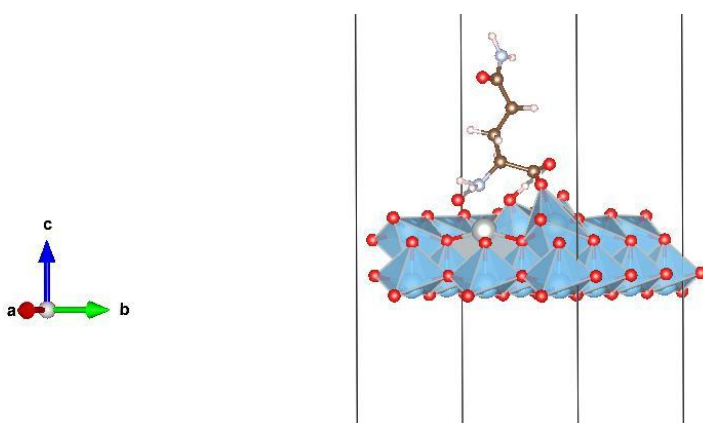
Слика Д.С.6.1.41. Оптимизован систем Оријентација 1 конформације глутамин (Л) молекула на Ag-допираној 001 површини слаба анатаза.



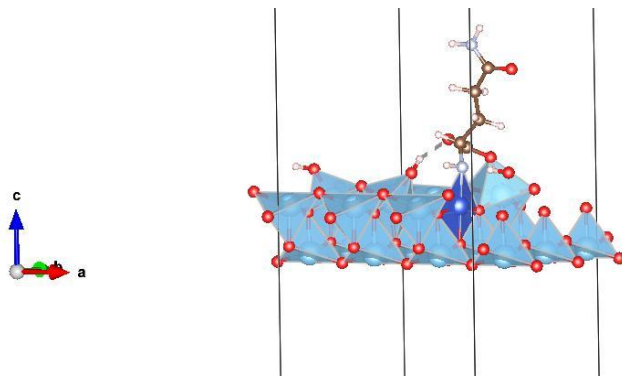
Слика Д.С.6.1.42. Оптимизован систем Оријентација 1 конформације глутамин (Л) молекула на Си-допираној 001 површини слаба анатаза.



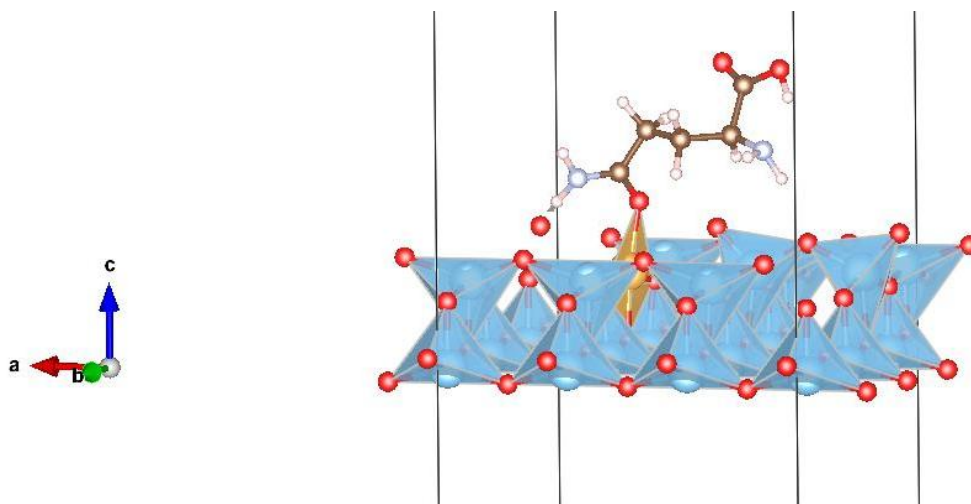
Слика Д.С.6.1.43. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на Ау-допираној 001 површини слаба анатаза (лево), са увеличаном интеракцијом (десно).



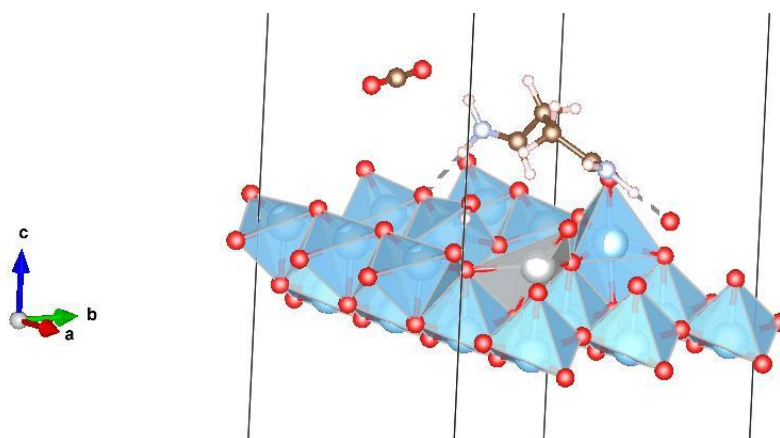
Слика Д.С.6.1.44. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на Аг-допираној 001 површини слаба анатаза.



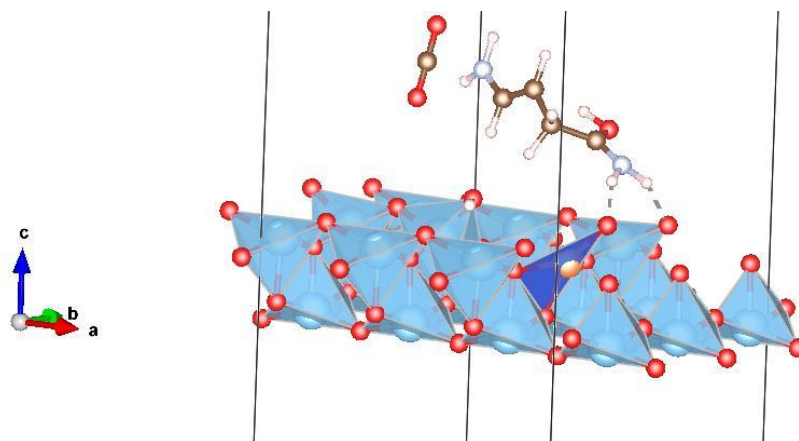
Слика Д.С.6.1.45. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на Си-допираној 001 површини слаба анатаза.



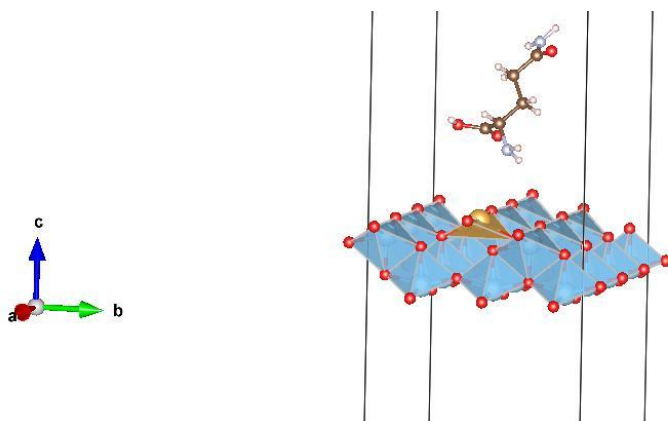
Слика Д.С.6.1.46. Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на Аи-допираној 001 површини слаба анатаза.



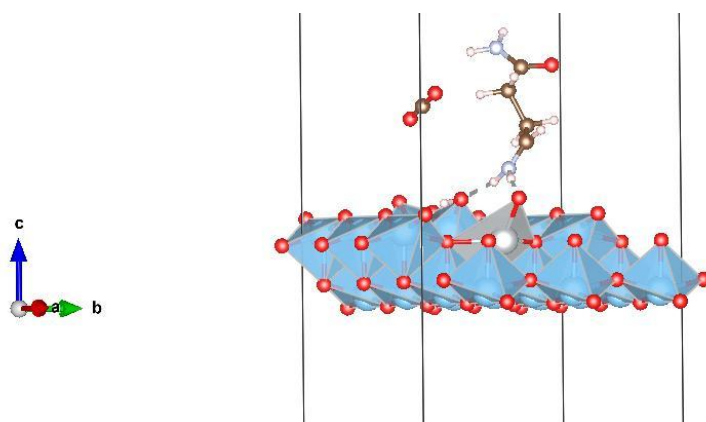
Слика Д.С.6.1.47. Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на Аг-допираној 001 површини слаба анатаза.



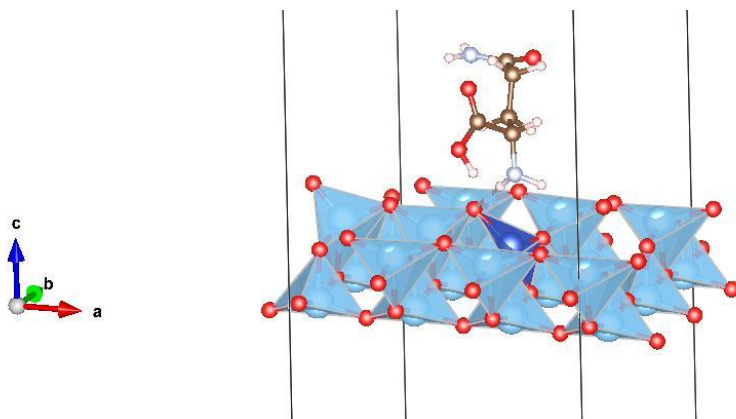
Слика Д.С.6.1.48. Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на Cu-допираној 001 површини слаба анатаза.



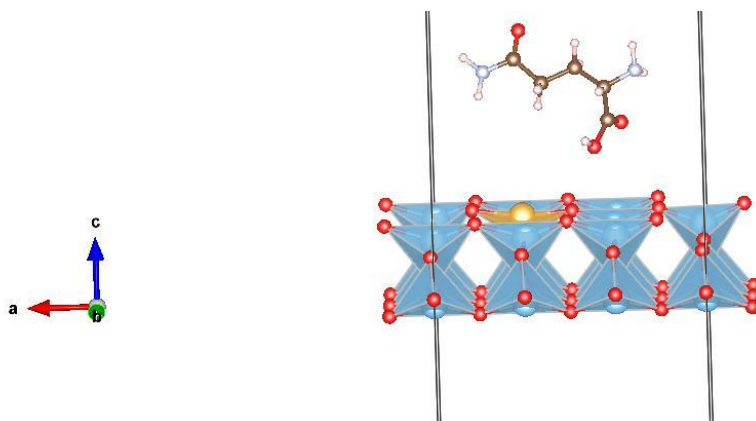
Слика Д.С.6.1.49. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на Au-допираној 001 површини слаба анатаза.



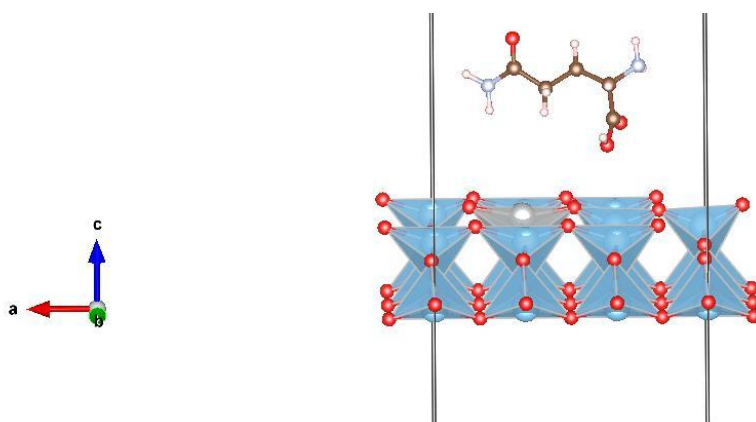
Слика Д.С.6.1.50. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на Ag-допираној 001 површини слаба анатаза.



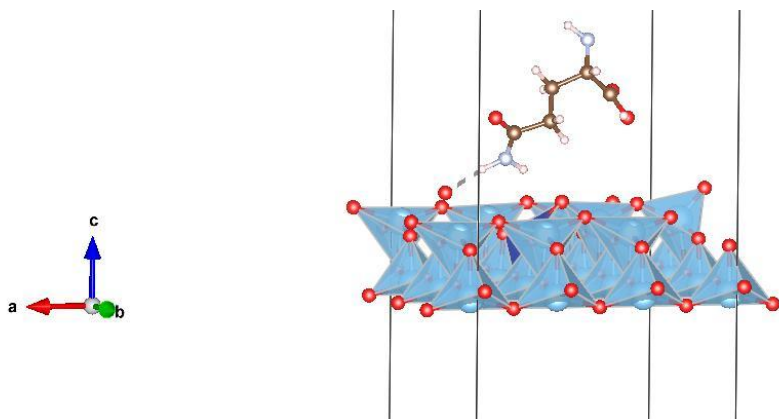
Слика Д.С.6.1.51. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на Cu-допираној 001 површини слаба анатаза.



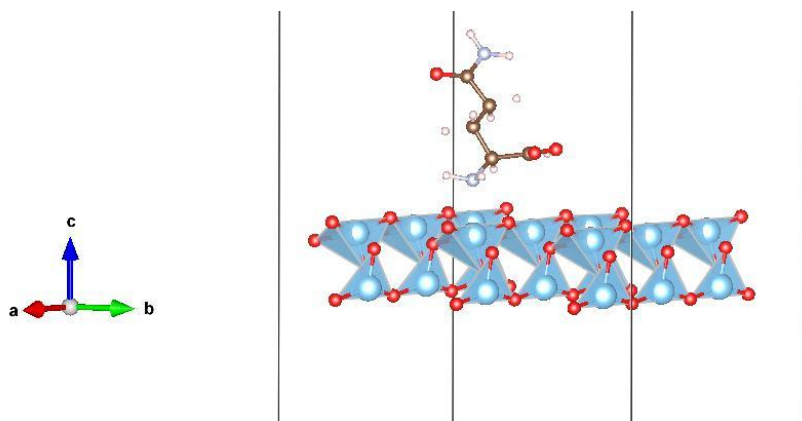
Слика Д.С.6.1.52. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на Au-допираној 001 површини слаба анатаза.



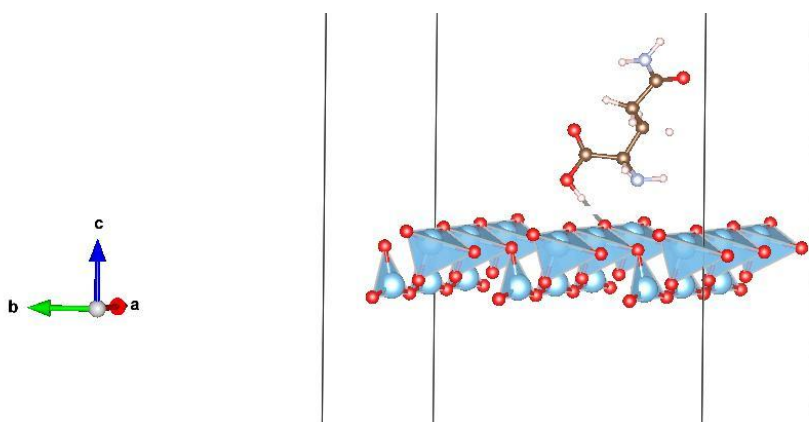
Слика Д.С.6.1.53. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на Ag-допираној 001 површини слаба анатаза.



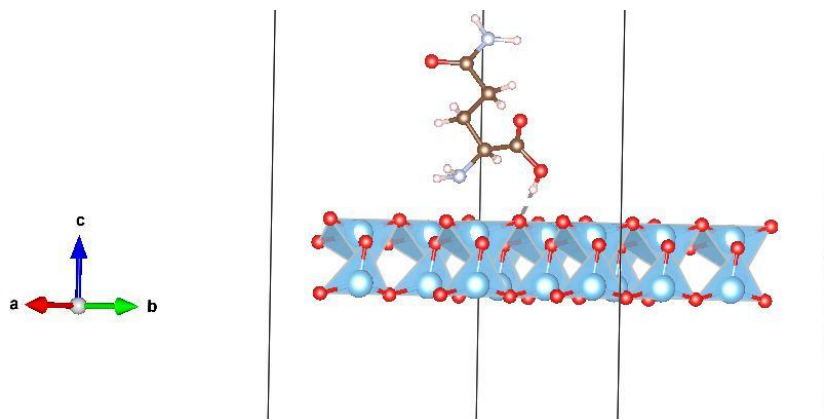
Слика Д.С.6.1.54. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на Cu-допираној 001 површини слаба анатаза.



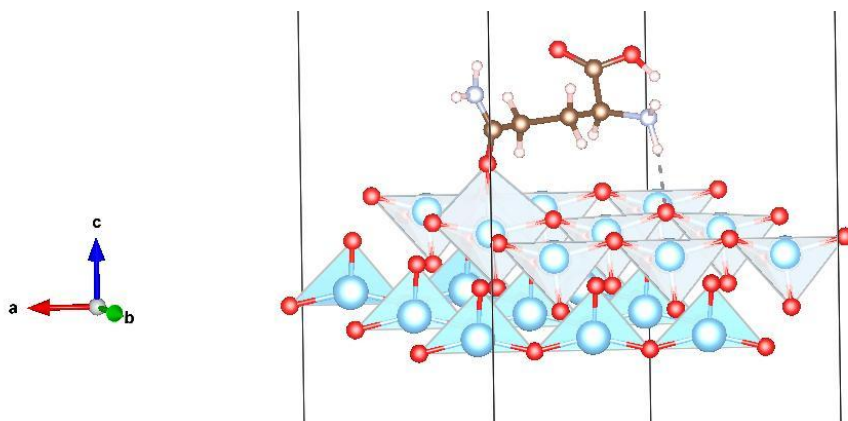
Слика Д.С.6.1.55. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 2).



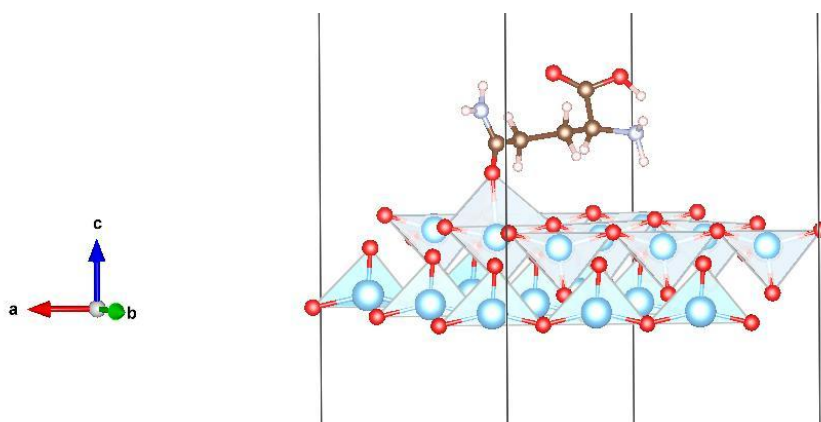
Слика Д.С.6.1.56. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 3).



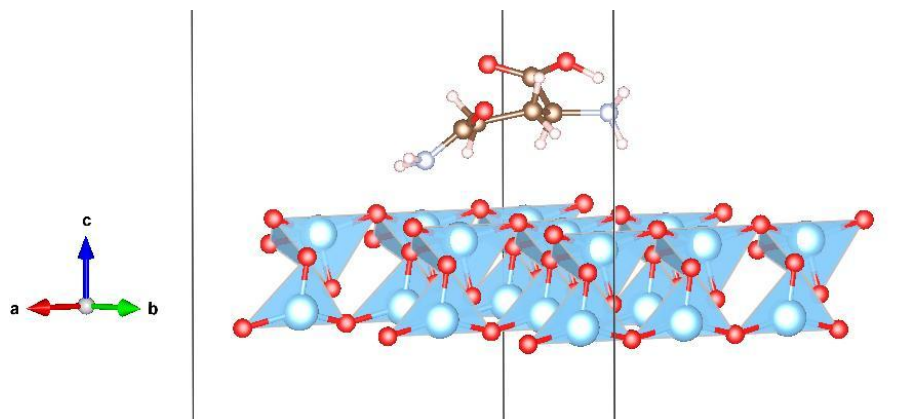
Слика Д.С.6.1.57. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 4).



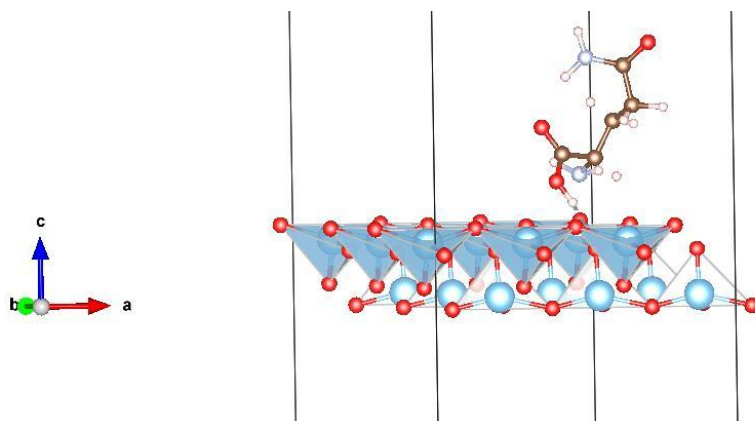
Слика Д.С.6.1.58. Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 2).



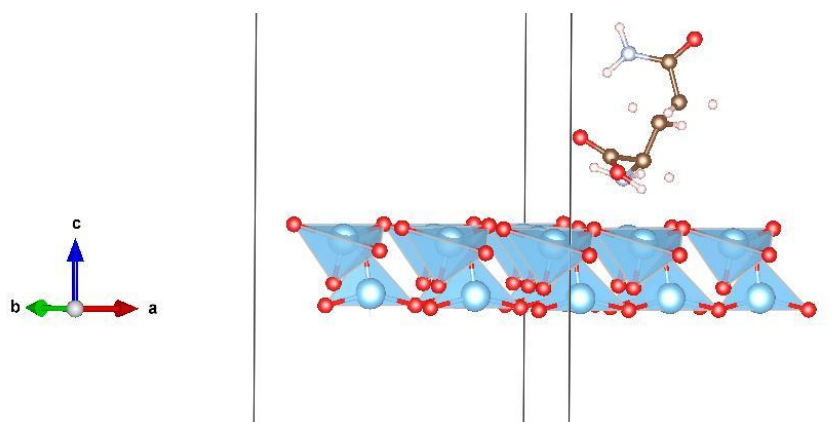
Слика Д.С.6.1.59. Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 3).



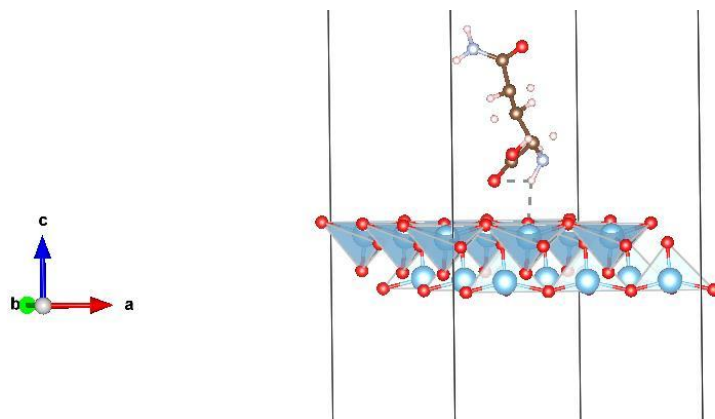
Слика Д.С.6.1.60. Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 4).



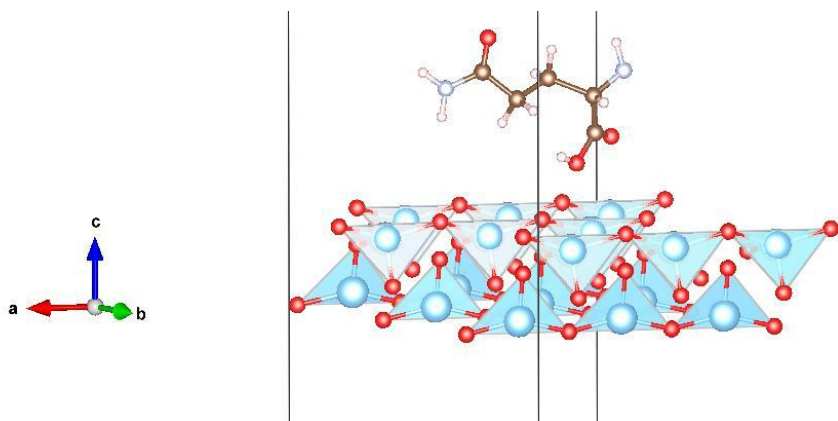
Слика Д.С.6.1.61. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 2).



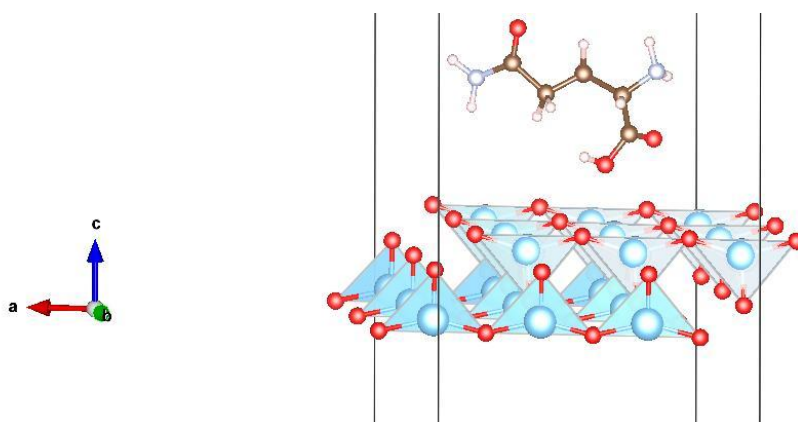
Слика Д.С.6.1.62. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 3).



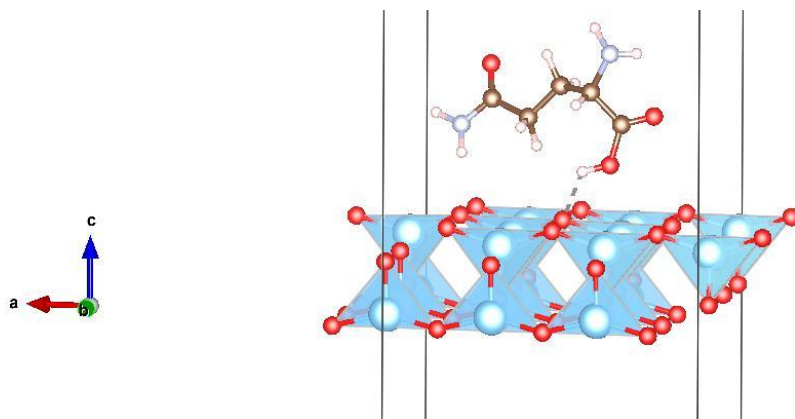
Слика Д.С.6.1.63. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 4).



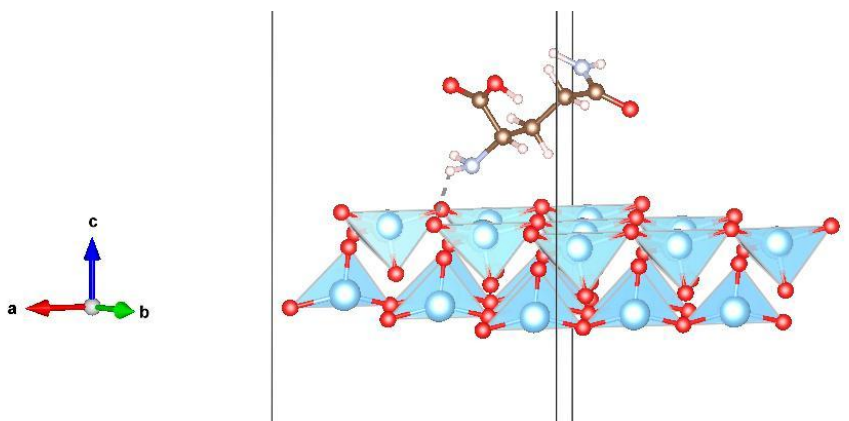
Слика Д.С.6.1.64. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 2).



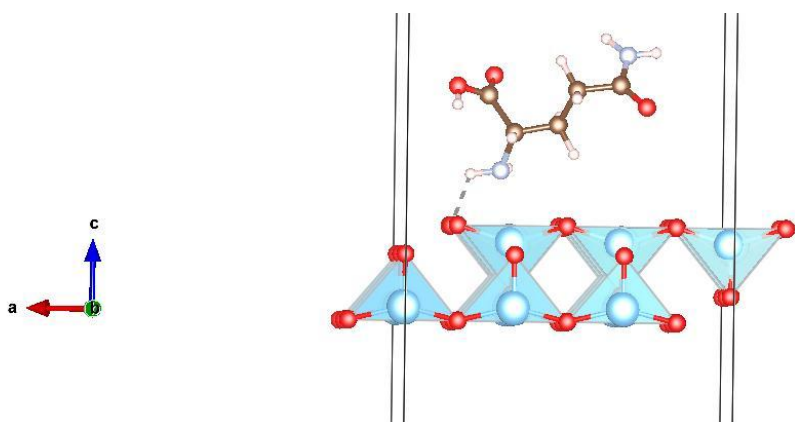
Слика Д.С.6.1.65. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 3).



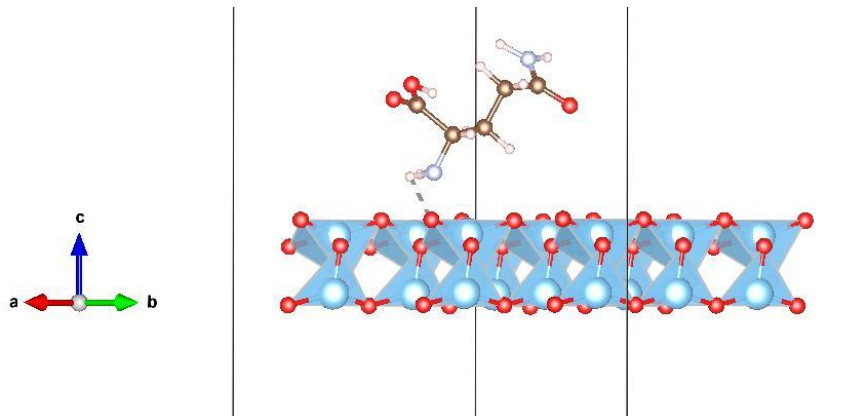
Слика Д.С.6.1.66. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 4).



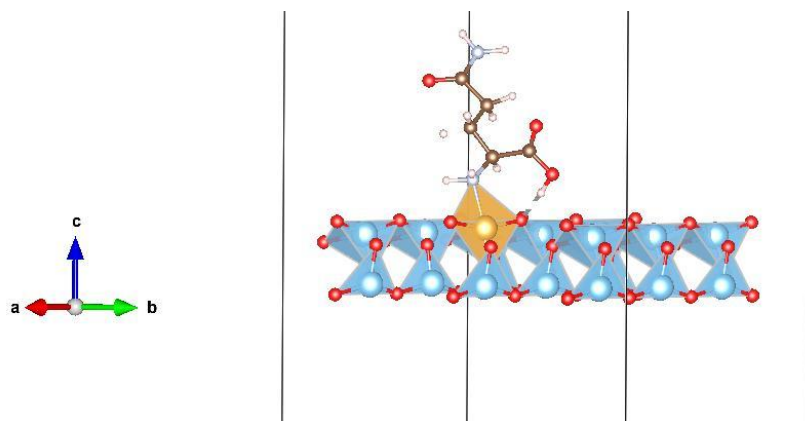
Слика Д.С.6.1.67. Оптимизован систем Оријентација 9 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 2).



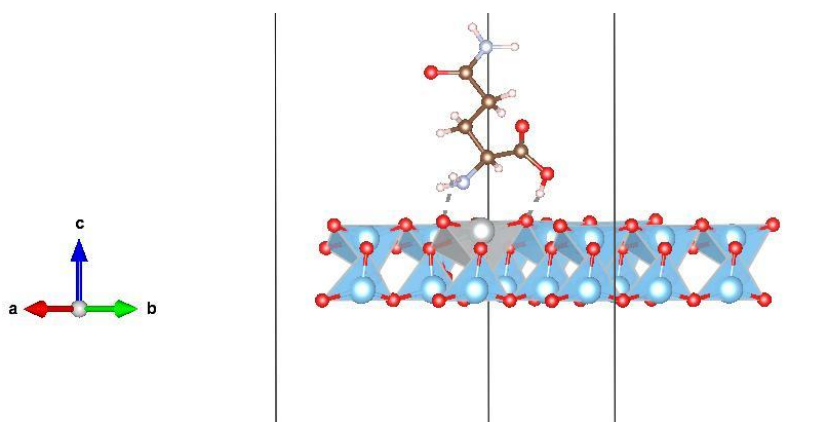
Слика Д.С.6.1.68. Оптимизован систем Оријентација 9 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 3).



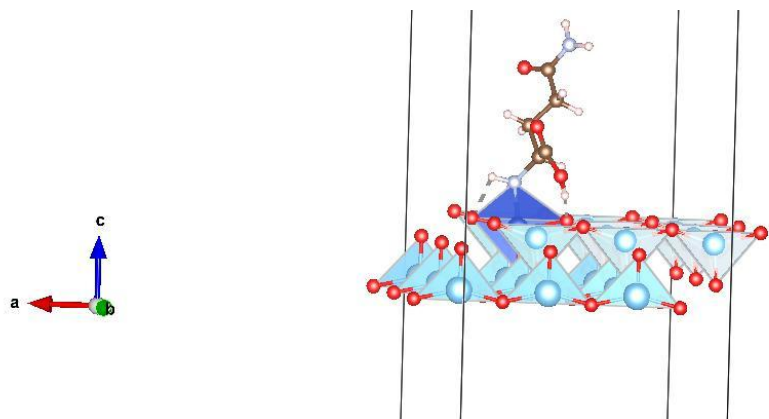
Слика Д.С.6.1.69. Оптимизован систем Оријентација 9 конформације глутамин (Л) молекула на 101 површини слаба чистог анатаза (Минимум 4).



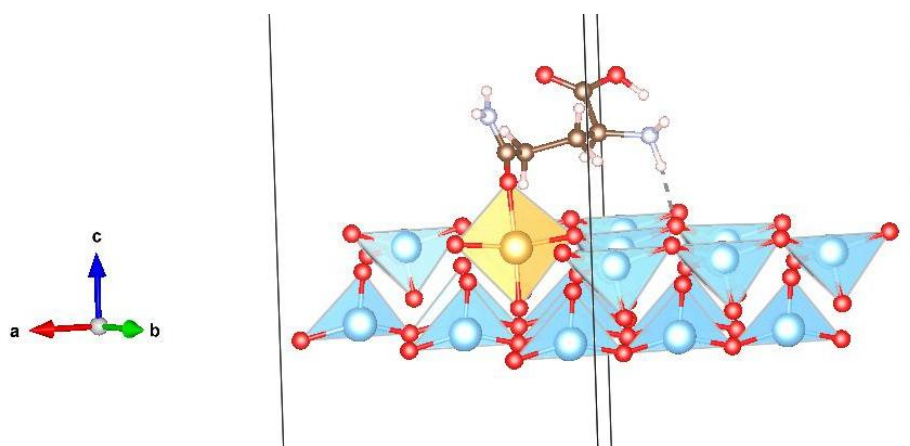
Слика Д.С.6.1.70. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на Au-допираној 101 површини слаба анатаза.



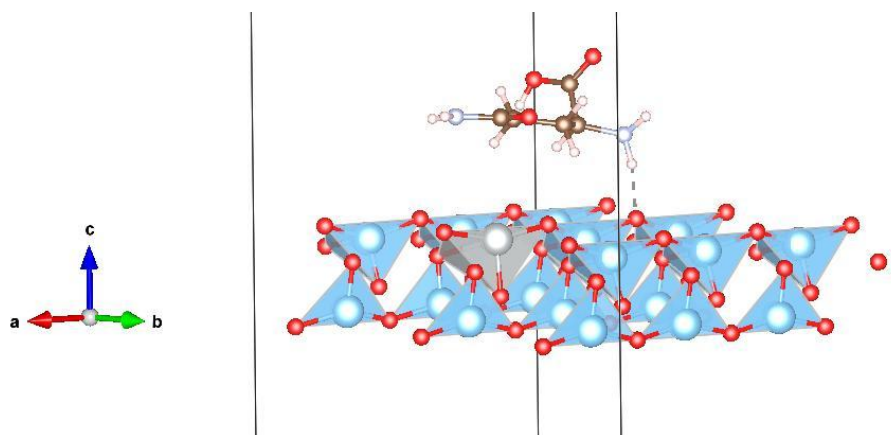
Слика Д.С.6.1.71. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на Ag-допираној 101 површини слаба анатаза.



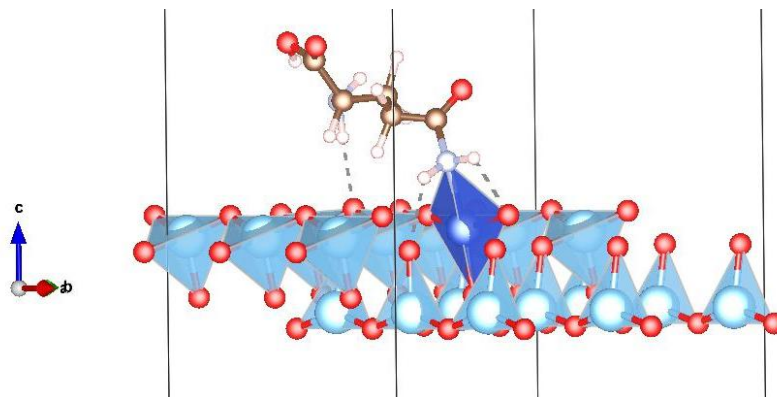
Слика Д.С.6.1.72. Оптимизован систем Оријентација 3 конформације глутамин (Л) молекула на Cu-допираној 101 површини слаба анатаза.



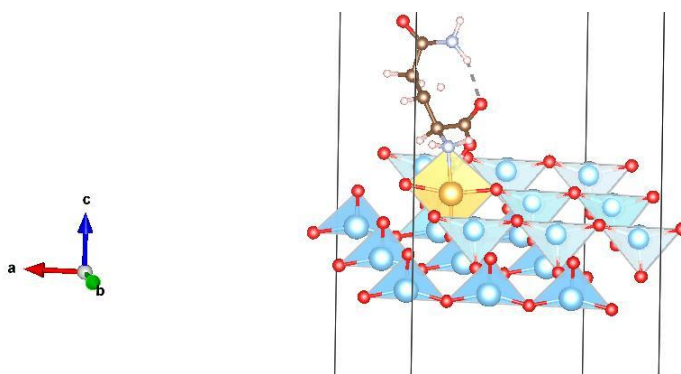
Слика Д.С.6.1.73. О Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на Au-допираној 101 површини слаба анатаза.



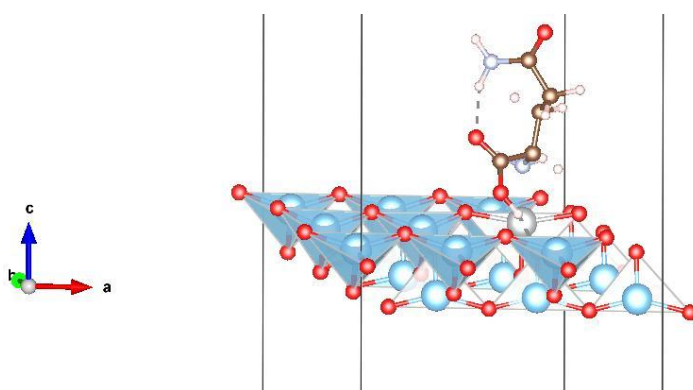
Слика Д.С.6.1.74. Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на Ag-допираној 101 површини слаба анатаза.



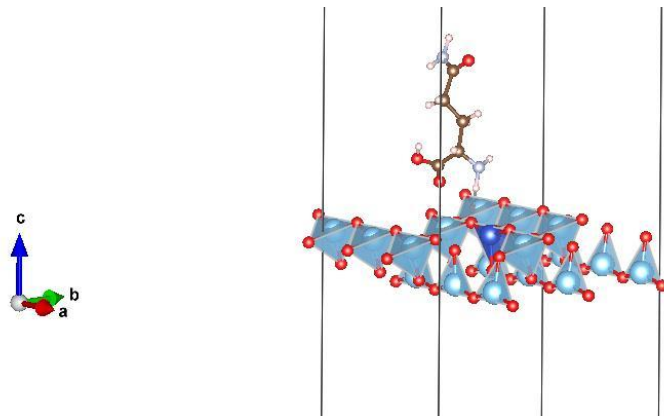
Слика Д.С.6.1.75. Оптимизован систем Оријентација 4 конформације глутамин (Л) молекула на Си-допирањој 101 површини слаба анатаза.



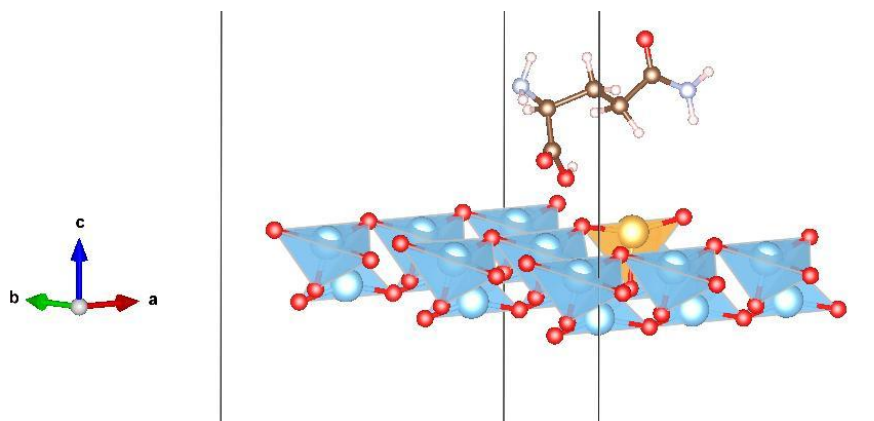
Слика Д.С.6.1.76. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на Аи-допирањој 101 површини слаба анатаза.



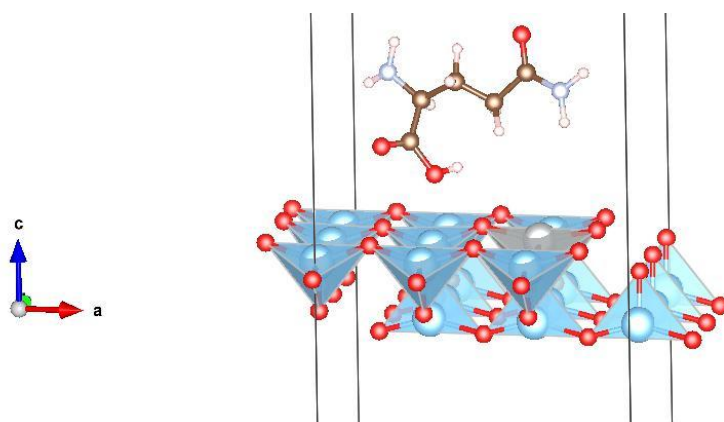
Слика Д.С.6.1.77. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на Аг-допирањој 101 површини слаба анатаза.



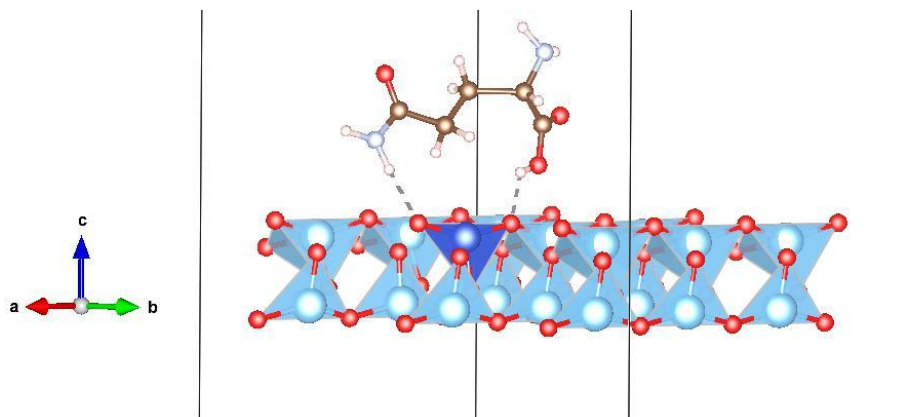
Слика Д.С.6.1.78. Оптимизован систем Оријентација 6 конформације глутамин (Л) молекула на Cu-допираној 101 површини слаба анатаза.



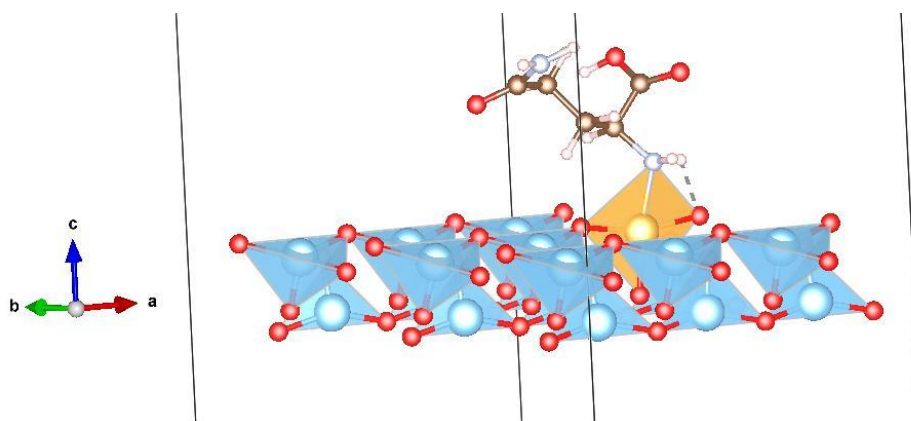
Слика Д.С.6.1.79. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на Au-допираној 101 површини слаба анатаза.



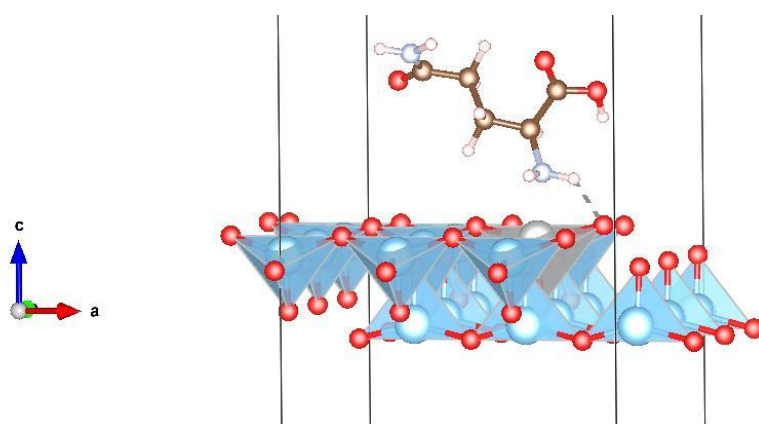
Слика Д.С.6.1.80. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на Ag-допираној 101 површини слаба анатаза.



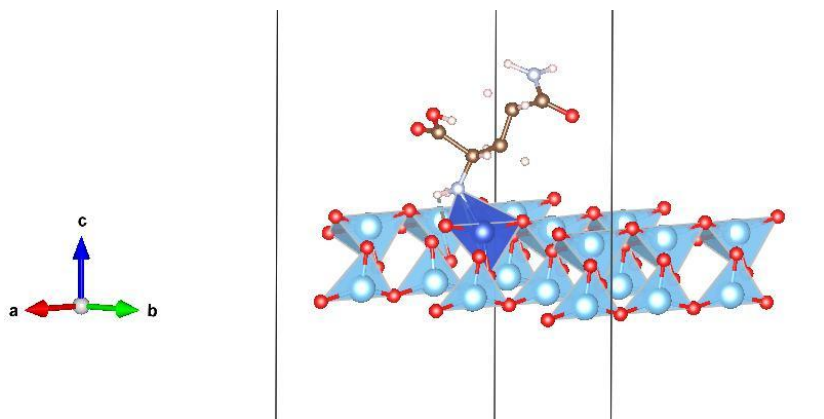
Слика Д.С.6.1.81. Оптимизован систем Оријентација 7 конформације глутамин (Л) молекула на Cu-допираној 101 површини слаба анатаза.



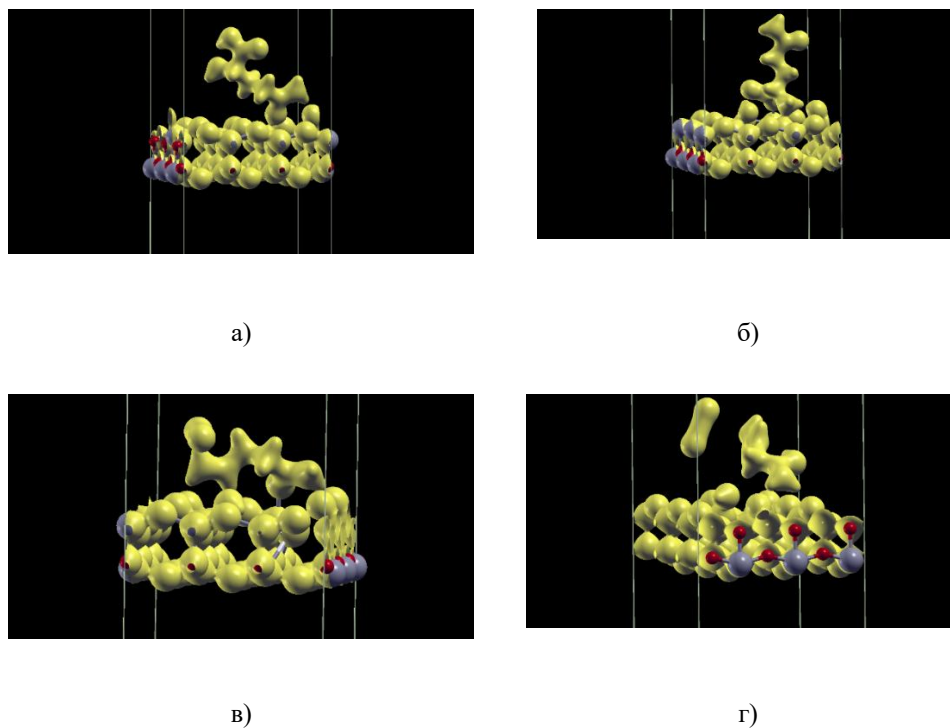
Слика Д.С.6.1.82. Оптимизован систем Оријентација 9 конформације глутамин (Л) молекула на Au-допираној 101 површини слаба анатаза.



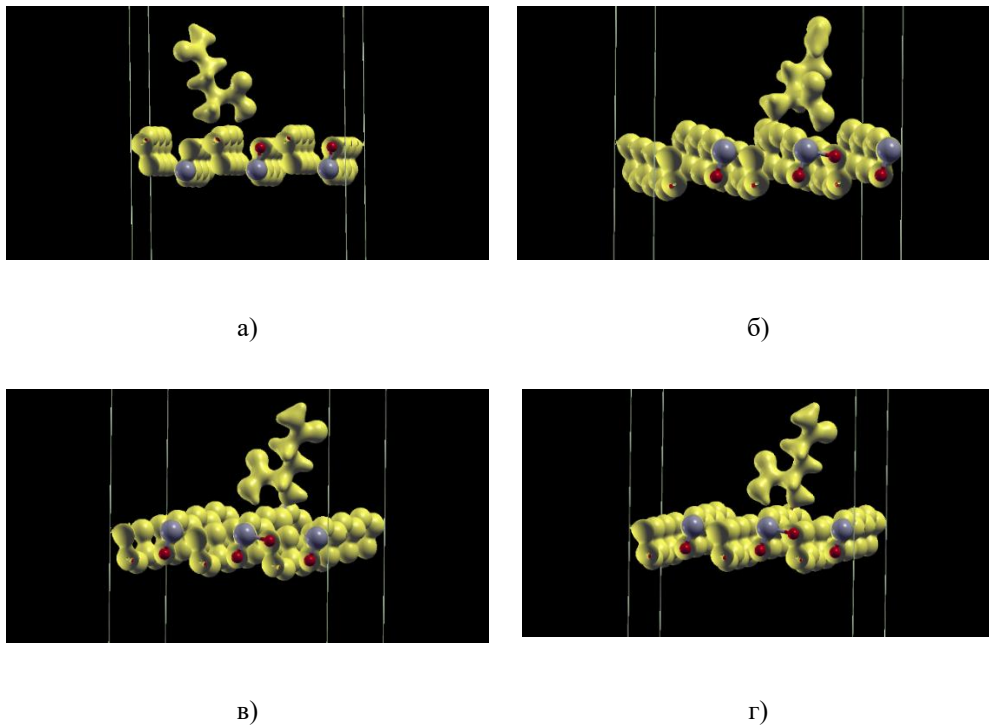
Слика Д.С.6.1.83. Оптимизован систем Оријентација 9 конформације глутамин (Л) молекула на Ag-допираној 101 површини слаба анатаза.



Слика Д.С.6.1.84. Оптимизован систем Оријентација 9 конформације глутамин (Л) молекула на Cu-допираној 101 површини слаба анатаза.

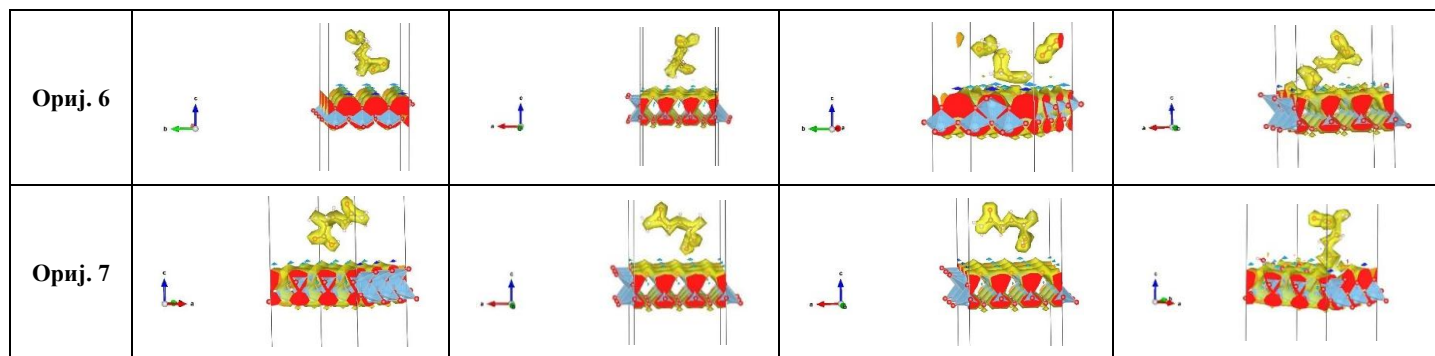


Слика Д.С.6.1.85. Визуализација електронске густине неких од најбољих енергетских кандидата система глутамин (Л) на 001 чистим и Au / Ag / Cu -допираним 001 површинама слаба анатаза, израчунате Quantum Espresso кодом и визуализоване програмом XCrysDen: а) Оријентација-1; б) Оријентација 3-Au-допиран; в) Оријентација 4-Ag-допиран; и г) Оријентација 4-Cu-допиран.

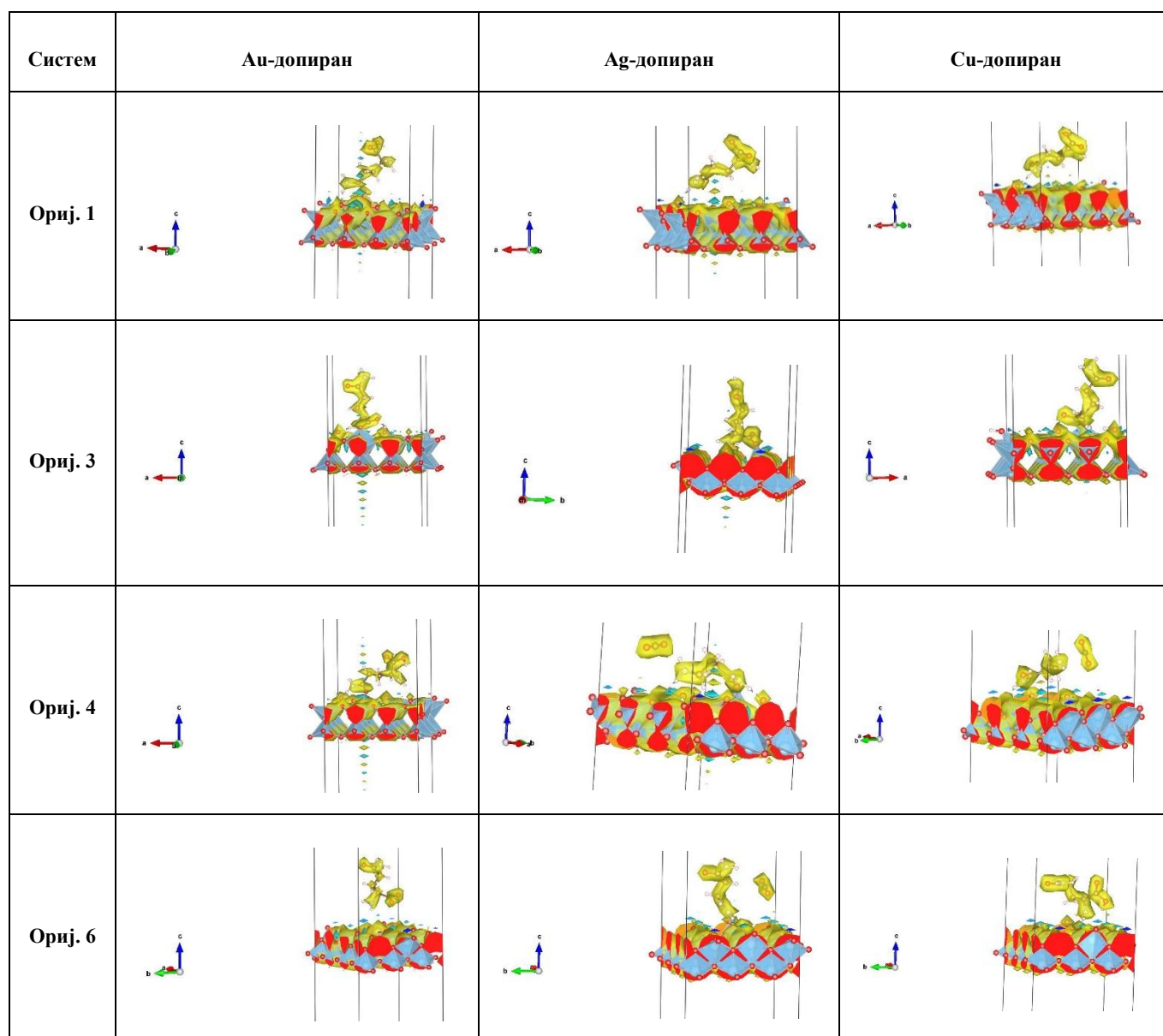


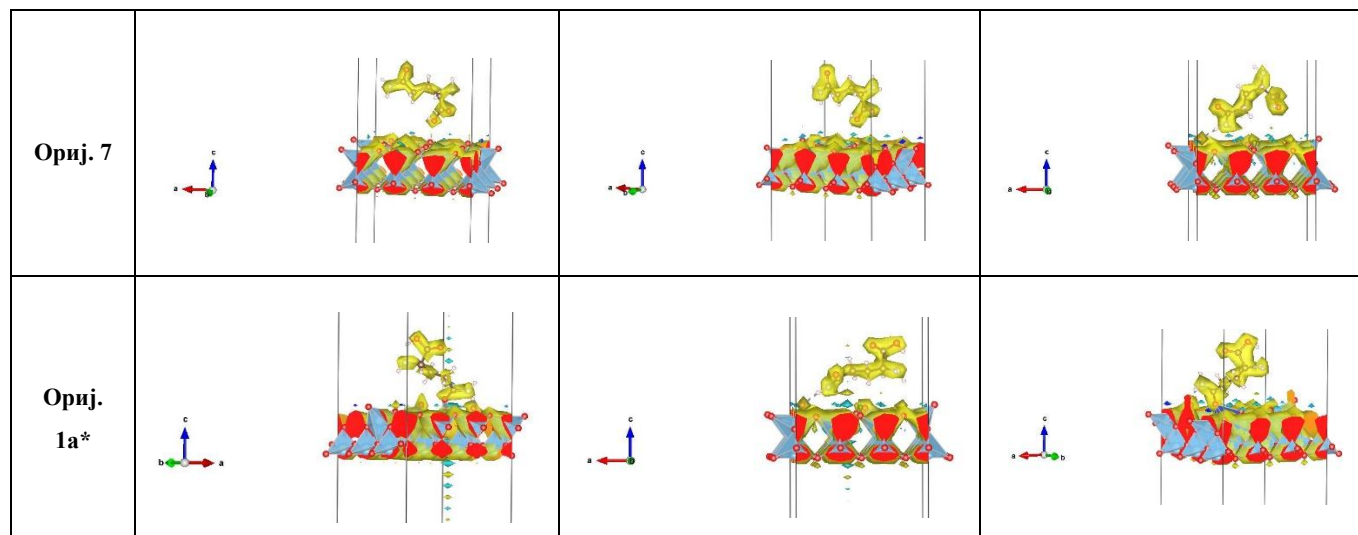
Слика Д.С.6.1.86. Визуализација електронске густине неких од најбољих енергетских кандидата система глутамин (Л) на 101 чистим и Au / Ag / Cu -допираним 001 површинама слаба анатаза, израчунате Quantum Espresso кодом и визуализоване програмом XCrysDen: а) Оријентација 3 - Чист; б) Оријентација 6-Au-допиран; в) Оријентација 3-Ag-допиран; и г) Оријентација 3-Cu-допиран.

Систем	Минимум 1	Минимум 2	Минимум 3	Минимум 4
Ориј. 1				
Ориј. 3				
Ориј. 4				

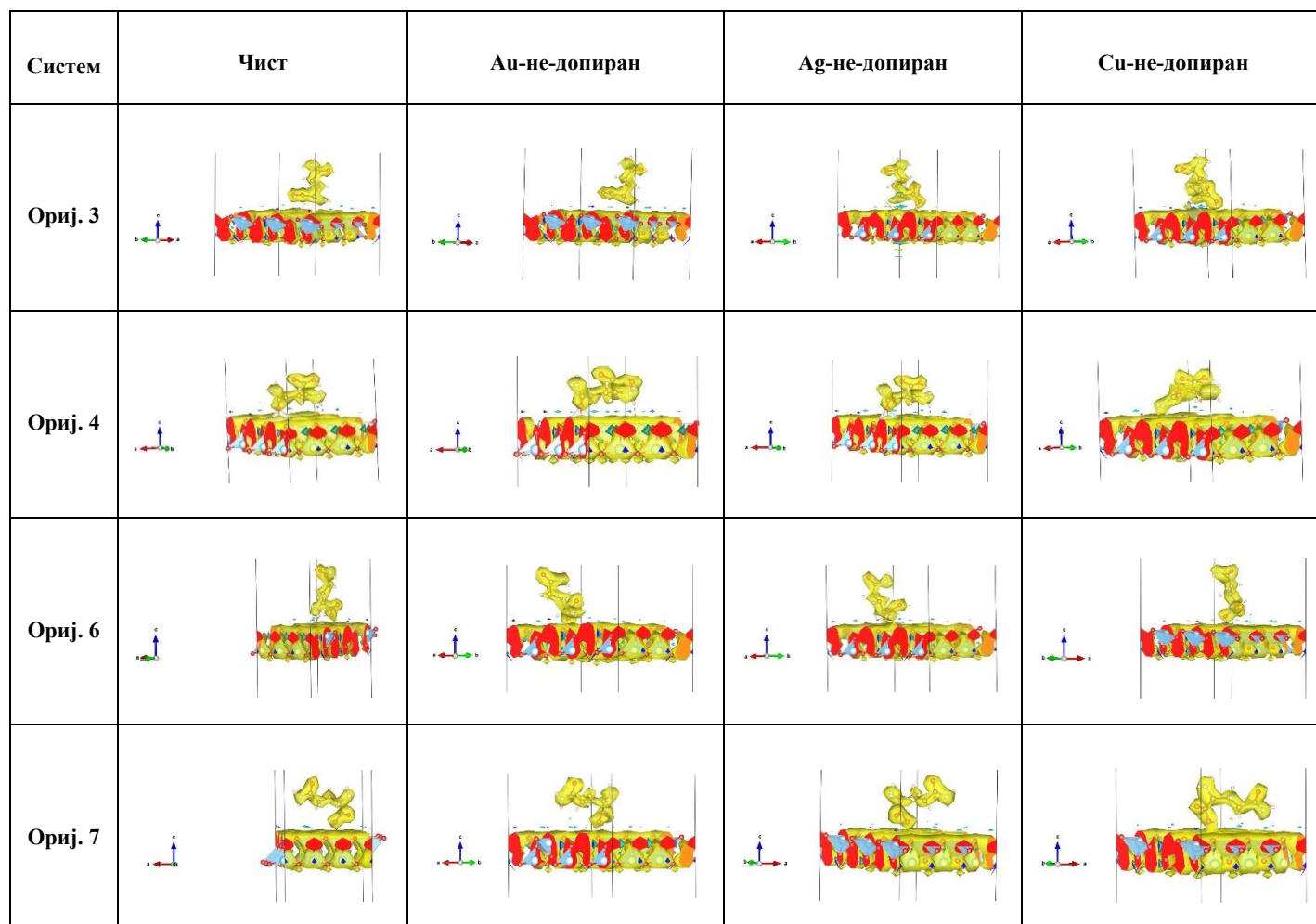


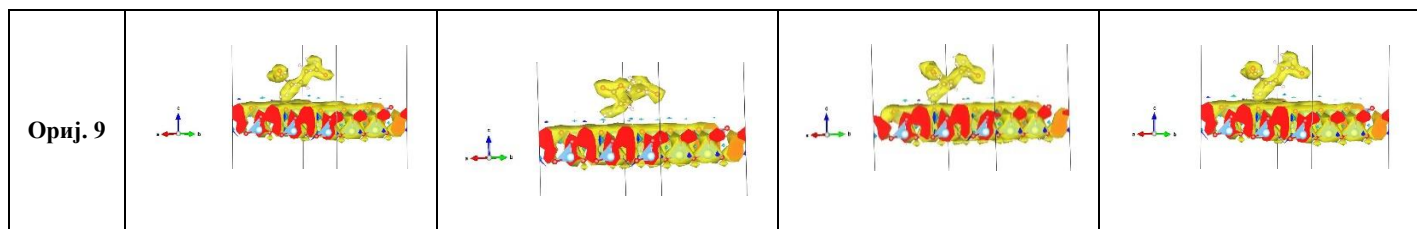
Слика Д.С.6.1.87. Визуализоване електронске густине различитих кнаформација молекула глутаминa (Л) (Оријентација 1, 3, 4, 6, и 7) на 001 површинама чистог анатаза.



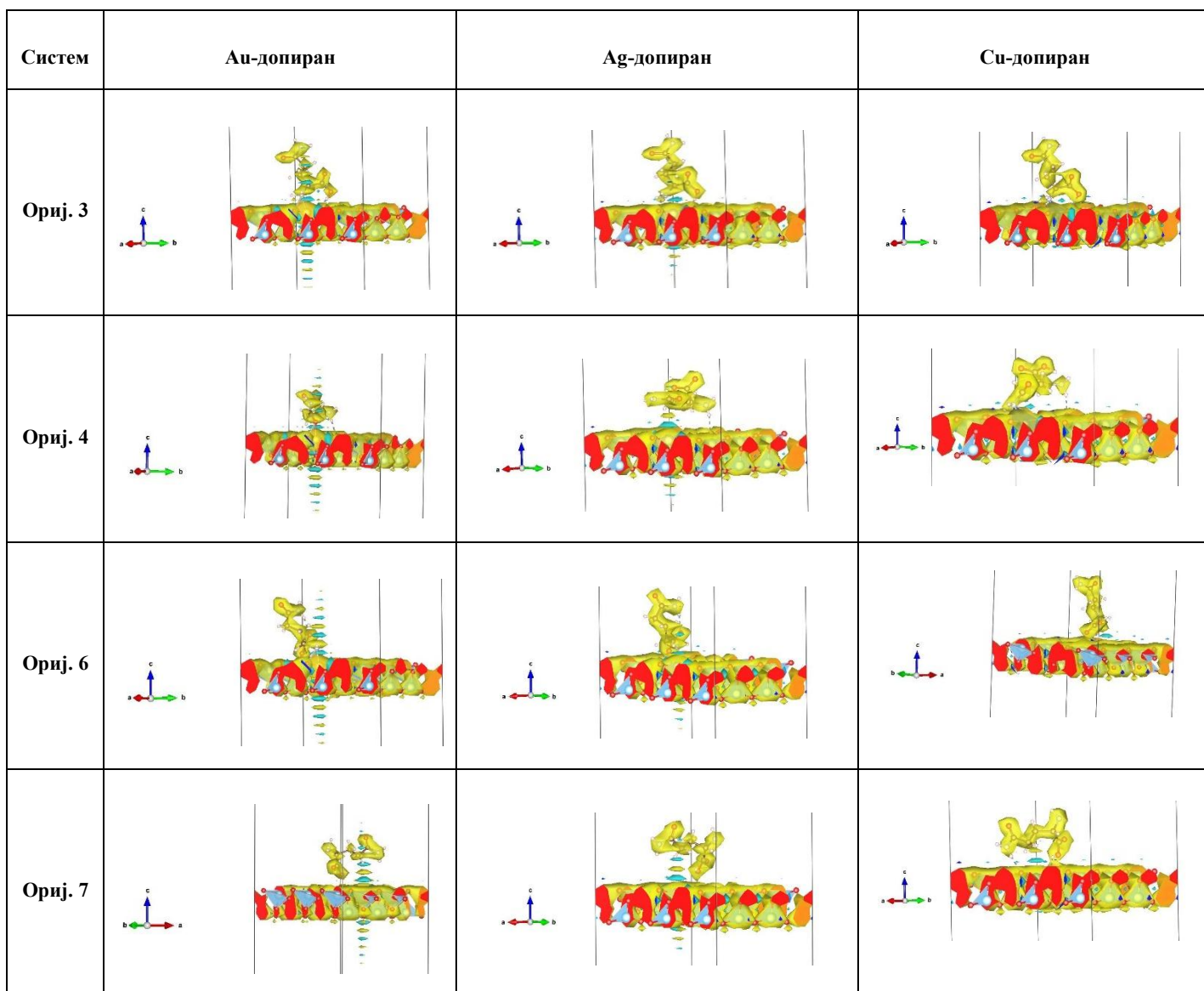


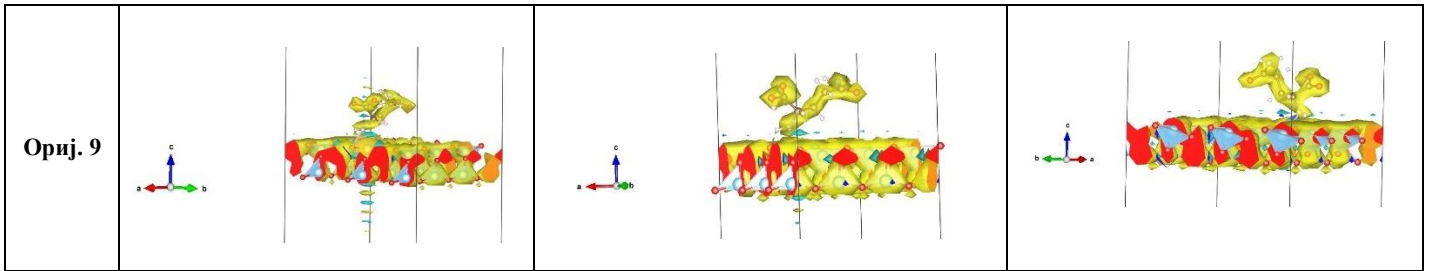
Слика Д.С.6.1.88. Визуализоване електронске густине различитих конформација молекула глутаминa (Л) (Оријентација 1, 3, 4, 6, и 7) на Au / Ag / Cu -допираним 001 површинама анатаза. *1a Оријентација на различитим минимумима – итеративни приступ допирања површине.





Слика Д.С.6.1.89. Визуализоване електронске густине различитих кнаформација молекула глутаминa (Л) (Оријентација 3, 4, 6, 7, и 9) на 101 површинама чистог анатаза (након итеративног уклањања атома допанта).





Слика Д.С.6.1.90. Визуализоване електронске густине различитих кнаформација молекула глутаминa (Л) (Оријентација 3, 4, 6, 7, и 9) на Au / Ag / Cu допираним 101 површинама анатаза.

Додатак 6.2. под-поглавља

(Резултати испитивања структура и енергетских пејзажа 3D перовскитских структура на бази органског катјона гванидинијума и различитих неорганских катјона и анјона)

Ово под-поглавље додатка се односи на 6.2. под-поглавље главног дела текста докторске дисертације. У овом под-поглављу су приказане табеле и слике објашњене у главном делу дисертације, које се односе на испитивање хибридних органско-неорганских перовскитских структура типа $GA-BX_3$, $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$ и $X = (I^-, Br^-, Cl^-, F^-)$ и обележене су као Табела Д.Т.6.2.2. - Д.Т.6.2.8. и Слика Д.С.6.2.1. - Д.С.6.2.4..

Табела Д.Т.6.2.1. Параметри јединичне ћелије (Å) и положаји атома испитиваних хибридних перовскитских структура $GA-B-X_3$, $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$, $X = (I^-)$.

GA-B-X ₃ , B = (Sn ²⁺ , Ge ²⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Be ²⁺), X = (I ⁻)						
В катјон / метода	LDA	PBE	PBE-D3	HSE06	HSE06-D3	Експериментална вредност
Sn	ПГ 176 $a = 9,20 \text{ \AA}$, $c = 20,63 \text{ \AA}$ $V = 1513,22 \text{ \AA}^3$	ПГ 194 $a = b = 9,76 \text{ \AA}$, $c = 20,72 \text{ \AA}$ $V = 1710,73 \text{ \AA}^3$	ПГ 176 $a = b = 9,36 \text{ \AA}$, $c = 20,67 \text{ \AA}$ $V = 1567,56 \text{ \AA}^3$	ПГ 194 $a = b = 9,75 \text{ \AA}$, $c = 20,59 \text{ \AA}$ $V = 1696,57 \text{ \AA}^3$	ПГ 176 $a = b = 9,39 \text{ \AA}$, $c = 20,27 \text{ \AA}$ $V = 1549,17 \text{ \AA}^3$	ПГ 176 $a = b = 9,33 \text{ \AA}$, [8] $c = 21,55 \text{ \AA}$ $V = 1624,59 \text{ \AA}^3$
	Sn1 1/3 2/3 0,6550	Sn1 1/3 2/3 0,6510	Sn1 1/3 2/3 0,6536	Sn1 1/3 2/3 0,6502	Sn1 1/3 2/3 0,6516	Sn1 1/3 2/3 0,1575
	Sn2 0 0 1/2	Sn2 0 0 1/2	Sn2 0 0 1/2	Sn2 0 0 1/2	Sn2 0 0 1/2	Sn2 1 1 0
	I1 0,4532 0,4735 3/4	I1 0,4783 0,5216 3/4	I1 0,4530 0,4815 3/4	I1 0,4774 0,5226 3/4	I1 0,4650 0,4957 3/4	I1 0,4642 0,4975 1/4
	I2 0,6710 0,7934 0,5806	I2 0,6772 0,8386 0,5815	I2 0,6721 0,7959 0,5806	I2 0,6779 0,8389 0,5817	I2 0,6764 0,8012 0,5825	I2 0,6753 0,8063 0,0820
	C1 2/3 1/3 0,5909	C1 2/3 1/3 0,5800	C1 2/3 1/3 0,5900	C1 2/3 1/3 0,5786	C1 2/3 1/3 0,5881	C1 2/3 1/3 0,0855
	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 1/4
	N1 0,6655 0,1883 0,5914	N1 0,5875 0,1749 0,5806	N1 0,6654 0,1896 0,5909	N1 0,5881 0,1761 0,5787	N1 0,6616 0,1896 0,5883	N1 0,6608 1,1945 0,0852
	H1 0,7758 0,1867 0,5946	H1 0,6453 0,1125 0,5778	H1 0,7733 0,1881 0,5921	H1 0,6455 0,1142 0,5774	H1 0,7656 0,1837 0,5915	H1 0,7509 1,1905 0,0848
	H2 0,5576 0,0792 0,5805	H2 0,1584 0,0792 3/4	H2 0,5602 0,0831 0,5798	H2 0,15720,0786 3/4	H2 0,5544 0,0848 0,5808	H2 0,5667 1,1044 0,0854
	N2 0,1503 0,0128 3/4	H2 0,2208 0,0213 3/4	N2 0,1543 0,0263 3/4	H2 0,2190 0,0211 3/4	N2 0,1604 0,0551 3/4	N2 0,1552 0,0483 1/4
	H3 0,1612 0,9076 3/4		H3 0,1762 0,9306 3/4		H3 0,2051 0,9775 3/4	H3 0,1873 -0,0233 1/4
	H4 0,2575 0,1277 3/4		H4 0,2527 0,1429 3/4		H4 0,2420 0,1767 3/4	H4 0,2264 0,1523 1/4
						Distances:

						Sn---I 3,18 Å C---N 1,28 Å N---H 0,86 Å
Zn	$a = b = 8,84 \text{ \AA}$, $c = 19,20 \text{ \AA}$ $V = 1298,43 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Zn1 1/3 2/3 0,6619 Zn2 0 0 1/2 I1 0,4478 0,4900 3/4 I2 0,6642 0,7961 0,5780 C1 2/3 1/3 0,5970 C2 0 0 3/4 N1 0,6685 0,1839 0,5984 H1 0,7863 0,1872 0,5981 H2 0,5608 0,0719 0,5811 N2 0,1613 0,0261 3/4 H3 0,1826 0,9228 3/4 H4 0,2670 0,1500 3/4	$a = b = 9,26 \text{ \AA}$, $c = 19,99 \text{ \AA}$ $V = 1483,70 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Zn1 1/3 2/3 0,6629 Zn2 0 0 1/2 I1 0,4617 0,5126 3/4 I2 0,6709 0,8020 0,5803 C1 2/3 1/3 0,5937 C2 0 0 3/4 N1 0,6632 0,1869 0,5954 H1 0,7722 0,1852 0,5924 H2 0,5573 0,0816 0,5811 N2 0,1659 0,0694 3/4 H3 0,2216 0,9987 3/4 H4 0,2409 0,1956 3/4	$a = b = 9,03 \text{ \AA}$, $c = 19,52 \text{ \AA}$ $V = 1378,05 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Zn1 1/3 2/3 0,6616 Zn2 0 0 1/2 I1 0,4509 0,4959 3/4 I2 0,6657 0,7979 0,5787 C1 2/3 1/3 0,5955 C2 0 0 3/4 N1 0,6692 0,186 0,5973 H1 0,7839 0,1903 0,5958 H2 0,5650 0,0774 0,5803 N2 0,1637 0,0399 3/4 H3 0,1964 0,9477 3/4 H4 0,2592 0,1642 3/4	$a = b = 9,21 \text{ \AA}$, $c = 19,84 \text{ \AA}$ $V = 1458,53 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Zn1 1/3 2/3 0,6629 Zn2 0 0 1/2 I1 0,4608 0,5131 3/4 I2 0,6725 0,8050 0,5805 C1 2/3 1/3 0,5929 C2 0 0 3/4 N1 0,6622 0,1870 0,5943 H1 0,7700 0,1837 0,5919 H2 0,5554 0,0817 0,5816 N2 0,1652 0,0682 3/4 H3 0,2197 0,9969 3/4 H4 0,2405 0,1936 3/4	$a = b = 8,98 \text{ \AA}$, $c = 19,38 \text{ \AA}$ $V = 1353,32 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Zn1 1/3 2/3 0,6611 Zn2 0 0 1/2 I1 0,4516 0,4975 3/4 I2 0,6676 0,8005 0,5792 C1 2/3 1/3 0,5944 C2 0 0 3/4 N1 0,6672 0,1859 0,5958 H1 0,7802 0,1873 0,5953 H2 0,5613 0,0771 0,5806 N2 0,1635 0,0410 3/4 H3 0,1968 0,9496 3/4 H4 0,2582 0,1649 3/4	/
Ge	$a = b = 9,03 \text{ \AA}$, $c = 19,73 \text{ \AA}$ $V = 1393,66 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Ge1 1/3 2/3 0,6552 Ge2 0 0 1/2 I1 0,4486 0,4872 3/4 I2 0,6720 0,7987 0,5801 C1 2/3 1/3 0,592 C2 0 0 3/4 N1 0,6649 0,1853 0,5933 H1 0,7776 0,1838 0,5944 H2 0,5554 0,0750 0,5804 N2 0,1580 0,0255 3/4 H3 0,1793 0,9246 3/4 H4 0,2615 0,1467 3/4	$a = b = 9,61 \text{ \AA}$, $c = 20,1 \text{ \AA}$ $V = 1608,16 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ge1 1/3 2/3 0,6549 Ge2 0 0 1/2 I1 0,4731 0,5269 3/4 I2 0,679 0,8396 0,5817 C1 2/3 1/3 0,5805 C2 0 0 3/4 N1 0,5862 0,1724 0,5815 H1 0,6452 0,1095 0,5767 N2 0,1608 0,0804 3/4 H2 0,2239 0,0213 3/4	$a = b = 9,27 \text{ \AA}$, $c = 19,8 \text{ \AA}$ $V = 1479,94 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Ge1 1/3 2/3 0,6546 Ge2 0 0 1/2 I1 0,4623 0,5060 3/4 I2 0,6754 0,8016 0,5816 C1 2/3 1/3 0,5910 C2 0 0 3/4 N1 0,6635 0,1874 0,5922 H1 0,7718 0,1846 0,5916 H2 0,5567 0,0810 0,5802 N2 0,1650 0,0645 3/4 H3 0,2170 0,9908 3/4 H4 0,2430 0,1899 3/4	$a = b = 9,59 \text{ \AA}$, $c = 19,96 \text{ \AA}$ $V = 1589,95 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ge1 1/3 2/3 0,6547 Ge2 0 0 1/2 I1 0,4721 0,5279 3/4 I2 0,6805 0,8403 0,5822 C1 2/3 1/3 0,5787 C2 0 0 3/4 N1 0,5868 0,1735 0,5794 H1 0,6454 0,1109 0,5760 N2 0,1598 0,0799 3/4 H2 0,2224 0,0212 3/4	$a = b = 9,24 \text{ \AA}$, $c = 19,73 \text{ \AA}$ $V = 1457,53 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Ge1 1/3 2/3 0,6544 Ge2 0 0 1/2 I1 0,4620 0,5066 3/4 I2 0,6764 0,8043 0,5819 C1 2/3 1/3 0,5900 C2 0 0 3/4 N1 0,6617 0,1873 0,5909 H1 0,7683 0,1823 0,5915 H2 0,5540 0,0815 0,5803 N2 0,1642 0,0635 3/4 H3 0,2152 0,9893 3/4 H4 0,2424 0,1882 3/4	/
Ba	$a = b = 10,87 \text{ \AA}$, $c = 14,99 \text{ \AA}$ $V = 1534,13 \text{ \AA}^3$ ПГ 176	$a = b = 9,98 \text{ \AA}$, $c = 23,89 \text{ \AA}$ $V = 2059,65 \text{ \AA}^3$ ПГ 176	$a = b = 10,89 \text{ \AA}$, $c = 16,14 \text{ \AA}$ $V = 1657,06 \text{ \AA}^3$ ПГ 176	$a = b = 9,99 \text{ \AA}$, $c = 23,87 \text{ \AA}$ $V = 2063,56 \text{ \AA}^3$ ПГ 176	$a = b = 10,86 \text{ \AA}$, $c = 15,89 \text{ \AA}$ $V = 1623,06 \text{ \AA}^3$ ПГ 176	/

	<p>Ba1 1/3 2/3 0,5923</p> <p>Ba2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,3816 0,4616 3/4</p> <p>I2 0,6882 0,7203 0,5846</p> <p>C1 2/3 1/3 0,6036</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6657 0,2104 0,5972</p> <p>H1 0,7620 0,2122 0,5990</p> <p>H2 0,5757 0,1165 0,6149</p> <p>N2 0,1359 0,1013 3/4</p> <p>H3 0,2127 0,0726 3/4</p> <p>H4 0,1681 0,2083 3/4</p>	<p>Ba1 1/3 2/3 0,6522</p> <p>Ba2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,4165 0,4596 3/4</p> <p>I2 0,6690 0,7718 0,5782</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5865</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6666 0,1990 0,5867</p> <p>H1 0,7674 0,1980 0,5915</p> <p>H2 0,5675 0,0985 0,5782</p> <p>N2 0,1428 0,0188 3/4</p> <p>H3 0,1576 0,9251 3/4</p> <p>H4 0,2379 0,1266 3/4</p>	<p>Ba1 1/3 2/3 0,6003</p> <p>Ba2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,3899 0,4645 3/4</p> <p>I2 0,6879 0,7277 0,5849</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5983</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6649 0,2092 0,5929</p> <p>H1 0,7598 0,2105 0,5962</p> <p>H2 0,5761 0,1181 0,6116</p> <p>N2 0,1390 0,0946 3/4</p> <p>H3 0,2101 0,0598 3/4</p> <p>H4 0,1770 0,2017 3/4</p>	<p>Ba1 1/3 2/3 0,6515</p> <p>Ba2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,4140 0,4602 3/4</p> <p>I2 0,6691 0,7722 0,5779</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5854</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6654 0,1997 0,5855</p> <p>H1 0,7647 0,1975 0,5897</p> <p>H2 0,5658 0,1001 0,5787</p> <p>N2 0,1418 0,0197 3/4</p> <p>H3 0,1575 0,9276 3/4</p> <p>H4 0,2356 0,1268 3/4</p>	<p>Ba1 1/3 2/3 0,5980</p> <p>Ba2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,3870 0,4640 3/4</p> <p>I2 0,6865 0,7258 0,5836</p> <p>C1 2/3 1/3 0,6021</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6648 0,2099 0,5969</p> <p>H1 0,7584 0,2102 0,6001</p> <p>H2 0,5755 0,1188 0,6137</p> <p>N2 0,1380 0,0946 3/4</p> <p>H3 0,2092 0,0606 3/4</p> <p>H4 0,1750 0,2008 3/4</p>	
Mg	<p>$a = b = 8,91 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 19,52 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1343,26 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 176</p> <p>Mg1 1/3 2/3 0,6527</p> <p>Mg2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,4467 0,4916 3/4</p> <p>I2 0,6672 0,7985 0,5789</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5945</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6690 0,1858 0,5946</p> <p>H1 0,7819 0,1854 0,6036</p> <p>H2 0,5611 0,0734 0,5800</p> <p>N2 0,1629 0,0339 3/4</p> <p>H3 0,1910 0,9361 3/4</p> <p>H4 0,2643 0,1590 3/4</p>	<p>$a = b = 9,26 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 20,26 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1504,02 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 176</p> <p>Mg1 1/3 2/3 0,653</p> <p>Mg2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,4594 0,5131 3/4</p> <p>I2 0,6670 0,8030 0,5789</p> <p>C1 2/3 1/3 0,596</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6771 0,1944 0,5970</p> <p>H1 0,7899 0,2018 0,6019</p> <p>H2 0,5786 0,0845 0,5822</p> <p>N2 0,165 0,0675 3/4</p> <p>H3 0,2206 0,9959 3/4</p> <p>H4 0,2428 0,1936 3/4</p>	<p>$a = b = 9,09 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 19,66 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1405,79 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 176</p> <p>Mg1 1/3 2/3 0,6525</p> <p>Mg2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,4575 0,5063 3/4</p> <p>I2 0,6676 0,8013 0,5792</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5955</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6719 0,1891 0,5959</p> <p>H1 0,7835 0,1915 0,6037</p> <p>H2 0,5688 0,0787 0,5810</p> <p>N2 0,1675 0,0600 3/4</p> <p>H3 0,2167 0,9812 3/4</p> <p>H4 0,2513 0,1874 3/4</p>	<p>$a = b = 9,22 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 20,16 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1484,09 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 176</p> <p>Mg1 1/3 2/3 0,6532</p> <p>Mg2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,4565 0,5104 3/4</p> <p>I2 0,6679 0,8041 0,5794</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5950</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6715 0,1921 0,5953</p> <p>H1 0,7810 0,1941 0,6008</p> <p>H2 0,5686 0,0832 0,5836</p> <p>N2 0,1645 0,0621 3/4</p> <p>H3 0,2148 0,9871 3/4</p> <p>H4 0,2443 0,1869 3/4</p>	<p>$a = b = 9,02 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 19,61 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1382,44 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 176</p> <p>Mg1 1/3 2/3 0,6520</p> <p>Mg2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,4510 0,4990 3/4</p> <p>I2 0,6673 0,8017 0,5792</p> <p>C1 2/3 1/3 0,594</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6707 0,1887 0,5946</p> <p>H1 0,7811 0,1894 0,6028</p> <p>H2 0,5655 0,0782 0,5820</p> <p>N2 0,1641 0,0451 3/4</p> <p>H3 0,2008 0,9567 3/4</p> <p>H4 0,2566 0,1694 3/4</p>	/
Be	<p>$a = b = 8,90 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 18,31 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1254,57 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 176</p> <p>Be1 1/3 2/3 0,6773</p> <p>Be2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,4579 0,5194 3/4</p> <p>I2 0,6896 0,8128 0,5823</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5955</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6509 0,1764 0,5974</p> <p>H1 0,7599 0,1653 0,5910</p>	<p>$a = b = 9,39 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 18,96 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1447,46 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 194</p> <p>Be1 1/3 2/3 0,6847</p> <p>Be2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,4647 0,5353 3/4</p> <p>I2 0,7030 0,8515 0,581</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5848</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,5841 0,1682 0,5871</p> <p>H1 0,6451 0,1055 0,5769</p>	<p>$a = b = 9,04 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 18,62 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1319,14 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 176</p> <p>Be1 1/3 2/3 0,6799</p> <p>Be2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,4597 0,5234 3/4</p> <p>I2 0,6917 0,8150 0,5821</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5921</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6476 0,1764 0,5951</p> <p>H1 0,7518 0,1630 0,5864</p>	<p>$a = b = 9,37 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 18,82 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1431,95 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 194</p> <p>Be1 1/3 2/3 0,6843</p> <p>Be2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,4640 0,5360 3/4</p> <p>I2 0,7041 0,8521 0,5823</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5828</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,5847 0,1694 0,5847</p> <p>H1 0,6454 0,1069 0,5755</p>	<p>$a = b = 9,00 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 18,54 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1300,11 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 176</p> <p>Be1 1/3 2/3 0,6795</p> <p>Be2 0 0 1/2</p> <p>I1 0,4601 0,5244 3/4</p> <p>I2 0,6913 0,8157 0,5822</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5925</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6505 0,1782 0,5946</p> <p>H1 0,7558 0,1668 0,5872</p>	/

	H2 0,5348 0,0718 0,5810 N2 0,1714 0,0778 3/4 H3 0,2337 0,0076 3/4 H4 0,2447 0,2101 3/4	N2 0,1642 0,0821 3/4 H2 0,2276 0,0209 3/4	H2 0,5326 0,0759 0,5797 N2 0,1700 0,0823 3/4 H3 0,2343 0,0173 3/4 H4 0,2377 0,2116 3/4	N2 0,1631 0,0816 3/4 H2 0,2260 0,0208 3/4	H2 0,5371 0,0764 0,5794 N2 0,1695 0,0826 3/4 H3 0,2339 0,0182 3/4 H4 0,2365 0,2113 3/4	
Ca	$a = b = 9,33 \text{ \AA}$, $c = 21,4 \text{ \AA}$ $V = 1615,02 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Ca1 1/3 2/3 0,6500 Ca2 0 0 1/2 I1 0,4368 0,4705 3/4 I2 0,6707 0,7862 0,5789 C1 2/3 1/3 0,5893 C2 0 0 3/4 N1 0,6651 0,1901 0,5888 H1 0,7696 0,1856 0,5995 H2 0,5575 0,0833 0,5788 N2 0,1505 0,0173 3/4 H3 0,1638 0,9150 3/4 H4 0,2547 0,1322 3/4	$a = b = 9,83 \text{ \AA}$, $c = 14,91 \text{ \AA}$ $V = 1248,68 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ca1 1/3 2/3 0,6487 Ca2 0 0 1/2 I1 0,4777 0,5223 3/4 I2 0,6698 0,8349 0,5776 C1 2/3 1/3 0,5803 C2 0 0 3/4 N1 0,5881 0,1762 0,5796 H1 0,6449 0,1144 0,5812 N2 0,1575 0,0787 3/4 H2 0,2203 0,0220 3/4	$a = b = 9,49 \text{ \AA}$, $c = 21,64 \text{ \AA}$ $V = 1687,68 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Ca1 1/3 2/3 0,6491 Ca2 0 0 1/2 I1 0,4388 0,4755 3/4 I2 0,6722 0,7895 0,5799 C1 2/3 1/3 0,5892 C2 0 0 3/4 N1 0,6634 0,1908 0,5883 H1 0,7635 0,1841 0,6001 H2 0,5565 0,0866 0,5807 N2 0,1520 0,0249 3/4 H3 0,1720 0,9294 3/4 H4 0,2501 0,1396 3/4	$a = b = 9,62 \text{ \AA}$, $c = 22,62 \text{ \AA}$ $V = 1812,20 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Ca1 1/3 2/3 0,6497 Ca2 0 0 1/2 I1 0,4312 0,4780 3/4 I2 0,6690 0,7911 0,5782 C1 2/3 1/3 0,5892 C2 0 0 3/4 N1 0,6648 0,1945 0,5889 H1 0,7659 0,1903 0,5965 H2 0,5618 0,0917 0,5806 N2 0,1499 0,0276 3/4 H3 0,1721 0,9359 3/4 H4 0,2443 0,1408 3/4	$a = b = 9,46 \text{ \AA}$, $c = 21,38 \text{ \AA}$ $V = 1658,84 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Ca1 1/3 2/3 0,6483 Ca2 0 0 1/2 I1 0,4423 0,4785 3/4 I2 0,6726 0,7910 0,5800 C1 2/3 1/3 0,5895 C2 0 0 3/4 N1 0,6639 0,1918 0,5886 H1 0,7641 0,1858 0,5997 H2 0,5572 0,0877 0,5823 N2 0,1524 0,0285 3/4 H3 0,1754 0,9356 3/4 H4 0,2483 0,1435 3/4	/
Sr	$a = b = 9,39 \text{ \AA}$, $c = 21,30 \text{ \AA}$ $V = 1625,45 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Sr1 1/3 2/3 0,6486 Sr2 0 0 1/2 I1 0,4329 0,4702 3/4 I2 0,6727 0,7850 0,5800 C1 2/3 1/3 0,5896 C2 0 0 3/4 N1 0,6642 0,1906 0,5889 H1 0,7672 0,1851 0,6001 H2 0,5557 0,0844 0,5807 N2 0,1506 0,0201 3/4 H3 0,1667 0,9201 3/4 H4 0,2527 0,1354 3/4	$a = b = 9,87 \text{ \AA}$, $c = 22,27 \text{ \AA}$ $V = 1879,99 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Sr1 1/3 2/3 0,6486 Sr2 0 0 1/2 I1 0,4768 0,5232 3/4 I2 0,6701 0,8350 0,5777 C1 2/3 1/3 0,579 C2 0 0 3/4 N1 0,5884 0,1768 0,5791 H1 0,6451 0,1152 0,5807 N2 0,1568 0,0784 3/4 H2 0,2194 0,0219 3/4	$a = b = 9,56 \text{ \AA}$, $c = 21,58 \text{ \AA}$ $V = 1708,47 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Sr1 1/3 2/3 0,6479 Sr2 0 0 1/2 I1 0,4370 0,4752 3/4 I2 0,6739 0,7878 0,5808 C1 2/3 1/3 0,5892 C2 0 0 3/4 N1 0,6620 0,1911 0,5880 H1 0,7605 0,1834 0,6004 H2 0,5542 0,0880 0,5826 N2 0,1518 0,0274 3/4 H3 0,1739 0,9341 3/4 H4 0,2478 0,1421 3/4	$a = b = 9,69 \text{ \AA}$, $c = 22,85 \text{ \AA}$ $V = 1858,76 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Sr1 1/3 2/3 0,6495 Sr2 0 0 1/2 I1 0,4257 0,4754 3/4 I2 0,6692 0,7886 0,5782 C1 2/3 1/3 0,5885 C2 0 0 3/4 N1 0,6645 0,1953 0,5883 H1 0,7650 0,1912 0,5954 H2 0,5620 0,0933 0,5804 N2 0,1489 0,0277 3/4 H3 0,1711 0,9367 3/4 H4 0,2424 0,1401 3/4	$a = b = 9,63 \text{ \AA}$, $c = 20,90 \text{ \AA}$ $V = 1676,86 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Sr1 1/3 2/3 0,644 Sr2 0 0 1/2 I1 0,4527 0,4907 3/4 I2 0,6773 0,7884 0,582 C1 2/3 1/3 0,5910 C2 0 0 3/4 N1 0,6622 0,1932 0,5895 H1 0,7604 0,1865 0,6009 H2 0,5549 0,0915 0,5890 N2 0,1567 0,0534 3/4 H3 0,2002 0,9776 3/4 H4 0,2371 0,1722 3/4	/

*Експериментални структурни подаци за GA-B-X₃, B = (Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺), X = (I⁻) нису доступни.

Табела Д.Т.6.2.2. Параметри јединичне ћелије и положаји атома испитиваних хибридних перовскитских структура GA-B-X₃, B = (Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺), X = (Br⁻).

GA-B-X ₃ , B = (Sn ²⁺ , Ge ²⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Be ²⁺), X = (Br ⁻)					
В катјон / метода	LDA	PBE	PBE-D3	HSE06	HSE06-D3
Sn	$a = b = 9,05 \text{ \AA}$, $c = 17,69 \text{ \AA}$ $V = 1254,75 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Sn1 1/3 2/3 0,6415 Sn2 0 0 1/2 Br1 0,4761 0,5239 3/4 Br2 0,6851 0,8426 0,5851 C1 2/3 1/3 0,5705 C2 0 0 3/4 N1 0,5817 0,1634 0,5691 H1 0,6446 0,0955 0,5735 N2 0,1698 0,0849 3/4 H2 0,2376 0,0218 3/4	$a = b = 9,23 \text{ \AA}$, $c = 19,14 \text{ \AA}$ $V = 1412,18 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Sn1 1/3 2/3 0,6465 Sn2 0 0 1/2 Br1 0,4717 0,5283 3/4 Br2 0,6814 0,8407 0,5819 C1 2/3 1/3 0,5771 C2 0 0 3/4 N1 0,5829 0,1657 0,5769 H1 0,6441 0,0994 0,5767 N2 0,1678 0,0839 3/4 H2 0,2336 0,0224 3/4	$a = b = 9,13 \text{ \AA}$, $c = 18,28 \text{ \AA}$ $V = 1318,46 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Sn1 1/3 2/3 0,6436 Sn2 0 0 1/2 Br1 0,4744 0,5256 3/4 Br2 0,6845 0,8423 0,5843 C1 2/3 1/3 0,5733 C2 0 0 3/4 N1 0,5819 0,1638 0,5721 H1 0,6439 0,0970 0,5754 N2 0,1695 0,0848 3/4 H2 0,2360 0,0224 3/4	$a = b = 9,22 \text{ \AA}$, $c = 19,01 \text{ \AA}$ $V = 1398,53 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Sn1 1/3 2/3 0,6457 Sn2 0 0 1/2 Br1 0,4705 0,5295 3/4 Br2 0,6816 0,8408 0,581 C1 2/3 1/3 0,5767 C2 0 0 3/4 N1 0,5834 0,1669 0,5763 H1 0,6443 0,1012 0,5767 N2 0,1666 0,0833 3/4 H2 0,2319 0,0222 3/4	$a = b = 9,11 \text{ \AA}$, $c = 18,18 \text{ \AA}$ $V = 1305,80 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Sn1 1/3 2/3 0,6433 Sn2 0 0 1/2 Br1 0,4735 0,5265 3/4 Br2 0,6840 0,8420 0,5838 C1 2/3 1/3 0,5740 C2 0 0 3/4 N1 0,5825 0,1650 0,5729 H1 0,6443 0,0988 0,5760 N2 0,1685 0,0842 3/4 H2 0,2345 0,0223 3/4
Zn	$a = b = 8,42 \text{ \AA}$, $c = 17,39 \text{ \AA}$ $V = 1067,85 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Zn1 1/3 2/3 0,6563 Zn2 0 0 1/2 Br1 0,4655 0,5243 3/4 Br2 0,6659 0,8002 0,5779 C1 2/3 1/3 0,6036 C2 0 0 3/4 N1 0,6824 0,1841 0,6049 H1 0,8103 0,1975 0,6087 H2 0,5778 0,0627 0,5843 N2 0,1818 0,0879 3/4 H3 0,2522 0,0176 3/4 H4 0,2569 0,2286 3/4	$a = b = 8,90 \text{ \AA}$, $c = 18,17 \text{ \AA}$ $V = 1245,11 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Zn1 1/3 2/3 0,6625 Zn2 0 0 1/2 Br1 0,4683 0,5317 3/4 Br2 0,6821 0,8410 0,5803 C1 2/3 1/3 0,5816 C2 0 0 3/4 N1 0,5799 0,159 0,5827 H1 0,6437 0,0918 0,5771 N2 0,1736 0,0868 3/4 H2 0,2415 0,0228 3/4	$a = b = 8,69 \text{ \AA}$, $c = 17,53 \text{ \AA}$ $V = 1146,40 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Zn1 1/3 2/3 0,6543 Zn2 0 0 1/2 Br1 0,4688 0,5312 3/4 Br2 0,6577 0,8288 0,5750 C1 2/3 1/3 0,6158 C2 0 0 3/4 N1 0,7556 0,2444 0,6183 H1 0,8878 0,3096 0,6051 N2 0,1776 0,0888 3/4 H2 0,2479 0,0239 3/4	$a = b = 8,85 \text{ \AA}$, $c = 18,00 \text{ \AA}$ $V = 1222,00 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Zn1 1/3 2/3 0,6619 Zn2 0 0 1/2 Br1 0,4673 0,532 3/4 Br2 0,6829 0,8415 0,580 C1 2/3 1/3 0,5799 C2 0 0 3/4 N1 0,5802 0,1605 0,5807 H1 0,6440 0,092 0,576 N2 0,1730 0,0865 3/4 H2 0,2405 0,0227 3/4	$a = b = 8,65 \text{ \AA}$, $c = 17,3 \text{ \AA}$ $V = 1125,94 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Zn1 1/3 2/3 0,6532 Zn2 0 0 1/2 Br1 0,4680 0,5320 3/4 Br2 0,6590 0,8295 0,575 C1 2/3 1/3 0,616 C2 0 0 3/4 N1 0,7552 0,2448 0,6183 H1 0,8871 0,3098 0,606 N2 0,1769 0,0885 3/4 H2 0,2468 0,0238 3/4
Ge	$a = b = 8,82 \text{ \AA}$, $c = 17,46 \text{ \AA}$	$a = b = 9,07 \text{ \AA}$, $c = 18,77 \text{ \AA}$	$a = b = 8,97 \text{ \AA}$, $c = 18,15 \text{ \AA}$	$a = b = 9,05 \text{ \AA}$, $c = 18,60 \text{ \AA}$	$a = b = 8,94 \text{ \AA}$, $c = 18,01 \text{ \AA}$

	<p>$V = 1176,49 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 194</p> <p>Ge1 1/3 2/ 0,6484</p> <p>Ge2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,4710 0,529 3/4</p> <p>Br2 0,6843 0,8422 0,5834</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5731</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,5797 0,1594 0,5727</p> <p>H1 0,6445 0,0896 0,5732</p> <p>N2 0,1739 0,0870 3/4</p> <p>H2 0,2430 0,0219 3/4</p>	<p>$V = 1338,52 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 194</p> <p>Ge1 1/3 2/3 0,6525</p> <p>Ge2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,4677 0,5323 3/4</p> <p>Br2 0,6818 0,8409 0,5811</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5798</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,5815 0,1630 0,5806</p> <p>H1 0,6440 0,0961 0,5763</p> <p>N2 0,1704 0,0852 3/4</p> <p>H2 0,2371 0,0225 3/4</p>	<p>$V = 1264,04 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 194</p> <p>Ge1 1/3 2/3 0,6504</p> <p>Ge2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,4705 0,5295 3/4</p> <p>Br2 0,6836 0,8418 0,5825</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5765</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,5806 0,1611 0,5766</p> <p>H1 0,6439 0,0931 0,5750</p> <p>N2 0,1723 0,0862 3/4</p> <p>H2 0,2397 0,0226 3/4</p>	<p>$V = 1320,12 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 194</p> <p>Ge1 1/3 2/3 0,6521</p> <p>Ge2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,4666 0,5334 3/4</p> <p>Br2 0,6831 0,8415 0,5815</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5782</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,5820 0,1640 0,5787</p> <p>H1 0,6442 0,0975 0,5758</p> <p>N2 0,1693 0,0847 3/4</p> <p>H2 0,2355 0,0223 3/4</p>	<p>$V = 1246,14 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 194</p> <p>Ge1 1/3 2/3 0,6501</p> <p>Ge2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,4691 0,5309 3/4</p> <p>Br2 0,6838 0,8419 0,5826</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5762</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,5810 0,1620 0,5762</p> <p>H1 0,6441 0,0947 0,5751</p> <p>N2 0,1714 0,0857 3/4</p> <p>H2 0,2384 0,0225 3/4</p>
Ba	<p>$a = b = 10,17 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 14,34 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1286,08 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 176</p> <p>Ba1 1/3 2/3 0,5904</p> <p>Ba2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,3820 0,4698 3/4</p> <p>Br2 0,6842 0,7240 0,5830</p> <p>C1 2/3 1/3 0,6142</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6759 0,2075 0,6079</p> <p>H1 0,7832 0,2187 0,604</p> <p>H2 0,5861 0,1040 0,6288</p> <p>N2 0,1470 0,1037 3/4</p> <p>H3 0,2241 0,0665 3/4</p> <p>H4 0,1867 0,2195 3/4</p>	<p>$a = b = 9,36 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 22,57 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1710,84 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 176</p> <p>Ba1 1/3 2/3 0,6508</p> <p>Ba2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,4120 0,4624 3/4</p> <p>Br2 0,6687 0,7714 0,5773</p> <p>C1 2/3 1/3 0,589</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6662 0,1899 0,5896</p> <p>H1 0,7747 0,1898 0,5933</p> <p>H2 0,5614 0,0842 0,5782</p> <p>N2 0,1553 0,0280 3/4</p> <p>H3 0,1770 0,9319 3/4</p> <p>H4 0,2529 0,1458 3/4</p>	<p>$a = b = 10,19 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 15,65 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1406,20 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 176</p> <p>Ba1 1/3 2/3 0,6007</p> <p>Ba2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,3943 0,4734 3/4</p> <p>Br2 0,6851 0,7347 0,584</p> <p>C1 2/3 1/3 0,607</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6767 0,2069 0,6019</p> <p>H1 0,7831 0,2188 0,6005</p> <p>H2 0,5897 0,1071 0,6252</p> <p>N2 0,1496 0,0977 3/4</p> <p>H3 0,2219 0,0560 3/4</p> <p>H4 0,1939 0,2130 3/4</p>	<p>$a = b = 9,34 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 22,66 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1711,48 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 176</p> <p>Ba1 1/3 2/3 0,6506</p> <p>Ba2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,4099 0,4629 3/4</p> <p>Br2 0,6691 0,7728 0,5773</p> <p>C1 2/3 1/3 0,5875</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6646 0,1901 0,5877</p> <p>H1 0,7712 0,1880 0,5919</p> <p>H2 0,5587 0,0849 0,5783</p> <p>N2 0,1543 0,0278 3/4</p> <p>H3 0,1758 0,9323 3/4</p> <p>H4 0,2513 0,1447 3/4</p>	<p>$a = b = 10,13 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 15,63 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1389,77 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 176</p> <p>Ba1 1/3 2/3 0,6010</p> <p>Ba2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,3939 0,4741 3/4</p> <p>Br2 0,6846 0,7341 0,583</p> <p>C1 2/3 1/3 0,607</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,6747 0,2063 0,6029</p> <p>H1 0,7794 0,2157 0,6017</p> <p>H2 0,5857 0,1068 0,6240</p> <p>N2 0,1492 0,0967 3/4</p> <p>H3 0,2211 0,0549 3/4</p> <p>H4 0,1935 0,2115 3/4</p>
Mg	<p>$a = b = 8,60 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 17,08 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1093,87 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 194</p> <p>Mg1 1/3 2/3 0,6451</p> <p>Mg2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,4672 0,5327 3/4</p> <p>Br2 0,6614 0,8307 0,5748</p> <p>C1 2/3 1/3 0,6219</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,7558 0,2442 0,6234</p>	<p>$a = b = 8,83 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 18,13 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1224,28 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 194</p> <p>Mg1 1/3 2/3 0,6487</p> <p>Mg2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,4654 0,5346 3/4</p> <p>Br2 0,6607 0,8304 0,5756</p> <p>C1 2/3 1/3 0,6165</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,7542 0,2458 0,6182</p>	<p>$a = b = 8,72 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 17,58 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1156,80 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 194</p> <p>Mg1 1/3 2/3 0,6470</p> <p>Mg2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,4666 0,5334 3/4</p> <p>Br2 0,6598 0,8299 0,5748</p> <p>C1 2/3 1/3 0,6185</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,7553 0,2447 0,6204</p>	<p>$a = b = 8,80 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 17,97 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1204,18 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 194</p> <p>Mg1 1/3 2/3 0,6479</p> <p>Mg2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,4651 0,5349 3/4</p> <p>Br2 0,6612 0,8306 0,5760</p> <p>C1 2/3 1/3 0,6174</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,7538 0,2462 0,6186</p>	<p>$a = b = 8,68 \text{ \AA}$,</p> <p>$c = 17,44 \text{ \AA}$</p> <p>$V = 1138,97 \text{ \AA}^3$</p> <p>ПГ 194</p> <p>Mg1 1/3 2/3 0,6460</p> <p>Mg2 0 0 1/2</p> <p>Br1 0,4662 0,5338 3/4</p> <p>Br2 0,6601 0,8300 0,5749</p> <p>C1 2/3 1/3 0,6189</p> <p>C2 0 0 3/4</p> <p>N1 0,7548 0,2452 0,6203</p>

	H1 0,8915 0,3102 0,6128 N2 0,1786 0,0893 3/4 H2 0,2510 0,0238 3/4	H1 0,8852 0,3098 0,6078 N2 0,1752 0,0876 3/4 H2 0,2448 0,0239 3/4	H1 0,8877 0,3097 0,6092 N2 0,1774 0,0887 3/4 H2 0,2479 0,0242 3/4	H1 0,8845 0,3100 0,6095 N2 0,1744 0,0872 3/4 H2 0,2435 0,0237 3/4	H1 0,8869 0,3100 0,6104 N2 0,1765 0,0882 3/4 H2 0,2465 0,0240 3/4
Be	$a = b = 8,59 \text{ \AA}$, $c = 16,57 \text{ \AA}$ $V = 1058,04 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Be1 1/3 2/3 0,6779 Be2 0 0 1/2 Br1 0,4616 0,5384 3/4 Br2 0,7052 0,8526 0,5821 C1 2/3 1/3 0,5815 C2 0 0 3/4 N1 0,5773 0,1546 0,5827 H1 0,6446 0,0841 0,5748 N2 0,1782 0,0891 3/4 H2 0,2478 0,0215 3/4	$a = b = 8,84 \text{ \AA}$, $c = 17,70 \text{ \AA}$ $V = 1198,46 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Be1 1/3 2/3 0,6836 Be2 0 0 1/2 Br1 0,4590 0,5410 3/4 Br2 0,7092 0,8546 0,5799 C1 2/3 1/3 0,5831 C2 0 0 3/4 N1 0,5791 0,1581 0,5852 H1 0,6441 0,0910 0,5756 N2 0,1744 0,0872 3/4 H2 0,2416 0,0221 3/4	$a = b = 8,71 \text{ \AA}$, $c = 17,12 \text{ \AA}$ $V = 1124,85 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Be1 1/3 2/3 0,6806 Be2 0 0 1/2 Br1 0,4604 0,5396 3/4 Br2 0,7057 0,8529 0,5810 C1 2/3 1/3 0,5823 C2 0 0 3/4 N1 0,577909 0,155818 0,584239 H1 0,6439 0,0875 0,5751 N2 0,1769 0,0884 3/4 H2 0,2449 0,0223 3/4	$a = b = 8,81 \text{ \AA}$, $c = 17,53 \text{ \AA}$ $V = 1178,49 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Be1 1/3 2/3 0,6833 Be2 0 0 1/2 Br1 0,4583 0,5417 3/4 Br2 0,7099 0,8550 0,5803 C1 2/3 1/3 0,5810 C2 0 0 3/4 N1 0,5795 0,1591 0,5827 H1 0,6443 0,0923 0,5742 N2 0,1735 0,0868 3/4 H2 0,2403 0,0220 3/4	$a = b = 8,68 \text{ \AA}$, $c = 17,02 \text{ \AA}$ $V = 1111,08 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Be1 1/3 2/3 0,6806 Be2 0 0 1/2 Br1 0,4598 0,5402 3/4 Br2 0,7064 0,8532 0,5812 C1 2/3 1/3 0,581 C2 0 0 3/4 N1 0,5784 0,1568 0,5827 H1 0,6441 0,0889 0,5745 N2 0,1760 0,0880 3/4 H2 0,2437 0,0223 3/4
Ca	$a = b = 9,05 \text{ \AA}$, $c = 18,51 \text{ \AA}$ $V = 1312,83 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ca1 1/3 2/3 0,6425 Ca2 0 0 1/2 Br1 0,4768 0,5232 3/4 Br2 0,6761 0,8380 0,5800 C1 2/3 1/3 0,5756 C2 0 0 3/4 N1 0,581843 0,163687 0,573368 H1 0,6450 0,0967 0,5799 N2 0,1700 0,0850 3/4 H2 0,2389 0,0228 3/4	$a = b = 9,25 \text{ \AA}$, $c = 20,14 \text{ \AA}$ $V = 1492,36 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ca1 1/3 2/3 0,6459 Ca2 0 0 1/2 Br1 0,4733 0,5267 3/4 Br2 0,6720 0,8360 0,5778 C1 2/3 1/3 0,5791 C2 0 0 3/4 N1 0,5831 0,1662 0,5778 H1 0,6444 0,1005 0,5808 N2 0,1676 0,0838 3/4 H2 0,2344 0,0233 3/4	$a = b = 9,17 \text{ \AA}$, $c = 19,04 \text{ \AA}$ $V = 1386,12 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ca1 1/3 2/3 0,6430 Ca2 0 0 1/2 Br1 0,4760 0,5240 3/4 Br2 0,6764 0,8382 0,5804 C1 2/3 1/3 0,5768 C2 0 0 3/4 N1 0,5824 0,1647 0,5743 H1 0,6444 0,0994 0,5814 N2 0,1689 0,0845 3/4 H2 0,2361 0,0232 3/4	$a = b = 9,23 \text{ \AA}$, $c = 19,99 \text{ \AA}$ $V = 1474,63 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ca1 1/3 2/3 0,6453 Ca2 0 0 1/2 Br1 0,472481 0,527519 3/4 Br2 0,6714 0,8357 0,5772 C1 2/3 1/3 0,5792 C2 0 0 3/4 N1 0,5836 0,1673 0,5781 H1 0,6446 0,1021 0,5807 N2 0,1665 0,0832 3/4 H2 0,2328 0,0231 3/4	$a = b = 9,14 \text{ \AA}$, $c = 18,91 \text{ \AA}$ $V = 1368,20 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ca1 1/3 2/3 0,6426 Ca2 0 0 1/2 Br1 0,4755 0,5245 3/4 Br2 0,6759 0,8379 0,5800 C1 2/3 1/3 0,5778 C2 0 0 3/4 N1 0,5828 0,1657 0,5756 H1 0,6447 0,1007 0,5819 N2 0,1680 0,0840 3/4 H2 0,2348 0,0231 3/4
Sr	$a = b = 9,09 \text{ \AA}$, $c = 18,54 \text{ \AA}$ $V = 1326,91 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Sr1 1/3 2/3 0,6417 Sr2 0 0 1/2	$a = b = 9,2924 \text{ \AA}$, $c = 20,37 \text{ \AA}$ $V = 1522,95 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Sr1 1/3 2/3 0,6460 Sr2 0 0 1/2	$a = b = 9,2223 \text{ \AA}$, $c = 19,09 \text{ \AA}$ $V = 1405,91 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Sr1 1/3 2/3 0,6424 Sr2 0 0 1/2	$a = b = 9,2828 \text{ \AA}$, $c = 20,31 \text{ \AA}$ $V = 1515,89 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Sr1 1/3 2/3 0,6456 Sr2 0 0 1/2	$a = b = 9,2029 \text{ \AA}$, $c = 19,00 \text{ \AA}$ $V = 1393,59 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Sr1 1/3 2/3 0,6420 Sr2 0 0 1/2

Br1 0,4760 0,5240 3/4	Br1 0,4727 0,5273 3/4	Br1 0,4757 0,5243 3/4	Br1 0,4720 0,5280 3/4	Br1 0,4754 0,5246 3/4
Br2 0,677 0,8385 0,5806	Br2 0,6724 0,8362 0,5779	Br2 0,6772 0,8386 0,5809	Br2 0,6715 0,8357 0,5770	Br2 0,6767 0,8383 0,5804
C1 2/3 1/3 0,5752	C1 2/3 1/3 0,5785	C1 2/3 1/3 0,5764	C1 2/3 1/3 0,5783	C1 2/3 1/3 0,5775
C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4
N1 0,5822 0,1644 0,5730	N1 0,5835 0,1670 0,5774	N1 0,5828 0,1656 0,5739	N1 0,5841 0,1682 0,5774	N1 0,5834 0,16672 0,5753
H1 0,6451 0,0976 0,5796	H1 0,6444 0,1015 0,5799	H1 0,6444 0,1007 0,5811	H1 0,6447 0,1033 0,5793	H1 0,6448 0,1022 0,5817
N2 0,1692 0,084 3/4	N2 0,1668 0,0834 3/4	N2 0,1680 0,0840 3/4	N2 0,1656 0,0828 3/4	N2 0,1669 0,0835 3/4
H2 0,2377 0,0226 3/4	H2 0,2333 0,0232 3/4	H2 0,2347 0,0231 3/4	H2 0,2315 0,0230 3/4	H2 0,2332 0,0229 3/4

Табела Д.Т.6.2.3. Параметри јединичне ћелије и положаји атома испитиваних хибридних перовскитских структура $GA-B-X_3$, $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$, $X = (Cl^-)$.

GA-B-X ₃ , B = (Sn ²⁺ , Ge ²⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Be ²⁺), X = (Cl ⁻)					
В катјон / метода	LDA	PBE	PBE-D3	HSE06	HSE06-D3
Sn	$a = b = 8,70 \text{ \AA}$, $c = 16,57 \text{ \AA}$ $V = 1087,23 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 8,86 \text{ \AA}$, $c = 18,20 \text{ \AA}$ $V = 1236,87 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	/	$a = b = 8,85 \text{ \AA}$, $c = 18,0 \text{ \AA}$ $V = 1223,08 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 8,77 \text{ \AA}$, $c = 17,3 \text{ \AA}$ $V = 1151,38 \text{ \AA}^3$ ПГ 194
	Sn1 1/3 2/3 0,6357	Sn1 1/3 2/3 0,6437		Sn1 1/3 2/3 0,6429	Sn1 1/3 2/3 0,6397
	Sn2 0 0 1/2	Sn2 0 0 1/2		Sn2 0 0 1/2	Sn2 0 0 1/2
	Cl1 0,4695 0,5305 3/4	Cl1 0,4665 0,5335 3/4	/	Cl1 0,4650 0,5350 3/4	Cl1 0,4671 0,5329 3/4
	Cl2 0,6887 0,8443 0,5863	Cl2 0,6852 0,8426 0,5829		Cl2 0,6851 0,8425 0,5826	Cl2 0,6869 0,8434 0,5843
	C1 2/3 1/3 0,568	C1 2/3 1/3 0,5740		C1 2/3 1/3 0,5740	C1 2/3 1/3 0,5727
	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4		C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4
	N1 0,5782 0,1564 0,5660	N1 0,5793 0,1586 0,5730		N1 0,5799 0,1598 0,5731	N1 0,5791 0,1583 0,5712
	H1 0,6438 0,0861 0,5730	H1 0,6432 0,0896 0,5756		H1 0,6435 0,0915 0,5754	H1 0,6434 0,0897 0,5757
	N2 0,1768 0,0884 3/4	N2 0,1749 0,0874 3/4		N2 0,1737 0,0868 3/4	N2 0,1752 0,0876 3/4
H2 0,2468 0,0220 3/4	H2 0,2434 0,0231 3/4		H2 0,2416 0,0229 3/4	H2 0,2435 0,0229 3/4	
Zn	$a = b = 8,28 \text{ \AA}$, $c = 15,89 \text{ \AA}$ $V = 943,63 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 8,52 \text{ \AA}$, $c = 17,20 \text{ \AA}$ $V = 1082,20 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 8,43 \text{ \AA}$, $c = 16,63 \text{ \AA}$ $V = 1022,40 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 8,48 \text{ \AA}$, $c = 17,02 \text{ \AA}$ $V = 1059,52 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	/
	Zn1 1/3 2/3 0,6540	Zn1 1/3 2/3 0,6591	Zn1 1/3 2/3 0,6558	Zn1 1/3 2/3 0,6583	
	Zn2 0 0 1/2	Zn2 0 0 1/2	Zn2 0 0 1/2	Zn2 0 0 1/2	
	Cl1 0,4659 0,5341 3/4	Cl1 0,4644 0,5356 3/4	Cl1 0,4657 0,534 3/4	Cl1 0,4633 0,5367 3/4	
	Cl2 0,6873 0,8437 0,5827	Cl2 0,6849 0,8424 0,5800	Cl2 0,6854 0,8427 0,5815	Cl2 0,6853 0,8427 0,5802	
	C1 2/3 1/3 0,5719	C1 2/3 1/3 0,5790	C1 2/3 1/3 0,5762	C1 2/3 1/3 0,5777	

	C2 0 0 3/4 N1 0,5743 0,1485 0,5706 H1 0,6435 0,0745 0,5727 N2 0,1852 0,0926 3/4 H2 0,2585 0,0230 3/4	C2 0 0 3/4 N1 0,5762 0,1524 0,5795 H1 0,6430 0,0811 0,5760 N2 0,1813 0,0907 3/4 H2 0,2521 0,0236 3/4	C2 0 0 3/4 N1 0,5753 0,1506 0,5758 H1 0,6429 0,0784 0,5753 N2 0,1833 0,0916 3/4 H2 0,2547 0,0237 3/4	C2 0 0 3/4 N1 0,5765 0,1530 0,5778 H1 0,6432 0,0821 0,5756 N2 0,1808 0,0904 3/4 H2 0,2512 0,0235 3/4	
Ge	$a = b = 8,48 \text{ \AA}$, $c = 16,37 \text{ \AA}$ $V = 1020,33 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ge1 1/3 2/3 0,6433 Ge2 0 0 1/2 C11 0,4659 0,5341 3/4 C12 0,6879 0,8440 0,5842 C1 2/3 1/3 0,5684 C2 0 0 3/4 N1 0,5762 0,1524 0,5670 H1 0,6437 0,0801 0,5708 N2 0,1810 0,0905 3/4 H2 0,2524 0,0223 3/4	$a = b = 8,72 \text{ \AA}$, $c = 17,90 \text{ \AA}$ $V = 1177,70 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ge1 1/3 2/3 0,6502 Ge2 0 0 1/2 C11 0,4637 0,5363 3/4 C2 0,6836 0,8418 0,5808 C1 2/3 1/3 0,5779 C2 0 0 3/4 N1 0,5780 0,1560 0,5783 H1 0,6432 0,0861 0,5755 N2 0,1775 0,0888 3/4 H2 0,2468 0,0232 3/4	$a = b = 8,64 \text{ \AA}$, $c = 17,29 \text{ \AA}$ $V = 1118,66 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ge1 1/3 2/3 0,6472 Ge2 0 0 1/2 C11 0,4665 0,5336 3/4 C12 0,6856 0,8428 0,5829 C1 2/3 1/3 0,5737 C2 0 0 3/4 N1 0,5773 0,1546 0,5731 H1 0,6431 0,0841 0,5741 N2 0,1789 0,0895 3/4 H2 0,2486 0,0232 3/4	$a = b = 8,69 \text{ \AA}$, $c = 17,72 \text{ \AA}$ $V = 1159,49 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ge1 1/3 2/3 0,6496 Ge2 0 0 1/2 C11 0,4623 0,5377 3/4 C12 0,6849 0,8424 0,5812 C1 2/3 1/3 0,5762 C2 0 0 3/4 N1 0,5785 0,1570 0,5765 H1 0,6435 0,0877 0,5746 N2 0,1765 0,0883 3/4 H2 0,2453 0,0231 3/4	$a = b = 8,63 \text{ \AA}$, $c = 17,26 \text{ \AA}$ $V = 1114,25 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ge1 1/3 2/3 0,6470 Ge2 0 0 1/2 C11 0,4652 0,5348 3/4 C12 0,6858 0,8429 0,5827 C1 2/3 1/3 0,5738 C2 0 0 3/4 N1 0,5780 0,1559 0,5733 H1 0,6434 0,0861 0,5743 N2 0,1777 0,0888 3/4 H2 0,2468 0,0231 3/4
Ba	$a = b = 9,72 \text{ \AA}$, $c = 13,61 \text{ \AA}$ $V = 1113,04 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Ba1 1/3 2/3 0,5852 Ba2 0 0 1/2 C11 0,3790 0,4774 3/4 C12 0,6803 0,7272 0,5801 C1 2/3 1/3 0,6307 C2 0 0 3/4 N1 0,6918 0,2108 0,6251 H1 0,8073 0,2332 0,6140 H2 0,6039 0,0977 0,6452 N2 0,1536 0,1106 3/4 H3 0,2353 0,0729 3/4 H4 0,1932 0,2320 3/4	$a = b = 8,94 \text{ \AA}$, $c = 21,54 \text{ \AA}$ $V = 1489,70 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Ba1 1/3 2/3 0,6495 Ba2 0 0 1/2 C11 0,4092 0,4643 3/4 C12 0,6701 0,7706 0,5775 C1 2/3 1/3 0,5884 C2 0 0 3/4 N1 0,6640 0,1820 0,5887 H1 0,7766 0,1805 0,5934 H2 0,5528 0,0727 0,5768 N2 0,1649 0,0359 3/4 H3 0,1926 0,9385 3/4 H4 0,2637 0,1613 3/4	$a = b = 9,71 \text{ \AA}$, $c = 15,33 \text{ \AA}$ $V = 1250,34 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Ba1 1/3 2/3 0,6016 Ba2 0 0 1/2 C11 0,4007 0,4819 3/4 C12 0,6834 0,7437 0,5839 C1 2/3 1/3 0,6147 C2 0 0 3/4 N1 0,6900 0,2082 0,6103 H1 0,8052 0,2302 0,6051 H2 0,6057 0,1014 0,6363 N2 0,1572 0,1021 3/4 H3 0,2324 0,0574 3/4 H4 0,2039 0,2233 3/4	$a = b = 8,90 \text{ \AA}$, $c = 21,66 \text{ \AA}$ $V = 1486,90 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Ba1 1/3 2/3 0,6495 Ba2 0 0 1/2 C11 0,4068 0,4643 3/4 C12 0,6705 0,7727 0,5776 C1 2/3 1/3 0,5870 C2 0 0 3/4 N1 0,6609 0,1813 0,5871 H1 0,7711 0,1766 0,5922 H2 0,5479 0,0731 0,5770 N2 0,1637 0,0347 3/4 H3 0,1904 0,9373 3/4 H4 0,2625 0,1592 3/4	$a = b = 9,64 \text{ \AA}$, $c = 15,50 \text{ \AA}$ $V = 1246,50 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Ba1 1/3 2/3 0,6046 Ba2 0 0 1/2 C11 0,4039 0,4840 3/4 C12 0,6830 0,7469 0,5837 C1 2/3 1/3 0,6148 C2 0 0 3/4 N1 0,6913 0,2093 0,6111 H1 0,8060 0,2313 0,6059 H2 0,6068 0,1022 0,6354 N2 0,1574 0,1002 3/4 H3 0,2315 0,0545 3/4 H4 0,2050 0,2212 3/4
Mg	$a = b = 8,2431 \text{ \AA}$, $c = 15,9309 \text{ \AA}$ $V = 937,46 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 8,4569 \text{ \AA}$, $c = 17,0797 \text{ \AA}$ $V = 1057,87 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 8,3676 \text{ \AA}$, $c = 16,5698 \text{ \AA}$ $V = 1004,72 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 8,4171 \text{ \AA}$, $c = 16,9038 \text{ \AA}$ $V = 1037,14 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 8,3351 \text{ \AA}$, $c = 16,4486 \text{ \AA}$ $V = 989,66 \text{ \AA}^3$ ПГ 194

	Mg1 1/3 2/3 0,642209 Mg2 0 0 1/2 C110,462532 0,537468 3/4 C120,659014 0,829507 0,573600 C1 2/3 1/3 0,621968 C2 0 0 3/4 N10,759636 0,240364 0,623749 H10,900603 0,309357 0,611091 N20,186313 0,093156 3/4 H20,262217 0,025036 3/4	Mg1 1/3 2/3 0,646852 Mg2 0 0 1/2 C110,461426 0,538574 3/4 C120,658208 0,829104 0,574857 C1 2/3 1/3 0,617046 C2 0 0 3/4 N10,758021 0,241979 0,619191 H10,894357 0,308841 0,607083 N20,182981 0,091490 3/4 H20,255799 0,025041 3/4	Mg1 1/3 2/3 0,644732 Mg2 0 0 1/2 C110,462192 0,537808 3/4 C120,657645 0,828823 0,574010 C1 2/3 1/3 0,618808 C2 0 0 3/4 N10,758888 0,241112 0,621001 H10,896404 0,308799 0,608145 N20,184716 0,092358 3/4 H20,258382 0,025299 3/4	Mg1 1/3 2/3 0,646006 Mg2 0 0 1/2 C110,460959 0,539041 3/4 C120,658420 0,829210 0,575130 C1 2/3 1/3 0,618250 C2 0 0 3/4 N10,757638 0,242362 0,619844 H10,893795 0,309070 0,608906 N20,182265 0,091133 3/4 H20,254635 0,024835 3/4	Mg1 1/3 2/3 0,644026 Mg2 0 0 1/2 C110,461672 0,538328 3/4 C120,657786 0,828893 0,574219 C1 2/3 1/3 0,619587 C2 0 0 3/4 N10,758424 0,241575 0,621219 H10,895673 0,309048 0,609608 N20,183852 0,091926 3/4 H20,257023 0,025101 3/4
Be	$a = b = 8,22 \text{ \AA}$, $c = 15,62 \text{ \AA}$ $V = 913,68 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Be1 1/3 2/3 0,6770 Be2 0 0 1/2 C11 0,4562 0,5438 3/4 C12 0,7133 0,8566 0,5812 C1 2/3 1/3 0,5742 C2 0 0 3/4 N1 0,5733 0,1466 0,5746 H1 0,6440 0,0726 0,5700 N2 0,1862 0,0931 3/4 H2 0,2587 0,0225 3/4	$a = b = 8,46 \text{ \AA}$, $c = 16,77 \text{ \AA}$ $V = 1040,23 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Be1 1/3 2/3 0,6828 Be2 0 0 1/2 C11 0,4540 0,5460 3/4 C12 0,7155 0,8577 0,5787 C1 2/3 1/3 0,5796 C2 0 0 3/4 N1 0,5752 0,1504 0,5813 H1 0,6435 0,0801 0,5729 N2 0,1822 0,0911 3/4 H2 0,2523 0,0232 3/4	$a = b = 8,36 \text{ \AA}$, $c = 16,25 \text{ \AA}$ $V = 983,00 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Be1 1/3 2/3 0,6800 Be2 0 0 1/2 C11 0,4552 0,5448 3/4 C12 0,7131 0,8566 0,5799 C1 2/3 1/3 0,5787 C2 0 0 3/4 N1 0,574221 0,148443 0,580157 H1 0,6434 0,0770 0,5726 N2 0,1844 0,0922 3/4 H2 0,2552 0,0233 3/4	$a = b = 8,43 \text{ \AA}$, $c = 16,59 \text{ \AA}$ $V = 1020,98 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Be1 1/3 2/3 0,6824 Be2 0 0 1/2 C11 0,4534 0,5466 3/4 C12 0,7163 0,8582 0,5791 C1 2/3 1/3 0,5779 C2 0 0 3/4 N1 0,5756 0,1513 0,5793 H1 0,6438 0,0813 0,5720 N2 0,1814 0,0907 3/4 H2 0,2511 0,0231 3/4	$a = b = 8,34 \text{ \AA}$, $c = 16,17 \text{ \AA}$ $V = 972,59 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Be1 1/3 2/3 0,680 Be2 0 0 1/2 C11 0,4545 0,5455 3/4 C12 0,7140 0,8570 0,5800 C1 2/3 1/3 0,5778 C2 0 0 3/4 N1 0,5747 0,1495 0,5790 H1 0,6436 0,0786 0,5722 N2 0,1834 0,0917 3/4 H2 0,2538 0,0233 3/4
Ca	$a = b = 8,64 \text{ \AA}$, $c = 17,15 \text{ \AA}$ $V = 1108,24 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ca1 1/3 2/3 0,6388 Ca2 0 0 1/2 C11 0,4733 0,5267 3/4 C12 0,6789 0,8394 0,5808 C1 2/3 1/3 0,5707 C2 0 0 3/4 N1 0,5777 0,1555 0,5675 H1 0,6442 0,0858 0,5762 N2 0,1783 0,0891 3/4	$a = b = 8,83 \text{ \AA}$, $c = 18,87 \text{ \AA}$ $V = 1274,25 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ca1 1/3 2/3 0,6441 Ca2 0 0 1/2 C11 0,4705 0,5295 3/4 C12 0,6744 0,8372 0,5787 C1 2/3 1/3 0,5765 C2 0 0 3/4 N1 0,5791 0,1583 0,5747 H1 0,6435 0,0897 0,5797 N2 0,1757 0,0878 3/4	$a = b = 8,76 \text{ \AA}$, $c = 18,01 \text{ \AA}$ $V = 1196,16 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ca1 1/3 2/3 0,6415 Ca2 0 0 1/2 C11 0,4727 0,5273 3/4 C12 0,6772 0,8386 0,5801 C1 2/3 1/3 0,5746 C2 0 0 3/4 N1 0,5784 0,1568 0,5718 H1 0,6435 0,0884 0,5791 N2 0,1770 0,0885 3/4	$a = b = 8,80 \text{ \AA}$, $c = 18,75 \text{ \AA}$ $V = 1256,90 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ca1 1/3 2/3 0,6437 Ca2 0 0 1/2 C11 0,4696 0,5304 3/4 C12 0,6737 0,8369 0,5780 C1 2/3 1/3 0,5767 C2 0 0 3/4 N1 0,5796 0,1591 0,5751 H1 0,6437 0,0910 0,5788 N2 0,1748 0,0874 3/4	$a = b = 8,73 \text{ \AA}$, $c = 17,93 \text{ \AA}$ $V = 1182,23 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Ca1 1/3 2/3 0,6413 Ca2 0 0 1/2 C11 0,4718 0,5282 3/4 C12 0,6766 0,8383 0,5795 C1 2/3 1/3 0,5757 C2 0 0 3/4 N1 0,5789 0,1578 0,5732 H1 0,6438 0,0897 0,5796 N2 0,1761 0,0881 3/4

	H2 0,2502 0,0234 3/4	H2 0,2456 0,0242 3/4	H2 0,2473 0,0241 3/4	H2 0,2442 0,0240 3/4	H2 0,2460 0,0240 3/4
Sr	$a = b = 8,73 \text{ \AA}$, $c = 17,03 \text{ \AA}$ $V = 1122,95 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 8,89 \text{ \AA}$, $c = 19,15 \text{ \AA}$ $V = 1310,63 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 8,83 \text{ \AA}$, $c = 18,12 \text{ \AA}$ $V = 1223,01 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 8,87 \text{ \AA}$, $c = 19,13 \text{ \AA}$ $V = 1302,63 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 8,80 \text{ \AA}$, $c = 18,09 \text{ \AA}$ $V = 1214,31 \text{ \AA}^3$ ПГ 194
	Sr1 1/3 2/3 0,6361	Sr1 1/3 2/3 0,6441	Sr1 1/3 2/3 0,6405	Sr1 1/3 2/3 0,6439	Sr1 1/3 2/3 0,6405
	Sr2 0 0 1/2	Sr2 0 0 1/2	Sr2 0 0 1/2	Sr2 0 0 1/2	Sr2 0 0 1/2
	Cl1 0,4729 0,5271 3/4	Cl1 0,4703 0,5296 3/4	Cl1 0,4730 0,5269 3/4	Cl1 0,4697 0,5303 3/4	Cl1 0,4724 0,5276 3/4
	Cl2 0,6807 0,8404 0,5820	Cl2 0,6752 0,8376 0,5789	Cl2 0,6785 0,8392 0,5809	Cl2 0,6740 0,8370 0,5779	Cl2 0,6776 0,8388 0,5802
	C1 2/3 1/3 0,5686	C1 2/3 1/3 0,5760	C1 2/3 1/3 0,5736	C1 2/3 1/3 0,5759	C1 2/3 1/3 0,5749
	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4
	N1 0,5785 0,1570 0,5651	N1 0,5797 0,1594 0,5743	N1 0,5790 0,1581 0,5707	N1 0,5802 0,1604 0,5745	N1 0,5796 0,1592 0,5724
	H1 0,6443 0,0882 0,5749	H1 0,6435 0,0911 0,5785	H1 0,6436 0,0903 0,5786	H1 0,6438 0,0926 0,5776	H1 0,6438 0,0917 0,5791
	N2 0,1765 0,0883 3/4	N2 0,1745 0,0872 3/4	N2 0,1756 0,0878 3/4	N2 0,1734 0,0867 3/4	N2 0,1746 0,0873 3/4
	H2 0,2474 0,0230 3/4	H2 0,2439 0,0241 3/4	H2 0,2453 0,0239 3/4	H2 0,2424 0,0239 3/4	H2 0,2438 0,0238 3/4

*Структурни подаци за GASnCl_3 рачунати помоћу функционала PBE-D3 и за GAZnCl_3 рачунати помоћу функционала HSE06-D3 нису доступни.

Табела Д.Т.6.2.4. Параметри јединичне ћелије и положаји атома испитиваних хибридних перовскитских структура GA-B-X_3 , $\text{B} = (\text{Sn}^{2+}, \text{Ge}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+})$, $\text{X} = (\text{F}^-)$.

GA-B-X₃, B = (Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺), X = (F⁻)					
В катјон / метода	LDA	PBE	PBE-D3	HSE06	HSE06-D3
Sn	$a = b = 7,55 \text{ \AA}$, $c = 14,19 \text{ \AA}$ $V = 700,19 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 7,67 \text{ \AA}$, $c = 15,68 \text{ \AA}$ $V = 798,11 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 7,65 \text{ \AA}$, $c = 14,98 \text{ \AA}$ $V = 758,78 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 7,64 \text{ \AA}$, $c = 15,43 \text{ \AA}$ $V = 779,86 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 7,61 \text{ \AA}$, $c = 14,85 \text{ \AA}$ $V = 745,75 \text{ \AA}^3$ ПГ 194
	Sn1 1/3 2/3 0,6309	Sn1 1/3 2/3 0,6416	Sn1 1/3 2/3 0,6371	Sn1 1/3 2/3 0,640	Sn1 1/3 2/3 0,6367
	Sn2 0 0 1/2	Sn2 0 0 1/2	Sn2 0 0 1/2	Sn2 0 0 1/2	Sn2 0 0 1/2
	F1 0,4465 0,5535 3/4	F1 0,4446 0,5554 3/4	F1 0,4450 0,5550 3/4	F1 0,4430 0,5570 3/4	F1 0,4434 0,5566 3/4
	F2 0,6916 0,8458 0,5829	F2 0,6927 0,8464 0,5791	F2 0,6921 0,8460 0,5805	F2 0,6928 0,8464 0,5798	F2 0,6923 0,8461 0,5811
	C1 2/3 1/3 0,5861	C1 2/3 1/3 0,5823	C1 2/3 1/3 0,5844	C1 2/3 1/3 0,5823	C1 2/3 1/3 0,5850
	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4
	N1 0,5651 0,1303 0,5844	N1 0,5658 0,1316 0,5828	N1 0,5657 0,1315 0,5845	N1 0,5663 0,1327 0,5826	N1 0,5661 0,1323 0,5849
	H1 0,6427 0,0491 0,5830	H1 0,6410 0,0527 0,5766	H1 0,6414 0,0524 0,5792	H1 0,6413 0,0542 0,5773	H1 0,6416 0,0538 0,5802
	N2 0,2047 0,1024 3/4	N2 0,2025 0,1013 3/4	N2 0,2031 0,1016 3/4	N2 0,2015 0,1008 3/4	N2 0,2022 0,1011 3/4
	H2 0,2845 0,0241 3/4	H2 0,2811 0,0260 3/4	H2 0,2815 0,0257 3/4	H2 0,2795 0,0258 3/4	H2 0,2802 0,0256 3/4

Zn	$a = b = 7,28 \text{ \AA}$, $c = 12,80 \text{ \AA}$ $V = 588,03 \text{ \AA}^3$ ПГ 176	$a = b = 7,39 \text{ \AA}$, $c = 14,76 \text{ \AA}$ $V = 696,99 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 7,37 \text{ \AA}$, $c = 14,10 \text{ \AA}$ $V = 662,31 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 7,34 \text{ \AA}$, $c = 14,45 \text{ \AA}$ $V = 674,64 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 7,31 \text{ \AA}$, $c = 13,99 \text{ \AA}$ $V = 648,22 \text{ \AA}^3$ ПГ 194
	Zn1 1/3 2/3 0,6357	Zn1 1/3 2/3 0,6515	Zn1 1/3 2/3 0,6466	Zn1 1/3 2/3 0,6502	Zn1 1/3 2/3 0,6467
	Zn2 0 0 1/2	Zn2 0 0 1/2	Zn2 0 0 1/2	Zn2 0 0 1/2	Zn2 0 0 1/2
	F1 0,4461 0,5539 3/4	F1 0,4479 0,5521 3/4	F1 0,4478 0,5522 3/4	F1 0,4465 0,5535 3/4	F1 0,4466 0,5534 3/4
	F2 0,6936 0,8468 0,5741	F2 0,6979 0,8489 0,5728	F2 0,6951 0,8475 0,5739	F2 0,6966 0,8483 0,5731	F2 0,6944 0,8472 0,5737
	C1 2/3 1/3 0,5850	C1 2/3 1/3 0,5842	C1 2/3 1/3 0,5847	C1 2/3 1/3 0,5842	C1 2/3 1/3 0,5851
	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4
	N1 0,5620 0,1240 0,5828	N1 0,5623 0,1246 0,5840	N1 0,5623 0,1247 0,5839	N1 0,5627 0,1255 0,5836	N1 0,5626 0,1252 0,5841
	H1 0,6442 0,0417 0,5816	H1 0,6422 0,0446 0,5762	H1 0,6424 0,0442 0,5783	H1 0,6425 0,0458 0,5771	H1 0,6427 0,0451 0,5789
	N2 0,2121 0,1060 3/4	N2 0,2099 0,1050 3/4	N2 0,2106 0,1053 3/4	N2 0,2094 0,1047 3/4	N2 0,2103 0,1051 3/4
H2 0,2944 0,0243 3/4	H2 0,2916 0,0270 3/4	H2 0,2921 0,0266 3/4	H2 0,2907 0,0268 3/4	H2 0,2916 0,0266 3/4	
Ge	$a = b = 7,45 \text{ \AA}$, $c = 13,61 \text{ \AA}$ $V = 654,39 \text{ \AA}^3$ ПГ 176	$a = b = 7,58 \text{ \AA}$, $c = 15,28 \text{ \AA}$ $V = 760,45 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 7,57 \text{ \AA}$, $c = 14,76 \text{ \AA}$ $V = 731,69 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 7,55 \text{ \AA}$, $c = 15,06 \text{ \AA}$ $V = 743,35 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 7,58 \text{ \AA}$, $c = 15,28 \text{ \AA}$ $V = 724,43 \text{ \AA}^3$ ПГ 194
	Ge1 1/3 2/3 0,6348	Ge1 1/3 2/3 0,6463	Ge1 1/3 2/3 0,6421	Ge1 1/3 2/3 0,6457	Ge1 1/3 2/3 0,6463
	Ge2 0 0 1/2	Ge2 0 0 1/2	Ge2 0 0 1/2	Ge2 0 0 1/2	Ge2 0 0 1/2
	F1 0,4444 0,5556 3/4	F1 0,4443 0,5557 3/4	F1 0,4452 0,5548 3/4	F1 0,4421 0,5579 3/4	F1 0,4443 0,5557 3/4
	F2 0,6933 0,8466 0,5789	F2 0,6948 0,8474 0,5776	F2 0,6938 0,8469 0,5786	F2 0,6953 0,8477 0,5780	F2 0,6948 0,8474 0,5776
	C1 2/3 1/3 0,5840	C1 2/3 1/3 0,5822	C1 2/3 1/3 0,5826	C1 2/3 1/3 0,5822	C1 2/3 1/3 0,5822
	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4
	N1 0,5639 0,1278 0,5822	N1 0,5647 0,1294 0,5828	N1 0,5647 0,1294 0,5825	N1 0,5652 0,1303 0,5826	N1 0,5647 0,1294 0,5828
	H1 0,6429 0,0461 0,579	H1 0,6413 0,0501 0,5757	H1 0,6415 0,0498 0,5770	H1 0,6415 0,0515 0,5761	H1 0,6413 0,0501 0,5757
	N2 0,2071 0,1035 3/4	N2 0,2046 0,1023 3/4	N2 0,2050 0,1025 3/4	N2 0,2036 0,1018 3/4	N2 0,2046 0,1023 3/4
H2 0,2875 0,0244 3/4	H2 0,2837 0,0262 3/4	H2 0,2840 0,0259 3/4	H2 0,2823 0,0261 3/4	H2 0,2837 0,0262 3/4	
Ba	$a = b = 8,11 \text{ \AA}$, $c = 13,79 \text{ \AA}$ $V = 785,39 \text{ \AA}^3$ ПГ 176	$a = b = 7,75 \text{ \AA}$, $c = 18,49 \text{ \AA}$ $V = 961,62 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	/	$a = b = 7,68 \text{ \AA}$, $c = 18,77 \text{ \AA}$ $V = 957,66 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 7,74 \text{ \AA}$, $c = 17,21 \text{ \AA}$ $V = 893,97 \text{ \AA}^3$ ПГ 194
	Ba1 1/3 2/3 0,6112	Ba1 1/3 2/3 0,6462	/	Ba1 1/3 2/3 0,6474	Ba1 1/3 2/3 0,6414
	Ba2 0 0 1/2	Ba2 0 0 1/2	/	Ba2 0 0 1/2	Ba2 0 0 1/2
	F1 0,3838 0,4817 3/4	F1 0,4651 0,5349 3/4	/	F1 0,4641 0,5359 3/4	F1 0,4665 0,5335 3/4
	F2 0,6872 0,7786 0,5883	F2 0,6733 0,8367 0,5743	/	F2 0,6714 0,8357 0,5731	F2 0,6792 0,8396 0,5784
	C1 2/3 1/3 0,6019	C1 2/3 1/3 0,5735	/	C1 2/3 1/3 0,5749	C1 2/3 1/3 0,5741
	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4	/	C2 0 0 3/4	C2 0 0 3/4
	N1 0,5858 0,1443 0,5964	N1 0,5667 0,1335 0,5731	/	N1 0,5666 0,1333 0,5749	N1 0,5676 0,1352 0,5721

	H1 0,6622 0,0833 0,6222 H2 0,4345 0,0588 0,5970 N2 0,1894 0,1123 3/4 H3 0,2681 0,0451 3/4 H4 0,2553 0,2633 3/4	H1 0,6395 0,0532 0,5707 N2 0,2008 0,1004 3/4 H3 0,2818 0,0282 3/4		H1 0,6394 0,0533 0,5711 N2 0,2009 0,1005 3/4 H3 0,2821 0,0283 3/4	H1 0,6406 0,0567 0,5747 N2 0,1993 0,0996 3/4 H3 0,2792 0,0277 3/4
Mg	$a = b = 7,25 \text{ \AA}$, $c = 13,05 \text{ \AA}$ $V = 593,41 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Mg1 1/3 2/3 0,6407 Mg2 0 0 1/2 F1 0,4444 0,5556 3/4 F2 0,6949 0,8475 0,5736 C1 2/3 1/3 0,5856 C2 0 0 3/4 N1 0,5616 0,1233 0,5826 H1 0,6451 0,0416 0,5817 N2 0,2131 0,1066 3/4 H2 0,2966 0,0251 3/4	$a = b = 7,35 \text{ \AA}$, $c = 14,76 \text{ \AA}$ $V = 691,13 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Mg1 1/3 2/3 0,6542 Mg2 0 0 1/2 F1 0,4453 0,5547 3/4 F2 0,6988 0,8494 0,5726 C1 2/3 1/3 0,5847 C2 0 0 3/4 N1 0,5620 0,1240 0,5844 H1 0,6430 0,0443 0,5764 N2 0,2110 0,1055 3/4 H2 0,2935 0,0275 3/4	$a = b = 7,32 \text{ \AA}$, $c = 14,19 \text{ \AA}$ $V = 659,45 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Mg1 1/3 2/3 0,6500 Mg2 0 0 1/2 F1 0,4454 0,5546 3/4 F2 0,6966 0,8483 0,5734 C1 2/3 1/3 0,5853 C2 0 0 3/4 N1 0,5619 0,1237 0,5843 H1 0,6431 0,0434 0,5785 N2 0,2119 0,1059 3/4 H2 0,2945 0,0273 3/4	$a = b = 7,31 \text{ \AA}$, $c = 14,60 \text{ \AA}$ $V = 675,00 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Mg1 1/3 2/3 0,6543 Mg2 0 0 1/2 F1 0,4445 0,5555 3/4 F2 0,7002 0,8501 0,5846 C1 2/3 1/3 0,5853 C2 0 0 3/4 N1 0,5622 0,1245 0,5839 H1 0,6431 0,0451 0,5767 N2 0,2105 0,1053 3/4 H2 0,2927 0,0274 3/4	$a = b = 7,28 \text{ \AA}$, $c = 14,10 \text{ \AA}$ $V = 674,24 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Mg1 1/3 2/3 0,6508 Mg2 0 0 1/2 F1 0,4446 0,5554 3/4 F2 0,6978 0,8489 0,5732 C1 2/3 1/3 0,5855 C2 0 0 3/4 N1 0,5621 0,1242 0,5843 H1 0,6433 0,0444 0,5786 N2 0,2113 0,1057 3/4 H2 0,2935 0,0272 3/4
Be	$a = b = 6,97 \text{ \AA}$, $c = 14,02 \text{ \AA}$ $V = 590,87 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Be1 1/3 2/3 0,6797 Be2 0 0 1/2 F1 0,3914 0,5224 3/4 F2 0,7479 0,8792 0,5686 C1 2/3 1/3 0,5895 C2 0 0 3/4 N1 0,5507 0,1122 0,5892 H1 0,6390 0,0297 0,5737 H2 0,3794 0,0343 0,5754 N2 0,2180 0,0843 3/4 H3 0,2858 0,9855 3/4 H4 0,3223 0,2509 3/4	$a = b = 7,17 \text{ \AA}$, $c = 15,13 \text{ \AA}$ $V = 672,65 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Be1 1/3 2/3 0,6848 Be2 0 0 1/2 F1 0,4153 0,5433 3/4 F2 0,7471 0,8752 0,5670 C1 2/3 1/3 0,5872 C2 0 0 3/4 N1 0,5566 0,1161 0,5879 H1 0,6425 0,0377 0,5731 H2 0,3922 0,0391 0,5734 N2 0,2147 0,0940 3/4 H3 0,2893 0,0066 3/4 H4 0,3084 0,2559 3/4	$a = b = 7,13 \text{ \AA}$, $c = 14,65 \text{ \AA}$ $V = 644,75 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Be1 1/3 2/3 0,6826 Be2 0 0 1/2 F1 0,4126 0,5406 3/4 F2 0,7458 0,8751 0,5683 C1 2/3 1/3 0,5879 C2 0 0 3/4 N1 0,5556 0,1155 0,5886 H1 0,6417 0,0363 0,5738 H2 0,3903 0,0383 0,5742 N2 0,2156 0,0931 3/4 H3 0,2894 0,0041 3/4 H4 0,3107 0,2557 3/4	$a = b = 7,13 \text{ \AA}$, $c = 14,86 \text{ \AA}$ $V = 654,48 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Be1 1/3 2/3 0,6846 Be2 0 0 1/2 F1 0,4138 0,5438 3/4 F2 0,7473 0,8755 0,5675 C1 2/3 1/3 0,5870 C2 0 0 3/4 N1 0,5570 0,1172 0,5878 H1 0,6426 0,0393 0,5734 H2 0,3934 0,0409 0,5737 N2 0,2140 0,0940 3/4 H3 0,2885 0,0071 3/4 H4 0,3073 0,2552 3/4	$a = b = 7,10 \text{ \AA}$, $c = 14,50 \text{ \AA}$ $V = 632,50 \text{ \AA}^3$ ПГ 176 Be1 1/3 2/3 0,6829 Be2 0 0 1/2 F1 0,4107 0,5406 3/4 F2 0,7463 0,8753 0,5684 C1 2/3 1/3 0,5878 C2 0 0 3/4 N1 0,5562 0,1165 0,5885 H1 0,6421 0,0381 0,5742 H2 0,3918 0,0401 0,5744 N2 0,2148 0,0926 3/4 H3 0,288 0,0039 3/4 H4 0,3098 0,2544 3/4
Ca	$a = b = 7,40 \text{ \AA}$, $c = 14,91 \text{ \AA}$ $V = 707,87 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	/	$a = b = 7,50 \text{ \AA}$, $c = 15,86 \text{ \AA}$ $V = 773,36 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 7,51 \text{ \AA}$, $c = 15,72 \text{ \AA}$ $V = 768,28 \text{ \AA}^3$ ПГ 194	$a = b = 7,47 \text{ \AA}$, $c = 15,70 \text{ \AA}$ $V = 757,79 \text{ \AA}^3$ ПГ 194

	Ca1 1/3 2/3 0,6359 Ca2 0 0 1/2 F1 0,4584 0,5416 3/4 F2 0,6723 0,8362 0,5818 C1 2/3 1/3 0,6023 C2 0 0 3/4 N1 0,7699 0,2301 0,6013 H1 0,9306 0,3031 0,6032 N2 0,2079 0,1040 3/4 H2 0,2931 0,0273 3/4		Ca1 1/3 2/3 0,6407 Ca2 0 0 1/2 F1 0,4579 0,5421 3/4 F2 0,6651 0,8325 0,5773 C1 2/3 1/3 0,6031 C2 0 0 3/4 N1 0,7692 0,2308 0,6039 H1 0,9261 0,3038 0,5989 N2 0,2065 0,1032 3/4 H2 0,2899 0,0286 3/4	Ca1 1/3 2/3 0,6405 Ca2 0 0 1/2 F1 0,4556 0,5445 3/4 F2 0,6774 0,8387 0,5750 C1 2/3 1/3 0,5807 C2 0 0 3/4 N1 0,5650 0,1301 0,5788 H1 0,6417 0,0504 0,5786 N2 0,2054 0,1027 3/4 H2 0,2867 0,0272 3/4	Ca1 1/3 2/3 0,6405 Ca2 0 0 1/2 F1 0,4573 0,5427 3/4 F2 0,6657 0,8329 0,5779 C1 2/3 1/3 0,6031 C2 0 0 3/4 N1 0,7689 0,2311 0,6034 H1 0,9251 0,3039 0,5993 N2 0,2056 0,1028 3/4 H2 0,2884 0,0282 3/4
Sr	$a = b = 7,57 \text{ \AA}$, $c = 13,93 \text{ \AA}$ $V = 691,09 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Sr1 1/3 2/3 0,6238 Sr2 0 0 1/2 F1 0,4582 0,5418 3/4 F2 0,6833 0,8416 0,5804 C1 2/3 1/3 0,5829 C2 0 0 3/4 N1 0,5655 0,1310 0,5766 H1 0,6434 0,0517 0,5869 N2 0,2047 0,1024 3/4 H2 0,2854 0,024 3/4	$a = b = 7,63 \text{ \AA}$, $c = 16,38 \text{ \AA}$ $V = 825,47 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Sr1 1/3 2/3 0,6412 Sr2 0 0 1/2 F1 0,4576 0,5424 3/4 F2 0,6793 0,8396 0,5768 C1 2/3 1/3 0,5788 C2 0 0 3/4 N1 0,5655 0,1310 0,5772 H1 0,6411 0,0510 0,5774 N2 0,2040 0,1020 3/4 H2 0,2850 0,0273 3/4	$a = b = 7,63 \text{ \AA}$, $c = 15,54 \text{ \AA}$ $V = 782,80 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Sr1 1/3 2/3 0,6363 Sr2 0 0 1/2 F1 0,4585 0,5415 3/4 F2 0,6817 0,8409 0,5790 C1 2/3 1/3 0,5806 C2 0 0 3/4 N1 0,5656 0,1312 0,5772 H1 0,6418 0,0522 0,5819 N2 0,2041 0,1020 3/4 H2 0,2846 0,0268 3/4	$a = b = 7,59 \text{ \AA}$, $c = 16,30 \text{ \AA}$ $V = 812,68 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Sr1 1/3 2/3 0,6409 Sr2 0 0 1/2 F1 0,4569 0,5431 3/4 F2 0,6785 0,8392 0,5759 C1 2/3 1/3 0,5784 C2 0 0 3/4 N1 0,5658 0,1316 0,5769 H1 0,6412 0,0522 0,5766 N2 0,2034 0,1017 3/4 H2 0,2840 0,0272 3/4	$a = b = 7,57 \text{ \AA}$, $c = 15,68 \text{ \AA}$ $V = 777,85 \text{ \AA}^3$ ПГ 194 Sr1 1/3 2/3 0,6378 Sr2 0 0 1/2 F1 0,4579 0,5421 3/4 F2 0,6800 0,8400 0,5774 C1 2/3 1/3 0,5805 C2 0 0 3/4 N1 0,5657 0,1313 0,5780 H1 0,6417 0,0522 0,5801 N2 0,2039 0,1020 3/4 H2 0,2845 0,0270 3/4

* Структурни подаци за GABaF_3 рачунати помоћу функционала PBE-D3, и за GACaF_3 рачунати помоћу функционала PBE нису доступни.

Табела Д.Т.6.2.5. Тоталне енергије и енергије енергетског процепа испитиваних хибридних перовскитских структура $GA-B-X_3$, $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$, $X = (\Gamma)$, рачунате различитим функционалима, DFT методом.

GA-B-X ₃ , B = (Sn ²⁺ , Ge ²⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Be ²⁺), X = (Γ)						
В катјон / метода	LDA	PBE	PBE-D3	HSE06	HSE06-D3	Експериментална вредност
Sn – Durand	–1451,4626 Ha –39,4963 keV Енергетски процеп: 1,3 eV ПГ 176	–1460,9189 Ha –39,7536 keV Енергетски процеп: 1,5 eV ПГ 194	–1461,2658 Ha –39,7630 keV 1,41 eV ПГ 176	–1460,8432 Ha –39,7516 keV 1,89 eV ПГ 194	–1461,2442 Ha –39,7625 keV 1,75 eV ПГ 176	1,90 eV [8] ПГ 176
Zn - Jaffe	–12089,3568 Ha –328,9683 keV Енергетски процеп: 0,30 eV ПГ 176	–12114,4433 Ha –329,6509 keV 0,54 eV ПГ 176	–12114,8213 Ha –329,6612 keV 0,51 eV ПГ 176	–12114,5911 Ha –329,6549 keV 1,40 eV ПГ 176	–12115,0162 Ha –329,6665 keV 1,38 eV ПГ 176	/
Ge - Baranek	–13873,9060 Ha –377,5283 keV Енергетски процеп: 1,90 eV ПГ 176	–13900,3333 Ha –378,2475 keV 2,17 eV ПГ 194	–13900,6821 Ha –378,2569 keV 2,07 eV ПГ 176	–13900,5692 Ha –378,2539 keV 2,73 eV ПГ 194	–13900,9656 Ha –378,2647 keV 2,58 eV ПГ 176	2,70 eV [405]
Ba - Zagorac	–1582,8978 Ha –43,0728 keV Енергетски процеп: 3,80 eV ПГ 176	–1592,6979 Ha –43,3395 keV 4,83 eV ПГ 176	–1593,0094 Ha –43,3480 keV 4,05 eV ПГ 176	–1592,6858 Ha –43,3392 keV 5,90 eV ПГ 176	–1593,0689 Ha –43,3496 keV 5,28 eV ПГ 176	/
Mg - Valenzano	–2625,9007 Ha –71,4544 keV Енергетски процеп: 3,02 eV ПГ 176	–2640,2026 Ha –71,8436 keV 3,35 eV ПГ 176	–2640,5740 Ha –71,8537 keV 3,37 eV ПГ 176	–2640,3287 Ha –71,8470 keV 4,54 eV ПГ 176	–2640,7469 Ha –71,8584 keV 4,55 eV ПГ 176	/
Be 6-211d1G-2012	–1517,9912 Ha –41,3066 keV Енергетски процеп: 0,73 eV ПГ 176	–1528,3652 Ha –41,5889 keV 0,71 eV ПГ 194	–1528,7283 Ha –41,5988 keV 0,82 eV ПГ 176	–1528,3636 Ha –41,5889 keV 1,49 eV ПГ 194	–1528,7620 Ha –41,5997 keV 1,60 eV ПГ 176	/

Ca – Doll	–1651,2487 Ha –44,9327 keV Енергетски процеп: 4,39 eV ПГ 176	–1661,5023 Ha –45,2117 keV 4,98 eV ПГ 194	–1661,8188 Ha –45,2204 keV 4,81 eV ПГ 176	–1661,5654 Ha –45,2135 keV 6,09 eV ПГ 176	–1661,9371 Ha –45,2236 keV 6,16 eV ПГ 176	/
Sr – Erba	–1613,6503 Ha –43,9096 keV Енергетски процеп: 5,85 eV ПГ 176	–1623,6624 Ha –44,1821 keV 6,03 eV ПГ 194	–1623,9787 Ha –44,1907 keV 5,84 eV ПГ 176	–1623,6908 Ha –44,1828 keV 7,46 eV ПГ 176	–1624,0682 Ha –44,1932 keV 7,35 eV ПГ 176	/

*Експериментални подаци вредности енергије енергетског процепа за GA-B-X₃, B = (Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺), X = (Γ), нису доступни.

Табела Д.Т.6.2.6. Тоталне енергије и енергије енергетског процепа испитиваних хибридних перовскитских структура GA-B-X₃, B = (Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺), X = (Br⁻), рачунате различитим функционалима, DFT методом.

GA-B-X ₃ , B = (Sn ²⁺ , Ge ²⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Be ²⁺), X = (Br ⁻)					
В катјон / метода	LDA	PBE	PBE-D3	HSE06	HSE06-D3
Sn – Durand	–1486,61277 Ha –40,4528 keV Енергетски процеп: 1,39 eV ПГ 194	–1496,1969 Ha –40,7136 keV 1,69 eV ПГ 194	–1496,5166 Ha –40,7223 keV 1,59 eV ПГ 194	–1496,1968 Ha –40,7136 keV 2,19 eV ПГ 194	–1496,5410 Ha –40,7229 keV 2,06 eV ПГ 194
Zn - Jaffe	–12124,5145 Ha –329,9249 keV Енергетски процеп: 0,53 eV ПГ 194	–12149,7415 Ha –330,6114 keV 0,84 eV ПГ 194	–12150,0842 Ha –330,6207 keV 0,46 eV ПГ 194	–12149,9720 Ha –330,6177 keV 2,17 eV ПГ 194	–12150,3274 Ha –330,6274 keV 1,83 eV ПГ 194
Ge - Baranek	–13909,0449 Ha –378,4847 keV Енергетски процеп: 2,11 eV ПГ 194	–13935,6121 Ha –379,2077 keV 2,40 eV ПГ 194	–13935,9267 Ha –379,2162 keV 2,32 eV ПГ 194	–13935,9265 Ha –379,2162 keV 3,07 eV ПГ 194	–13936,2552 Ha –379,2251 keV 2,95 eV ПГ 194

Ba - Zagorac	-1618,0879 Ha -44,0403 keV Енергетски процеп: 4,57 eV ПГ 176	-1628,0166 Ha -44,3001 keV 5,28 eV ПГ 176	-1628,3120 Ha -44,3087 keV 4,81 eV ПГ 176	-1628,0833 Ha -44,3024 keV 6,81 eV ПГ 176	-1628,4212 Ha -44,31163 keV 6,28 eV ПГ 176
Mg - Valenzano	-2661,1815 Ha -72,4145 keV Енергетски процеп: 3,34 eV ПГ 194	-2675,6095 Ha -72,8071 keV 3,65 eV ПГ 194	-2675,9497 Ha -72,8164 keV 3,67 eV ПГ 194	-2675,8167 Ha -72,8127 keV 5,28 eV ПГ 194	-2676,1708 Ha -72,8224 keV 5,29 eV ПГ 194
Be 6-211d1G-2012	-1553,1616 Ha -42,2637 keV Енергетски процеп: 0,87 eV ПГ 194	-1563,6729 Ha -42,5497 keV 1,03 eV ПГ 194	-1563,9912 Ha -42,5584 keV 1,06 eV ПГ 194	-1563,7550 Ha -42,5519 keV 2,10 eV ПГ 194	-1564,0740 Ha -42,5607 keV 2,21 eV ПГ 194
Ca - Doll	-1686,4992 Ha -45,8920 keV Енергетски процеп: 4,78 eV ПГ 194	-1696,8812 Ha -45,1745 keV 5,32 eV ПГ 194	-1697,1751 Ha -46,1825 keV 5,23 eV ПГ 194	-1697,0264 Ha -46,1785 keV 7,09 eV ПГ 194	-1697,3469 Ha -46,1872 keV 6,99 eV ПГ 194
Sr – Erba	-1648,9113 Ha -44,8692 keV Енергетски процеп: 5,57 eV ПГ 176	-1659,0468 Ha -45,1449 keV 6,03 eV ПГ 176	-1659,3447 Ha -45,1531 keV 5,63 eV ПГ 176	-1659,1544 Ha -45,1479 keV 7,95 eV ПГ 176	-1659,4878 Ha -45,1569 keV 7,56 eV ПГ 176

Табела Д.Т.6.2.7. Тоталне енергије и енергије енергетског процепа испитиваних хибридних перовскитских структура $GA-B-X_3$, $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$, $X = (Cl^-)$, рачунате различитим функционалима, DFT методом.

GA-B-X ₃ , B = (Sn ²⁺ , Ge ²⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Be ²⁺), X = (Cl ⁻)					
B катјон / метода	LDA	PBE	PBE-D3	HSE06	HSE06-D3
Sn – Durand	-9503,4387 Ha -258,6019 keV Енергетски процеп: 1,87 eV ПГ 194	-9535,4320 Ha -259,4725 keV 2,13 eV ПГ 194	/	-9536,1097 Ha -259,4909 keV 2,75 eV ПГ 194	-9536,4188 Ha -259,4994 keV 2,65 eV ПГ 194
Zn - Jaffe	-20141,342 Ha -548,0742 keV Енергетски процеп: 0,64 eV ПГ 194	-20188,9841 Ha -549,3707 keV 0,96 eV ПГ 194	-20189,2972 Ha -549,3792 keV 0,95 eV ПГ 194	-20189,8953 Ha -549,3955 keV 2,48 eV ПГ 194	/
Ge - Baranek	-21925,8523 Ha -596,6333 keV Енергетски процеп: 2,40 eV ПГ 194	-21974,8350 Ha -597,9662 keV 2,69 eV ПГ 194	-21975,1384 Ha -597,9745 keV 2,63 eV ПГ 194	-21975,8263 Ha -597,9932 keV 3,46 eV ПГ 194	-21976,1236 Ha -598,0013 keV 3,40 eV ПГ 194
Ba - Zagorac	-9634,9517 Ha -262,1806 keV Енергетски процеп: 5,05 eV ПГ 176	-9667,2829 Ha -263,0604 keV 5,49 eV ПГ 176	-9667,5759 Ha -263,0684 keV 5,37 eV ПГ 176	-9668,0264 Ha -263,0806 keV 7,10 eV ПГ 176	-9668,3432 Ha -263,0892 keV 7,10 eV ПГ 176
Mg - Valenzano	-10678,1049 Ha -290,5663 keV Енергетски процеп: 2,97 eV ПГ 194	-10714,9358 Ha -291,5685 keV 3,18 eV ПГ 194	-10715,2570 Ha -291,5772 keV 3,26 eV ПГ 194	-10715,8225 Ha -291,5926 keV 4,86 eV ПГ 194	-10716,1364 Ha -291,6012 keV 4,93 eV ПГ 194
Be 6-211d1G-2012	-9570,0097 Ha -260,4124 keV Енергетски процеп: 0,96 eV ПГ 194	-9602,9352 Ha -261,3094 keV 1,20 eV ПГ 194	-9603,2274 Ha -261,3173 keV 1,20 eV ПГ 194	-9603,7005 Ha -261,3302 keV 2,50 eV ПГ 194	-9603,9733 Ha -261,3377 keV 2,53 eV ПГ 194

Ca - Doll	-9703,4365 Ha -264,0442 keV Енергетски процеп: 4,45 eV ПГ 194	-9736,2088 Ha -264,9354 keV 4,78 eV ПГ 194	-9736,4948 Ha -264,9437 keV 4,84 eV ПГ 194	-9737,0324 Ha -264,9584 keV 6,54 eV ПГ 194	-9737,3269 Ha -264,9664 keV 6,60 eV ПГ 194
Sr – Erba	-9665,8368 Ha -263,0210 keV Енергетски процеп: 4,92 eV ПГ 194	-9698,3670 Ha -263,9062 keV 5,51 eV ПГ 194	-9698,6548 Ha -263,9141 keV 5,37 eV ПГ 194	-9699,1504 Ha -263,9275 keV 7,27 eV ПГ 194	-9699,4575 Ha -263,9359 keV 7,18 eV ПГ 194

*Подаци о вредности тоталне енергије и енергије енергетског процепа за GASnCl_3 , рачунати помоћу PBE-D3 функционала и за GAZnCl_3 , рачунати помоћу HSE06-D3 хибридног функционала, нису доступни.

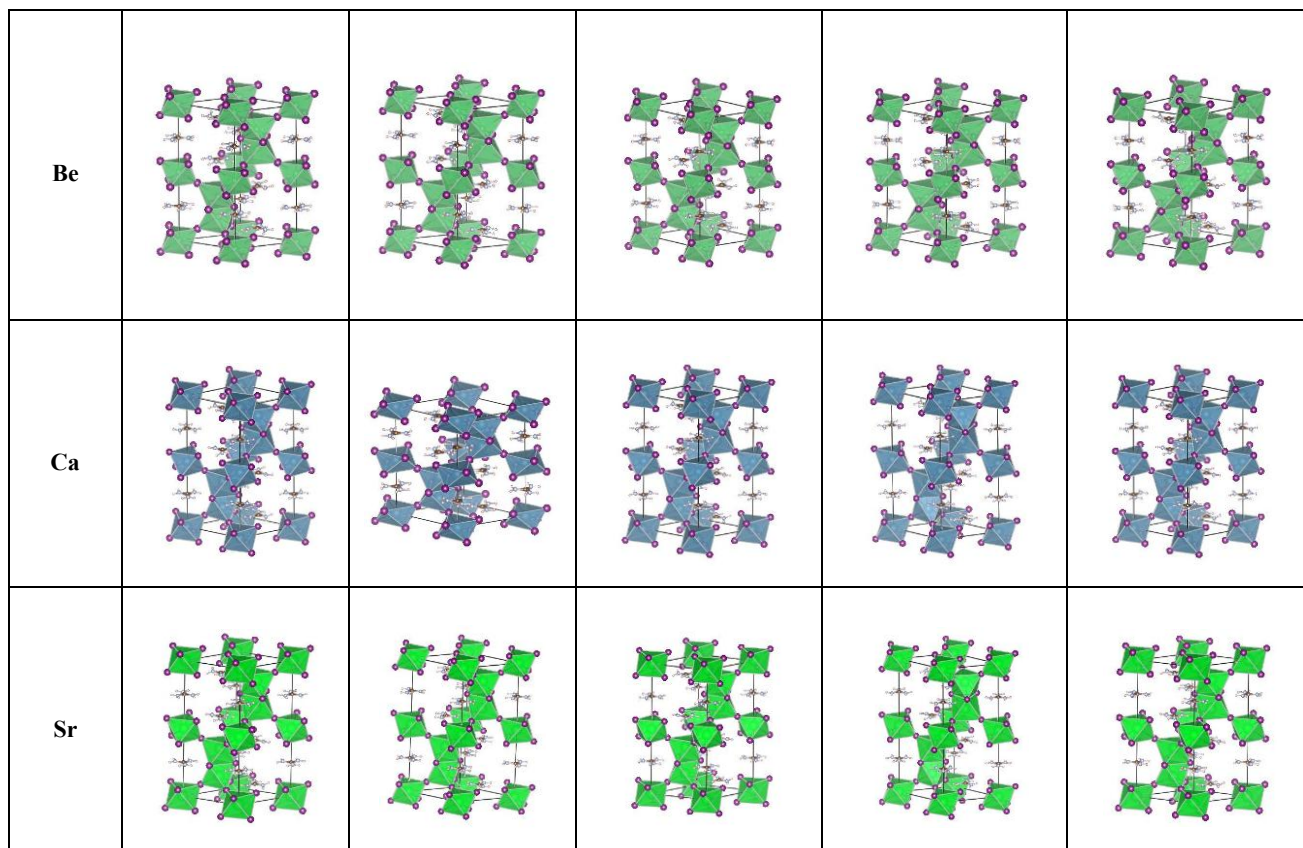
Табела Д.Т.6.2.8. Тоталне енергије и енергије енергетског процепа испитиваних хибридних перовскитских структура GA-B-X_3 , $\text{B} = (\text{Sn}^{2+}, \text{Ge}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+})$, $\text{X} = (\text{F}^-)$, рачунате различитим функционалима, DFT методом.

GA-B-X₃, B = (Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺), X = (F⁻)					
В катјон / метода	LDA	PBE	PBE-D3	HSE06	HSE06-D3
Sn- Durand	-3032,5716 Ha -82,5205 keV Енергетски процеп: 2,57 eV ПГ 194	-3050,9236 Ha -83,0199 keV 2,67 eV ПГ 194	-3051,1852 Ha -83,0270 keV 2,70 eV ПГ 194	-3050,8918 Ha -83,0191 keV 3,60 eV ПГ 194	-3051,1446 Ha -83,0259 keV 3,61 eV ПГ 194
Zn - Jaffe	-13670,4043 Ha -371,9909 keV Енергетски процеп: 0,96 eV ПГ 176	-13704,4042 Ha -372,9161 keV 0,94 eV ПГ 194	-13704,6666 Ha -372,9233 keV 1,04 eV ПГ 194	-13704,6150 Ha -372,9219 keV 2,72 eV ПГ 194	-13704,8513 Ha -372,9283 keV 2,82 eV ПГ 194
Ge - Baranek	-15454,8968 Ha -420,5495 keV Енергетски процеп: 3,00 eV ПГ 176	-15490,2472 Ha -421,5114 keV 3,06 eV ПГ 194	-15490,5030 Ha -421,5184 keV 3,13 eV ПГ 194	-15490,5307 Ha -421,5192 keV 4,15 eV ПГ 194	-15490,7632 Ha -421,5255 keV 4,20 eV ПГ 194

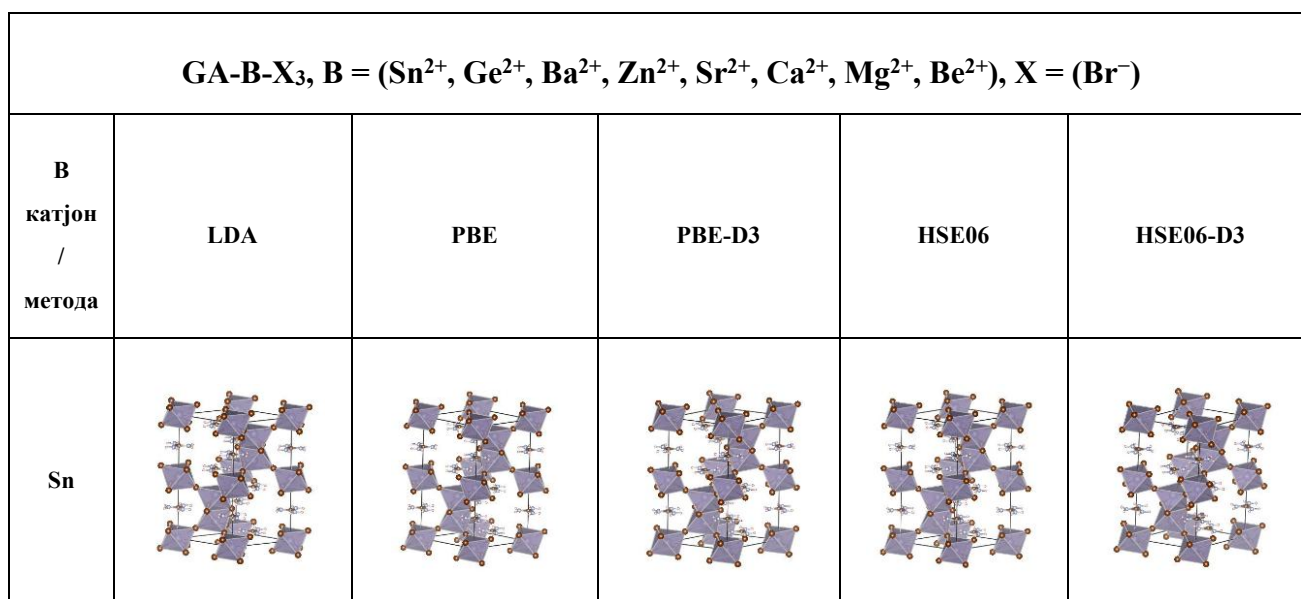
Ba - Zagorac	-3163,9733 Ha -86,0962 keV Енергетски процеп: 5,10 eV ПГ 176	-3182,7175 Ha -86,6062 keV 5,40 eV ПГ 194	/	-3182,7504 Ha -86,6071 keV 7,30 eV ПГ 194	-3183,0012 Ha -86,6139 keV 7,11 eV ПГ 194
Mg - Valenzano	-4207,2976 Ha -114,4864 keV Енергетски процеп: 3,77 eV ПГ 194	-4230,5027 Ha -115,1179 keV 3,90 eV ПГ 194	-4230,7618 Ha -115,1249 keV 3,98 eV ПГ 194	-4230,6897 Ha -115,1230 keV 5,68 eV ПГ 194	-4230,9263 Ha -115,1295 keV 5,76 eV ПГ 194
Be 6-211d1G- 2012	-3099,2739 Ha -84,3356 keV Енергетски процеп: 0,69 eV ПГ 176	-3118,5708 Ha -84,8607 keV 0,93 eV ПГ 176	-3118,7966 Ha -84,8668 keV 0,94 eV ПГ 176	-3118,6498 Ha -84,8629 keV 2,41 eV ПГ 176	-3118,8445 Ha -84,8681 keV 2,44 eV ПГ 176
Ca – Doll	-3232,6100 Ha -87,9638 keV Енергетски процеп: 4,50 eV ПГ 194	/	-3251,9821 Ha -88,4910 keV 4,84 eV ПГ 194	-3251,8734 Ha -88,4881 keV 7,32 eV ПГ 194	-3252,0994 Ha -88,4942 keV 6,71 eV ПГ 194
Sr – Erba	-3195,0304 Ha -86,9412 keV Енергетски процеп: 4,99 eV ПГ 194	-3213,8853 Ha -87,4543 keV 5,56 eV ПГ 194	-3214,1428 Ha -87,4614 keV 5,42 eV ПГ 194	-3213,9647 Ha -87,4565 keV 7,43 eV ПГ 194	-3214,2253 Ha -87,4636 keV 7,37 eV ПГ 194

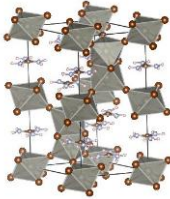
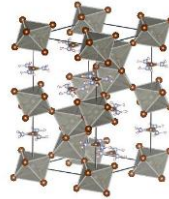
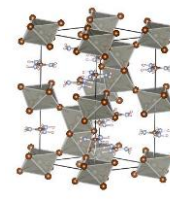
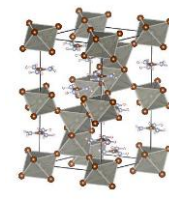
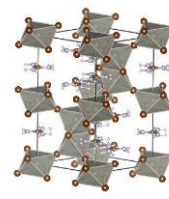
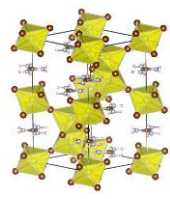
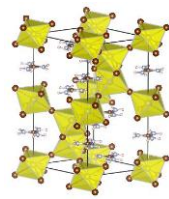
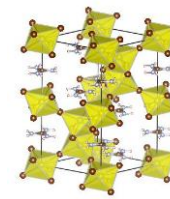
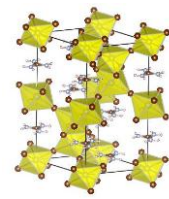
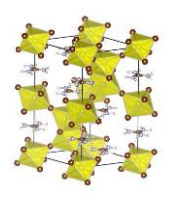
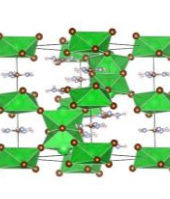
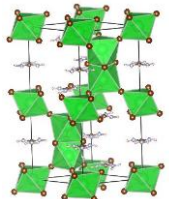
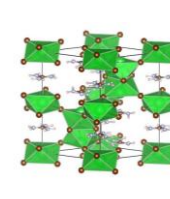
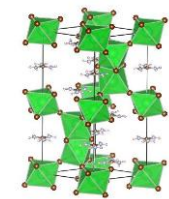
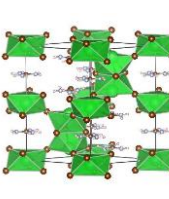
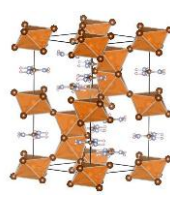
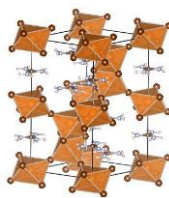
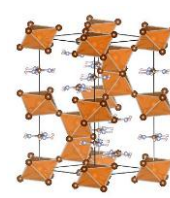
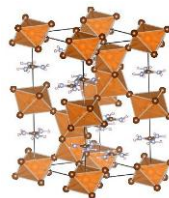
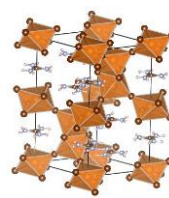
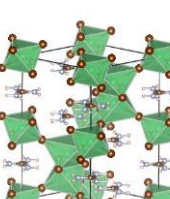
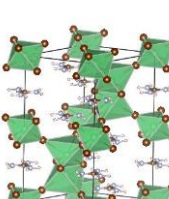
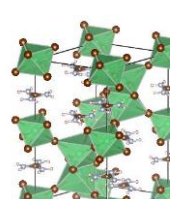
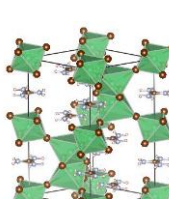
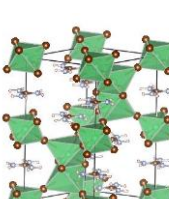
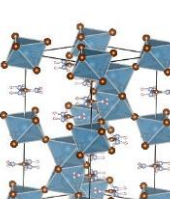
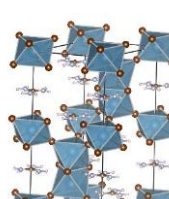
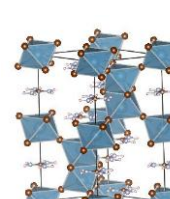
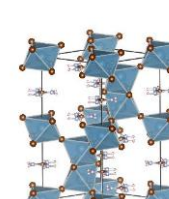
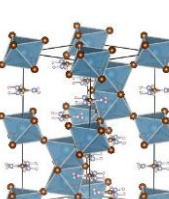
*Подаци о вредности тоталне енергије и енергије енергетског процепа за GACaF_3 рачунати помоћу PBE функционала и за GABaF_3 , рачунати помоћу PBE-D3 функционала, нису доступни.

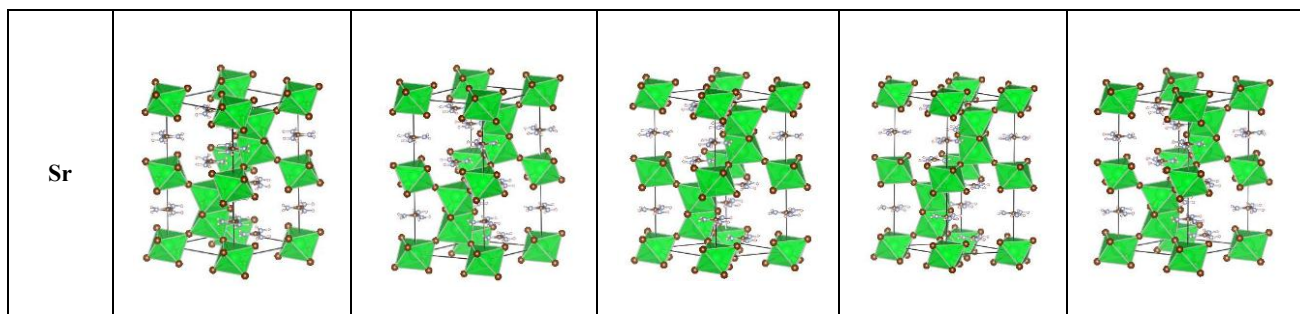
GA-B-X ₃ , B = (Sn ²⁺ , Ge ²⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Be ²⁺), X = (I ⁻)					
B кајон / метода	LDA	PBE	PBE-D3	HSE06	HSE06-D3
Sn					
Zn					
Ge					
Ba					
Mg					



Слика Д.С.6.2.1. Приказ кристалне решетке испитиваних хибридних органско-неорганских перовскитних структура, $GA-B-X_3$, $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$, $X = (I^-)$.

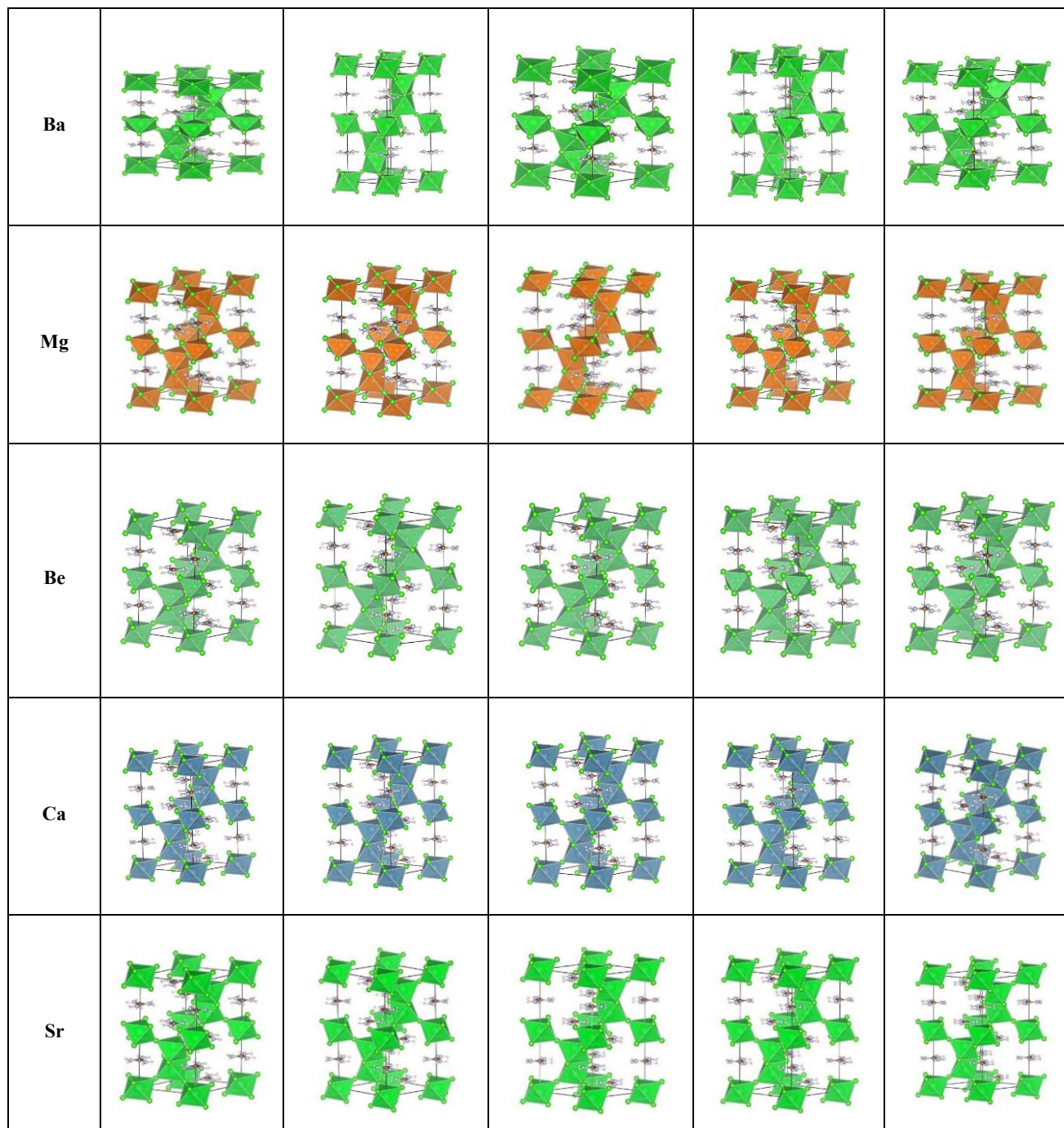


Zn					
Ge					
Ba					
Mg					
Be					
Ca					

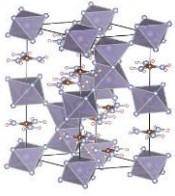
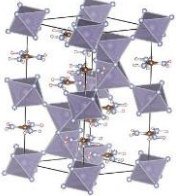
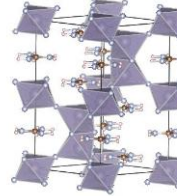
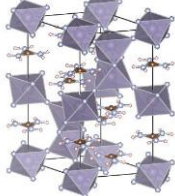
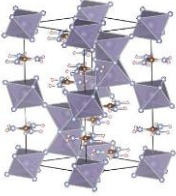
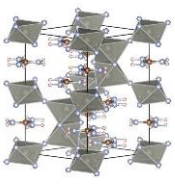
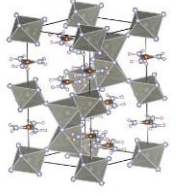
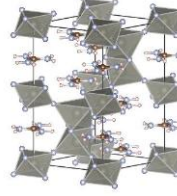
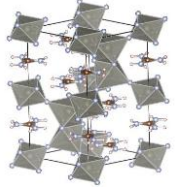
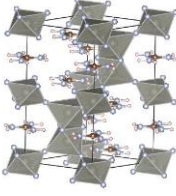
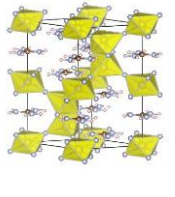
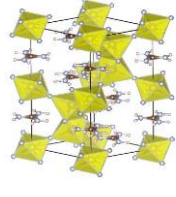
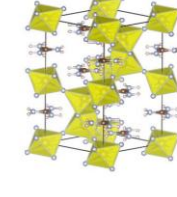
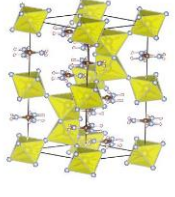
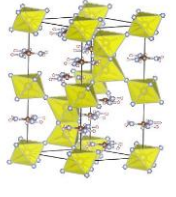
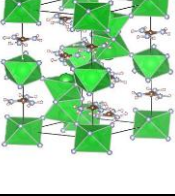
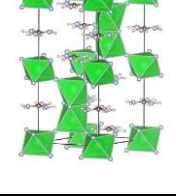

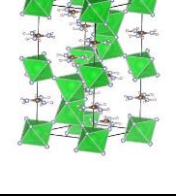
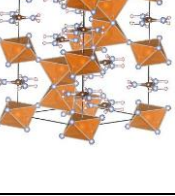

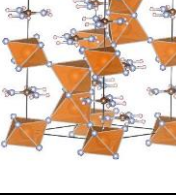
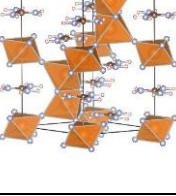
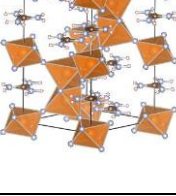


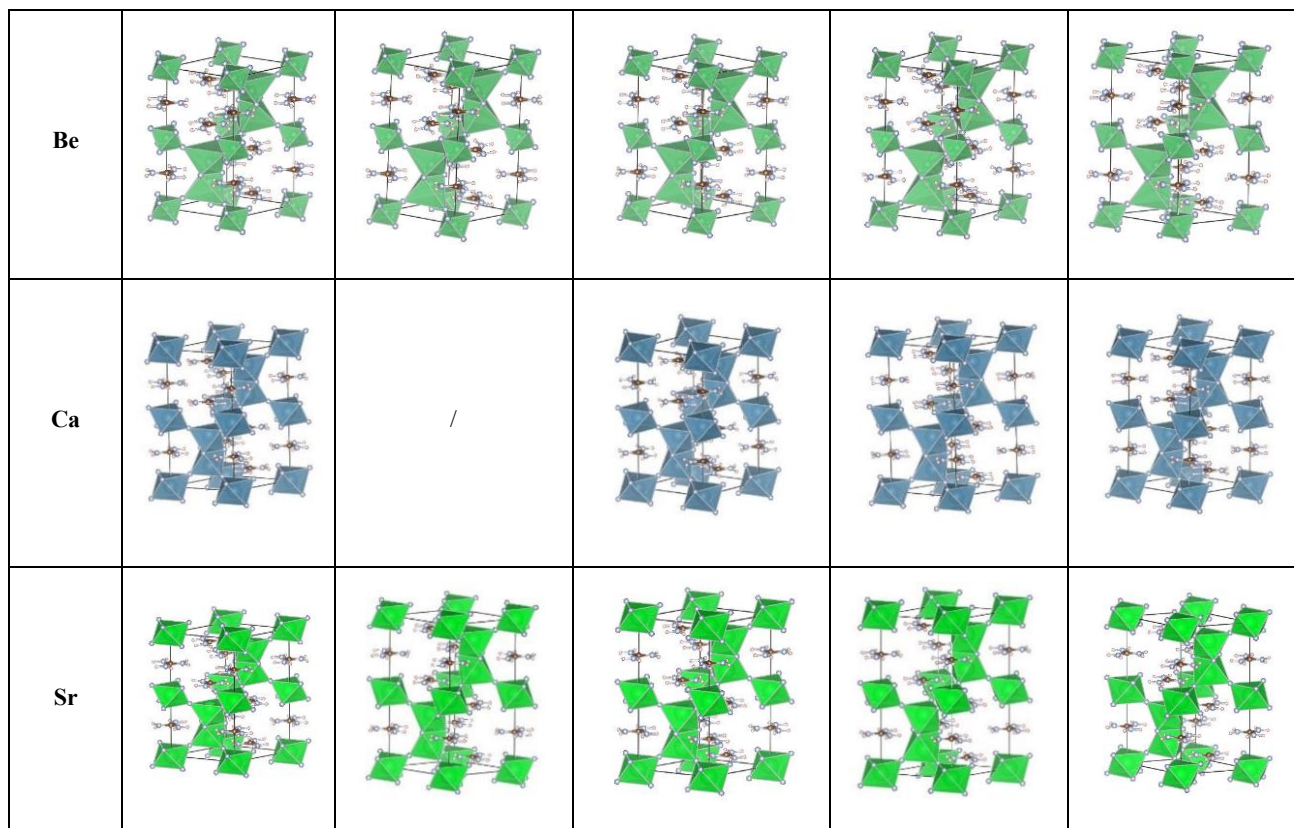
Слика Д.С.6.2.2. Приказ кристалне решетке испитиваних хибридних органско-неорганских перовскитних структура, $GA-B-X_3$, $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$, $X = (Br^-)$.

$GA-B-X_3$, $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$, $X = (Cl^-)$					
B катион/ метода	LDA	PBE	PBE-D3	HSE06	HSE06-D3
Sn			/		
Zn					/
Ge					



Слика Д.С.6.2.3. Приказ кристалне решетке испитиваних хибридних органско-неорганских перовскитних структура, $GA-B-X_3$, $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$, $X = (Cl^-)$. *Подаци за $GASnCl_3$ рачунати помоћу PBE-D3 функционала и за $GAZnCl_3$ рачунати помоћу хибридног HSE06-D3 функционала, нису доступни.

GA-B-X ₃ , B = (Sn ²⁺ , Ge ²⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Be ²⁺), X = (F ⁻)					
B кајјон/ метода	LDA	PBE	PBE-D3	HSE06	HSE06-D3
Sn					
Zn					
Ge					
Ba			/		
Mg					



Слика Д.С.6.2.4. Приказ кристалне решетке испитиваних хибридних органско-неорганских перовскитних структура, $GA-B-X_3$, $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$, $X = (F^-)$. *Подаци за $GACaF_3$ рачунати помоћу PBE функционала и за $GABaF_3$ рачунати помоћу PBE-D3 функционала, нису доступни.

У овој докторској дисертацији теоријски су истраживани и дизајнирани неоргански и хибридни органско-неоргански материјали са потенцијалном применом у медицини, обновљивим изворима енергије и хемији животне средине. Посебан акценат стављен је на комплементарност теоријских и експерименталних приступа у науци о материјалима, као и на предвиђање структурних, електронских и оптичких својстава нових и модификованих хемијских система.

Испитивани су оксиди метала структуре типа AX_2 , пре свега титан(IV)-оксид, у различитим кристалним модификацијама и димензијама (2D и 3D), укључујући ефекте анјонског и катјонског допирања. Посебно је анализиран утицај супституције кисеоника сумпором у различитим концентрацијама (0 %, 0,25 %, 0,5 %, 0,75 % и 100 %) у TiO_2/TiS_2 чврстим растворима, на структуру и електронска својства три различита типа структуре титан(IV)-оксида (анатаз, рутил и CdI_2 тип). Такође су проучаване интеракције површине титан(IV)-оксида, модификације анатаз, са морфологијом површина типа 001 и 101, недопирани и допирани Au, Ag и Cu катјонима, са молекулом глутамин (Г) у вакууму, у циљу бољег разумевања потенцијалних биомедицинских и антитуморских примена. Поред теоријских прорачуна, одабрани материјали на бази анатаза допирани Au, Ag и Cu катјонима су синтетисани, експериментално карактерисани применом релевантних структурних, морфолошких и микроскопских метода, а потом и примењени у одабраним фотокаталитичким реакцијама, чиме је омогућена верификација теоријских предвиђања и успостављање корелације између структуре и својстава материјала. Добијени експериментални резултати показују добро слагање са теоријским моделима и потврђују применљивост коришћених рачунских метода.

Други део рада посвећен је дизајнирању хибридни органско-неорганских перовскитских структура опште формуле ABX_3 , са одабраном органском компонентом катјона гванидинијума $A = (C(NH_2)_3^+)$, и различитих нетоксичних, неорганских катјона $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$ и халогенидних анјона $X = (I^-, Br^-, Cl^-, F^-)$, као еколошки прихватљивој алтернативи оловним перовскитима. Циљ је био повећање хемијске стабилности и смањење ширине енергетског процела хибридни

органско-неорганских перовскитских структура, ради унапређења ефикасности соларних ћелија.

Добијени теоријски и експериментални резултати пружају свеобухватан увид у структурно-својствене зависности моделованих материјала и представљају основу за даља истраживања и развој нових функционалних материјала у области енергетике, биомедицине и хемије животне средине.

11. Summary

In this doctoral dissertation, inorganic and hybrid organic–inorganic materials with potential applications in medicine, renewable energy sources and environmental chemistry were theoretically investigated and designed. Particular emphasis was placed on the complementarity of theoretical and experimental approaches in materials science, as well as on the prediction of structural, electronic, and optical properties of new and modified chemical systems.

Metal oxides with AX_2 -type structures, primarily titanium(IV) oxide, were studied in various crystalline modifications and dimensionalities (2D and 3D), including the effects of anionic and cationic doping. Special attention was devoted to analyzing the influence of oxygen substitution by sulfur at different concentrations (0%, 0.25%, 0.5%, 0.75%, and 100%) in TiO_2/TiS_2 solid mixtures on the structure and electronic properties of three different titanium(IV) oxide structural types (anatase, rutile, and CdI_2 -type). In addition, interactions between anatase titanium(IV) oxide surfaces with (001) and (101) morphologies, both undoped and doped with Au, Ag, and Cu cations, and the L-glutamine molecule in vacuum were investigated, aiming at a better understanding of potential biomedical and antitumor applications. Alongside theoretical calculations, selected anatase-based materials doped with Au, Ag, and Cu cations were synthesized and experimentally characterized using relevant structural, morphological, and microscopic techniques, and applied in chosen photocatalytic reactions, thereby confirming theoretical results and establishing a relationship between structure and properties. The obtained experimental results show good agreement with theoretical models and confirm the applicability of the employed computational methods.

The second part of the work is devoted to the design of hybrid organic–inorganic perovskite structures with the general formula ABX_3 , incorporating the organic guanidinium cation $A = (C(NH_2)_3^+)$, various non-toxic inorganic cations $B = (Sn^{2+}, Ge^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+})$, and halide anions $X = (I^-, Br^-, Cl^-, F^-)$, as environmentally friendly alternatives to lead-based perovskites. The aim was to increase the chemical stability and reduce the band gap of hybrid organic–inorganic perovskite structures in order to improve the efficiency of solar cells.

The obtained theoretical and experimental results provide a comprehensive insight into the structure–property relationships of the modeled materials and represent a basis for further research and development of new functional materials in the fields of energy, biomedicine and environmental chemistry.

Душица (Мирољуб) Јовановић је рођена 05.08.1989. године у Београду, где је завршила основну школу и средњу медицинску школу „Звездара“, смер фармацеутски техничар. Дипломирала је 2016. године на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду, („Валидација методе течне хроматографије са масеним детектором за одређивање концентрације тетрахидроканабинола у коси“, Форензичка физичка хемија), а 2017. године је на истом факултету завршила мастер академске студије („Квантно-хемијско испитивање различитих модификација леда, кристалног натријум хлорида, кластера воде и кластера воде са натријум хлоридом“, Квантна хемија), на смеру за Биофизичку хемију и динамику нелинеарних процеса. 2017. године је уписала докторске академске студије на ПМФ-у, Универзитета у Нишу, на департману за Хемију, под менторством проф. др Александре Зарубице. У звање истраживач приправник изабрана је 2019. године.

Сарађивала је са Институтом за фармакологију и токсикологију, ВМА (2016). Била је део научног тима Неурокардиолошке лабораторије, КБЦ „Бежанијска коса“ (2017–2019). Од 2017. године је члан Лабораторије за теоријско испитивање материјала (Ј-ТИМ), Центра изврности “*CEXTREME LAB*”, ИНН „Винча“.

Добитник је две *HPC Europa 3* стипендије (2019, 2020) за пројекте из области допираних TiO_2 површина и хибридних перовскита, реализоване у сарадњи са HLRS – Рачунарским центром високих перформанси и „*Max Planck Institute for Solid State Research*“, Штутгарт, Немачка, где је боравила као гостујући докторанд (2019) на департману „*Nanoscale Science*“. Учествовала је у билатералном пројекту Србија–Немачка (2020–2021) и *ESTEEM3 TA* (2022–2023).

Ангажована је у настави (2021/2022) на предмету „Основе технологије материјала“, на ПМФ-у у Нишу.

Од 2019. године је запослена у MDPI издаваштву научних часописа на уређивачким позицијама. Предавала је физику и хемију у основној и средњој школи (2018–2019) и активно учествовала у промоцији науке (2009–2011).

Члан је *SIM-EXTREME* и Српског хемијског друштва.

Објавила је 2 научна рада категорије M21, 2 M22, 4 M23, 1 M24, 4 M54 и преко 50 саопштења M34.

13. Библиографија

Радови објављени у научним часописима међународног значаја (M20):

M21 – Истакнути међународни часопис

1. **Dušica Jovanović**, Johann Christian Schön, Dejan Zagorac, Aleksandra Zarubica, Branko Matović, and Jelena Zagorac. "Energy Landscape of Relaxation and Interaction of an Amino Acid, Glutamine (L), on Pristine and Au/Ag/Cu-Doped TiO₂ Surfaces." *Nanomaterials* 13, no. 19 (2023): 2688.
2. **Dušica Jovanović**, Dejan Zagorac, Branko Matović, Aleksandra Zarubica, and Jelena Zagorac. "Anion substitution and influence of sulfur on the crystal structures, phase transitions, and electronic properties of mixed TiO₂/TiS₂ compounds." *Structural Science* 77, no. 5 (2021): 833-847.

M22 – Истакнути међународни часопис

1. Jelena Zagorac, **Dušica Jovanović**, Tatjana Volkov-Husović, Branko Matović, and Dejan Zagorac. "Structure prediction, high pressure effect and properties investigation of superhard B₆O." *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 28, no. 3 (2020): 035004.
2. Jelena Zagorac, Dejan Zagorac, **Dušica Jovanović**, Jelena Luković, and Branko Matović. "Ab initio investigations of structural, electronic and mechanical properties of aluminum nitride at standard and elevated pressures." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 122 (2018): 94-103.

M23 – Међународни часопис

1. Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Tamara Škundrić, Milan Pejić, **Dušica Jovanović**, and J. Christian Schön. "Structure prediction and mechanical properties of tantalum carbide (TaC) on

ab initio level." Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 650, no. 22 (2024): e202400088.

2. **Dušica Jovanović**, Dejan Zagorac, J. Christian Schön, Branislav Milovanović, and Jelena Zagorac. "A new theoretical model for hexagonal ice, Ih (d), from first principles investigations." Zeitschrift für Naturforschung B 75, no. 1-2 (2020): 125-128.

3. Branislav Milovanović, Draško Furundžić, Tatjana Gligorijević, and **Dušica Jovanović**. "Nonlinear parameters of heart rate variability and detection of high risk patients after myocardial infarction based on artificial intelligence analysis." Journal of Electrocardiology 53 (2019): e1. doi:10.1016/j.jelectrocard.2019.01.007

4. Branislav Milovanović, Draško Furundžić, Tatjana Gligorijević, and **Dušica Jovanović**. "Nonlinear parameters of heart rate variability and detection of high risk patients after myocardial infarction based on artificial intelligence analysis." Journal of Electrocardiology 53 (2019): e1. doi:10.1016/j.jelectrocard.2018.10.004

M24 – Национални часопис међународног значаја

1. **Dušica Jovanović**, Jelena Zagorac, Branko Matović, and Aleksandra Zarubica. "AX₂: Type of compounds and an overview of theoretically investigated TiO₂.", Advanced Technologies 9, no. 2 (2020): 79-87.

Зборници са међународних научних скупова (M30):

M34 – Саопштење са међународног скупа штампано у изводу

1. **D. Jovanovic**, B. Milovanovic, D. Zagorac, N. Stankovic, J. Zagorac, B. Babic, B. Matovic, Case report of patient with psoriasis during application of programming placebo aqueous solution with biochemical and XRD examination of serum samples, Joint Meeting The 9th

International Symposium on Neurocardiology, The 8th International Symposium on Noninvasive Electrocardiology, NEUROCARD 2017, **2017**, pp 57, Belgrade, Serbia.

2. I. Bugarski, M. Antunovic, **D. Jovanovic**, V. Kilibarda, S. Djordjevic, Determination of tetrahydrocannabinol in hair samples by LC/MS, IBSC 2016, **2016**, pp 205, Novi Sad, Serbia.

3. **D. Jovanovic**, D. Zagorac, M. Prekajski, J. Zagorac, B. Milovanovic, B. Matovic, Theoretical and experimental investigation of pure water and aqueous solutions as placebo, and water based biological samples, Joint Meeting The 9th International Symposium on Neurocardiology, The 8th International Symposium on Noninvasive Electrocardiology NEUROCARD 2017, **2017**, pp 119, Belgrade, Serbia.

4. J. Zagorac, D. Zagorac, **D. Jovanović**, M. Čebela, D. Jordanov, M. Rosić, B. Matović, FIRST PRINCIPLE INVESTIGATION OF Al₁₁-XB_{XN} SOLID SOLUTION, 5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, **2019**, pp 60, Belgrade, Serbia.

5. D. Zagorac, J. Zagorac, T. Škundrić, **D. Jovanović**, M. Čebela, D. Jordanov, M. Rosić, B. Matović, FIRST-PRINCIPLES INVESTIGATIONS OF ZnO/ZnS MIXED COMPOUNDS, POLYTYPISM AND (HETERO)STRUCTURES, 5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, **2019**, pp 59, Belgrade, Serbia.

6. Jelena Zagorac, J. Christian Schön, **Dusica Jovanovic**, Dejan Zagorac, Tamara Skundric, Milan Pejic, Branko Matovic, Predicting stable modifications of Ce₂ON₂ using a combination of global optimization and data mining, IMEC2022, 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, March **2022**, pp 34, Belgrade, Serbia.

7. **Dusica Jovanovic**, Jelena Zagorac, Dejan Zagorac, Branko Matovic, Structural, electronic and mechanical properties of bulk B₄C, IMEC2022, 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, March **2022**, pp 44, Belgrade, Serbia.

8. **Dusica Jovanovic**, Dejan Zagorac, Branko Matovic, Milan Pejic, Tamara Skundric, Jelena Zagorac, Anion substitution and the structure-property influence of sulfur on mixed TiO₂/TiS₂ compounds, IMEC2022, 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, March **2022**, pp 45, Belgrade, Serbia.

9. **Dusica Jovanović**, Jelena Zagorac, Aleksandra Zarubica, J. Christian Schön, Dejan Zagorac, Branko Matović, DFT study of Au / Ag / Cu doped TiO₂. 5CSCS-2019, 5th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June **2019**, pp 103, Belgrade, Serbia.
10. **Dusica Jovanović**, Jelena Zagorac, Aleksandra Zarubica, Dejan Zagorac, Branko Matović, Theoretical Investigation of Various TiO₂ Modifications and their Electronic Properties. 5CSCS-2019, 5th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June **2019**, pp 104, Belgrade, Serbia.
11. Škundrić, T., Zagorac, D., Schon, J.C., Zagorac, J., Pejić, M., **Jovanović, D.**, Matović, B., Crystal structure prediction of novel Cr₂SiN₄ compound under extreme conditions, IMEC2022, 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, March **2022**, pp 59, Belgrade, Serbia.
12. Škundrić, T., Zagorac, D., Zarubica, A., Zagorac, J., Pejić, M., **Jovanović, D.**, Tatarko, P., Matović, B., Mechanical and elastic properties of SiB₆: Theoretical investigations through ab initio calculations, IMEC2022, 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, March **2022**, pp 60, Belgrade, Serbia.
13. **Dusica Jovanović**, J. Christian Schön, Jelena Zagorac, Aleksandra Zarubica, Dejan Zagorac, Branko Matović, DFT Study of a Relaxed Amino Acid, Glutamine, on TiO₂ Surfaces, HPC Europa 3, 2nd TA visitors online meeting, Barcelona, Spain, October **2020**
<http://www.hpc-europa.eu/2ndTAMposters>
14. Marina Rastović, Branislav Milovanović, Otto Barak, **Dušica Jovanović**, Slađana Jovanović, Milan Jovanović and Dragana Bajić, Electrocardiographic and Metabolic Factors Associated with Ageing in People with Neurocardiogenic Syncope – New Possibilities in Estimation of Cardiometabolic Risk, ICE 2019, International Congress on Electrocardiology, May **2019**, Belgrade, Serbia.
15. Slađana Jovanović, Branislav Milovanović, Marina Rastović, Milan Jovanović, **Dušica Jovanović** and Dragana Bajić, Comparative Analysis of Machine Learning Techniques in Cardiology, ICE 2019, International Congress on Electrocardiology, May **2019**, Belgrade, Serbia.

16. Ivana Kolic, Ivan Zivotic, Tamara Djuric, Maja Zivkovic, Dragan Alavantic, **Dusica Jovanovic**, Branislav Milovanovic and Aleksandra Stankovic, Association of ACE I/D, AGTR1 +1166A/C and AGTR2 -1332A/G gene variants with autonomous nervous system function in Serbian syncope patients. ICE 2019, International Congress on Electrophysiology, May **2019**, Belgrade, Serbia.
17. **Dušica Jovanović**, Jelena Zagorac, Aleksandra Zarubica, J. Christian Schoen, Dejan Zagorac, Branko Matović, Theoretical investigations of pristine and doped TiO₂ using DFT, Energy Landscapes 2019, University of Cambridge, **2019**, Belgrade, Serbia.
18. Zagorac, D., Cvijović-Alagić, I., Zagorac, J., Butulija, S., Erčić, J., Hanzel, O., Sedlák, R., Lisnichuk, M., Škundrić, T., Pejić, M., **Jovanović, D.**, Tatarko, P., Matović, B. DFT study of structural stability and mechanical properties: High-Entropy Alloys (HEAs)-Ultra-High Temperature Ceramics (UHTC). IMEC2022, 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, March **2022**, pp 43, Belgrade, Serbia.
19. Zagorac, D., Zagorac, J., Škundrić, T., Pejić, M., **Jovanović, D.**, Doll, K., Schoen, J. C., Matović, B., Structure prediction and behavior of (un) known materials in extreme conditions, Chemistry, **2017**, 56(17), 10644-10654.
20. Jelena Zagorac, **Dusica Jovanovic**, Dejan Zagorac, Tamara Skundric, Milan Pejic, Branko Matovic, Crystal structure and properties of theoretically predicted c-AlB₁₂, IMEC2022, 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, March **2022**, pp 48, Belgrade, Serbia.
21. Milan Pejic, Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Tamara Skundric, **Dusica Jovanovic**, Branko Matovic, Energy landscape and crystal structure investigations of holmium(III) fluoro-selenide HoFSe, IMEC2022, 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, March **2022**, pp 53, Belgrade, Serbia.
22. Milan Pejic, Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Tamara Skundric, **Dusica Jovanovic**, Branko Matovic, Theoretical study of ground state properties of Na⁺, Cs⁺, Mg²⁺ and Ba²⁺ doped mayenite and its electrified forms under extreme conditions, IMEC2022, 1st International

Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, March **2022**, pp 54, Belgrade, Serbia.

23. Jelena Zagorac, **Dusica Jovanovic**, Dejan Zagorac, Tamara Skundric, Milan Pejic, Branko Matovic, Effect of aluminium addition on the structure and electronic properties of boron nitride, 6CSCS-2022, 6th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June **2022**, pp 28, Belgrade, Serbia.

24. Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Klaus Doll, Tamara Skundric, Milan Pejic, **Dusica Jovanovic**, Branko Matovic, Barium sulfide under pressure: structural changes, band gap engineering and mechanical properties, 6CSCS-2022, 6th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June **2022**, pp 30, Belgrade, Serbia.

25. **Dusica Jovanovic**, J. Christian Schön, Dejan Zagorac, Branko Matovic, Milan Pejic, Tamara Skundric, Aleksandra Zarubica, Jelena Zagorac, Energy landscape of a relaxed amino acid, Glutamine (L), on TiO₂ surfaces, 6CSCS-2022, 6th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June **2022**, pp 41, Belgrade, Serbia.

26. Milan Pejic, Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Tamara Skundric, **Dusica Jovanovic**, Branko Matovic, First-principles investigation and structure prediction in holmium(III) fluoro-selenide system, 6CSCS-2022, 6th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June **2022**, pp 42, Belgrade, Serbia.

27. Tamara Skundric, Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, J. Christian Schön, Milan Pejic, **Dusica Jovanovic**, Branko Matovic, Energy landscape of the novel Cr₂SiN₄ compound derived using combination of theoretical methods, 6CSCS-2022, 6th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June **2022**, pp 78, Belgrade, Serbia.

28. Zagorac, D., Cvijović-Alagić, I., Zagorac, J., Butulija, S., Erčić, J., Hanzel, O., Sedlák, R., Lisnichuk, M., Škundrić, T., Pejić, M., **Jovanović, D.**, Tatarko, P., Matović, B., Structural and mechanical properties of High-Entropy Alloys (HEAs)-Ultra-High Temperature Ceramics (UHTC) on DFT level, 6CSCS-2022, 6th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June **2022**, pp 80, Belgrade, Serbia.

29. Tamara Skundric, Dejan Zagorac, Aleksandra Zarubica, Jelena Zagorac, Milan Pejic, **Dusica Jovanovic**, Peter Tatarko, Branko Matovic, Prediction of structure candidates for SiB6 compound using a combination of data mining and the PCAE method, 6CSCS-2022, 6th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June **2022**, pp 81, Belgrade, Serbia.
30. **Dusica Jovanovic**, Dejan Zagorac, Branko Matovic, Milan Pejic, Tamara Skundric, Aleksandra Zarubica, Jelena Zagorac, Theoretical study on anion substitution of TiO_{0-x}S_x (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1) compounds and the influence of sulfur on crystal structures, phase transitions and electronic properties, 6CSCS-2022, 6th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June **2022**, pp 83, Belgrade, Serbia.
31. Milan Pejic, Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Tamara Skundric, **Dusica Jovanovic**, Branko Matovic, Energy landscape exploration of the novel ternary rare-earth compound LaIO, 6CSCS-2022, 6th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June **2022**, pp 84, Belgrade, Serbia.
32. **Dusica Jovanovic**, J. Christian Schön, Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Energy landscape of a relaxed amino acid, glutamine (L), on various undoped and doped TiO₂ surfaces, 8th Conference of the Young Chemists of Serbia, October **2022**, pp 18, Belgrade, Serbia.
33. Škundrić, Tamara, Dejan Zagorac, Milan Pejić, **Dušica Jovanović**, Jelena Zagorac, and Branko Matović. "Ab initio investigation of the novel Cr₂SiN₄ compound under extreme pressure conditions." In 7CSCS-2023: 7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials: Programme and the Book of Abstracts, pp. 91-92. Belgrade: University of Belgrade, Institute for Multidisciplinary Research, **2023**.
34. Zagorac, Dejan, Jelena Zagorac, Matej Fonović, Tamara Škundrić, Milan Pejić, **Dušica Jovanović**, M. Đukić, and Branko Matović. "Theoretical study of AlN/BN mixed chemical systems and their mechanical properties." In 7CSCS-2023: 7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials: Programme and the Book of Abstracts, pp. 92-92. Belgrade: University of Belgrade, Institute for Multidisciplinary Research, **2023**.
35. Škundrić, Tamara, Dejan Zagorac, Milan Pejić, **Dušica Jovanović**, Jelena Zagorac, and Branko Matović. "Energy landscape exploration and crystal structure prediction of two novel

compounds in the Cr-Si-N system." In 7CSCS-2023: 7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials: Programme and the Book of Abstracts, pp. 93-93. Belgrade: University of Belgrade, Institute for Multidisciplinary Research, **2023**.

36. **Jovanović, Dušica**, Dejan Zagorac, Christian Schön, and Jelena Zagorac. "Theoretical study of new hybrid organic-inorganic perovskites: Guanidinium-BX₃ substituted by B=(Sn²⁺, Ge²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺) and X=(I⁻, Br⁻)." In 9th Conference of Young Chemists of Serbia: Book of abstracts, pp. 112-112. Belgrade: Serbian Chemical Society and Serbian Young Chemists' Club, **2023**.

37. **Jovanović, Dušica**, Christian J. Schön, Dejan Zagorac, Aleksandra Zarubica, Branko Matović, Milan Pejić, Tamara Škundrić, and Jelena B. Zagorac. "DFT study of glutamine (L) molecule interaction with the 001 and 101 anatase slab surfaces in a vacuum." In 7CSCS-2023: 7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials: Programme and the Book of Abstracts, pp. 97-98. Belgrade: Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, **2023**.

38. Zagorac, Dejan, Jelena Zagorac, Tamara Škundrić, Milan Pejić, **Dušica Jovanović**, Matej Fonović, and Christian Schön. "Scandium oxychloride (SCOCL): structure prediction using a multi-methodological approach." In 7CSCS-2023: 7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials: Programme and the Book of Abstracts, pp. 44-44. Belgrade: Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, **2023**.

39. Zagorac, Dejan, Jelena Zagorac, Tamara Škundrić, Milan Pejić, Kedar Yadav, **Dušica Jovanović**, Ivana Cvijović-Alagić, and Dasari LVK Prasad. "Novel modifications of Ti₄Nb alloy: a multi-methodological approach." *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions* 5, no. 2 (**2024**): 144-152.

40. Škundrić, Tamara, Dejan Zagorac, Milan Pejić, **Dušica Jovanović**, Jelena Zagorac, Matej Fonović, and Branko Matović. "Theoretical modifications of CrSi₂N₄ at extreme conditions." *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions* 5, no. 2 (**2024**): 92-105.

41. **Jovanović, Dušica**, Dejan Zagorac, Christian J. Schön, Branko Matović, Aleksandra Zarubica, and Jelena Zagorac. "DFT study of new hybrid organic-inorganic perovskites:

guanidinium-BX₃ substituted by B=(Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Be²⁺) and X=(Cl-, F-)." In IMEC2024-2nd International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions: Book of abstracts, pp. 48-48. Belgrade: Vinča Institute of Nuclear Sciences-National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, **2024**.

42. Zagorac, Dejan, Jelena Zagorac, Matej Fonović, Tamara Škundrić, Milan Pejić, **Dušica Jovanović**, Miloš B. Đukić, and Branko Matović. "Structure-property relationship of AlN/BN mixed compounds on DFT level." In IMEC2024-2nd International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions: Book of abstracts, pp. 70-70. Belgrade: Vinča Institute of Nuclear Sciences-National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, **2024**.

43. Zagorac, Jelena, **Dušica Jovanović**, Dejan Zagorac, Tamara Škundrić, Milan Pejić, Vesna Šrot, and Branko Matović. "Multidisciplinary approach in investigating ZnO/ZnS core/shell nanostructures." In IMEC2024-2nd International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions: Book of abstracts, pp. 72-72. Belgrade: Vinča Institute of Nuclear Sciences-National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, **2024**.

44. Pejić, Milan, Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Tamara Škundrić, **Dušica Jovanović**, and Branko Matović. "Energy Landscape Exploration of Novel Rare Earth Chalcogenides LaXY (X= O, S; Y= I, F)." In IMEC2024-2nd International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions: Book of abstracts, pp. 76-76. Belgrade: Vinča Institute of Nuclear Sciences-National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, **2024**.

45. Zagorac, Dejan, Constantin Buyer, Jelena Zagorac, Hagen Grossholz, Sarah Wolf, Tamara Škundrić, Milan Pejić, **Dušica Jovanović**, Christian J. Schön, and Thomas Schleid. "Study of lanthanum fluoride selenides using a combination of crystal structure prediction and DFT calculations with experimental synthesis and characterization." In IMEC2024-2nd International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions: Book of abstracts, pp. 47-47. Belgrade: Vinča Institute of Nuclear Sciences-National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, **2024**.

46. **Jovanović, Dušica**, Christian J. Schön, Dejan Zagorac, Branko Matović, Aleksandra Zarubica, and Jelena Zagorac. "Energy landscape of glutamine (L) on pristine and Au/Ag/Cu

doped anatase surfaces with potential biomedical applications." In CYSC-2025: 16th ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics: Book of abstracts, pp. 74-75. Novi Sad: Faculty of Technology, **2025**.

47. **Jovanović, Dušica**, Dejan Zagorac, Christian Schön, Branko Matović, Aleksandra Zarubica, and Jelena Zagorac. "New hybrid organic-inorganic perovskites: Substitutional effects on the energy landscape of guanidinium-BX₃ B=(Be²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺) and X=(I⁻, F⁻)." In 5th International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications: Book of abstracts, pp. 45-46. Belgrade: Faculty of Physical Chemistry, **2025**.

48. **Jovanović, Dušica**, Dejan Zagorac, Christian Schön, Branko Matović, Milan Pejić, Tamara Škundrić, Aleksandra Zarubica, and Jelena Zagorac. "Energy landscape of new hybrid organicinorganic perovskites: Guanidinium-BX₃ substituted by B=(Be²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺) and X=(I⁻, F⁻)." In 8CSCS-2025: 8th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials: Programme and the Book of Abstracts, pp. 64-64. Belgrade: Institute for Multidisciplinary Research, **2025**.

49. Pejić, Milan, Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Tamara Škundrić, **Dušica Jovanović**, Matej Fonović, and Branko Matović. "Modeling of multicomponent rare earth compounds: energy landscape exploration, structure prediction, and electronic properties calculation." In 8CSCS-2025: 8th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials: Programme and the Book of Abstracts, pp. 87-88. Belgrade: Institute for Multidisciplinary Research, **2025**.

50. Zagorac, Dejan, Constantin Buyer, Jelena Zagorac, Tamara Škundrić, Milan Pejić, **Dušica Jovanović**, Christian Schön, and Thomas Schleid. "Kovin algorithm: bridging the gap between theory and experiment." In 8CSCS-2025: 8th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials: Programme and the Book of Abstracts, pp. 48-48. Belgrade: Institute for Multidisciplinary Research, **2025**.

51. **Jovanović, Dušica**, Christian J. Schön, Dejan Zagorac, Branko Matović, Milan Pejić, Tamara Škundrić, Aleksandra Zarubica, and Jelena B. Zagorac. "DFT Study of Glutamine (L) Interactions with Pristine and Au/Ag/Cu Doped TiO₂ Surfaces: Energy Landscape and Potential Biomedical Applications." Advances in Solid State Physics and New Materials-30 years of the

Center for Solid State Physics and New Materials at the Institute of Physics Belgrade: Book of Abstracts (2025): 164-164.

M50 – Часописи националног значаја (M50):

M54 - Домаћи новопокрнути научни часопис

1. Tamara Škundrić, Dejan Zagorac, Milan Pejić, **Dušica Jovanović**, Jelena Zagorac, Matej Fonović, and Branko Matović. "Theoretical modifications of CrSi₂N₄ at extreme conditions." *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions* 5, no. 2 (2024): 92-105.
2. **Dušica Jovanović**, Dejan Zagorac, Aleksandra Zarubica, Matej Fonović, and Jelena B. Zagorac. "DFT Study of Crystalline TiO₂ Phase Transitions Applicable in Extreme Environments." *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions* 4, no. 1 (2023): 30-37.
3. Jelena Zagorac, Dejan Zagorac, **Dušica Jovanović**, Milan Pejić, Tamara Škundrić, and Branko Matović. "Ab Initio Investigations and Behaviour of the α -Ce₂O₃ Phase in the Extreme Pressure Conditions." *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions* 2, no. 2 (2021): 36-43.
4. **Dušica Jovanović**, Jelena Zagorac, Branko Matović, Aleksandra Zarubica, and Dejan Zagorac. "Structural, electronic and mechanical properties of superhard B₄C from first principles." *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions* 1, no. 1 (2020): 19-27.

14. Изјаве аутора

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

ПРЕДВИЂАЊЕ СТРУКТУРА, ЕНЕРГЕТСКИ ПЕЈЗАЖИ И ИСПИТИВАЊЕ СВОЈСТАВА ЧИСТИХ И ДОПИРАНИХ ЈЕДИЊЕЊА НА БАЗИ TiO₂ И ХИБРИДНИХ ОРГАНСКО-НЕОРГАНСКИХ МАТЕРИЈАЛА

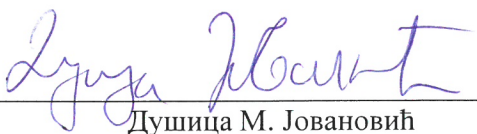
која је одбрањена на Природно-математичком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивала на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредила ауторска права, нити злоупотребила интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу 13.03.2026

Потпис аутора дисертације:


Душица М. Јовановић

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

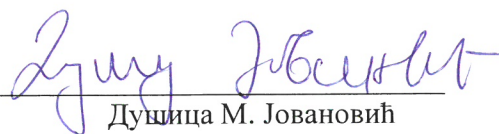
Наслов дисертације:

**ПРЕДВИЂАЊЕ СТРУКТУРА, ЕНЕРГЕТСКИ ПЕЈЗАЖИ И
ИСПИТИВАЊЕ СВОЈСТАВА ЧИСТИХ И ДОПИРАНИХ ЈЕДИЊЕЊА НА БАЗИ
TiO₂ И ХИБРИДНИХ ОРГАНСКО-НЕОРГАНСКИХ МАТЕРИЈАЛА**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предала за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 13.03.2026.

Потпис аутора дисертације:


Душица М. Јовановић

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

ПРЕДВИЂАЊЕ СТРУКТУРА, ЕНЕРГЕТСКИ ПЕЈЗАЖИ И ИСПИТИВАЊЕ СВОЈСТАВА ЧИСТИХ И ДОПИРАНИХ ЈЕДИЊЕЊА НА БАЗИ TiO_2 И ХИБРИДНИХ ОРГАНСКО-НЕОРГАНСКИХ МАТЕРИЈАЛА

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)

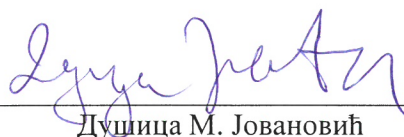
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, 13.03.2026.

Потпис аутора дисертације:



Душица М. Јовановић