



УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
ДЕПАРТМАН ЗА ХЕМИЈУ



Тамара М. Шкундрић

**ЕНЕРГЕТСКИ ПЕЈЗАЖИ И
ПРЕДВИЂАЊЕ СТРУКТУРА НАПРЕДНИХ
И БИО-ИНСПИРИСАНИХ МАТЕРИЈАЛА,
ИСПИТИВАЊЕ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ
БИОГЕНИХ ЈЕДИЊЕЊА КАЛЦИЈУМА**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Ниш, 2024.



УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
ДЕПАРТАМАН ЗА ХЕМИЈУ



Тамара М. Шкундрић

**ЕНЕРГЕТСКИ ПЕЈЗАЖИ И
ПРЕДВИЂАЊЕ СТРУКТУРА НАПРЕДНИХ
И БИО-ИНСПИРИСАНИХ МАТЕРИЈАЛА,
ИСПИТИВАЊЕ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ
БИОГЕНИХ ЈЕДИЊЕЊА КАЛЦИЈУМА**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Текст ове докторске дисертације ставља се на увид јавности,
у складу са чланом 30., став 8. Закона о високом образовању
("Сл. гласник РС", бр. 76/2005, 100/2007 – аутентично тумачење, 97/2008, 44/2010,
93/2012, 89/2013 и 99/2014)

НАПОМЕНА О АУТОРСКИМ ПРАВИМА:

Овај текст сматра се рукописом и само се саопштава јавности (члан 7. Закона о ауторским и сродним правима, "Сл. гласник РС", бр. 104/2009, 99/2011 и 119/2012).

Ниједан део ове докторске дисертације не сме се користити ни у какве сврхе, осим за упознавање са њеним садржајем пре одбране дисертације.

Ниш, 2024.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS



Tamara M. Škundrić

**ENERGY LANDSCAPES AND STRUCTURE
PREDICTION OF ADVANCED AND BIO-
INSPIRED MATERIALS, INVESTIGATION
OF MATERIALS BASED ON BIOGENIC
CALCIUM COMPOUNDS**

DOCTORAL DISSERTATION

Niš, 2024.

МЕНТОР:

Др Александра Р. Зарубица

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

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

Др Дејан Загорац

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

Др Владимир Жикић

редовни професор Природно-математичког факултета, Департмана за биологију и екологију, Универзитета у Нишу

Др Марјан Ранђеловић

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

Др Јелена Загорац

виши 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:	Тамара М. Шкундрић
Ментор, МН:	Александра Р. Зарубица
Наслов рада, НР:	ЕНЕРГЕТСКИ ПЕЈЗАЖИ И ПРЕДВИЂАЊЕ СТРУКТУРА НАПРЕДНИХ И БИО-ИНСПИРИСАНИХ МАТЕРИЈАЛА, ИСПИТИВАЊЕ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ БИОГЕНИХ ЈЕДИЊЕЊА КАЛЦИЈУМА
Језик публикације, ЈП:	српски
Језик извода, ЈИ:	српски/енглески
Земља публикавања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје, УГП:	Србија
Година, ГО:	2024.
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, ФО: <small>(поглавља/страница/ цитата/табела/слика/графика/прилога)</small>	11 поглавља; 263 стране; 353 референце; 45 табела; 93 слике
Научна област, НО:	Хемија
Научна дисциплина, НД:	Примењена и индустријска хемија
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Енергетски пејзажи, предвиђање структура, напредни и био-инспирисани матријали, биогена једињења калцијума
УДК	502.171 : (66.017/.18 + 669.891)
Чува се, ЧУ:	Библиотека
Важна напомена, ВН:	Дисертација је део истраживања у оквиру истраживачке теме број 1702313: “Теоријско истраживање напредних материјала у стандардним и екстремним условима”. Коришћене лабораторије: Лабораторија за материјале ИНН „Винча”, Лабораторија за физичку хемију ИНН “Винча”, Лабораторија Технолошко-металуршког факултета у Београду, Лабораторија природно-математичког факултета у Нишу, Лабораторија за хемију и технологију Технолошког факултета, Универзитета у Нишу.

Извод, ИЗ:	У циљу развоја нових напредних материјала испитивани су различити познати (Si-B) и непознати (Cr-Si-N) системи. Коришћене су различите квантно-хемијске методе ради проналажења нових могућих мета(стабилних) структура у датим системима, а сви потенцијални структурни кандидати потом су локално оптимизовани на <i>ab initio</i> нивоу. Локална оптимизација базирана је на теорији функционала густине (DFT) и спроведена је са различитим функционалима ради поређења резултата. Истраживани су и био-инспирисани материјали добијени из биолошких лако доступних, јефтиних и обновљивих материјала са високим садржајем једињења калцијума. Након одговарајуће хемијске и термијске припреме и активације, ови материјали могу представљати исплатив и одржив извор оксида калцијума, који се успешно може користити као катализатор у производњи алтернативних горива.										
Датум прихватања теме, ДП:	23.09.2022.										
Датум одбране, ДО:											
Чланови комисије, КО:	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="400 1010 592 1055">Председник:</td> <td data-bbox="592 1010 1458 1055"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 1055 592 1099">Члан:</td> <td data-bbox="592 1055 1458 1099"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 1099 592 1144">Члан:</td> <td data-bbox="592 1099 1458 1144"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 1144 592 1189">Члан:</td> <td data-bbox="592 1144 1458 1189"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 1189 592 1234">Члан, ментор:</td> <td data-bbox="592 1189 1458 1234"></td> </tr> </table>	Председник:		Члан:		Члан:		Члан:		Члан, ментор:	
Председник:											
Члан:											
Члан:											
Члан:											
Члан, ментор:											



ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	Monograph
Type of record, TR :	textual / graphic
Contents code, CC :	doctoral dissertation
Author, AU :	Tamara M. Škundrić
Mentor, MN :	Aleksandra R. Zarubica
Title, TI :	ENERGY LANDSCAPES AND STRUCTURE PREDICTION OF ADVANCED AND BIO-INSPIRED MATERIALS, INVESTIGATION OF MATERIALS BASED ON BIOGENIC CALCIUM COMPOUNDS
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	Serbian/English
Country of publication, CP :	Serbia
Locality of publication, LP :	Serbia
Publication year, PY :	2024.
Publisher, PB :	author's reprint
Publication place, PP :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	11 chapters; 263 pages; 353 ref.; 45 tables; 93 pictures;
Scientific field, SF :	Chemistry
Scientific discipline, SD :	Applied and Industrial Chemistry
Subject/Key words, S/KW :	Energy landscapes, structure prediction, advanced and bio-inspired materials, biogenic calcium compounds
UC	502.171 : (66.017/.18 + 669.891)
Holding data, HD :	library
Note, N :	The dissertation is part of the research projects 1702313: Theoretical research of advanced materials under standard and extreme conditions. Laboratories used: Department of Materials and Department of Physical Chemistry of Institute of Nuclear Sciences "Vinča" in Belgrade, Laboratories of the Faculty of Technology and Metallurgy in Belgrade, Laboratories of Faculty of Sciences and Mathematics in Niš, Chemistry and Technology Laboratory of the Faculty of Technology, University of Niš.

Abstract, AB :	<p>In order to develop new advanced materials, different known (Si-B) and unknown (Cr-Si-N) systems were investigated. Various quantum-chemical methods were used to find new possible meta(stable) structures in the given systems, and all potential structural candidates were then locally optimized at the ab initio level. The local optimization is based on density functional theory (DFT) and was performed with different functionals to compare the results. Bio-inspired materials obtained from biologically readily available, cheap and renewable materials with a high content of calcium compounds were also investigated. After appropriate chemical and thermal preparation and activation, these materials can represent a cost-effective and sustainable source of calcium oxide, which can be successfully used as a catalyst in the production of alternative fuels.</p>
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	23.09.2022.
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:	Енергетски пејзажи и предвиђање структура напредних и био-инспирираних материјала, испитивање материјала на бази биогених једињења калцијума
Резиме:	<p>У циљу развоја нових напредних материјала испитивани су различити познати (Si-B) и непознати (Cr-Si-N) системи. Коришћене су различите квантно-хемијске методе ради проналажења нових могућих мета(стабилних) структура у датим системима, а сви потенцијални структурни кандидати потом су локално оптимизовани на <i>ab initio</i> нивоу. Локална оптимизација базирана је на теорији функционала густине (DFT) и спроведена је са различитим функционалима ради поређења резултата. Истраживани су и био-инспирирани материјали добијени из биолошких лако доступних, јефтених и обновљивих материјала са високим садржајем једињења калцијума. Након одговарајуће хемијске и термијске припреме и активације, ови материјали могу представљати исплатив и одржив извор оксида калцијума, који се успешно може користити као катализатор у производњи алтернативних горива.</p>
Научна област:	Хемија
Научна дисциплина:	Примењена и индустријска хемија
Кључне речи:	Енергетски пејзажи, предвиђање структура, напредни и био-инспирирани матријали, биогена једињења калцијума
УДК:	502.171 : (66.017/.18 + 669.891)
CERIF класификација:	P 410: Теоријска хемија, квантна хемија T 150: Технологија материјала
Тип лиценце Креативне заједнице:	CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	Dr Aleksandra Zrubica, Full Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science and Mathematics, University of Niš
Title:	Energy landscapes and structure prediction of advanced and bio-inspired materials, investigation of materials based on biogenic calcium compounds
Abstract:	<p>In order to develop new advanced materials, different known (Si-B) and unknown (Cr-Si-N) systems were investigated. Various quantum-chemical methods were used to find new possible meta(stable) structures in the given systems, and all potential structural candidates were then locally optimized at the ab initio level. The local optimization is based on density functional theory (DFT) and was performed with different functionals to compare the results.</p> <p>Bio-inspired materials obtained from biologically readily available, cheap and renewable materials with a high content of calcium compounds were also investigated. After appropriate chemical and thermal preparation and activation, these materials can represent a cost-effective and sustainable source of calcium oxide, which can be successfully used as a catalyst in the production of alternative fuels.</p>
Scientific Field:	Chemistry
Scientific Discipline:	Applied and Industrial Chemistry
Key Words:	Energy landscapes, structure prediction, advanced and bio-inspired materials, biogenic calcium compounds
UDC:	502.171 : (66.017/.18 + 669.891)
CERIF Classification:	P 410: Theoretical chemistry, quantum chemistry T 150: Material technology
Creative Commons License Type:	CC BY-NC-ND

Ова докторска дисертација представља резултат дугогодишњег теоријског и експерименталног рада у оквиру истраживања на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја ИИИИ 45012 под руководством др Бранка Матовића, у оквиру тема 1702001, 1702101, 1702201 под руководством др Јелене Малеташкић и теме 1702313 којом руководи др Дејан Загорац.

Изработом рада руководили су проф. др Александра Зарубица, редовни професор Природно-математичког факултета у Нишу и др Дејан Загорац, виши научни сарадник ИИИИ „Винча“. Искрено се захваљујем проф. др Александри Зарубици, пре свега, на прихватању менторства, као и на њеном несебичном ангажовању, стрпљењу, стручној помоћи током израде дисертације и свеобухватној подршци.

Велику захвалност дугујем др Дејану Загорцу, вишем научном сараднику ИИИИ „Винча“ на идејама, саветима и знању које ми је пренео, а које је драгоцено за мене као истраживача и од великог значаја за мој будући рад и усавршавање. Захваљујем се такође на помоћи, несебичној подршци и разумевању коју ми је пружао у току докторских студија и израде ове дисертације.

Др Бранку Матовићу најискреније се захваљујем на указаном поверењу, као и на идејама, саветима и помоћи током израде ове дисертације.

Већи део истраживања обухваћених овом дисертацијом урађен је у Лабораторији за материјале 170, Института за нуклеарне науке „Винча“. Искрено захваљујем др Јелени Загорац на пруженој помоћи при теоријским истраживањима, као и колегицима др Марији Прекајски Ђорђевић и др Светлани Дмитровић на подршци током извођења експерименталног дела истраживања. Захвалност дугујем и колеги Алекси Луковићу за несебичну помоћ у припреми узорака, као и осталим колегицима и колегама из Лабораторије за материјале ИИИИ „Винча“ на стручној и пријатељској подршци коју су ми пружили приликом реализације ове дисертације.

Део истраживања урађен је у Лабораторији за индустријску и примењену хемију Департамента за хемију Природно-математичког факултета у Нишу и овом приликом најсрдачније се захваљујем др Радомиру Љупковићу, доценту Природно-математичког факултета у Нишу.

Такође, велику захвалност изражавам и проф. др Александри Дапчевић (Технолошко-металуришки факултет у Београду), др Жељку Радовановићу (Технолошко-металуришки факултет у Београду) и др Братиславу Тодоровићу (Технолошки факултет, Универзитет у Нишу) за пружену могућност експерименталног рада и размену мишљења.

На крају, упућујем најдубљу захвалност својој породици и пријатељима за неизмерну љубав и подршку која ми је била ослонац на сваком кораку.

Садржај

1. Увод	1
2. Теоријски преглед	6
2.1. Напредни материјали	7
2.1.1. Материјали на бази нитрида са хромом (Cr) и силицијумом (Si)	7
2.1.2. Материјали из групе силицијум-борида (Si-B)	9
2.1.3. Биоматеријали и био-инспирирани материјали	12
2.2. Енергетски пејзажи и предвиђање структура	14
2.3. Основи теоријских метода	20
2.3.1. Шредингерова једначина	21
2.3.2. Борн – Опенхајмер апроксимација (Born - Oppenheimer)	22
2.3.3. Хартри-Фок теорија (Hartree-Fock)	23
2.3.4. Теорија функционала густине (DFT)	25
2.3.5. Базични сетови	28
2.4. Методе предвиђања структура и структурне оптимизације	30
2.4.1. Глобална оптимизација – Global Optimisation (GO)	31
2.4.2. Симулирано каљење – Simulated annealing (SA)	32
2.4.3. Метода рударења података – Data Mining (DM)	33
2.4.4. Метода атомске замене у примитивној ћелији – PCAE	36
2.5. Локална оптимизација – Local Optimisation (LO)	37
2.6. Кристалографска анализа – KPLoT програм	37
2.7. Визуализација структура – VESTA програм	38
3. Добијање биодизела на бази различитих биолошких материјала	39
3.1. Физичко-хемијске карактеристике и стандарди квалитета биодизела	40
3.2. Сировине за производњу биодизела	40
3.2.1. Традиционалне сировине за производњу биодизела	41
3.2.2. Алтернативне сировине	41
3.2.3. Отпадна коришћена уља	42
3.3. Преглед катализатора за процес добијања биодизела	42
3.4. Примена хетерогених катализатора у процесу добијања биодизела	43
3.5. Трансестерификација	44
4. Експериментални део	46
4.1. Припрема и модификација материјала	47
4.1.1. Узорковање и припрема катализатора	47
4.1.2. Термички третмани	49
4.2. Карактеризација материјала	51

4.2.1. Структурна својства (Рендгенска структурна анализа – XRD).....	51
4.2.2. Нискотемпературна адсорпција и десорпција (течног) азота за карактеризацију порозног система материјала	52
4.2.3. Морфолошка својства катализатора (Скенирајућа електронска микроскопија)	52
4.2.4. Површинска својства катализатора (Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR)).....	53
4.2.5. Термијска својства катализатора (Термогравиметријска и диференцијална термијска анализа)	53
4.3. Реакција добијања алтернативног горива.....	53
4.4. Гасна хроматографија са масеном детекцијом (GC-MS).....	55
5. Резултати и дискусија проучавања напредних материјала	56
5.1. Резултати испитивања новог Cr ₂ SiN ₄ система мултиметодским приступом	57
5.1.1. Предвиђање структура методом глобалне оптимизације (GO)	58
5.1.2. Предвиђање структура методом рударења података (DM).....	69
5.1.3. Предвиђање структура новом методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE)	76
5.1.4. Упоредна анализа пронађених структура	81
5.1.5. Ab initio оптимизација структура.....	85
5.1.6. E(V) криве зависности енергије од запремине.....	85
5.1.7. H(p) криве зависности енталпије од притиска.....	86
5.2. Резултати испитивања новог CrSi ₂ N ₄ система мултиметодским приступом	87
5.2.1. Предвиђање структура методом глобалне претраге (GO)	88
5.2.2. Предвиђање структура методом рударења података (DM).....	93
5.2.3. Предвиђање структура новом методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE)	95
5.2.4. Упоредна анализа пронађених структура	96
5.2.5. Ab initio оптимизација структура.....	98
5.2.6. E(V) криве зависности енергије од запремине.....	104
5.2.7. Механичка својства при стандардним и високим притисцима.....	105
5.3. Резултати испитивања Cr-Si-N система у екстремним условима.....	108
5.3.1. Резултати испитивања Cr ₂ SiN ₄ система у екстремним условима	108
5.3.2. Резултати испитивања CrSi ₂ N ₄ система у екстремним условима	113
5.4. Резултати испитивања структура и напредних особина SiB ₆ једињења	125
5.4.1. Предвиђање структура методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE) и методом рударења података (DM)	126
5.4.2. Упоредна анализа пронађених структура	127
5.4.3. Ab initio оптимизација структура.....	128

5.4.4. Прорачунавање еластичних константи силицијум хексаборида (SiB_6)	132
5.4.5. Прорачунавање механичких својстава SiB_6 материјала.....	135
6. Резултати и дискусија испитивања једињења калцијума биогеног порекла.....	139
6.1. Карактеризација сирових, некалцинисаних прахова $CaCO_3$ биогеног порекла	140
6.1.1. Фазна карактеризација прахова рендгенском структурном анализом (XRD). 140	
6.1.2. Карактеризација површинских својстава материјала применом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом	144
6.1.3. Нискотемпературна адсорпција и десорпција (течног) азота за карактеризацију порозног система материјала применом Брунауер, Емет и Телер методе (Brunauer-Emmett-Teller).....	146
6.1.4. Карактеризација рељефа површине сировог, некалцинисаног материјала применом скенирајуће електронске микроскопије	148
6.1.5. Диференцијална сканирајућа калориметрија и термогравиметријска анализа за одређивање термичких својстава сирових материјала	149
6.2. Карактеризација калцинисаних прахова $CaCO_3$ биогеног порекла	153
6.2.1. Фазна карактеризација калцинисаних прахова рендгенском структурном анализом.....	153
6.2.2. Нискотемпературна адсорпција и десорпција (течног) азота за карактеризацију порозног система материјала применом Брунауер, Емет и Телер методе (Brunauer-Emmett-Teller).....	161
6.2.3. Карактеризација рељефа површине калцинисаног материјала	163
6.2.4. Термогравиметријска и диференцијална термичка анализа за одређивање термичких/термичких својстава калцинисаних материјала	164
6.3. Примена припремљеног био-материјала као катализатора за добијање алтернативног горива	169
6.4. Гасна хроматографија са масеном детекцијом (GC-MS) за испитивање производа хемијских реакција.....	170
6.5. Анализа производа реакције	173
7. Теоријско истраживање једињења калцијума биогеног порекла	180
7.1. Предвиђање структура методом рударења података (DM)	182
7.2. Упоредна анализа пронађених експерименталних и теоријских структура.....	183
7.3. <i>Ab initio</i> оптимизација структура.....	185
8. Закључак	192
9. Литература	200
10. Извод	229
11. Summary	232
12. Биографија	235
13. Библиографија	237
14. Изјаве аутора.....	245

1. Увод

Истраживање материјала представља интердисциплинарну науку, а новија истраживања често захтевају блиску интеграцију теоријских прорачуна и експеримената како би се фундаментално разумеле структуре и својства неког материјала, могућности њихове синтезе, као и обраде [1]. Овакав приступ испитивању нових материјала даје бројне предности, а од нарочитог је значаја када је експеримент тешко, или чак немогуће извести. Данас су развијене различите методе које пружају бројне могућности, од валидације експерименталних истраживања до откривања и дизајнирања нових материјала. Применом различитих теоријских прорачуна могуће је предвидети постојање нових једињења или стабилних модификација већ познатих молекула, што је често праћено и експерименталним приступом. Међутим, применом ових прорачуна могуће је предвидети и нова једињења и нове (мета) стабилне модификације потпуно нових и непознатих система, где уопште не постоји могућност за извођење експеримента.

Материјали на бази нитрида са Cr и Si, представљају потпуно нове, неистражене материјале, а систем Cr-Si-N до сада је успешно синтетисан и примењен само у облику превлака или танких филмова. Досадашња истраживања указују на то да се додавањем одговарајуће количине силицијума у CrSiN превлакама, значајно може повећати њихова тврдоћа [2-4], отпорност на хабање [3-5], као и отпорност на оксидацију [6], а побољшавају се и механичке и триболошке карактеристике [7]. Садржај силицијума у филмовима такође утиче и на величину кристалита и кристалну структуру CrN, што доводи до промене у морфологији филмова [8]. Бројне студије указале су на постојање Si₃N₄ аморфне фазе, за коју се сматра да може утицати на развој нових материјала са побољшаним карактеристикама [8]. Резултати једне од студија указују да CrSiN и CrN премази могу значајно побољшати отпорност на хабање 316L челика у морској води. Примећено је да CrSiN премази имају бољу отпорност на корозију у морској води у поређењу са CrN премазима [9]. Међутим, друго истраживање показало је да CrSiN премази показују одличну отпорност на хабање у сувим условима средине, док је у влажним условима средине отпорност на хабање овог премаза прилично лоша, што имплицира да ипак нису најбоље решење за примену у влажним условима средине [10]. Ови материјали имају веома широку примену и користе се као премази разних алата за сечење, премази отпорни на хабање, у микроелектронским уређајима [6, 8], као и за израду калупа и аутомобилских компоненти [4]. Веома широка потенцијална примена чини овај материјал веома интересантним са научног и технолошког аспекта, због чега

је истраживана могућност добијања Cr-Si-N материјала стабилних у нормалним и екстремним условима, где се очекују и напредне особине. Пре свега, оваква открића отварају могућности за унапређење перформанси материјала у различитим окружењима, што може имати значајне примене у индустрији.

Друга група испитиваних материјала су силицијум-бориди, који због својих изузетних карактеристика и веома широке примене, представљају веома интересантну групу материјала за истраживање. Силицијум бориди су лака керамичка једињења формирана између силицијума и бора, и сматрају се веома енигматичним рефракторним једињењима [11]. Силицијум бориде карактерише одлична електрична проводљивост [12], висок степен тврдоће [12, 13], умерена тачка топљења, и мала специфична тежина [12, 13]. Сматра се да силицијум-бориди имају потенцијал за примену као високотемпературни термоелектрични материјали [14], као и за разне друге примене на високим температурама [11]. Међутим, упркос одличним својствима које поседује, примена силицијум-хексаборида била је доста ограничена управо због бројних проблема који су се јављали приликом синтезе овог једињења, користећи конвенционалне технике синтеровања. Стога, у новијим истраживањима представљене су такође и неке нове методе синтетисања силицијум-борида [15-18], а сматра се и да ови материјали могу бити веома корисни за различите високотемпературне соларне-термалне или соларне-електричне примене [19]. Такође, истраживане су и карактеристике SiB_6 једињења у циљу њихове примене у нанотехнологији [19], а генерално се сматра да услед својих изузетних карактеристика имају велики потенцијал у развоју нових напредних материјала. Стога, овај делимично истражен систем је испитиван са циљем откривања нових могућих модификација и начина њихове синтезе, како у стандардним, тако и у екстремним условима. Експериментално потврђене и теоријским методама новооткривене структуре, даље су испитиване у циљу прорачунавања њихових механичких и еластичних својстава, што је од нарочитог интереса за примењену хемију и хемијску индустрију. Даље испитивање силицијум бориди са циљем развоја нових напредних материјала, који су стабилни како у амбијенталним, тако и у условима високог притиска и/или температуре, представља знатан интерес. Ово истраживање је веома значајно имајући у виду огроман потенцијал и широку примену таквих материјала.

Поред ових, још једна група материјала такође добија све значајније место у новим истраживањима и представља важан аспект савремене науке и технологије. Био-инспирирани материјали могу наћи примену у различитим областима и довести до

развоја нових технологија које могу допринети бољем квалитету живота и унапређењу друштва у целини. Тако се у циљу развоја нових, одрживих и еколошки прихватљивих решења за производњу енергије и управљања отпадом, јавља и све већи интерес за производњу алтернативних горива. Биодизел представља занимљив пример био-инспирисаног материјала у области горива. Производи се из различитих обновљивих биолошких извора попут биљних уља или животињске масноће, што га чини и одрживим извором енергије. Најчешће се добија у процесу трансестерификације, што је био-инспирирани процес заснован на хемијским реакцијама које су сличне онима које се дешавају у природи. Такође, све више студија бави се и испитивањем могућности коришћења неких неконвенционалних материјала као катализатора у производњи биодизела. Коришћење биолошких материјала као катализатора у овом процесу представља одрживо решење које има више користи, укључујући и управљање отпадом. Многи биолошки материјали који се користе за катализу процеса, као што су љуштуре различитих врста шкољки, представљају отпадни део намирнице која се користи за исхрану људи и тиме значајно утичу на загађење средине. Труљење ових љуштура које се често нагомилавају на плажама може представљати значајан проблем, као и изазивање веома непријатног мириса. Коришћење ових материјала у процесу производње биодизела не само што утиче на смањење загађења средине, већ омогућава и рециклирање отпада који би ионако завршио на депонијама или у околини. На тај начин, био-инспирирана решења не само да доприносе производњи одрживог и еколошки прихватљивог горива, већ такође играју важну улогу у смањењу отпада и загађења животне средине. Досадашња испитивања показала су да љуштуре различитих врста речних [20], морских шкољки [21, 22], љуштуре речних [23-26] и морских пужева [27, 28], љуске јаја [29-34], кости рибе [35-39] и други органски материјали имају велики потенцијал за примену као катализатори у производњи алтернативних горива. Љуштуре различитих мекушаца, као и љуске јаја су већински састављене из калцијум-карбоната (CaCO_3). Одговарајућом припремом на високим температурама, ове материјале је могуће претворити у оксиде, пре свега калцијум-оксид (CaO). Калцијум-оксид (CaO) има широку примену као катализатор у различитим реакцијама, укључујући и производњу биодизела. Као катализатор, калцијум-оксид (CaO) може да омогући и убрза одређене хемијске процесе, што га чини одличним избором за коришћење у производњи биодизела.

У овом истраживању циљ је био да се развије алтернативно гориво као нов, обновљив извор енергије. За тај процес, тестиране су љуштуре различитих врста шкољки и пужева, као и љуске јаја. Ови материјали су коришћени за добијање оксида (СаО) и пре њихове примене у реакцијама трансестерификације подвргавани су хемијским и термичким третманима. Процес хемијске и термичке обраде имао је за циљ да унапреди структуру и активност оксида калцијума, што је важно за њихову успешну употребу као катализатора у реакцијама трансестерификације. Тиме се могу побољшати својства оксида, укључујући њихову површинску реактивност и стабилност, што може утицати на ефикасност целокупног процеса производње биодизела. Сакупљени материјал обухватају љуштуре две врсте морских шкољки *Arca noae* L., [*Mytilus edulis* L.], једне речне шкољке *Anodonta cygnea* [L.] и морског пужа *Trochus radiatus* Gmelin. Поред тога, прикупљене су и испитиване љуске кокошијих *Gallus gallus domesticus* L. и ћурећих јаја *Meleagris gallopavo* L., тако да је испитивање укључило шест различитих материјала као потенцијалних обновљивих извора биогеног калцијума.

2. Теоријски преглед

2.1. Напредни материјали

2.1.1. Материјали на бази нитрида са хромом (Cr) и силицијумом (Si)

Сматра се да нанонаука и нанотехнологија имају потенцијал да доведу до револуционарних промена у разним индустријским секторима [40]. Ове области не само што доносе нова научна открића и технологије, већ отварају могућности за иновације и примену у широком спектру области. Стога, развој нових напредних материјала који имају потенцијал за примену у великом броју области, све више добија на значају. У овом истраживању фокус је био на добијању нових напредних материјала који би имали значајне технолошке примене због чега су испитивани различити познати и непознати системи у којима се очекују и напредне особине. Од посебног интереса били су материјали на бази нитрида са хромом (Cr) и силицијумом (Si) који су до тог тренутка били познати само у облику превлака или танких филмова. Ипак, ови материјали су показали изузетне триболошке карактеристике и потенцијално веома широку технолошку примену. Због потенцијалне примене у различитим областима, испитивање могућности синтезе ових Cr-Si-N материјала стабилних у амбијенталним и екстремним условима, представља велики интерес. Такође, детаљнија испитивања повезаности структуре и карактеристика CrSiN превлака на атомском нивоу, могла би значајно да допринесу оптимизацији оваквих премаза.

Прегледом досадашњих истраживања, откривено је да једињење CrN (Слика 2.1. (a)), које је широко коришћено као чврст премаз, поседује различите пожељне карактеристике. Међутим, упркос тим предностима, оно није идеалан избор за примену у екстремним условима због високог коефицијента трења [41-48]. Иако је CrN добро познат и широко коришћен премаз који се сматра веома стабилним, најновија истраживања се фокусирају на додавање елемената, као што је силицијум (Si), са циљем да се додатно побољшају његове карактеристике [49-55]. Уопштено, истраживања триболошких и механичких карактеристика CrSiN премаза показују значајно побољшане карактеристике ових материјала у поређењу са CrN премазима у различитим условима средине. Ова побољшања су уочена како у сувим, тако и у влажним срединама, у акватичним условима, као и при различитим температурним параметрима [3, 8-10, 56-60]. Услед финије кристалне структуре, додавање силицијума може имати значајан утицај и на елиминисање великих љуспастих јама, које су претходно пронађене на површинама са CrN премазом [9]. Обзиром да ове љуспасте јаме могу утицати и на

смањење издржљивости материјала, додавање силицијума може допринети структурној целовитости материјала и спречити формирање оваквих јама. Ово повећање у садржају силицијума такође води и до промене у кристалној структури премаза, а облик честица се мења од троугластог до кружног са дистрибуцијом која тежи да буде равномерна, док се густина премаза повећава [5]. Нанокомпозитни CrSiN танки филмови, обично у облику наноколона и нанокластера CrN усађених у аморфну матрицу Si₃N₄ једињења (Слика 2.1. (б)), такође имају већу тврдоћу и отпорност на оксидацију у поређењу са CrN танким филмовима [44, 45, 52-55]. Повећана тврдоћа CrSiN добија се услед формирања fine нанокомпозитне структуре и пречишћавања CrN кристалита [55, 58], као и растварања силицијума у CrN [61].



Слика 2.1. (а) једињење CrN [62]; (б) Si₃N₄ једињење у праху [63].

Електронска својства CrSiN танких филмова знатно варирају у зависности од њиховог хемијског састава. Успешно су произведени Cr-Si-N филмови коришћењем хибридне технике високоенергетског импулсног магнетронског распршивања (HIPIMS - high power impulse magnetron sputtering) и техником радио-фреквентног магнетронског распршивања (RF - radio frequency magnetron co-sputtering). Варијације у садржају силицијума у резултујућим филмовима показују да је садржај силицијума кључни параметар и да инкорпорација силицијума игра битну улогу у побољшању својстава филма [64]. Стога се сматра да силицијум има снажан утицај на микроструктуру, као и на механичка својства танких филмова [64]. Такође, једна од студија наводи да су танки филмови CrSi(O, N) припремљени коришћењем DC магнетронског распршивања (*Direct Current magnetron sputtering*) или помоћу радио-фреквентних диода (RF - radio frequency), а потом каљени у циљу добијања малих температурних коефицијената отпорности (TCR- *Temperature coefficient of resistivity*) и високе стабилности, посебно погодни за високоомске прецизне отпорнике са плочом отпорности од 20 kΩ [65].

Док CrN показује понашање које је слично металу, додаток азота или силицијума у материјалу може довести до појаве више неметалних карактеристика [66]. Поред тога, истраживања својства трења и хабања премаза на бази CrSi довела су до закључка да CrSiN премази показују боља својства у поређењу са CrSi премазима [67]. Све ове одличне перформансе довеле су до примене Cr-Si-N премаза на површине разних инжењерских компоненти и делова. Тако на пример, примена ових премаза може повећати отпорност на ерозију чврстих честица на деловима авиона који лете у прашњавим срединама као што је наведено у Реф. [68]. Такође, једна друга студија [69], наводи да постоје значајна побољшања у перформансама резног алата обложеног са Cr-Si(9.3 at%)-N у односу на резни алат обложен само са CrN. Још једна слична студија [70], такође наводи супериорну отпорност на хабање и перформансе резног алата обложеног Cr-Si-N премазом. Поред тога, недавна студија [71] описује и метод како да се повећа учинак сечења, као и радни век алатног материјала W18Cr4V брзорезног челика допирањем површинског премаза CrN са силицијумом (Si). Механизам настанка и ширења прелине у површинским превлакама може бити успешно контролисан развојем компресивних напона унутар Cr-Si-N премаза, као и повећањем концентрације силицијума, како је објашњено у једном од истраживања [72]. Поред широке примене у нанотехнологији премаза и 1D и 2D хетеро-структурама, мало је истраживања фокусираних на овај Cr-Si-N систем у кристалној форми.

2.1.2. Материјали из групе силицијум-борида (Si-B)

Досадашња истраживања Si-B система открила су постојање неколико различитих фаза – SiB₃, SiB₄, SiB₆ и SiB_n [73-76]. Иако је овај систем предмет многих студија, мало пажње је посвећено истраживању чистог једињења SiB₆. Једињење силицијум-хексаборида (SiB₆) први пут је описано 1900. године од стране два научника – Хенрија Моисана (*Henri Moissan*) и Алфреда Стока (*Alfred Stock*). Они су га добили након кратког загревања силицијума (Si) (Слика 2.2. (а)) и бора (B) (Слика 2.2. (б)) у глиненој посуди, а настало једињење описали су као резултат стварања црних, неправилних кристала [77]. У једном од првих извештаја, структура једињења силицијум-хексаборида (SiB₆) (Слика 2.2. (в)) описана је као кубична структура *Pm-3m* (no. 221) [78]. Међутим, каснија истраживања су показала да ова структура није механички стабилна [79]. Касније студије представиле су SiB₆ као орторомбичну структуру [11, 80], која је састављена из различитих типова полиедара, као што су

икосаедри, икосихексаедри и неколико изолованих атома бора и силицијума [80]. Једно од испитивања SiB_6 једињења, базирано на теоријском предвиђању структура је указало на постојање металног силицијум хексаборида, $\text{Cmca-B}_6\text{Si}$ који је доказан као динамички и механички стабилан у амбијенталним условима [81]. Осим тога, нека друга истраживања су открила нове предложене фазе силицијум хексаборида (SiB_6), $P21/m - \text{SiB}_6$ и $R3m - \text{SiB}_6$, које су показале својства полупроводника са различитим енергетским процепом (band-gap). Ово откриће има потенцијалну примену у развоју нових рефракторних полупроводника n -типа који би могли да функционишу и у екстремним условима [79].



Слика 2.2. (а) силицијум [82]; (б) бор [83]; (в) Силицијум хексаборид у облику праха [84].

Применом *ab initio* симулација молекуларне динамике (MD) откривено је да су петугаони пирамидални мотиви и B_{12} икосаедарски молекули главна структурна јединица аморфне мреже. Такође, према студији [85], овај аморфни силицијум-хексаборид (SiB_6) показује својства полупроводника са теоријским енергетским процепом (band-gap) од 0.3 eV. У једној од студија откривено је да зрачење доводи до структурне промене, где долази до прелаза из кристалног у аморфно стање. У случају излагања ниским дозама зрачења кристална структура се задржава, док се са повећањем дозе зрачења запажа и повећање аморфизације [86]. Неозрачени SiB_6 под атмосферским притиском и на собној температури испољава орторомбичну симетрију и кристалну структуру просторне групе $Pnnt$ (по. 58), међутим, након излагања зрачењу запажена је промена параметара кристалне решетке. Једно од истраживања [87], открило је да је повећање дозе зрачења имало инверзни ефекат на енергију активације и директно пропорционалан ефекат на запремину решетке. Сматра се да је повећање ћелије последица стреса који су узорци искусили, а који је изазван повећањем дозе гама зрачења.

У још једној студији [88], исти аутори су истакли да гама зрачење такође доводи и до великог броја дефеката, што потом доводи и до повећане оксидације у материјалу. На основу резултата из студије објављене 2020. године [89], откривена је фазна трансформација аморфног силицијум-хексаборида под утицајем притиска, где је забележено да α -SiB₆ услед постепене фазне трансформације прелази у аморфну фазу високе густине (HAD-high-density amorphous phase). Ова фаза се састоји из различито координисаних мотива у распону од четири до осам, али је утврђено да B12 икосаедри опстају и током компресије ове фазе. Интересантно је да се аморфна структура може повратити отпуштањем притиска.

У последњим истраживањима, изазвани многобројним проблемима у конвенционалним техникама синтеровања SiB₆, истраживачи су предложили нове приступе. У једној од студија [17], елемент ретких земаља - лантан (La), идентификован је као изузетно ефикасан у развоју микроструктуре SiB₆ фазе. Овај приступ резултирао је смањењем температуре синтеровања, контролом раста зрна и побољшањем кристалности зрна SiB₆. Такође, постоји и извештај о припремљеним Si-B филмовима из мешавине гасова силана и диборана као изворних материјала. Примењена је метода хемијског таложења из паре (*chemical vapor deposition CVD*) коришћењем високофреквентног индукционог грејања. У студији је истакнуто да при нижем односу B/Si у изворном гасу долази до формирања SiB₄, док се при вишим односима B/Si формира SiB₆ [18]. У неким ранијим истраживањима [12], откривено је да повећање температуре синтеровања доводи и до повећања релативне густине SiB₆. Узорци су достигли густину од 99% при температури синтеровања од 1923 К. Рендгенска анализа након тога је потврдила да је SiB₆ једина присутна фаза. У једној од новијих студија [16] откривено је да се метода „хемијске пећи“ („chemical oven“) такође може користити као једноставан и ефикасан метод за добијање инфрацрвене керамике SiB₆.

Недавна истраживања открила су и да нано-честице SiB₆ које су физички помешане у пентаеритритолу (pentaerythritol-PE) као агенси нуклеирања резултују формирањем композита са значајним побољшањима. Овај композит има већу специфичну топлоту, нижу температуру промене фаза (чврсто-чврсто) и латентну топлоту у односу на чисти пентаеритритол (PE) [90]. Према новијим истраживањима [91], SiB₆ може значајно побољшати перформансе MoSi₂ керамике. Испитивања су показала да увођење SiB₆ фазе значајно повећава отпорност на оксидацију MoSi₂ премаза на ниским и средњим температурама.

Упркос великом броју студија које су се бавиле Si-B системом, веома је мало истраживања посвећено испитивању чистог SiB₆ једињења. Посебно су мало истражена својства овог крајње енигматичног једињења.

2.1.3. Биоматеријали и био-инспирисани материјали

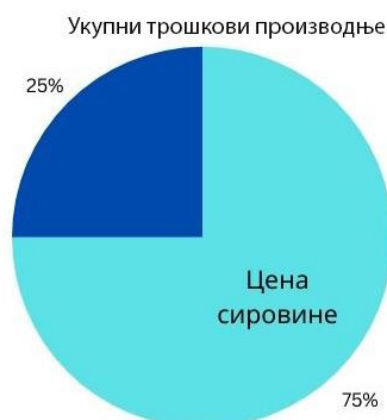
Група материјала која последњих година добија све већи значај јесу био- и био-инспирисани материјали. Ови материјали су посебно важни у светлу проблема исцрпљености природних ресурса и потенцијалног недостатка енергената. Уопште, био-инспирисани материјали могу се дефинисати као различити синтетички материјали који својим карактеристикама, структуром и функцијом имитирају природне материјале или живе организме. Такође, раст популације и пораст потрошње енергије, довео је до све веће потребе за неким алтернативним горивима [92]. Проблеми који произилазе из широке употребе фосилних горива, чине све потребнијим развој обновљивих извора енергије неограниченог трајања са мањим утицајем на животну средину од традиционалних [93].

У последње време, биодизел је све атрактивнији због својих еколошких предности, а нарочито чињенице да се производи из обновљивих извора [94]. Биодизел представља естар масних киселина дугог ланца који се добија од обновљивих и биолошких сировина као што су коришћена животињска маст, биљно уље или алге [95]. Он се сматра одличном алтернативом фосилним горивима, обзиром да је биоразградив, нетоксичан и еколошки прихватљив [22]. Његове физичке и хемијске карактеристике врло су сличне конвенционалном дизелу, што га чини погодним за комерцијализацију [96, 97]. Још једна велика предност биодизела је што спада у обновљиве изворе енергије који се могу користити у комерцијалним дизел моторима без значајних модификација [98].

Биодизел произведен из биомасе има значајне еколошке предности, укључујући смањење киселих киша и ефекта стаклене баште који се јављају при сагоревању. Такође, његова употреба доприноси смањењу емисија CO₂, SO_x и несагорелих угљоводоника током процеса сагоревања [93]. Коришћена јестива уља и масти представљају проблематичан отпад који доприноси загађењу животне средине. Међутим, метил-естри добијени из биљних уља и животињских масти сада су препознати као алтернатива течним фосилним горивима. Стога, поменуте масноће представљају једну од могућности

са значајним потенцијалом у претварању проблематичног отпада у еколошки прихватљиво гориво [99].

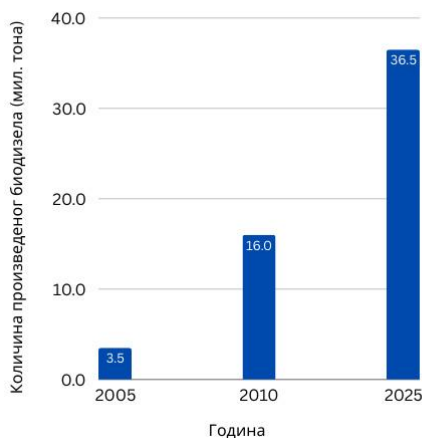
Постоји неколико различитих метода за производњу биодизела, али најзаступљенији и најисплативији је метод трансестерификације [94]. Овај процес укључује реакцију биљне масти или триглицерида са алкохолом у присуству катализатора, као што је киселина или алкалија [100-103]. Развој алтернативних горива попут биодизела има велики значај за квалитет ваздуха и животне средине, доприноси енергетској сигурности као обновљиви извор енергије. Биодизел такође има и добре карактеристике као гориво, укључујући висок цетански број, добро подмазивање, високу ефикасност сагоревања и мању емисију [94, 104, 105]. Међутим, његова производња суочава се са изазовом у виду високе цене сировине (Слика 2.3.), која чини велики део укупних трошкова производње (75-80 %) и тиме доприноси већој цени биодизела у поређењу са конвенционалним дизелом [28].



Слика 2.3. Удео цене сировина у укупним трошковима производње

У последње време биодизел је стекао значајну пажњу због својих еколошких предности и чињенице да представља обновљиви извор енергије у поређењу са конвенционалним дизелом, који је фосилно гориво. Ово је од великог значаја, посебно имајући у виду потенцијално ограничену доступност фосилних извора енергије. Од недавно постаје све привлачнији због својих еколошких предности, обзиром да је утврђено да су биодизел горива нетоксична и биоразградива. Ово отвара врата за његову широку примену, посебно у програмима који теже ка биоразградивости и одрживости [106]. Због свих предности које нуди, као и његове биоразградивости, производња биодизела је постала изузетно значајна и даје јој се предност у односу на фосилна горива.

Глобална производња биодизела значајно је порасла у последњих неколико деценија (Слика 2.4.). На пример, у 2005. години износила је 3,5 милиона тона, а до 2010. године достигла је 16 милиона тона. Прогнозе показују да би производња могла наставити да расте, са очекиваним бројем од преко 36,5 милиона тона биодизела до 2025. године [95].



Слика 2.4. Графички приказ глобалне производње биодизела: подаци за 2005. и 2010. годину, уз предикцију за 2025. годину.

2.2. Енергетски пејзажи и предвиђање структура

Многе савремене научне студије из области хемије и испитивања материјала не ограничавају се само на емпиријски приступ, већ интегришу теоријска и експериментална испитивања [107-111]. Сматра се, да се на основу теоријских истраживања може предложити експериментални пут хемијске синтезе, предвидети њихов исход, као и предвидети или оповргнути првобитно постављена хипотеза [112]. Концепт енергетског пејзажа сматра се све значајнијим у разумевању структурних, термодинамичких и динамичких својстава различитих органских и неорганских материја [113]. Стога, постоје и различити методи који се користе у предвиђању структура [114-124] и њихових својстава [125, 126]. Истраживање енергетских пејзажа има кључну улогу у детерминисању или предвиђању могућих структура наноматеријала, као и испитивању њихове стабилности. Енергетски пејзажи пружају информације о стабилности постојећих конфигурација, као и о највероватнијим путевима њихове трансформације [127]. Такође, G42+ код омогућава примену неколико моћних глобалних и локалних метода истраживања пејзажа за различите врсте наноматеријала и њихове

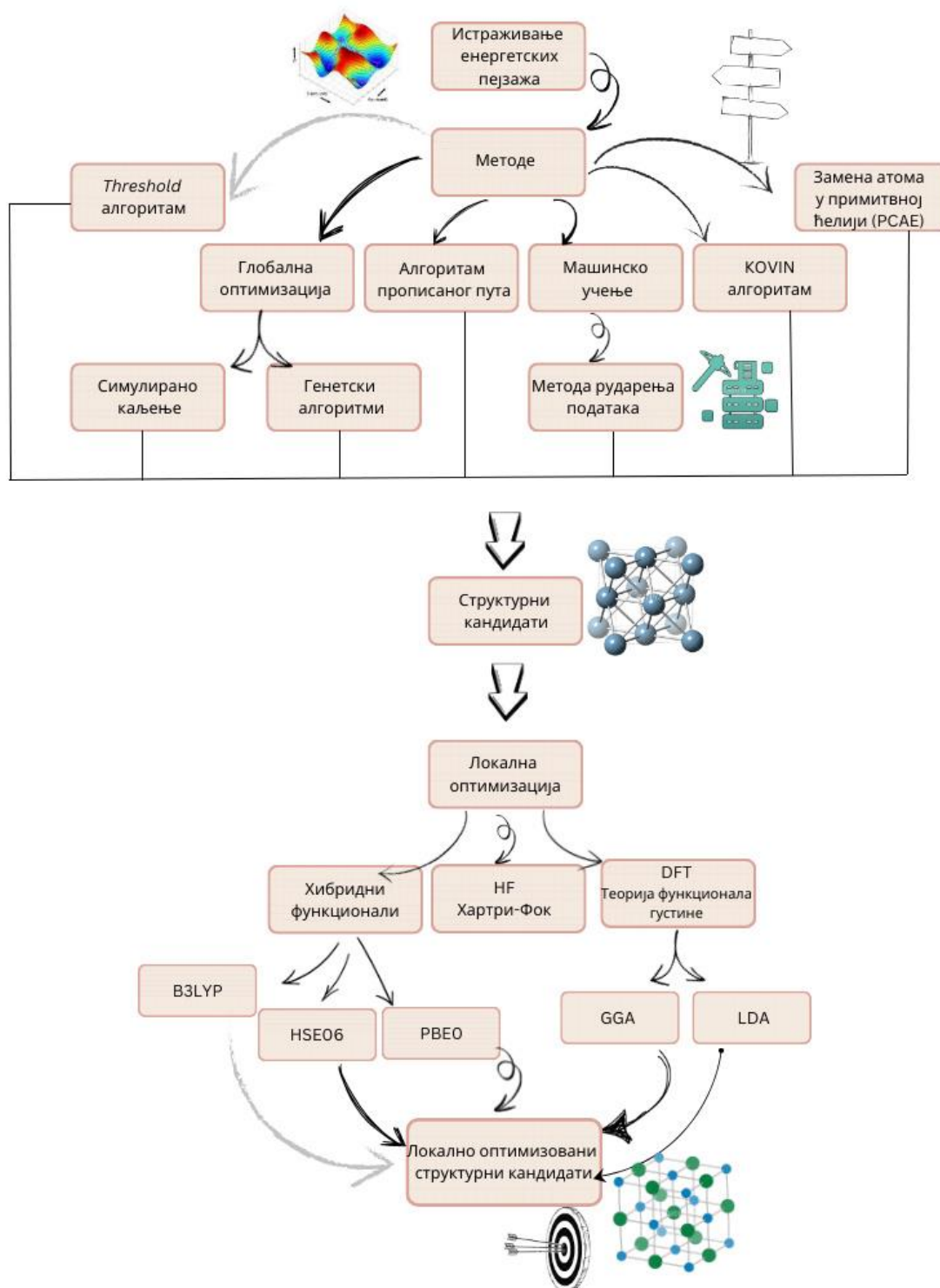
комбинације, што може бити од изузетне важности за дизајнирање нових класа материјала са жељеним карактеристикама [128].

Према једној од студија, испитивање енергетских пејзажа за кристалне форме, као и за неуређене системе, наглашава значај локалног окружења саме структуре и указује да разматрање само структуре није довољно и може довести до погрешних резултата [113]. Испитивање прецизности *ab initio* приступа у предвиђању структура различитих бинарних система метала, резултирало је закључком да је поређење између експерименталних података и *ab initio* резултата охрабрујуће. Велики број основних стања је тачно предвиђен, што указује на то да се разлике у релативној енергији добро репродукују коришћењем LDA/GGA приступа. У одређеним случајевима примећује се значајна разлика између резултата експеримента и *ab initio* приступа. Системе код којих се ова разлика појављује требало би даље истражити, како би се утврдило да ли је реч о грешци у експерименту или проблему са *ab initio* методологијом [129]. Развојем нових алгоритама превазиђени су и бројни проблеми који су се јављали код предвиђања структура у неком систему. Увођење *ab initio* енергетске функције током фазе глобалне оптимизације предвиђања структура, може повећати прецизност предвиђања и смањити ризик да се превиде неке важне модификације које нису прецизно моделоване коришћењем емпиријских потенцијала [130, 131]. Такође се сматра и да је *ab initio* истраживање енергетског пејзажа применом Монте Карло (Monte Carlo random walk) базиране технике, као што је симулирано каљење, изводљиво (Слика 2.5.). Овај приступ додатно може повећати прецизност у предвиђању стабилних кристалних модификација хемијских система [130].

У системима који садрже комплексне енергетске пејзаже са много минимума, поред глобалног минимума, од великог интереса су и (мета)стабилна једињења која одговарају локалном минимуму, што је од нарочитог значаја у науци о материјалима [132]. Ради проналажења таквих модификација, неопходно је оптимално контролисати динамику система те је стога представљена општа метода за оптимално дизајнирање температурних распона за достизање одређених минимума на комплексном енергетском пејзажу [132]. Такође, у једној од каснијих студија, исти аутори представљају и методологију где је поред температуре, омогућено симултано подешавање и притиска, како би се са највећом могућом вероватноћом дошло до одређеног минимума [133]. У једном истраживању представљена је и методологија за предвиђање, детерминисање и валидацију фазних дијаграма у хемијским системима, без ослањања на информације

добијене из експеримента [134]. Ова методологија је заснована на глобалном претраживању енергетског пејзажа датог хемијског система, што се сматра изузетно моћном техником за предвиђање и разумевање понашања материјала у различитим условима. Такође се верује да дедуктивни приступ прорачунима фазних дијаграма може пружити увид у термодинамику и кинетику фазних прелаза [134]. Поред тога, развој методе симулираног каљења, заснованог на *ab initio* калкулацијама у свим фазама прорачуна, сматра се обећавајућом методом за предвиђање кристалних структура [135]. Ранији радови показали су и да је предвиђање структура базирано на симулираном каљењу и користећи *ab initio* енергије потпуно изводљиво за ковалентни систем, што је доказано у студији за бор-нитрид (BN) [136]. Такав приступ истраживању се већ показао успешним у испитивању на јонским системима [130]. За испитивање енергетских пејзажа комплексних система, предложен је *threshold* алгоритам (Слика 2.5.), где су развијена и два нова алгоритма (*threshold minimization* алгоритам и *molecular dynamics threshold* алгоритам), а који се могу применити у различитим областима у циљу разумевања динамике комплексних система [137]. Такође, истиче се значај могућности управљања динамиком енергетског пејзажа неког хемијског система, у циљу синтетисања одређене модификације или конфигурације датог хемијског једињења [138].

У једној од претходних студија била је представљена и методологија за предвиђање молекуларних кристалних структура користећи искључиво атомске везе молекула и овај приступ се заснива на глобалној минимизацији енталпије кристалне решетке [139]. Неколико година касније, представљен је и алгоритам за предвиђање структуре флексибилних молекула, који пружа прецизан и рачунарски ефикасан начин израчунавања интрамолекуларне енергије и интермолекуларних електростатичких интеракција током глобалне претраге [140]. Студија из 2019. године представила је и нову перспективу употребе машинског учења у науци о материјалима (Слика 2.5.), што значајно може утицати на смањење рачунских трошкова потребних за истраживање енергетских пејзажа и побољшати перформансе генетских алгоритама за предвиђање структура [141].



Слика 2.5. Различити приступи истраживању енергетских пејзажа и идентификације потенцијалних структура.

Осим истраживања неорганских система, представљене су и методологије које се могу применити за предвиђање кристалних структура органских молекула [142-146]. *Ab initio* предвиђање кристалних структура органских молекула од нарочитог је значаја за индустрије попут фармацеутске или агрохемијске, које се баве кристалним производима

[147]. Анализом енергетских пејзажа кристала, може се допунити и скрининг чврстих форми у фармацеутској индустрији, потенцијално доводећи до открића нових чврстих облика активних фармацеутских састојака [148]. Разматрани су изазови и проблеми везани за предвиђање структура ниско-димензионалних система, који све више постају значајни у савременим технолошким применама [149]. Наглашена је потреба за развојем нових техника или модификовањем постојећих, како би се истражио енергетски пејзаж ниско-димензионалних система и ефикасно предвиделе структуре датих система [149]. Стога је развој систематичног приступа моделовању и оптимизацији путева синтезе од велике важности, посебно у стварној припреми ниско-димензионалних полиморфа који чине саставни део наноструктурних материјала [149].

Свакако један од трендова када је у питању наука о материјалима јесте и испитивање понашања материјала у екстремним условима. Наша сазнања о хемији већином потичу из експеримената који се изводе при стандардним условима, односно на притиску од ~ 1 атмосфере, док већина елемената и једињења у космосу постоји у условима екстремно високог притиска, често у комбинацији са високим температурама [150]. У оваквим условима настају нове кристалне форме високе густине, врсте обично познате само у облику молекула постају густе ковалентне или јонске чврсте материје, а изолатори и полупроводници постају метали, па чак и суперпроводници. Мењају се такође и валентна стања и координациони бројеви, а очекивано је и да хемијска веза и реактивност буду промењени [150]. Стога, истраживања у пољу хемије кондензоване материје у овим екстремним условима могу довести до развоја нових технолошких материјала [150]. Међутим, обзиром да је извођење експеримената у таквим условима често ограничено, а некад и немогуће, од изузетне је важности теоријски приступ оваквом испитивању који представља и одличан суплемент експерименталном истраживању. Као последица тога, у последње време је све више радова који се базирају на прорачунима у циљу предвиђања структура различитих хемијских система са фокусом на фазе високог притиска и/или температуре [151-158]. Још једна студија, која се бавила предвиђањем кристалних структура и карактеристика материје у екстремним условима користећи различите методе квантне механике, такође је указала на важност интеграције теоријских и експерименталних приступа, што може отворити пут и новим експерименталним открићима [159].

Експерименталне студије наноматеријала и даље су недовољне због чега је важно развити теоријске приступе и моделирање механизма стабилности наноматеријала у

екстремним условима [160]. Резултати експерименталних студија чврстих тела под притиском могу се описати једначинама стања (ЕОС), при чему је предложено и коришћено толико једначина стања које укључују температуру, запремину и притисак кондензоване фазе да њихов потпуни преглед није могућ [161], а као најпопуларнији се наводе Murnaghan [162], Birch [163], Vinet et al. [164], Holzapfel et al. [165, 166]. Међу теоријским приступима све значајније постају *ab initio* симулације због њихове способности да предвиде својства материјала без ослањања на експерименталне податке, а поред тога омогућавају и проучавање материјала под условима који се не могу поновити у контролисаним експериментима. Овим симулацијама могуће је такође и открити нове кристалне фазе при високим притисцима, као и увид у одвијање хемијских реакција у екстремним условима средине [167].

Уопштено, притисак је изузетно моћна и чиста варијабли која може значајно изменити структуру и својства материјала, без промена хемијског састава или топлотне енергије система. Овакав приступ омогућава боље разумевање повезаности између структуре и својстава материјала и отвара пут ка дизајнирању нових материјала за разноврсне примене [168]. Рефракторни материјали су широко коришћени у нуклеарном инжењерингу и аероиндустрији услед њихове резистентности на екстремне услове попут високих температура и замора материјала [169]. Међутим, изложеност зрачењу високе енергије узрокује дефекте у микроструктури, што је важно разумети ради унапређења њихове издржљивости. Како се оштећења дешавају у веома кратком временском оквиру, њихово директно проучавање је изазовно, али молекуларна динамика (MD) омогућава увид већ у почетне микроструктурне промене [169]. У једној од студија показано је и да се поуздане термофизичке карактеристике попут вискозности и топлотне проводљивости могу израчунати помоћу првих принципа молекуларне динамике (FPMD) [170].

Стога, теоријско моделовање је било и наставља да буде неопходан алат за истраживања у пољу високих температура и/или притисака [171]. Материјали за примену у екстремним условима играју кључну улогу у заштити људи, структура и животне средине. Примери таквих услова укључују изузетно високе температуре у авионским моторима, брзорезну обраду керамике и високе дозе радијације у нуклеарним реакторима, које материјали требају да издрже [172].

2.3. Основи теоријских метода

У научном свету, развој неке области се често мери помоћу степена до кога је могуће предвидети експерименталне резултате из основних принципа [173]. У квантној хемији, *ab initio* приступ има кључну улогу у овом процесу. Ова методологија се фокусира на израчунавање различитих особина молекула користећи само основне принципе, без употребе експерименталних података [131, 173].

Основна једначина која даје комплетан опис еволуције стања квантног система у времену, јесте Шредингерова једначина (Schrödinger). Међутим, за комплексне више-атомске, више-електронске системе, аналитичко решење Шредингерове једначине није могуће. Као резултат, у пракси се користе нумеричке методе за решавање Шредингерове једначине за овакве системе, које укључују различите апроксимације и приближне приступе. Међутим, и ове нумеричке методе могу бити изузетно захтевне за комплексне системе, а резултати могу бити осетљиви на избор параметара и апроксимација и тако постају безвредни за физику, хемију и науку о материјалима.

Ab initio калкулације представљају методологију у квантној хемији која укључује анализу свих атомских честица у систему, укључујући електроне и језгра. Ово се постиже применом Борн-Опенхајмерове (Born-Oppenheimer) апроксимације која олакшава прорачуне и анализу, пошто се језгра сматрају статичним у односу на електронски систем. Процес *ab initio* калкулација најпре укључује испитивање електронског система за различите конфигурације атома. Овај приступ има за циљ израчунавање потенцијалне површинске енергије система, као и проналажење оптимизованих позиција атома које одговарају минималној тоталној енергији по примитивној ћелији.

Квантна хемија чврстог стања углавном се фокусира на физичке и хемијске карактеристике чврстих материја које произилазе из њихове електронске структуре. Ове особине углавном зависе од избора Хамилтонијана, математичког оператора који описује енергију и кинетичка својства система. Када је реч о кристалним структурама, апроксимативни електронски Хамилтонијани углавном се тако бирају да се задржава транслациона и тачкаста симетрија кристала. За опис система са више електрона, две најчешће коришћене апроксимације су Hartree - Fock (HF) метода и теорија функционала густине (DFT метода) [174, 175]. Обе методе имају своје предности и ограничења у

различитим сценаријима и за различите системе, али заједно представљају важне алате у анализи и проучавању хемијских и физичких својстава чврстих материјала.

2.3.1. Шредингерова једначина

Према сазнањима из квантне механике, све информације које можемо имати о неком систему, садржане су у таласној функцији датог система [176]. Распоред атома који ће одговарати стабилној или (мета)стабилној модификацији, већином зависи од дистрибуције електрона. Појединачни атоми племенитих гасова слабо међусобно интерагују, што резултира гасовитом фазом која је термодинамички стабилна у амбијенталним условима, док је код свих осталих елемената та интеракција довољно јака да резултира кондензованом фазом. У амбијенталним условима, атоми морају бити повезани како би формирали стабилне структуре. Такође, електрони у групи атома могу постојати само у одређеним стањима, као и у појединачним атомима и енергије тих стања математички се изражавају као својствене вредности Хамилтонијана неког хемијског система, док одговарајуће таласне функције представљају теоријска решења Шредингерове једначине [177]:

$$H\Psi = E\Psi$$

где H представља Хамилтонов оператор – Хамилтонијан хемијског система, Ψ таласну функцију, а E енергију система. Стога, Шредингерова једначина помоћу таласне функције Ψ и енергије система E , описује и таласну и честичну природу електрона.

Егзактно математичко решење ове једначине за систем са више атома је готово немогуће наћи, али се много тога може сазнати о таласној функцији Ψ , а тиме и о електронима у атомским системима, комбинујући експерименталне податке и прорачуне који укључују математичке апроксимације [178].

Кристали су сложени квантно-механички системи који се састоје од великог броја атомских језгара (N_a) и електрона (N_e), који се могу моделовати нерелативистичким Хамилтонијаном, израженим у атомским јединицама ($\hbar=1$, $m_e=1$,...):

$$H_{total} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_{r_i} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_a} \frac{1}{M_j} \Delta_{R_j} + V(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$$

где је,

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

где су \vec{r}_i координате електрона ($i=1,2, \dots, N_e$), \vec{R}_j су координате језгра ($j=1,2, \dots, N_a$), Z_j је наелектрисање језгра j , и $V(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$ је енергија Кулонових интеракција између електрона и језгра [179].

2.3.2. Борн – Опенхајмер апроксимација (Born - Oppenheimer)

Обзиром да је услед комплексности проблема практично немогуће наћи егзактно решење Шредингерове једначине за систем језгара и електрона, уводи се Борн – Опенхајмер апроксимација (Born-Oppenheimer) [180]. Ова апроксимација се уводи у циљу поједностављења проблема. Полазећи од претпоставке да језгра имају много веће масе од масе електрона, сматра се да је одговор електронског подсистема на сваку промену положаја језгара тренутан. То значи да се електрони крећу у пољу непокретних језгара и стога се кинетичка енергија језгара може занемарити, док се језгро-језгро одбојни члан у потенцијалу може сматрати константним. Када се потом уклоне два поменута члана у Хамилтонијану, добија се електронски Хамилтонијан и електронска Шредингерова једначина.

Стога, применом ове апроксимације на таласну функцију Ψ , кретање електрона може се разматрати независно од кретања језгара:

$$\Psi_{ukupna} = \Psi_{elektrona} \times \Psi_{jezgra}$$

Процес решавања Шредингерове једначине за електроне у пољу непокретних језгара представља важан корак у анализи многих квантних система. Након што се реши Шредингерова једначина за електроне, следи одређивање кретања језгара око константних просечних положаја. У овом процесу такође се узима у обзир и интеракција електрона и фонона применом метода пертурбације. Прва главна апроксимација у овом процесу је апроксимација једног електрона, што често води до Хартри апроксимације. Као резултат настаје систем од N једначина за један електрон. То значи да сваки електрон у систему види различит просечни потенцијал који произилази из присуства преосталих $N-1$ електрона. Због тога је потребно наизменично решити низ једначина за једну честицу.

2.3.3. Хартри-Фок теорија (Hartree-Fock)

Иако Борн-Опенхајмер (Born-Oppenheimer) апроксимација значајно поједностављује проблем, чак и тако добијена електронска Шредингерова једначина још увек је сувише комплексна за решавање, посебно због међусобних интеракција између електрона. У циљу свођења ове једначине на облик који се може решити примењују се различите методе. Једна од таквих метода је и Хартри-Фок (Hartree-Fock). Она представља апроксимацију за одређивање основног стања таласне функције и основног стања енергије за квантни систем са више честица [175]. Поред Хартри-Фок (Hartree-Fock) методе, користе се и друге методе као што је post Hartree – Fock, али и нумеричке Монте Карло методе (Monte Carlo).

Крајем 1920. године, Хартри (D.R. Hartree) уводи методу самоусклађеног поља (Self-Consistent Field - SCF) у квантну хемију. Ова метода је развијена као начин за израчунавање приближних вредности таласних функција у квантним системима, тако што се таласне функције електрона третирају као производ таласних функција појединачних електрона. Стога, Хартријева функција за N електронски систем јесте једноставан производ доприноса појединих електрона:

$$\Psi = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N)$$

при чему је $\chi_i(\vec{x}_i)$ једноелектронска спинска орбитала, а свака Ψ_i је ортонормирани производ просторне и спинске функције, који зависи од просторно – спинске координате \vec{x} , комбинације положаја електрона \vec{r} , и његовог спина \vec{s} . Главна идеја је свакако била да се реши временски независна Шредингерова једначина за вишечестични систем, полазећи при томе од основних принципа физике, а без употребе емпиријских података, односно *ab initio*. Десет година касније, Џон Слејтер (John Slater) и Владимир Фок (Vladimir Fock), независно један од другог приметили су да Хартријева апроксимација не узима у обзир принцип антисиметрије таласних функција. Односно, она не поштује Паулијев принцип искључења. Фок (Fock) је истакао да је могуће учинити Хартријев производ антисиметричним, одговарајућим сабирањем и одузимањем свих могућих пермутација. Хартри (Hartree) метода је затим употпуњена увођењем Слејтерове (Slater) детерминанте, тако да се узимају у обзир и антисиметричне особине таласне функције.

Слејтерова (Slater) детерминанта гласи:

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

Суштина Хартри-Фокове апроксимације лежи у посматрању система као скупа независних честица које се крећу у усредњеном електростатичком пољу. Ова метода нашла је широку примену у различитим областима, укључујући атомску и нуклеарну физику, као и физику чврстог стања. Примарна намена Хартри-Фок методе је решавање временски независне Шредингерове једначине за вишеелектронске системе. Овај приступ се користи да се апроксимирају основна стања таласних функција и енергија система, што је од великог значаја за разумевање њихових особина и понашања.

У оквиру Хартри-Фок методе применом Хамилтонијана H уводи се апроксимација непокретног језгра, а у циљу решавања ове једначине за вишеелектронске атоме, молекуле или чврста тела. Међутим, услед сложености диференцијалних једначина, решавање проблема аналитички углавном није могуће. Због тога се уводе нумеричке методе, које омогућавају апроксимативно решење проблема путем рачунарских симулација. Први корак је увођење Борн – Опенхајмерове апроксимације, којом се занемарују релативистички ефекти и ефекти корелације између електрона. Даље, таласна функција се представља једноструком Слејтеровом (Slater) детерминантом где базични сет садржи коначан број функција.

Ова метода заснива се на концепту низа поједностављених једноелектронских орбитала. У овом приступу, орбитале се често постављају слично као код атома водоника, када су у питању прорачуни неких једноставних атома. За прорачуне комплекснијих система, као што су молекули и кристали, углавном се користи линеарна комбинација атомских орбитала (Linear Combination of Atomic Orbitals – LCAO). У пракси, базични сетови орбитала се често генеришу користећи Гаусове функције, што доприноси ефикаснијем коришћењу компјутерских ресурса. Међутим, овакво упрошћавање алгоритма може довести и до већих разлика у односу на експерименталне резултате.

Хартри-Фок метода се сматра ефикасним приступом за прорачуне атома и молекула и обично даје добре резултате у тим случајевима. Међутим, када су у питању

прорачуни у чврстом стању, ова метода показује мању тачност. Ипак, узимајући у обзир њену применљивост и ефикасност, Хартри Фок метода остаје важан алат у области квантне хемије и материјала.

2.3.4. Теорија функционала густине (DFT)

Теорија функционала густине (Density Functional Theory - DFT) представља један од најзначајнијих и најуспешнијих приступа у квантној механици материје. Ова теорија је данас широко прихваћена и користи се у различитим областима, од хемије и физике до биологије и минералогije. Користи се за прорачуне енергије везивања молекула у хемији, структуре и забрањених зона (band structure) у физици чврстих материја, као и различитим проучавањима у областима попут биологије или минералогije, које се сматрају удаљеним од квантне механике. Широки спектар примена DFT произилази из општости њених фундаменталних принципа, као и флексибилности у њиховој примени. Међутим, и поред тога DFT је заснован на прилично ригидном концептуалном оквиру [176]. Теорија функционала густине, као и методи који се заснивају на претпоставкама ове теорије, доминантни су у нумеричким методама квантне хемије и физике чврстог стања.

Стога, теорија функционала густине (DFT) заснована је на фундаменталној вези између електронске густине и укупне енергије система. Ова теорија се успешно користи за анализу структуре и својстава различитих вишечестичних система. Суштина теорије функционала густине је у томе што својства електронског система могу бити у потпуности дефинисана преко електронске густине. Ово значи да се енергија и друга својства система могу израчунати директно као функција електронске густине. Овај приступ значајно смањује сложеност проблема у односу на друге методе, а такође и указује на то да DFT израчунава енергије директно у функцији једне скаларне величине, густине наелектрисања:

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\psi(x_1 x_2 \dots x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N$$

при чему $\rho(r)$ представља вероватноћу налажења било ког електрона произвољног спина унутар запремине dr и строго речено представља густину вероватноће.

2.3.4.1. Хоенберг-Кон-ова теорема (Hohenberg-Kohn)

Теорију функционала густине (DFT) развили су Хоенберг (*Hohenberg*) и Кон (*Kohn*) 1964. године, представивши две важне теореме које стоје у основи ове теорије. Кон је 1998. године добио и Нобелову награду за допринос развоју DFT теорије.

Прва Хоенберг-Кон-ова (Hohenberg-Kohn) теорема поставља основ за DFT, показујући да електронска густина заиста једнозначно одређује Хамилтонов оператор система. Ово значи да електронска густина прецизно одређује све карактеристике система, што укључује и енергију и структуру. Према њиховој студији (1964), прва теорема гласи: „екстерни потенцијал $V_{ext}(\vec{r})$, је (у оквиру константе) јединствени функционал од $\rho(\vec{r})$, и обзиром да $V_{ext}(\vec{r})$ одређује Хамилтонијан, видимо да је основно стање целог вишечестичног система, јединствени функционал од $\rho(\vec{r})$ ” [181]. Као директна последица ове тврдње проистиче да је очекивана вредност било које варијабле у основном стању система јединствени функционал електронске густине.

Друга теорема уводи варијациони принцип у теорију. Универзална функција за енергију може се дефинисати преко густине $\rho(\vec{r})$, за било коју вредност спољашњег потенцијала $V_{ext}(\vec{r})$. Тада је тачна вредност енергије основног стања система за дати потенцијал $V_{ext}(\vec{r})$, заправо глобални минимум те функције. Густина $\rho(\vec{r})$ која минимизује ову функцију одговара густини основног стања.

2.3.4.2. Кон-Шамове једначине (Kohn-Sham)

Теорија функционала густине се најчешће уводи применом Кон-Шамових једначина. У овим једначинама, Кон (*Kohn*) и Шам (*Sham*) су систем интерагујућих електрона, тачно одређене густине основног стања, заменили системом неинтерагујућих електрона исте електронске густине. Може се рећи да се развој Кон-Шам-ових једначина своди на Хартријев поједностављен израз електронске структуре атома. У овом поједностављеном приступу, електрони се крећу у ефективном једночестичном потенцијалу $V_H(\vec{r})$ и задовољавају једночестичну Шредингерову једначину. Ефективни систем неинтерагујућих електрона описан је једноелектронским таласним функцијама, касније названим Кон-Шам-овим орбиталама $\phi_i(\vec{r})$, а електронска густина се добија попуњавањем тих орбитала.

Једночестичне таласне функције $\phi_i(\vec{r})$ нису таласне функције појединачних електрона већ представљају математичке конструкте који описују квази честице. Оне немају конкретно физичко значење, већ су апстрактни облици који се користе у математичким израчунавањима. Исто тако, једночестичне енергије ε_i нису енергије појединачних електрона, већ су такође математички апстрактни концепти. Потенцијали који су уведени у једначинама које су развили Кон (*Kohn*) и Шам (*Sham*), зависе од електронске густине основног стања, а сама електронска густина зависна је од облика функције [182].

2.3.4.3. *Изменско-корелациони функционал*

Решавањем Кон-Шам-ових (*Kohn-Sham*) једначина, које су основа теорије функционала густине, проналази се основно стање густине и енергије оригиналног интерагујућег електронског система. Међутим, треба имати на уму да се то ради са одређеним апроксимацијама у изменско-корелационим функционалима. Главни изазов ове теорије је у томе што су егзактни функционали за измену и корелацију непознати, осим код слободног електронског гаса, а конструисање функционала за реалне системе је изузетно захтеван задатак [179, 183].

Као опште прихваћено решење тог проблема уводи се апроксимација локалне густине. Изменско-корелациони део енергије који потиче од густине наелектрисања ρ може се израчунати, тако што ће се простор поделити на бесконачно мале делове који имају константу електронску густину. Сваки тај бесконачно мали део доприноси укупној изменско-корелационој енергији и посматра се као да је испуњен хомогеним електронским гасом који у тој запремини има густину једнаку оригиналној густини електрона. У многим случајевима, LDA апроксимација (*Local Density Approximation*) показује задовољавајуће резултате за калкулације чврстог стања у поређењу са експерименталним подацима. Ова апроксимација има предност у томе што је компјутерски мање захтевна у поређењу са другим методама за решавање квантно-механичких проблема вишечестичних система.

Додавањем градијента густине, изменско-корелациони ефекти више не зависе само од локалне густине у датој запремини, већ се узимају у обзир и суседне запремине и воде ка апроксимацији која је позната као генералисана градијентна апроксимација (*Generalized Gradient Approximation – GGA*). За разлику од LDA функционала, GGA

функционали осим чисто теоријски, могу бити и семи-емпиријски. То значи да могу садржати слободне параметре који се подешавају на основу експерименталних вредности.

Коришћењем генерализаног градијента апроксимације (GGA) добијени су значајни резултати у одређивању геометрије молекула и енергије основног стања. Иако се градијентна апроксимација није сматрала довољно тачном за калкулације у квантној хемији пре 1990-их, када су апроксимације коришћене у теорији знатно побољшане да би боље описале интеракције и корелације међу електронима, данас је DFT једна од најважнијих метода за калкулације електронских структура [183-185].

Поред стандардних метода у теорији функционала густине, у пракси се често користе и хибридни методи који комбинују две различите методологије. Један од популарних хибридних метода је функционал познат под називом BLYP, који је назван по његовим ауторима Becke, Lee, Yang, Parr. Међутим, много се више користи B3LYP [186-188], који представља напреднију верзију хибридног метода. У овом случају, DFT функционал за електронску размену (који у овом случају може бити BLYP), комбинује се са функционалом из Хартри-Фок (Hartree-Fock) теорије. Иако су резултати добијени са овим функционалом довољно тачни за већину апликација, постоји изазов у оцењивању тачности тих резултата. Наиме, не постоји систематски начин за утачњавање структура добијених коришћењем DFT метода. Стога, садашњи приступ DFT не даје могућност процене грешке калкулација, што може бити изазовно у неким случајевима. Без њиховог поређења са резултатима добијеним другим методама или поређењем са подацима добијеним из експеримента тешко је са сигурношћу рећи колико су резултати тачни [183, 184, 189]. Зато се у пракси често користе експериментални подаци као референца за процену тачности DFT калкулација.

2.3.5. Базични сетови

Избор одговарајућег базичног сета је кључан за постизање квалитетнијих прорачуна, а квантохемијске калкулације углавном се изводе применом коначног низа базичних сетова. Од изузетне је важности да се изабере ефикасан базични сет који је мали, а да при том својим обликом не прејудицира резултат. Избор базичног сета је изузетно важан и код периодичних структура са различитим врстама хемијских веза. За прорачуне електронске структуре кристалних система, углавном се користе три основна

типа базичних сетова који и дефинишу три различите методе: метод атомских сфера (AS, eng. atomic-sphere), метод на бази таласа (PW, eng. plane-wave) и линеарна комбинација атомских орбитала (LCAO, eng. linear combination of atomic orbitals) (Слика 2.6.). Свака од ових метода има своје предности, али и недостатке [175, 190], и избор одговарајућег метода зависи од конкретних потреба и захтева истраживања.



Слика 2.6. Различити типови базичних сетова и методе које се ослањају на њихову примену.

У овом истраживању, структурна оптимизација извршена је коришћењем методе базиране на линеарној комбинацији атомских орбитала (LCAO) у програму CRYSTAL 17, који се заснива на теорији функционала густине (DFT). Иницијално, ове атомске орбитале су биле типичне орбитале Слејтеровог типа, које се одликују функцијама које експоненцијално опадају са удаљавањем од језгра, слично таласној функцији водоника. Међутим, касније је уочено да се ове орбитале Слејтеровог типа могу апроксимирати као линеарна комбинација Гаусових орбитала. Ова оптимизација је довела до значајних уштеда рачунарских ресурса [175, 183, 184, 191]. У молекуларној квантној хемији, користе се два типа базичних сетова: орбитале Слејтеровог типа (STO) и орбитале Гаусовог типа (GTO) [192], које се прецизније могу назвати функцијама базичних сетова.

Ове функције се користе за апроксимацију облика орбитала дефинисаних као једноелектронске таласне функције. Постоји много типова базичних сетова који се састоје од орбитала Гаусовог типа. Ови базични сетови обично садрже минимални број базичних функција неопходних за представљање електрона у атомима. Додатно, могу се укључити и поларизационе функције како би се омогућила извесна флексибилност базичног сета. Назив по конвенцији за минимални базични сет је STO-XG, где X представља цео број и односи се на број Гаусових примитивних функција. Минимални базични сетови често дају мање квалитетне резултате у односу на веће сетове, али и захтевају мање времена за прорачун [183, 185, 189]. Валентни електрони углавном

највише доприносе везивању у молекулима и чврстим системима, па је стога и уобичајено да се валентне орбитале представе користећи више од једне базичне функције. Овакви базични сетови обично се обележавају као $X-YZg$, где X представља број примитивних Гаусових функција који обухватају базичне функције атомских орбитала сваког језгра. Ознаке Y и Z указују на то да валентне орбитале садрже по две базичне функције свака. Прва функција је састављена линеарном комбинацијом Y примитивних Гаусових функција, док је друга функција састављена линеарном комбинацијом Z примитивних Гаусових функција. Базични сетови са већим бројем базичних функција које одговарају свакој атомској орбитали, укључујући и валентне и орбитале језгра, или само валентне орбитале, називају се двоструки, троструки или четвороструки-зета базични сетови [184, 190, 192].

Ефективни потенцијал језгра, такође познат и као псеудопотенцијал полази од идеје да електроне језгра представи средњим ефективним потенцијалом, и не посматра као честице. Ефективни потенцијал језгра базиран је на апроксимацији замрзнутог атомског остатка (*frozen-core* апроксимација) и представља потенцијал произведен од стране електрона који не учествују у формирању веза. Примена ефективног потенцијала језгра довела је до формирања теоријског метода који је усмерен само на валентне електроне, задржавајући при томе тачност метода који узима у обзир све електроне, а све то значајно утиче на брже прорачуне [175, 193].

2.4. Методе предвиђања структура и структурне оптимизације

Предвиђање кристалне структуре може се дефинисати као поступак у ком се полази без икаквих емпиријских података о положају атома у јединичној ћелији. Циљ овог процеса јесте детерминисање што је могуће више локалних минимума. Овај поступак може имати различите сврхе, као што је проналажење енергетски пожељних кандидата за задати сет термодинамичких параметара или проналажење метастабилних модификација. То углавном захтева примену метода глобалне оптимизације, где се генерално дозвољава варирање позиције атома, параметара ћелије, јонског наелектрисања и састава.

Постоји широк спектар метода које се користе за предвиђање структура у различитим научним областима. Оне укључују методе моделовања и методе предвиђања структура, као и различите комбинације ових метода без стриктних граница. Један

пример комбиновања ових метода је предвиђање структура већ синтетисаних једињења, где су доступни само подаци дифракције праха, али није пронађен одговарајући структурни модел. Други пример је утачавање кристалне структуре где је позната апроксимативна структура, али се тражи прецизнији модел. У овом случају, могу се користити методе минимизације енергије или други алгоритми оптимизације како би се добио бољи увид у реалну структуру [194].

Поред метода предвиђања структура, постоји и приступ који се базира на анализи података добијених из претходних експеримената. Овај приступ се у суштини састоји од повезивања хемијски сличних једињења и предлагања непознатих структура сличних са оним експериментално потврђеним структурама. Основна идеја овог приступа је да се на основу сличности са већ познатим структурама, предложи нове структуре. Ове претпоставке се углавном заснивају на разликама у електронегативности, неусклађености величине између саставних елемената или њиховог положаја у периодном систему елемената [195, 196]. Једна од новијих комбинација метода која се показала као веома ефикасна у предвиђању структура јесте такозвана „Data mining structure prediction“ метода, која се базира на повезивању методе рударења података (data-mining) са квантном механиком [197, 198].

2.4.1. Глобална оптимизација – Global Optimisation (GO)

Могућност предвиђања постојања хипотетичких једињења под датим термодинамичким условима и развоја реалних путева њихове синтезе, представља значајан напредак у хемији. Ова способност игра кључну улогу у детаљном планирању синтезе нових једињења [199]. У хемији чврстог стања, теоријско предвиђање структура може се посматрати као потрага за минимумом енергетске (cost) функције дефинисане у простору прихватљивих решења. Развијено је више метода за решавање овог проблема, а које се генерално могу поделити на фазе глобалне и локалне оптимизације [200-202].

Локална оптимизација се углавном фокусира на истраживање ограниченог простора енергетског пејзажа, пратећи силазну руту од почетне тачке и лоцирајући притом један или више локалних минимума. Ово је у концепту противно глобалној оптимизацији која тражи глобални минимум у целом простору. Понекад се методе локалне оптимизације могу користити као приступ за постизање глобалне оптимизације, обзиром да би вишеструка примена алгоритма из много различитих почетних тачака на

крају требала да доведе до глобалног минимума. Ово може бити успешно ако на енергетском пејзажу постоји мали број, широко раздвојених минимума. Међутим, у већини случајева енергетски пејзаж садржи велики број минимума, што може довести до заустављања претраге у пољу високе енергије. Одабир вишеструке локалне оптимизације уместо приступа глобалне оптимизације обично није веома ефикасан. Овакав приступ може бити успешан само у случајевима када постоји ефикасан начин за одабир почетних тачака на основу нпр. хемијске или физичке интуиције [131, 173, 200].

Стога, проблем оптимизације је дефинисан као задатак одређивања просторног распореда атома у датом скупу атома и одговарајућег потенцијала тако да је њихова укупна потенцијална енергија минимална. Међутим, независно од коришћеног алгорита сви реални проблеми ће испољити много више локалних минимума него што се може истражити [203]. Због тога се за истраживање енергетских пејзажа и предвиђање структура углавном користи метода симулираног каљења имплементирана у G-42 кôд. Први корак у овом процесу је дефинисање система састављеног од N атома лоцираних унутар јединичне ћелије која се периодично понавља. Позиције атома, њихова наелектрисања и параметри ћелије могу да варирају. На тај начин се генерише велики сет од неколико стотина или чак хиљада структурних конфигурација које одговарају локалним минимумима енергетског пејзажа [131, 200]. У циљу уклањања истих структура и издвајања у структурне фамилије, примењују се програми за пречишћавање структура [184], након чега се издвојене структуре подлежу локалној оптимизацији на *ab initio* нивоу користећи CRYSTAL17 кôд.

2.4.2. Симулирано каљење – *Simulated annealing (SA)*

Метода симулираног каљења је алгоритам локалне претраге (мета-хеуристички). За разлику од неких других метода, овај алгоритам је способан да претражује различите могућности и проналази оптимално решење, без заустављања на првом решењу на које наиђе, што је уобичајен проблем у локалним претраживачким алгоритмима. Другим речима, овај алгоритам има способност да „побегне“ од локалног оптимума. Овај метод је постао популаран због своје ефикасности, лаке имплементације, карактеристика конвергенције и способности „корака“ како би избегао локални оптимум. Углавном се користи за решавање дискретних, и у мањој мери континуираних оптимизационих проблема. Назив ове методе потиче од процеса физичког каљења чврстих материја.

У том процесу, кристална чврста материја се прво загрева на високу температуру, а затим се омогућава веома споро хлађење. Током овог процеса, молекули у материјалу постепено прелазе у стабилније позиције све док се не достигне најправилнија могућа конфигурација кристалне решетке, односно минимално енергетско стање решетке, и стога је без кристалних дефеката. Ако је хлађење довољно споро, коначна конфигурација резултираће чврстом материјом са супериорним структуралним интегритетом. Метода симулираног каљења успоставља везу између овог типа термодинамичког понашања и тражења глобалног минимума код дискретних оптимizacionих проблема [204].

Код методе симулираног каљења, конфигурација атома се непрестано мења при свакој температури. Ово се постиже коришћењем техника попут молекуларне динамике или Монте Карло (Monte Carlo) шеме. У овим техникама, примењени оператори померају насумичан број јона у оквиру датог структурног кандидата. Потом се на основу Метрополис критеријума одређује да ли је Монте Карло корак прихваћен или не. Почетна температура у симулацији молекуларне динамике (или Метрополис критеријума) је изабрана тако да је кинетичка енергија довољно висока да дозвољава систему да лако превазиђе енергетске баријере између локалних минимума. Снижавањем температуре у процесу симулираног каљења добијају се конфигурације са нижом потенцијалном енергијом и смањује се могућност скокова између локалних минимума. Ако се процес каљења настави и спроводи довољно полако, највероватније да ће крајња структура представљати и глобални минимум система који се испитује [200, 205-207].

2.4.3. Метода рударења података – Data Mining (DM)

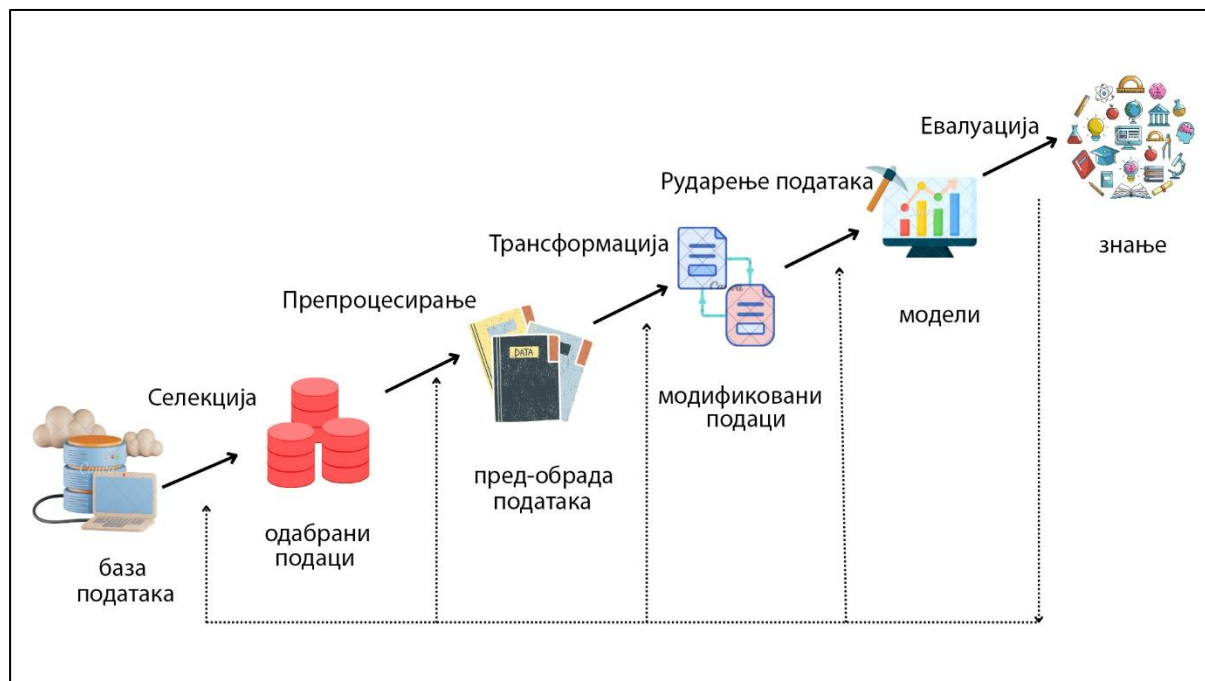
Постоје две истакнуте базе података структура материјала: Кембрицова база података (Cambridge Structure Database – CSD), и база података неорганских кристалних структура (Inorganic Crystal Structure Database – ICSD), које су усредсређене на тачне кристалне структуре органских и неорганских материјала [208]. Основана 1965. године са историјским структурама које датирају из 1920-их, Кембрицова база структура (Cambridge Structure Database) сада садржи преко 1,1 милиона тачних 3D структура са подацима из рендгенских и неутронских дифракцијских анализа. Поред тога, ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) је највећа база података потпуно идентификованих кристалних структура на свету. Она садржи податке одличног квалитета, а њени први записи датирају чак из 1913. године. Поред експерименталних кристалографских

техника које се користе за добијање CSD и ICSD базе података, коришћени су и различити компјутерски теоријски методи за добијање кристалних структура нових материјала. Ово је од посебног значаја обзиром да у многим случајевима уопште није могуће експериментално решити структуру. Метода предвиђања кристалне структуре је широко примењивана у циљу добијања хипотетичких структура. Ова метода се ослања на квантну механику у циљу идентификације одговарајућих положаја суседних молекула који стабилно интерагују са централним молекулом да би се изградила кристална структура [209-213].

Стога, ова база података пружа информације о структурним подацима чистих елемената, минерала, метала, као и интерметалних једињења. Да би била укључена у базу података, структура мора бити у потпуности окарактерисана, координате атома детерминисане и потпуно дефинисаног састава. Између осталог, углавном се наводи хемијски назив, формула, јединична ћелија, просторна група, комплетни атомски параметри (укључујући параметре атомског померања), наслов, аутори и цитат литературе. Дефинисан је и опште прихваћен формат за размену кристалографских информација (Crystallographic Information File – CIF) [214, 215]. Ова база података је изузетно важан ресурс за истраживаче у многим дисциплинама, омогућавајући приступ великом броју детаљних структура материјала и већ се увелико користи у методи рударења података и рачунарској хемији [216].

У циљу проналажења структурних кандидата, метода рударења података коришћена је у испитивању оба система, Cr-Si-N и Si-B. Како би се пронашли кандидати за структуре са општом формулом $A_1B_2C_4$ у систему Cr-Si-N, и A_6X у систему Si-B, вршена је претрага ICSD базе методом рударења података. У овом процесу коришћени су и квантномеханички методи за оптимизацију ових структурних кандидата како би се идентификовали они који највише обећавају. У овом случају, метода рударења података је примењена како би се истражили подаци о структурама материјала и идентификовали потенцијални (прото)типови који би могли постојати у експерименталним условима. Стога је за овај корак коришћена метода рударења података, методологија која за свој општи циљ има екстракцију информација из датог скупа података и њихову трансформацију у „структуру“ која се даље може лако анализирати. На свом најједноставнијем нивоу, рударење података представља само корак сирове анализе, али може да представља и много сложенији процес познат као „откривање знања у базама података“– („Knowledge Discovery in Databases - KDD“), приказан на Слици 2.7., који

укључује неколико важних корака: одабир (*selection*), пре-процесирање (*pre-processing*), трансформацију (*transformation*) и „рударење података и интерпретација/евалуација“ („Data Mining and Interpretation/Evaluation“), односно накнадно процесирање (*post-processing*).



Слика 2.7. Процес откривања знања у базама података (KDD - Knowledge Discovery in Databases process).

Да би се број структурних кандидата свео на неки реалан број који се може испитати, циљ је да се пронађе минимални број јединствених структурних кандидата (прототипова) у испитиваним системима. У првој фази истраживања базе, идентификован је велики број структура које припадају тернарном (у случају Cr-Si-N) или бинарном систему (за Si-B). У следећој фази, тај број је редукован само на структуре које имају $A_1B_2C_4$ формулу код испитивања Cr-Si-N система, а за Si-B систем на оне са формулом A_6X , чиме је број потенцијалних кандидата за структуре значајно смањен. Потом су добијени резултати додатно филтрирани увођењем критеријума прототипа, што је резултирало значајно мањим бројем јединствених структура. Све ово у великој мери смањује број структура које је потребно испитати на *ab initio* нивоу. У следећем кораку, сви одабрани кандидати су локално оптимизовани на *ab initio* нивоу са два различита приступа (GGA и LDA), након чега су израчунате енергије за све испитиване структуре. Међутим, код многих структурних кандидата, прорачуни енергије нису успели да конвергирају у испитиваним системима Cr-Si-N и Si-B, што је резултирало одбацивањем тих кандидата као могућих нових модификација у испитиваним системима. У последњој фази испитивања методом рударења података, преостали

структурни кандидати који су успешно оптимизовани са обе *ab initio* методе, подлежу се даљој, детаљнијој анализи. Структуре са израчунавом високом енергијом су избачене из даљих истраживања, док су преостале структуре са ниским енергетским минимумом, израчунавим применом свих доступних рачунарских метода, издвојене као структуре које је могуће добити експерименталним путем [217-222]. Метода рударења података се такође показала веома успешном и у комбиновању са неким другим методама, пружајући додатне структурне кандидате у неком систему [223-227].

2.4.4. Метода атомске замене у примитивној ћелији – PCAE

За истраживање непознатог система Cr-Si-N, у циљу предвиђања могућих структурних модификација у датом систему и испитивања њихове стабилности, комбиновано је неколико различитих метода. Међутим, поред већ познатих метода, примењена је и нова метода атомске замене у примитивној ћелији (Primitive Cell for Atom Exchange method - PCAE), ради проналажења алтернативних структурних кандидата у поменутом систему. Ова метода је једноставна, брза и рачунски ефикасна у поређењу са приступом суперћелије. Сам метод функционише тако што прво трансформише кристалографску (конвенционалну) ћелију у примитивну ћелију, што је јединична ћелија минималне запремине, уз задржавање симетрије и мултиплицитета атомских положаја. Матрице које описују трансформације из конвенционалних у примитивне ћелије Бравеових решетки кодиране су у CRYSTAL [179, 228] или KPLOT [229] коду, и у потпуности су у складу са симетријом просторне групе у Интернационалним табелама за кристалографију [230]. Потом је извршена локална минимизација структурних кандидата на *ab initio* нивоу, са и без ограничења симетрије током градијент-базиране минимизације. Како би се проверила стабилност структурних кандидата, параметри ћелије су мењани, а атоми померени из њихових наизглед еквилибријумских вредности за целе износе, за све минималне конфигурације, а потом је поновљен поступак локалне минимизације без ограничења симетрије [231].

За истраживање једињења Cr₂SiN₄, почетне модификације су преузете из сродног једињења Si₃N₄, где је најпре кристалографска (конвенционална) ћелија трансформисана у примитивну, уз задржавање симетрије и мултиплицитета атома. У следећој фази, два атома силицијума (Si) замењена су са два атома хрома (Cr) на симетријски повезаним Викофовим (Wyckoff) положајима, тако да је добијена одговарајућа стехиометрија.

Након тога, *ab initio* структурна оптимизација је урађена без ограничења симетрије, што је довело до откривања алтернативних кандидата у испитиваном систему.

2.5. Локална оптимизација – Local Optimisation (LO)

Предвиђање кристалних структура у неком систему, применом једне или више метода, обично резултира генерисањем већег броја структурних кандидата. Због тога се потенцијални структурни кандидати накнадно подлежу локалној оптимизацији на *ab initio* нивоу, са високим степеном прецизности. У испитивању Cr-Si-N и Si-B система, локална оптимизација потенцијалних структурних кандидата рађена је у CRYSTAL17 коду, који је један од најпопуларнијих програма за теоријско испитивање система са кристалном структуром. Овај програм је такође и први који је постао доступан широј научној јавности, а прва верзија је издата 1988. године, након чега су уследиле следеће: CRYSTAL92 (1992), CRYSTAL95 (1996), CRYSTAL98 (1998), CRYSTAL 03 (2003), CRYSTAL06 (2006), CRYSTAL09 (2009), CRYSTAL14 (2013). Недавно је постала доступна и најновија верзија овог кода, CRYSTAL23.

CRYSTAL је програм опште намене који се користи за проучавање кристалних чврстих материја. Користи се за рачунање електронских структура периодичних система применом Хартри-Фок (Hartree-Fock) теорије, теорије функционала густине (DFT) или различитих хибридних апроксимација. Блохове функције (*Felix Bloch*) периодичних система се проширују и посматрају се као линеарне комбинације атомских орбитала (LCAO). Програм аутоматски обрађује и просторну симетрију, тако да се може користити за проучавање физичких и хемијских својстава молекула, полимера, наноцеви, површина и чврстих кристалних материја.

2.6. Кристалографска анализа – KPLOT програм

Предвиђање кристалних структура у неком хемијском систему методом глобалне и локалне оптимизације суочава се са низом изазова када је у питању детерминисање тих структура. Првенствено, велики број структурних кандидата не испољава очигледну симетрију, већ се јавља у $P1$ просторној групи услед поступка неограничене оптимизације. У циљу решавања овог проблема користи се неколико различитих алгоритама имплементираних у KPLOT програм. Програм KPLOT је програм за цртање и кристалографску анализу кристалних структура, чији је аутор Рудолф Хунд (*Rudolf*

Hundt) са Института за неорганску хемију, Универзитета у Бону. Од његовог оснивања 1979. године, програм је стално унапређиван. Овај програм омогућава не само визуелизацију структура, већ и детаљну анализу као и могућност модификације или конструкције кристалне структуре по жељи, на детаљан и систематичан начин. Садржи различите алате за детерминисање симетријских карактеристика, поређење парова кристалних структура и слободних кластера, или његових делова, утврђивање симетријске повезаности између структура, извођење кристалографских трансформација, као и детаљну анализу геометрије дате структуре [229]. За анализу структурних кандидата у истраживању коришћени су различити алгоритми. За детерминисање симетрије употребљен је SFND алгоритам (“SymmetrieFiNDER”) [232], који проналази симетрију периодичне структуре користећи само познате координате атома. За одређивање просторне групе структуре на основу датих симетрија користи се RGS (“RaumGruppenSucher”) алгоритам [233]. Коначно, CMPZ алгоритам (“CoMPare Zellen”) [234] врши поређење парова периодичних структура у циљу утврђивања да ли су две структуре исте унутар датог скупа толеранција. Стога, захваљујући овим алгоритмима могуће је детерминисати симетрије и просторне групе свих конфигурација са минимумом енергије, идентификованих на енергетском пејзажу испитиваног система, елиминисати дупликате и структуре груписати у фамилије. Такође, калкулације могу генерисати огроман број кандидата за одређени хемијски систем који се креће од неколико стотина па до неколико хиљада структура, што значајно отежава структурну анализу ових кандидата. Због тога се користи аутоматско одређивање симетрије и просторних група датих структура коришћењем LOAD [184] програма, а потом и елиминисањем дуплих структура помоћу FILTER [184] програма.

2.7. Визуелизација структура – VESTA програм

Програм за 3D визуелизацију модела кристалних структура, електронских густина и облика кристала јесте VESTA програм. Овај програм омогућава истовремени приказ више модела структура, са неограниченим бројем атома, полиедара или хемијских веза. Омогућава трансформацију конвенционалних у неконвенционалне решетке коришћењем матрица, визуелизацију интератомских растојања и углова везе. Графички прикази се могу сачувати у различитим форматима високог квалитета, а доступне су различите верзије овог програма прилагођене за Windows, Mac OS X и Linux.

3. Добијање биодизела на бази различитих биолошких материјала

3.1. Физичко-хемијске карактеристике и стандарди квалитета биодизела

Биодизел мора да одговара међународним спецификацијама стандарда за биодизел, датим од стране Америчког стандарда за испитивање материјала (ASTM) или од стране Европске Уније (EN14214), за алтернативна горива. Биодизел не сме да садржи метанол, катализатор, воду, глицерол и чврсте контаминанте да би се постигла висока чистоћа [95, 235, 236]. У Табели 3.1. дата је спецификација ASTM и EN14214 стандарда.

Табела 3.1. Спецификација ASTM и EN14214 стандарда за биодизел [95].

Карактеристика	Јединица	ASTM границе	EN-границе
Густина	g/cm ³	0.85 – 0.9	0.86 – 0.9
Цетански број	--	47 min	51 min
Кинематичка вискозност	C.st	1.9 – 6	3.5 – 5
Слободне масне киселине	%	0.42 max	0.25 max
Киселински број	Mg KOH/g	0.8 max	0.5 max
Температура паљења	°C	130-191	120 min
Анилинска тачка	°C	96-97	--
Тачка замућења	°C	-3 do 12	--
Тачка течења	°C	-15 do 10	--
Топлотна вредност	MJ/kg	35 – 40	--
Садржај пепела	%	0.02 max	0.02 max

Чистоћу и квалитет биодизела одређују количине слободног и везаног глицерина [236].

3.2. Сировине за производњу биодизела

Карактеристике биодизела у великој мери зависе од сировина које се користе у његовој производњи. При одабиру сировина, неопходно је разматрати и хемијске и економске аспекте процеса. Сировине које се користе за производњу биодизела могу бити јестива уља, нејестива уља, животињски отпад и отпадно или рециклирано уље. Међутим, коришћење јестивог биљног уља за производњу горива довело је и до пораста цене уља, као и растућих трошкова производње биодизела. Ово је довело и до конфликта са аспекта потреба - храна/гориво. Стога се, као алтернативна и економична сировина за овај процес могу користити нејестива уља [28].

Концепт коришћења биљног уља као транспортног горива датира још из 1893. године када је др Рудолф Дизел (Rudolf Diesel) развио први дизел мотор који је радио на биљном уљу. У последње време, овај концепт је све привлачнији, пре свега због својих еколошких предности и чињенице да се производи из обновљивих извора [237].

Поред тога, када је у питању алкохол који се користи у реакцији трансестерификације, сматра се да је етанол пожељнији у поређењу са метанолом. Разлог томе је што се етанол добија из пољопривредних производа, што га чини обновљивим извором, а такође има и мањи биолошки утицај у животној средини. Међутим, са друге стране метанол се преферира због његове ниске цене, као и због физичких и хемијских предности које пружа [237].

3.2.1. Традиционалне сировине за производњу биодизела

Као најчешћа сировина у производњи биодизела наводи се биљно уље. Јестиво биљно уље које се производи из биљних ресурса, углавном се користи за директну људску исхрану, а екстракција јестивог уља из његових ресурса обично не захтева никакву хемијску обраду. Међутим, са економског аспекта јестиво уље има вишу цену од нејестивог због ограничене понуде и велике потражње [95]. Најзаступљенија јестива уља која се користе у производњи биодизела укључују палмино *Elaeis guineensis* Jacq., сојино *Glycine max* L., сунцокретово *Helianthus annuus* L. и уље уљане репице *Brassica napus* L. [238, 239].

3.2.2. Алтернативне сировине

Нејестиво уље се дефинише као уље које није прикладно за употребу у људској исхрани јер није здраво и хигијенско. Углавном се користи у индустријским процесима као што је производња биогорива, сапуна, детерџената или у сликарској индустрији [240]. Обзиром да су потребни разни хемијски процеси како би се ова уља прилагодила за одређену примену, јефтиније је да се користи у индустријским процесима. У производњи биодизела различите врсте нејестивих уља су коришћене као основне сировине. Међу њима су уље јатрофе *Jatropha curcas* L. [241, 242], уље карања *Pongamia pinnata* L. [243, 244], уље семена гуме *Hevea brasiliensis* Müll.Arg. [245, 246], уље махуа *Madhuca indica* J.Konig [247, 248] и уље семена дувана *Nicotiana tabacum* L. [249, 250].

Поред наведених врста, за производњу биодизела могу се користити и различите врсте алги. Генерално, алге садрже између 20-80% уља које се може прерадити у различите врсте горива, као што су керозин или биодизел. Производња биодизела из алги сматра се економичним и лаким процесом [251]. Различите врсте из родова као што су *Tribonema*, *Ulothrix* и *Euglena* показале су се као посебно погодне за производњу

биодизела. Садржај уља у овим алгама може варирати у зависности од њихове врсте. Свакако, применом процеса трансестерификације, ова уља се могу конвертовати у биодизел [252, 253].

3.2.3. Отпадна коришћена уља

Производња биодизела из искоришћеног уља представља изузетно обећавајућу алтернативу у односу на коришћење свежих биљних уља, пре свега због својих еколошких и економских предности. Велика количина искоришћеног отпадног уља која настаје у свакој земљи представља значајан потенцијал за производњу биодизела. Ова количина може варирати у зависности од употребе биљних уља у различитим индустријама. Међутим, одлагање искоришћеног уља може представљати озбиљан проблем због потенцијалне контаминације водених и земљишних ресурса. Иако се део овог отпадног јестивог уља користи за производњу сапуна, и даље постоји и велики део који се испушта у животну средину. Овакво одлагање отпадног уља, као што је непрописно илегално бацање у реке или одлагање на депоније представља озбиљан проблем и изазов у управљању отпадом. Велике количине отпадног уља које се на овај начин избацују у животну средину представљају потенцијал за загађење животне средине. Стога, коришћење отпадног јестивог уља за производњу биодизела, као замене за дизел гориво на бази нафте, представља значајно решење за овај проблем, нудећи притом значајне предности које се пре свега огледају у смањењу загађења животне средине [237, 254].

3.3. Преглед катализатора за процес добијања биодизела

У производњи биодизела као конвенционални катализатор користи се хомогени катализатор који укључује и киселину и алкалије [28]. Иако постоје одређене предности у коришћењу овог типа катализатора, главни изазов представља процес пречишћавања биодизела који захтева значајне количине воде. Ово доводи до генерисања великих количина отпадне воде, што представља значајан еколошки проблем [255]. Још један изазов са којим се сусреће употреба хомогених катализатора је то што они нису обновљиви нити могу поново да се користе [256]. Да би се превазишла ова ограничења, уведени су хетерогени катализатори који доносе нове могућности и предности.

Једна од најзначајнијих предности хетерогених катализатора јесте њихова могућност обнављања и поновне употребе. Захваљујући овим карактеристикама, процес производње биодизела постаје економски ефикасан. У научним истраживањима се наводе различите врсте хетерогених катализатора који се користе у производњи биодизела. Међу њима су метални оксиди [257], сложени метални оксиди [258], базни метални оксиди [259], мешовити метални оксиди [260] и зеолити [261]. Калцијум оксид (СаО), као оксид алкалних метала има огроман потенцијал у производњи биодизела. Овој супстанци се приписује огроман утицај због његове доступности, ниске цене, смањене токсичности и благих услова реакције [262]. Међутим, све већи је интерес и за неконвенционалне катализаторе који се могу користити у производњи биодизела. Један од примера је СаО добијен из љуски различитих јаја, љуштура морских или речних шкољки или љуштури пужева. Уз помоћ одговарајућих поступака, ове материје се могу претворити у катализаторе погодне за употребу у производњи биодизела. Коришћење оваквих исплативих и еколошки прихватљивих катализатора има вишеструке користи и за саму производњу биодизела.

3.4. Примена хетерогених катализатора у процесу добијања биодизела

Хетерогени катализатори понудили су значајне предности у процесу производње биодизела. Они обезбеђују високу активност, селективност и отпорност на воду, као кључне карактеристике. При томе, ове особине зависе од количине и јачине активних киселинских или базних саставних делова катализатора. Међу оксидима земноалкалних метала, калцијум-оксид (СаО) се најчешће користи као катализатор у реакцији трансестерификације за производњу биодизела. Реактивност таквог катализатора у великој мери одређена је и његовом температуром калцинације [263]. Овај катализатор показао се као исплатив избор због своје поновне употребљивости, толеранције на влагу и слободне масне киселине (што омогућава употребу коришћених-отпадних уља нижег квалитета), економичности (може се добити из љуштура шкољки), и ниске растворљивости у метанолу. Такође, овај катализатор није корозиван и еколошки је прихватљив [264].

Истраживања су показала да се калцијум-оксид (СаО) брзо хидрира и карбонификује у присуству ваздуха. Овај процес настаје као резултат хемисорпције угљен-диоксида (СО₂) и воде на активним тачкама калцијум-оксида на површини, што

доводи до стварања карбонатних и хидроксилних група. Ипак, студије су показале да се каталитичка активност калцијум-оксида може регенерисати применом активационог третмана на температури од 700°C. Овим третманом се уклањају главни извори његове контаминације, карбонатне групе [263].

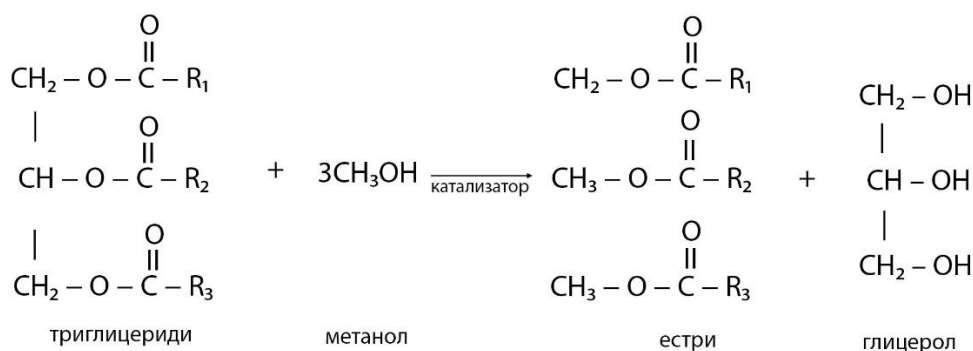
Калцијум-оксид (CaO) се може добити и из различитих биолошких извора, укључујући љуштуре различитих шкољки или пужева. Биокатализатори показују високу селективност и специфичност у каталитичким реакцијама, што доприноси повећању приноса у процесу производње. Истовремено, ови биокатализатори смањују стварање нуспроизвода. Још једна важна предност биокатализатора је њихова еколошка прихватљивост и одрживост, јер потичу из природних извора и могу се лако биолошки разградити. Такође, биокатализатори могу да спроводе своју каталитичку активност у условима благих реакција. Ова особина смањује потрошњу енергије и минимизира потребу за коришћењем јаких хемикалија, што доприноси еколошки прихватљивијој и енергетски ефикаснијој производњи [265].

У оквиру овог истраживања, биокатализатори су добијени из различитих природних извора, укључујући љуштуре различитих морских и речних организама, као и љуски различитих јаја. Ови материјали представљају природне изворе калцијум-карбоната (CaCO₃), супстанце која је најчешће присутна у љуштурама различитих животињских организама. У експерименталним условима, ови природни извори калцијум-карбоната коришћени су за добијање биокатализатора.

3.5. Трансестерификација

Биодизел представља смешу естара масних киселина (МЕМК) који се добијају у процесу познатом као трансестерификација. Трансестерификација се може описати као процес у коме се органска (алкил) група алкохола супституише са органском групом триглицерида, најчешће у присуству катализатора. Као производ реакције трансестерификације, поред биодизела добија се и глицерол. Стога, ова реакција омогућава превођење великих, разгранатих и кисеоником богатих молекула триглицерида у једноланчане молекуле који су по својој структури сличнији фосилном дизелу. Ови естри масних киселина који чине биодизел су погоднији за употребу у дизел моторима.

Трансестерификација је реверзибилна реакција масти или уља са алкохолом, најчешће метанолом или етанолом, да би се формирали алкил естри масних киселина и глицерол. Процес трансестерификације може бити катализован различитим катализаторима, укључујући алкалије, киселине или ензиме. Међутим, тренутно се већина комерцијализоване технологије ослања на трансестерификацију са алкално катализованом реакцијом [94, 237]. Између неколико различитих техника које се могу применити, хемијска конверзија (трансестерификација) уља у одговарајући масни естар представља најперспективније решење за проблем високог вискозитета [237].



Слика 3.1. Реакција трансестерификације

Сирови производи реакције трансестерификације углавном се састоје од алкил естара масних киселина, који представљају биодизел, као и других секундарних производа. Ови додатни производи укључују сапун, диглицериде, моноглицериде, глицерол, алкохол и катализатор, а могу бити присутни у различитим концентрацијама у смеси [236].

4. Експериментални део

У наредним поглављима представљени су подаци о материјалима, третманима, методама и уређајима који су коришћени у физичко-хемијској карактеризацији, као и експерименталне методе које су примењене у циљу добијања алтернативних горива.

4.1. Припрема и модификација материјала

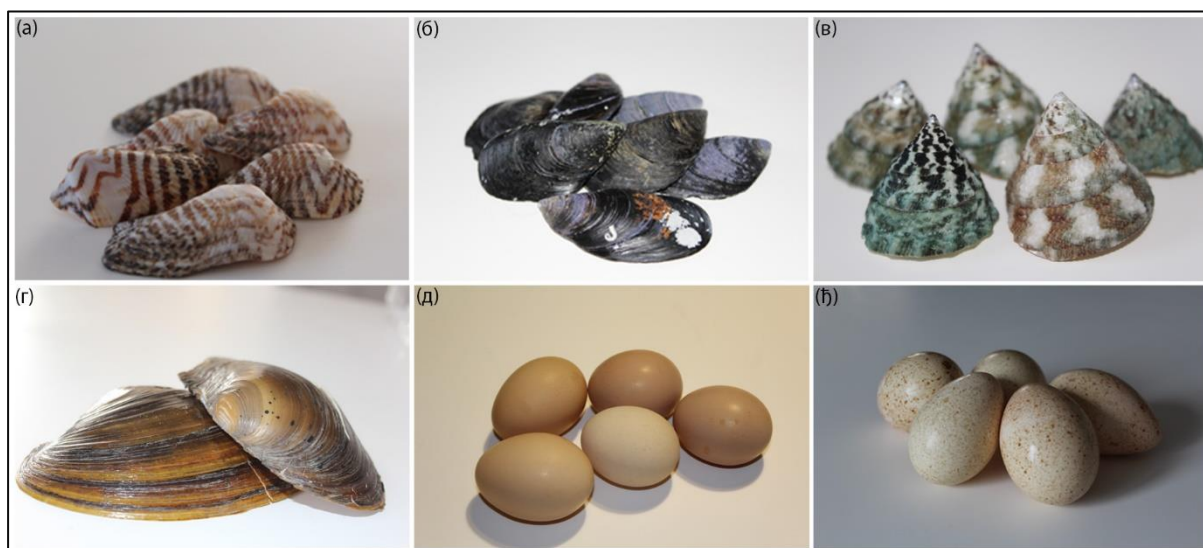
4.1.1. Узорковање и припрема катализатора

У циљу добијања хетерогених катализатора за примену у реакцијама трансестерификације, коришћени су природни материјали који су били доступни и широко распрострањени. Ови материјали укључили су љуске кокошијих и ћурећих јаја, љуштуре морских и речних шкољки и љуштуре морског пужа. Део материјала прикупљен је 2021. године у Ковину, где су кокошија и ћурећа јаја преузета из локалног пољопривредног газдинства. Истовремено, на обали Дунава прикупљене су љуштуре речне шкољке. Преостали део материјала прикупљен је на обали Егејског мора у северној Грчкој током 2022. године. Овде су биле сакупљене љуштуре две врсте морских шкољки и једне врсте морског пужа. Све прикупљене љуштуре, како са обале Дунава, тако и са обале Егејског мора биле су ослобођене меса и као такве представљају материјал биолошког порекла који се може користити без икаквих ризика или ограничења.

Материјали коришћени у овом истраживању детерминисани су на катедри за биологију, природно-математичког факултета, Универзитета у Нишу. Прикупљене љуске јаја припадају врстама *Gallus gallus* (домаћа кокошка) и *Meleagris gallopavo* (ћурка). Обе врсте су широко распрострањене и налазе се у контролисаним срединама широм света као значајан извор хране. Од речних шкољки коришћена је само једна врста, *Anodonta cygnea* (Дунавска велика шкољка). То је велика врста слатководне дагње, шкољке из породице Unionidae. Због своје морфолошке варијабилности и широког спектра распрострањености, постоји и велики број синонима за ову врсту. Врста је распрострањена од Британских острва, источно до Сибира и јужно до северне Африке, а налази се у рекама и језерима.

Морске љуштуре које су прикупљене за истраживање припадају врстама *Arca noae* (шкољка нојева барка), *Mytilus edulis* (морска дагња) и *Trochus radiatus* (морски пуж). Шкољка нојева барка *Arca noae* је врста шкољке из породице Arcidae. Налази се у Средоземном мору од линије осеке до дубине од 60 метара. Ова врста се комерцијално лови у Јадранском и Средоземном мору. Плава дагња *Mytilus edulis* је такође јестива

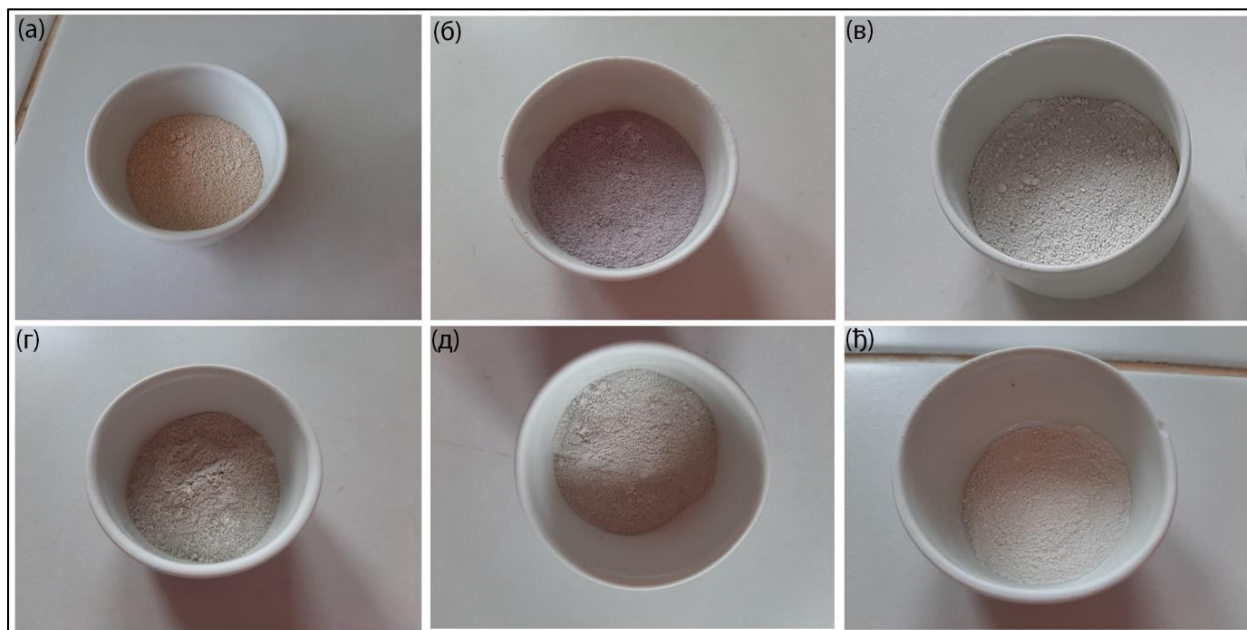
морска шкољка, средње величине из породице Mytilidae. Предмет су комерцијалне употребе и интензивног узгоја у аквакултури. Врста са великим распоном, тако да се празне љуштуре могу наћи на плажама широм света. Заузимају обе обале северног Атлантика (укључујући Медитеран) и северног Пацифика у умереним до поларним водама, као и обале сличне природе на јужној хемисфери. Као трећа врста наведена је врста морског пужа *Trochus radiatus*, морског мекушца из фамилије Trochidae, која се јавља на међуплимним стенама, а порекло води из Индијског океана. Прикупљени материјал приказан је на Слици 4.1.



Слика 4.1. Полазни материјал коришћен у синтези СаО катализатора биогеног порекла. а) шкољка нојева барка – *Arca noae* L. б) морска дагња – *Mytilus edulis* L. в) морски пуж – *Trochus radiatus* Gmelin г) велика Дунавска шкољка – *Anodonta cygnea* L. д) кокошије јаје – *Gallus gallus* L. е) ћуреће јаје – *Meleagris gallopavo* L.

Припрема љуски кокошијих и ћурећих јаја урађена је у неколико фаза. Први корак у овом процесу био је уклањање унутрашњег садржаја јаја, након чега је пажљиво одстрањена опна са унутрашњег дела љуске. Циљ овог корака је био да се уклони органски слој присутан унутар љуске и омогући што лакша припрема прахова. Након уклањања унутрашњег садржаја и опне, љуске су добро испране топлем водом како би се уклониле све могуће нечистоће или заостали унутрашњи садржај. Након тога, љуске су додатно испране дестилованом водом, што је имало за циљ да се уклоне све преостале нечистоће и осигура да је љуска потпуно чиста и спремна за употребу. По завршетку овог процеса љуске су остављене да се осуше на ваздуху током ноћи. Код припреме прикупљених шкољки, први корак је такође укључивао прање топлем водом ради уклањања честица песка или других нечистоћа које се на њима налазе.

Након прања топлом водом, љуштуре су додатно испране и дестилованом водом након чега су такође остављене да се осуше на ваздуху преко ноћи. Овако припремљен материјал стављан је у сушницу (ELEKTRON SU-50) на 105°C током 24 h, која омогућава контролисано сушење материјала на одређеној температури. Добро осушен материјал је потом уситњаван у циљу добијања прахова. Љуске кокошијих и ћурећих јаја су ручно уситњене и дробљене су у лабораторијском авану тако да је добијен фини прах. Међутим, љуштуре наведених шкољки и морског пужа није биле могуће уситнити ручно у авану, тако да је за њихово уситњавање у циљу добијања финих прахова погодних за даљу анализу био неопходан млин. Стога, ове љуштуре самлевене су у лабораторијском млину на Геолошком факултету, Универзитета у Београду, а потом су сви добијени прахови просејани кроз сита ради уклањања крупнијих делова материјала и да би се обезбедила конзистентност и чистоћа материјала.



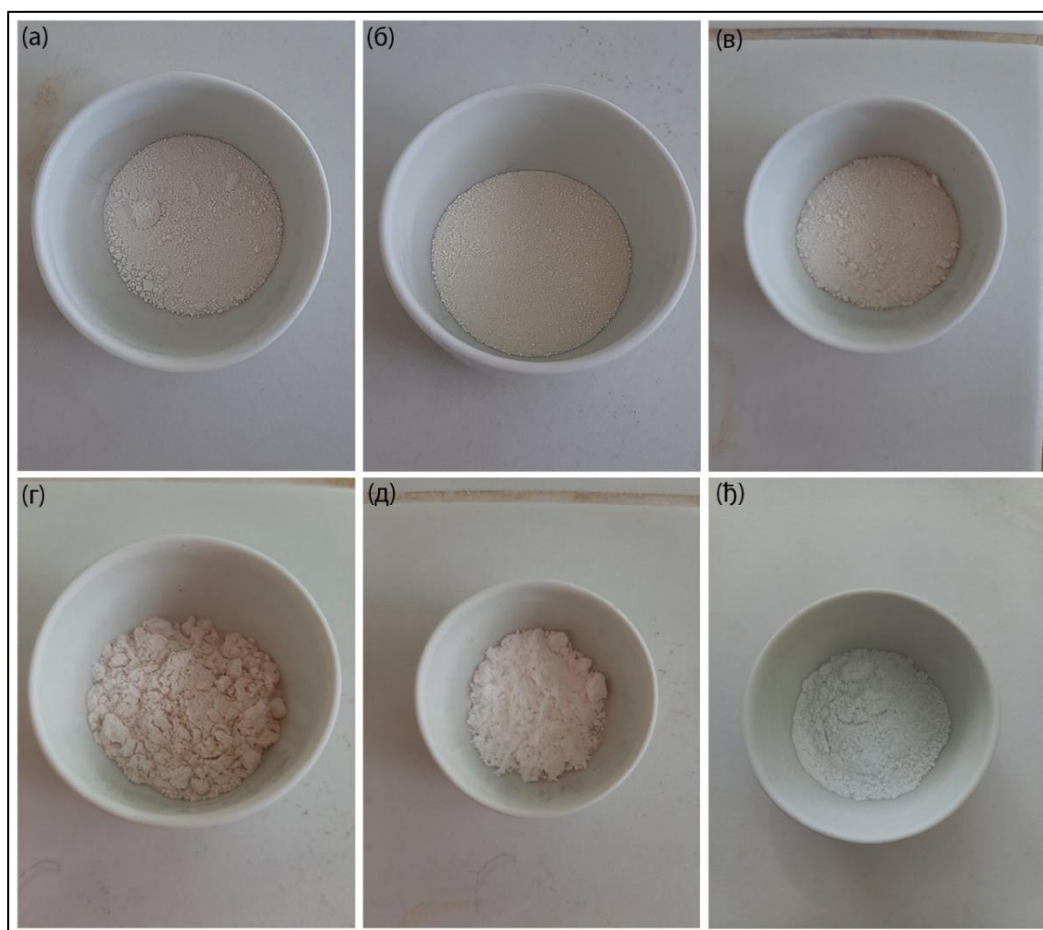
Слика 4.2. Полазни материјал у виду fino уситњеног праха: а) шкољка нојева барка – *Arca noae* L. б) морска дагња – *Mytilus edulis* L. в) морски пуж – *Trochus radiatus* Gmelin г) велика Дунавска шкољка – *Anodonta cygnea* L. д) кокошије јаје – *Gallus gallus* L. љ) ћуреће јаје – *Meleagris gallopavo* L.

4.1.2. Термички третмани

У циљу добијања СаО катализатора из прекурсора, који је припремљен од прикупљеног материјала биолошког порекла, сви узорци су подвргнути термичком третману на различитим температурама. Ове температуре су одређене на основу резултата диференцијалне термалне (DTA) анализе. Процес калцинације је извршен у

високотемпературној лабораторијској пећи (ELEKTRON ELP-06) на одабраним температурама у програмираном режиму загревања. Прецизно измерена маса прекурсора сипана је у порцеланске лончиће и загревана у електричној пећи у атмосфери ваздуха на претходно програмираној температури током 4 сата.

Сви припремљени прекурсори калцинисани су у две серије. У првој серији, узорци су калцинисани на температурама одређеним ДТА анализом, док су у другој серији узорци калцинисани на температури од 900°C. Одабир две серије калцинисања на различитим температурама рађен је у циљу испитивања утицаја температуре калцинације на каталичку активност припремљених катализатора. Процес загревања је вршен у статичким условима у лабораторијској, ваздушној атмосфери, са брзином загревања од 10°C/мин.



Слика 4.3. Добијени катализатори након прве серије калцинисања на температурама одређеним ДТА анализом: а) шкољка нојева барка – *Arca noae* L. б) морска дагња – *Mytilus edulis* L. в) морски пуж – *Trochus radiatus* Gmelin г) велика Дунавска шкољка – *Anodonta cygnea* L. д) кокошије јаје – *Gallus gallus* L. њ) ћуреће јаје – *Meleagris gallopavo* L.

Након калцинације, катализатори су стављени да се хладе у ексикатору како би се избегао додатни контакт са влагом и CO₂ из ваздуха. Охлађени узорци су затим поново измерени и израчунат је проценат губитка масе на свакој температури. Маса узорака пре и после калцинације, као и температуре калцинисања узорака дати су у Табели 4.1.

Табела 4.1. Температуре калцинисања, маса узорака пре и након процеса калцинације, као и процентуални губитак масе узорака.

Материјал	<i>Arca noae</i>	<i>Mytilus edulis</i>	<i>Trochus radiatus</i>	<i>Anodonta cygnea</i>	<i>Gallus gallus</i>	<i>Meleagris gallopavo</i>
Температура калцинације	770°C	800°C	790°C	850°C	810°C	800°C
Маса 1 (g)	37,72	51,01	57,49	31,49	21,80	36,89
Маса 2(g)	23,02	28,3	33,37	16,92	11,59	20,12
Губитак масе (%)	38,97	44,52	41,96	46,26	46,83	45,46

Добијени катализатори потом су обележени тако што је написан латински назив материјала од кога потиче катализатор и поред забележена температура на којој је материјал калцинисан (*Arca noae*_770°C, *Arca noae*_900°C, *Mytilus*_800°C, *Mytilus*_900°C итд.).

4.2. Карактеризација материјала

4.2.1. Структурна својства (Рендгенска структурна анализа – XRD)

Дифракциона рендгенска анализа је недеструктивна техника која пружа детаљне информације о неком материјалу у кристалној форми. Методе којима се испитује поликристални – прашкасти узорак првенствено се користе за идентификацију присутних фаза, односно за квалитативну анализу узорка.

Фазни састав шест сирових узорака испитан је коришћењем методе рендгенске дифракције. За добијање дифрактометра на поликристалним узорцима коришћен је Rigaku Ultima IV са CuK_{α1} зрачењем (1,54056 Å). Електрично поље између катоде и аноде дефинисано је напоном од 40 kV и струјом јачине 40 mA. Интензитети дифракционих максимума за узорке прикупљани су у интервалу 2θ од 5° до 90° са кораком 0,02° и временском константом 10°/min. Снимање узорака након калцинације урађено је у истим условима. Присутне фазе за све добијене узорке идентификоване су помоћу PDXL2 софтвера (version 2.0.3.0.) [266], а позивајући се на COD (Crystallography Open Database) базе података или JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”) – ICDD (“International Center for Diffraction Data”) [267].

4.2.2. Нискотемпературна адсорпција и десорпција (течног) азота за карактеризацију порозног система материјала

Специфична површина узорака добијених из шкољке нојева барка *Arca noae*, морске дагње *Mytilus edulis*, Дунавске велике шкољке *Anodonta cygnea*, морског пужа *Trochus radiatus*, љуски кокошијег *Gallus gallus* и ћурећег *Meleagris gallopavo* јајета, одређена је у Лабораторији за материјале ИНН „Винча“ коришћењем уређаја Surfer (Thermo Fisher Scientific, SAD) методом адсорпције азота на температури течног азота (-196°C). Узорци су најпре дегазирани на температури од 100°C у вакууму у трајању од 4 часа како би се са површине узорака уклонили сви евентуално сорбовани гасови и влага из ваздуха. Затим су одређене адсорпционе и десорпционе изотерме азота, као графичка зависност количине адсорбованог/десорбованог гаса од релативног притиска, на константној температури. Анализом резултата адсорпционе изотерме одређена је вредност специфичне површине, S_{вгет}, применом BET једначине, коју су извели Brunauer, Emmett и Teller и која је прихваћена као стандардна и поуздана метода за практично одређивање специфичне површине прашкастих материјала [268].

4.2.3. Морфолошка својства катализатора (Скенирајућа електронска микроскопија)

За анализу морфологије рељефа или површинске структуре нетретираних узорака прахова добијених из љуски јаја и љуштури различитих мекушаца, као и после изложености ових прахова високим температурама током процеса калцинације, коришћен је скенирајући електронски микроскоп са емисијом поља TESCAN MIRA3 XMU при напону од 20 kV. Пре карактеризације помоћу FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope), да би се обезбедила неопходна проводљивост, узорци су нанети на адекватне носаче. Након тога, узорци су напарени легуром злата. Овај процес наношења слоја злата на узорке био је неопходан ради добијања проводљивости узорака и спречавања статичког налета електронских зрака, што је у складу са стандардним протоколима за FE-SEM анализу.

4.2.4. Површинска својства катализатора (Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR))

Спектроскопска техника која се највише користи у карактеризацији органских и неорганских узорака јесте инфрацрвена спектроскопија и овом неструктивном методом се релативно лако могу добити спектри узорака у сва три агрегатна стања. Инфрацрвени спектри са Фуријеовом трансформацијом најпре дају интерферограм који се затим Фуријеовом трансформацијом преводи у уобичајени облик спектра. Да би се испитала структура сирових, нетретираних узорака на молекулском нивоу, урађена је инфрацрвена спектроскопска анализа са Фуријеовом трансформацијом (FTIR). Пре спектроскопске анализе, узорци су фино уситњени у прах, равномерно дисперговани и пресовани у вакууму у пастиле (KBr) калијум бромида (2 mg узорка/150 mg KBr; и при притиску од 200 МПа). Чиста пастила калијум бромида (KBr) је коришћена као референтна вредност. Спектри су снимљени на собној температури коришћењем спектрометра Bomem (Hartmann & Braun) MB-100, да би се добили формирано спектри. Спектрални подаци узорака прикупљени су у опсегу $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ са резолуцијом од 2 cm^{-1} .

4.2.5. Термијска својства катализатора (Термогравиметријска и диференцијална термијска анализа)

У циљу добијања информација о стабилности катализатора на различитим температурама и фазним променама у функцији од температуре, урађена је циклична диференцијална термијска анализа (DTA). Мерење је урађено на SDT Q600 уређају (TA Instruments) у атмосфери синтетског ваздуха (брзина протока: 100 ml min^{-1} ; брзина загревања: $20^\circ\text{C min}^{-1}$) у опсегу од собне температуре до 1000°C .

4.3. Реакција добијања алтернативног горива

Реакциона смеша при реакцији трансестерификације представља трофазни систем који чине чврсти катализатор, уље и алкохол. У овом истраживању коришћено је рафинисано сунцокретоно уље „ISKON“ произвођача „VICTORIA OIL“ из Шида. Избор сунцокретоног уља за истраживање има смисла обзиром да је сунцокрет најчешће узгајана култура за добијање уља у Србији и региону. Рафинисано уље је одабрано јер

садржи релативно мали удео слободних масних киселина што је од великог значаја за успешно спровођење реакције трансестерификације. У Табели 4.2. је представљен састав уља „ISKON“. Као алкохолна компонента у реакцији трансестерификације употребљен је метанол високог степена чистоће (р.а.), произведен од стране фирме LabExpert.

Табела 4.2. Идентификоване компоненте у анализираном узорку сунцокретовог уља „ISKON“.

Ретенционо време (Rt)	Једињење	Хемијска формула
6,52	Додекан (Dodecane)	C ₁₂ H ₂₆
8,104	2,4-Декадиенал, (Е,Е) (2,4-Decadienal, (E,E))	C ₁₀ H ₁₆
9,18	Тетрадекан (Tetradecane)	C ₁₄ H ₃₀
10,76	Валеринска киселина, 5-хидрокси, 2,4-ди- <i>t</i> -бутилфенил естри (Pentanoic acid, 5-hydroxy-, 2,4-di- <i>t</i> -butylphenyl esters)	C ₅ H ₁₀ O ₂ C5:0
11,72	Хексадекан (Hexadecane)	C ₁₆ H ₃₄
13,99	Октадекан (Octadecane)	C ₁₈ H ₃₈
15,75	Палмитинска (хексадеканска) киселина, метил естар (Hexadecanoic acid, methyl ester)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ 16:0
19,4	Линолна (9,12-октадекадиенска) киселина, метил естар (9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ C18:2
19,54	Елаидинска (9-октадекенска) киселина, метил естар (9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ C18:1
20,23	Стеаринска киселина, метил естар (Methyl stearate)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ C18:0
26,26	Палмитинска киселина, глицидил естар Glycidyl palmitate	C16:0-GE
29,84	Олеинска киселина, 3-хидроксипропил естар (Oleic acid, 3-hydroxypropyl ester)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
30,9	Олеинска киселина, глицидил естар (Glycidyl oleate)	C18:1-GE
37,32	Сквален (Squalene)	C ₃₀ H ₅₀
38,47	Нонакосан (Nonacosane)	C ₂₉ H ₆₀
41,18	β -Токоферол (β-Tocopherol)	C ₂₈ H ₄₈ O ₂
43,57	Витамин Е, токоферол (Vitamin E)	C ₂₉ H ₅₀ O ₂
45,78	Кампестерол (Campesterol)	C ₂₈ H ₄₈ O
46,81	Стигмастерол (Stigmasterol)	C ₂₉ H ₄₈ O
48,93	γ -ситостерол (γ-Sitosterol)	C ₂₉ H ₅₀ O
51,44	Циклоартенол (Cycloartenol)	C ₃₀ H ₅₀ O

У реакцијама трансестерификације од лабораторијског посуђа коришћен је балон за дестилацију од 100 ml и рефлукс кондензатор. Одговарајуће количине метанола и сунцокретовог уља су одмерене у балон за дестилацију, са молским односом 12:1. У смешу је потом додат катализатор и то 3% масених у односу на масу реакционе смеше, након чега је смеша загревана на 60°C уз рефлукс и стално мешање на магнетној мешалици са брзином од 400 o/min. Време трајања реакције износило је 6h посматрано од тренутка почетка кондензовања из рефлука. Након завршетка реакције, коришћени катализатор одвојен је методом центрифугирања. Потом је течни део реакционе смеше хомогенизован мућкањем, а аликуот је разблажен толуеном у односу 1:5. У овом истраживању, за разблаживање је коришћен толуен (р.а.) произвођача “Zorka Pharma” из Шапца.

4.4. Гасна хроматографија са масеном детекцијом (GC-MS)

У циљу одређивања укупног садржаја метил естара масних киселина (МЕМК) у добијеним узорцима биодизела, урађена је анализа гасном хроматографијом са масеном детекцијом (GC-MS). За детекцију и идентификацију МЕМК коришћен је гасни хроматограф Agilent Technologies 7890В у комбинацији са 5977 MSD детектором масе. Инструмент је опремљен капиларном колоном HP-5MS Inert ((5%phenyl)-methylpolysiloxane, 30 m × 0.25 mm, дебљине филма 0.25 μm компаније Agilent Technologies). Инјектор је био подешен на температуру од 270°C. Почетна температура у пећи износила је 95°C, са временом изотермног задржавања од 3 минута. Потом је температура у пећи повећана са 95°C на 200°C, са брзином загревања од 10°C/min и изотермним задржавањем од 10 минута на 200°C. Након тога, температура је повећана са 200°C на 270°C са брзином загревања од 5°C/min и изотермним задржавањем од 25 минута на 270°C. Као гас носач коришћен је хелијум у протоку од 1,0 ml min⁻¹. Запремина инјектирања узорака износила је 1 микролитар (μl). Узорак је убризгаван у подељеном режиму са односом раздвајања од 2:1. Температура јонског извора била је подешена на 230°C, док је температура MS квадрупла износила 150°C. Компоненте су идентификоване деконволуцијом хроматограма и упоређивањем њихових масених спектра и индекса релативног задржавања са подацима доступним у литератури MS из NIST MS базе података спектра.

5. Резултати и дискусија проучавања напредних материјала

5.1. Резултати испитивања новог Cr₂SiN₄ система мултиметодским приступом

Детаљнији увид у однос структуре и својстава CrSiN премаза на атомском нивоу има потенцијал да значајно унапреди оптимизацију оваквих премаза. Први корак у испитивању овог једињења било је исцрпно истраживање могућих кристалних фаза у систему Cr/Si/N. Обзиром да је Si₃N₄ познат по својој високој тврдоћи, за ово истраживање одабран је аналогни састав Cr₂SiN₄, где се може очекивати слична тврдоћа као и код самог Si₃N₄. Применом три различите методе, идентификовани су потенцијални структурни кандидати у испитиваном систему Cr₂SiN₄, а потом је сваки структурни кандидат подвргнут локалној оптимизацији на *ab initio* нивоу.

Поред тога, *ab initio* прорачуни изведени су користећи базичне сетове за све електроне (all electron basis sets - AEBS) засноване на Гаусовом типу орбитала. Базични сетови за Cr₂SiN₄ једињење узети су из литературе и дати су у Табели 5.1. Базични сет за Cr⁴⁺ означава се као [5s4p2d] што значи да садржи пет *s*, четири *p* и две *d* функције [269, 270]. За Si⁴⁺ коришћен је [5s4p1d] базични сет [271, 272], а за N³⁻ [3s2p1d] базични сет [273] (Табела 5.1.).

Прорачуни укупне енергије засновани на теорији функционала густине (DFT) и локална оптимизација која обухвата запремину, параметре ћелије и позиције атома, изведени су помоћу CRYSTAL17 кода [274, 275], који је базиран на линеарној комбинацији атомских орбитала (LCAO). Ове локалне оптимизације на DFT нивоу урађене су применом два различита функционала ради упоређивања резултата: локалне апроксимације густине (LDA) са Perdew-Zunger (PZ) корелационим функционалом [276] и генерализане градијентне апроксимације (GGA) са Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) функционалом [277]. Будући да не постоје доступни експериментални подаци за Cr₂SiN₄ једињење, сасвим је оправдано одабрати најмање две *ab initio* методе како би се стекао увид у квалитативну валидност резултата.

Табела 5.1. Базични сет $[5s4p2d]$ за Cr^{4+} (састоји се од пет s , четири p и две d функције). За Si^{4+} коришћен је $[5s4p1d]$ базични сет, а за N^{3-} $[3s2p1d]$ базични сет.

Тип орбитале	Базични сет за Cr^{4+}			Базични сет за Si^{4+}			Базични сет за N^{3-}		
	Експонент	Коefицијент скулања	Коefицијент скулања	Експонент	Коefицијент скулања	Коefицијент скулања	Експонент	Коefицијент скулања	Коefицијент скулања
s	235200,0	0.00027		87645.8	0.000237		4150.0	0.001845	
	35040,0	0.00211		12851.8	0.00192		620.1	0.01416	
	7806.0	0.01139		2786.28	0.0109		141.7	0.06863	
	2134.0	0.0486		728.043	0.0496		40.34	0.2286	
	669.2	0.1591		219.516	0.1668		13.03	0.4662	
	235.9	0.3555		75.9006	0.363		4.47	0.3657	
	90.52	0.4231		29.4602	0.4051				
	35.88	0.1482		11.9891	0.1504				
sp	735.0	-0.00473	0.00843	165.958	-0.00884	0.00909	5.425	-0.4133	0.238
	176.1	-0.0593	0.061	39.3727	-0.0859	0.0601	1.149	1.224	0.859
	57.65	-0.1353	0.2304	12.7112	-0.0712	0.1952			
	21.84	0.2375	0.4743	4.7177	0.4147	0.3384			
	8.987	0.6731	0.4606	1.8482	0.6168	0.3006			
	3.460	0.2487	0.1696	0.7365	0.1154	0.0648			
sp	33.84	0.011	-0.0279	4.1752	-0.0199	-0.0087	0.297	1.0	1.0
	11.72	-0.4207	-0.0812	1.4472	-0.1864	-0.00438			
	5.414	-0.8673	0.2211	0.5023	0.0967	0.2207			
	2.502	0.9675	1.033						
sp	1.159	1.0	1.0	0.322	1.0	1.0			
sp	0.5035	1.0	1.0	0.13	1.0	1.0			
d	30.57	0.03077		0.6	1.0		0.8	1.0	
	8.403	0.1604							
	2.834	0.3907							
	1.002	0.4788							
d	0.3538	1.0							

5.1.1. Предвиђање структура методом глобалне оптимизације (GO)

У циљу предвиђања могућих фаза у Cr_2SiN_4 систему и стицању увида у структурну стабилност тих фаза, примењена је метода глобалне оптимизације (GO). При томе, помоћу методе симулираног каљења (SA) [278] у оквиру G42+ кода [128], најпре је изведена глобална оптимизација енергетског пејзажа Cr_2SiN_4 система. За ову оптимизацију коришћени су емпиријски потенцијали за различит број формулских јединица по симулационој ћелији и незнатно промењене јонске радијусе, што је резултирало проналажењем 5000 структурних кандидата.

Међутим, већина ових глобалних претрага резултирала је структурним кандидатима ниске симетрије, попут моноклиничне и триклиничне симетрије. Након тога, урађена је детаљна статистичка, структурна и кристалографска анализа, што је довело до идентификације најперспективнијих структурних кандидата.

Ови кандидати су потом подвргнути локалној оптимизацији на *ab initio* нивоу чиме је добијено 11 најзначајнијих структурних кандидата који су произашли из глобалне оптимизације.

Структурни кандидати пронађени у Cr_2SiN_4 систему су представљени у Табелама 5.2. и 5.3., где су рангирани по енергији израчунатој коришћењем GGA-PBE и LDA-PZ функционала. У Табели 5.2. приказана је енергија структурних кандидата израчуната помоћу GGA-PBE функционала. У овој табели, фаза означена као $\alpha\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип има најнижу израчунату енергију, док фаза означена као *nf5*- Cr_2SiN_4 -тип има највишу енергију међу датим структурама. Такође, структуре добијене методом глобалне оптимизације класификоване су на енергетски повољне, где се налазе $\alpha\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип до $\lambda'\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип структура, и енергетски неповољне модификације обележене као *nf1*- Cr_2SiN_4 -тип до *nf5*- Cr_2SiN_4 -тип модификација (*nf* – non favorable), а које се могу уочити у екстремним условима средине. Исто тако, све структуре су подвргнуте оптимизацији на DFT-LDA нивоу прорачуна, са значајном сличношћу у рангирању структура што је представљено у Табели 5.3.

Табела 5.2. Тоталне енергије (у E_h) и релативне енергије (у kcal/mol) у поређењу са глобалним минимумом (структура спинела нађена методом рударења података – DM, која је узета као нула енергије), Cr_2SiN_4 модификација нађених након глобалне оптимизације са емпиријским потенцијалима и потом локално оптимизованих са GGA-PBE функционалом.

Модификација	Тотална Енергија (E_h)	Релативна Енергија (kcal/mol)
$\alpha\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип	-5193.474	20.708
$\beta\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип	-5193.438	43.298
$\delta\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип	-5193.419	55.221
$\varepsilon\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип	-5193.413	58.986
$\lambda\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип	-5193.407	62.750
$\lambda'\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип	-5193.404	64.634
<i>nf1</i> - Cr_2SiN_4 -тип	-5193.398	68.399
<i>nf2</i> - Cr_2SiN_4 -тип	-5193.388	74.674
<i>nf3</i> - Cr_2SiN_4 -тип	-5193.385	76.556
<i>nf4</i> - Cr_2SiN_4 -тип	-5193.364	89.734
<i>nf5</i> - Cr_2SiN_4 -тип	-5193.364	89.734

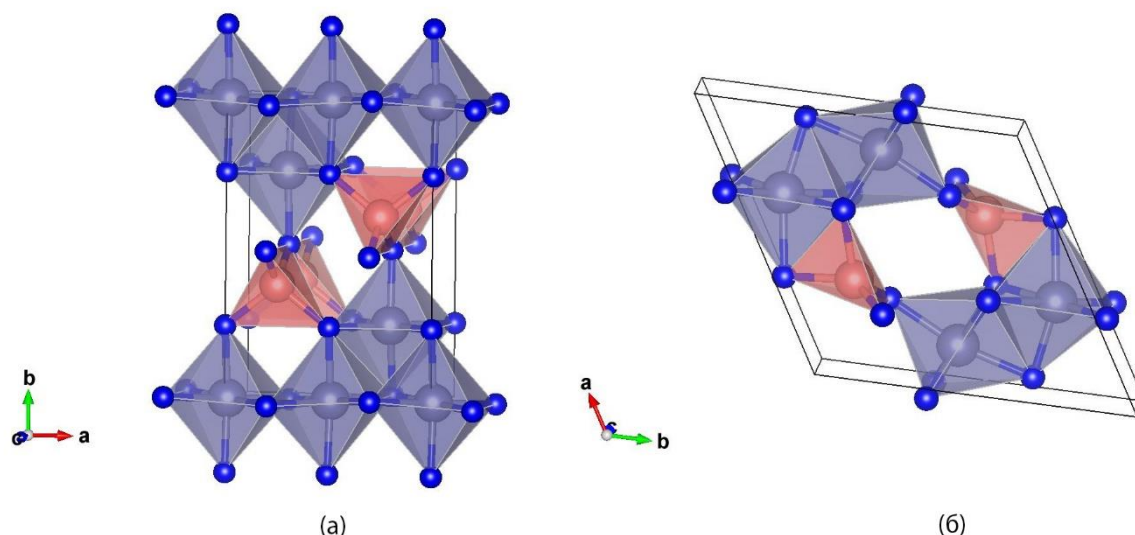
Табела 5.3. Тоталне енергије (у E_h) и релативне енергије (у kcal/mol) у поређењу са глобалним минимумом (структура спинела нађена методом рударења података – DM, која је узета као нула енергије), Cr_2SiN_4 модификација нађених након глобалне оптимизације са емпиријским потенцијалима и потом локално оптимизованих са LDA-PZ функционалом.

Модификација	Тотална Енергија (E_h)	Релативна Енергија (kcal/mol)
α - Cr_2SiN_4 -тип	-5180.694	21.963
β - Cr_2SiN_4 -тип	-5180.653	47.691
δ - Cr_2SiN_4 -тип	-5180.653	47.691
ε - Cr_2SiN_4 -тип	-5180.615	71.536
λ - Cr_2SiN_4 -тип	-5180.606	77.184
λ '- Cr_2SiN_4 -тип	-5180.604	78.439
<i>nf1</i> - Cr_2SiN_4 -тип	-5180.599	81.576
<i>nf2</i> - Cr_2SiN_4 -тип	-5180.569	100.401
<i>nf3</i> - Cr_2SiN_4 -тип	-5180.583	91.616
<i>nf4</i> - Cr_2SiN_4 -тип	-5180.602	79.694
<i>nf5</i> - Cr_2SiN_4 -тип	-5180.653	47.691

5.1.1.1. Структурна анализа најизгледнијих модификација нађених методом глобалне оптимизације (GO)

Након глобалне оптимизације, структура која се истакла као најповољнија са аспекта енергије (структура са израчунатом најнижом енергијом) означена је као α - Cr_2SiN_4 -тип структура. Ова структура се појављује у орторомбичној просторној групи *Pma2* (по. 28), са параметрима јединичне ћелије $a=5.54 \text{ \AA}$, $b=7.91 \text{ \AA}$ и $c=2.81 \text{ \AA}$, израчунатим на GGA-PBE нивоу прорачуна. Сви структурни подаци за α - Cr_2SiN_4 фазу и остале модификације нађене глобалном претрагом приказани су у Табелама 5.4. и 5.12., израчунатим са GGA-PBE и LDA-PZ функционалима.

У α -модификацији, хром (Cr) је координисан са 6 атома азота (N) формирајући два различита типа CrN_6 октаедара. Растојања између атома хрома (Cr) и азота (N) у октаедрима су за један тип (Cr_1) 2 x 1.82 \AA -N, 1 x 1.89 \AA -N, 1 x 1.97 \AA -N, 2 x 2.13 \AA -N, а за други тип (Cr_2) 2 x 1.91 \AA -N, 2 x 1.95 \AA -N, 2 x 2.04 \AA -N. Атоми силицијума (Si) су координисани са 4 атома азота (N) и међуатомским растојањем (2 x 1.77 \AA -N, 2 x 1.71 \AA -N), образујући SiN_4 тетраедар. Октаедри су у овој структури повезани ивицама, док су тетраедри рогљевима повезани са њима. Поред тога, интересантно је да се тетраедри деле у две групе са супротним оријентацијама (Слика 5.1.(a)).

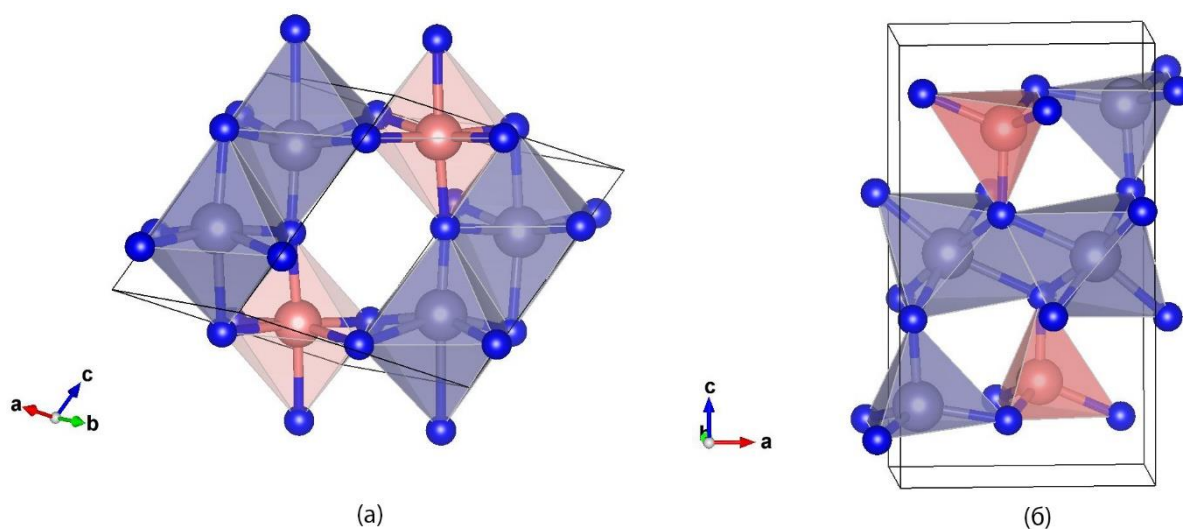


Слика 5.1. Визуелни приказ Cr_2SiN_4 модификација: (а) $\alpha\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ модификација у просторној групи $Pma2$ (но. 28); (б) $\beta\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ у просторној групи $P-1$ (но. 2). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Следећа модификација према енергетском рангирању структура добијених глобалном претрагом означена је као $\beta\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип (Слика 5.1. (б)). Ова триклинична структура појављује се у просторној групи $P-1$ (но. 2), са параметрима ћелије $a=7.28 \text{ \AA}$, $b=7.79 \text{ \AA}$, $c=2.74 \text{ \AA}$, $\alpha=93.66^\circ$, $\beta=82.48^\circ$ и $\gamma=120.64^\circ$, израчунатих са GGA-PBE функционалом (Табела 5.4.). У овој структури, хром (Cr) је координисан са 6 атома азота (N) и формира два различита типа CrN_6 октаедара, слично као код α -модификације. Атоми силицијума (Si) координисани су са 4 атома азота (N) образујући SiN_4 тетраедре. Међуатомска растојања између хрома (Cr) и азота (N) су следећа: (Cr_1) 2 x 1.88 \AA-N , 1 x 1.93 \AA-N , 1 x 1.99 \AA-N , 1 x 2.00 \AA-N , 1 x 2.12 \AA-N , (Cr_2) 1 x 1.86 \AA-N , 1 x 1.90 \AA-N , 1 x 1.94 \AA-N , 1 x 1.96 \AA-N , 1 x 2.02 \AA-N , 1 x 2.05 \AA-N , док су између атома силицијума (Si) и азота (N): 2 x 1.70 \AA-N , 1 x 1.78 \AA-N , 1 x 1.81 \AA-N . Као и у α -модификацији, SiN_4 тетраедри су оријентисани у различитим правцима. Међутим, у овој модификацији CrN_6 октаедри су повезани плоснима и нагињу се један ка другом формирајући тиме шупљину у средини структуре чиме подсећају на зеолите (Слика 5.1. (б)).

Према енергетском рангирању кандидата произашлих из глобалне претраге, следи модификација означена као $\delta\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип. То је моноклинична структура која испољава симетрију просторне групе $P2_1/m$ (но. 11) и приказана је на слици 5.2. (а). Параметри ћелије израчунати са GGA-PBE функционалом су $a=6.21 \text{ \AA}$, $b=3.82 \text{ \AA}$, $c=5.54 \text{ \AA}$ и $\beta=116.24^\circ$ (Табела 5.4.). Ову фазу карактерише то што су оба катјона, хром (Cr) и

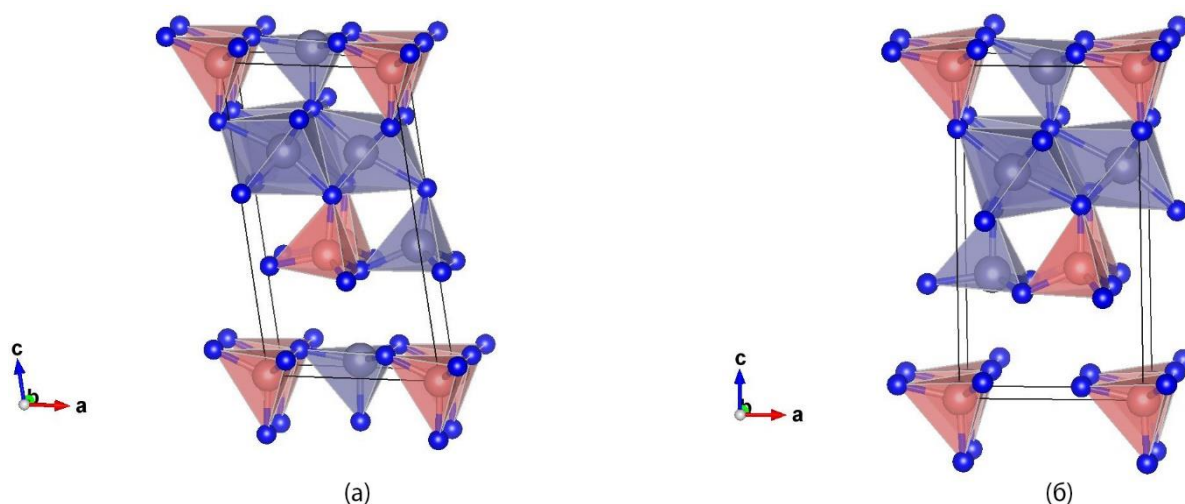
силицијум (Si) координисани са 6 атома азота (N) тако да граде октаедре који су међусобно повезани ивицама. Ово указује на то да би овај кандидат могао бити фаза која се појављује у условима високог притиска. Растојања међу атомима у два различита CrN_6 октаедра су (Cr_1) 1 x 1.91 Å-N, 2 x 1.94 Å-N, 1 x 1.95 Å-N, 1 x 1.97 Å-N, 1 x 2.06 Å-N, (Cr_2) 1 x 1.71 Å-N, 1 x 1.88 Å-N, 2 x 1.95 Å-N, 1 x 2.12 Å-N, 1 x 2.27 Å-N, док су растојања између атома у SiN_6 октаедрима следећа 1 x 1.81 Å-N, 1 x 1.93 Å-N, 2 x 1.92 Å-N, 1 x 1.85 Å-N, 1 x 1.91 Å-N.



Слика 5.2. Визуелни приказ Cr_2SiN_4 модификација: (а) $\delta\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ модификација у просторној групи $P2_1/m$ (но. 11); (б) $\varepsilon\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ у просторној групи $P2_1/m$ (но. 11). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Још једна структура која се појавила као енергетски повољан кандидат јесте моноклинична структура означена као $\varepsilon\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип, а испољава симетрију просторне групе $P2_1/m$ (но. 11). Структура је приказана на Слици 5.2. (б) са параметрима јединичне ћелије $a=5.09$ Å, $b=2.89$ Å, $c=8.90$ Å и $\beta=90.20^\circ$ (Табела 5.4.). Ова ε -модификација састављена је из SiN_4 тетраедара где су растојања између атома силицијума (Si) и азота (N) редом 1 x 1.77 Å-N, 2 x 1.72 Å-N, 1 x 1.73 Å-N. Атоми хрома (Cr) координисани су са 4 и 6 атома азота (N) образујући CrN_4 тетраедре и CrN_6 октаедре са растојањем између атома (Cr_1) 1 x 1.90 Å-N, 4 x 2.00 Å-N, 1 x 2.07 Å-N, (Cr_2) 1 x 1.75 Å-N, 2 x 1.78 Å-N, 1 x 1.82 Å-N. Иако се појављује у истој просторној групи као и δ -фаза, ова ε -модификација више се асоцира са $\alpha\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -типом и $\beta\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -типом структурних кандидата (Слика 5.2. (б)).

Преостала два структурна кандидата из групе енергетски повољних модификација су моноклиничне модификације које испољавају симетрију просторне групе Pm (по. 6) и приказане су на Слици 5.3. (а) и (б). Прва модификација је означена као λ - Cr_2SiN_4 -тип са следећим параметрима јединичне ћелије $a=5.07 \text{ \AA}$, $b=2.88 \text{ \AA}$, $c=9.27 \text{ \AA}$ и $\beta=99.77^\circ$, док је друга означена као λ' - Cr_2SiN_4 -тип са параметрима јединичне ћелије $a=5.06 \text{ \AA}$, $b=2.87 \text{ \AA}$, $c=9.18 \text{ \AA}$ и $\beta=90.97^\circ$, израчунатим на DFT-GGA нивоу прорачуна (Табела 5.4.). Обе структуре су веома сличне и са структурног и енергетског аспекта. Састављене су из CrN_4 и SiN_4 тетраедара са CrN_6 октаедрима постављеним између њих.



Слика 5.3. Визуелни приказ Cr_2SiN_4 модификација: (а) λ - Cr_2SiN_4 модификација у просторној групи Pm (по. 6); (б) λ' - Cr_2SiN_4 у просторној групи Pm (по. 6). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Октаедри CrN_6 у λ - Cr_2SiN_4 -тип структури су повезани ивицама, док су са CrN_4 и SiN_4 тетраедрима повезани рогљевима. Слично као и код претходних модификација α -, β -, и ϵ - Cr_2SiN_4 , ови тетраедри имају супротну оријентацију у различитим слојевима структуре. У овој фази, атоми хрома (Cr) су са атомима азота (N) повезани са међусобним растојањем (Cr_1) 1 x 1.70 \AA -N, 2 x 1.79 \AA -N, 1 x 1.89 \AA -N, (Cr_2) 1 x 1.91 \AA -N, 2 x 1.93 \AA -N, 2 x 2.02 \AA -N, 1 x 2.19 \AA -N, (Cr_3) 1 x 1.91 \AA -N, 2 x 1.93 \AA -N, 3 x 2.09 \AA -N, (Cr_4) 2 x 1.75 \AA -N, 1 x 1.79 \AA -N, 1 x 1.81 \AA -N. Постоји и два различита типа SiN_4 тетраедара са међуатомским растојањем (Si_1) 1 x 1.72 \AA -N, 1 x 1.76 \AA -N, 2 x 1.73 \AA -N, (Si_2) 3 x 1.74 \AA -N, 1 x 1.75 \AA -N.

Модификација која је означена као λ' - Cr_2SiN_4 -тип има веома сличну структуру као претходна, где атоми хрома (Cr) заузимају тетраедарску и октаедарску координацију са азотом (N) на четири различита начина. Растојања између атома у овој модификацији су

(Cr₁) 2 x 1.75 Å-N, 1 x 1.80 Å-N, 1 x 1.81 Å-N, (Cr₂) 1 x 1.92 Å-N, 2 x 1.94 Å-N, 2 x 2.01 Å-N, 1 x 2.23 Å-N, (Cr₃) 1 x 1.92 Å-N, 2 x 1.97 Å-N, 2 x 2.01 Å-N, 1 x 2.08 Å-N, (Cr₄) 1 x 1.71 Å-N, 2 x 1.78 Å-N, 1 x 1.88 Å-N). Постоје и два различита типа SiN₄ тетраедара са међуатомским растојањем (Si₁) 1 x 1.73 Å-N, 2 x 1.74 Å-N, 1 x 1.75 Å-N, (Si₂) 2 x 1.74 Å-N, 2 x 1.73 Å-N). Такође, након *ab initio* оптимизације са LDA-PZ и GGA-PBE функционалима, обе структуре остају различите, иако се и даље појављују у истој просторној групи.

Сви структурни параметри енергетски повољних модификација, нађених методом глобалне оптимизације (GO), приказани су у Табели 5.4. за прорачуне помоћу GGA-PBE функционала, односно у Табели 5.12., за прорачуне у којима је коришћен LDA-PZ функционал.

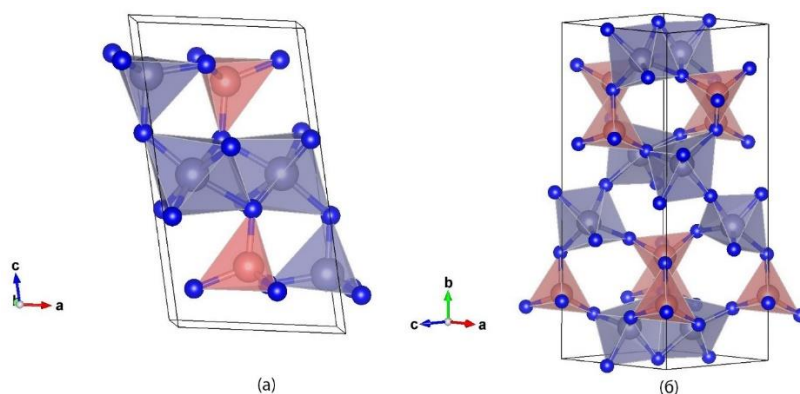
Табела 5.4. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије и позиције атома за повољне Cr₂SiN₄ модификације нађене методом глобалне претраге и потом локално оптимизоване на *ab initio* нивоу помоћу GGA-PBE функционала.

Модификација и просторна група	Параметри ћелије (Å)	Позиције атома
α -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>Pma2</i> No. 28	a=5.54 b=7.91 c=2.81	Cr 0.750000 0.245688 0.560883 Cr 0.500000 0.000000 0.891696 Si 0.750000 0.616760 0.000000 N 0.750000 0.011076 0.423540 N 0.750000 0.493745 0.499960 N 0.501383 0.244129 0.983362
β -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>P-1</i> No. 2	a=7.28 b=7.79 c=2.74 $\alpha=93.66^\circ$ $\beta=82.48^\circ$ $\gamma=120.64^\circ$	Cr 0.347419 0.861114 0.730714 Cr 0.862711 0.520348 0.305878 Si 0.627078 0.740684 0.913120 N 0.050229 0.677562 0.759435 N 0.353428 0.666353 0.160724 N 0.660109 0.973354 0.749444 N 0.717565 0.676085 0.369516
δ -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>P2₁/m</i> No. 11	a=6.21 b=3.82 c=5.54 $\beta=116.24^\circ$	Cr 0.088537 0.750000 0.660564 Cr 0.155145 0.750000 0.253988 Si 0.613292 0.750000 0.917590 N 0.639615 0.250000 0.413635 N 0.137168 0.250000 0.721296 N 0.368220 0.750000 0.042876 N 0.136099 0.250000 0.176958
ϵ -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>P2₁/m</i> No. 11	a=5.09 b=2.89 c=8.90 $\beta=90.20^\circ$	Cr 0.778189 0.250000 0.506779 Cr 0.918790 0.750000 0.827219 Si 0.419972 0.250000 0.798720 N 0.567333 0.750000 0.861544 N 0.897872 0.750000 0.121156 N 0.589340 0.750000 0.395794 N 0.060536 0.250000 0.368680
λ -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>Pm</i> No. 6	a=5.07 b=2.88 c=9.27 $\beta=99.77^\circ$	Cr 0.951900 0.500000 0.415607 Cr 0.698619 0.500000 0.708230 Cr 0.291904 0.000000 0.722310 Cr 0.507805 0.500000 0.040389 Si 0.000000 0.000000 0.000000

		Si 0.455229 0.000000 0.394275
		N 0.535616 0.000000 0.585846
		N 0.455096 0.500000 0.844293
		N 0.704956 0.000000 0.076886
		N 0.586474 0.500000 0.329108
		N 0.050793 0.500000 0.599924
		N 0.108035 0.000000 0.351718
		N 0.939400 0.000000 0.811337
		N 0.163111 0.500000 0.068461
λ' -Cr ₂ SiN ₄ -тип	a=5.06 b=2.87 c=9.18	Cr 0.166652 0.500000 0.355602
<i>Pm</i>	$\beta = 90.97^\circ$	Cr 0.889145 0.500000 0.685518
No. 6		Cr 0.307908 0.000000 0.681019
		Cr 0.485319 0.500000 0.980324
		Si 0.000000 0.000000 0.000000
		Si 0.670339 0.000000 0.395017
		N 0.676765 0.000000 0.583978
		N 0.498298 0.500000 0.794695
		N 0.665262 0.000000 0.039248
		N 0.812605 0.500000 0.324037
		N 0.176521 0.500000 0.552065
		N 0.351051 0.000000 0.317489
		N 0.015000 0.000000 0.810727
		N 0.151227 0.500000 0.066773

5.1.1.2. Структурна анализа модификација са вишом енергијом нађених методом глобалне оптимизације (GO)

У екстремним условима температуре и/или притиска, методом глобалне оптимизације нађено је још неколико додатних структурних кандидата. Структурни подаци за пет енергетски неповољних, али структурно обећавајућих кандидата нађених методом глобалне претраге дати су у Табели 5.5., израчунати помоћу GGA-PBE функционала. Прва модификација из ове групе, са најнижом израчунатом енергијом у поређењу са осталим структурама из групе, означена је као *nf1*-Cr₂SiN₄-тип (*nf* - non favorable). Ова структура, приказана на Слици 5.4. (а), појављује се у просторној групи *P2₁/m* (по. 11) са параметрима јединичне ћелије a=5.03 Å, b=2.89 Å, c=9.25 Å и $\beta=100.34^\circ$, израчунатим на нивоу GGA-PBE прорачуна. Ова структура се састоји из октаедара позиционираних између два слоја тетраедара, које атоми азота (N) формирају са атомима силицијума (Si) и хрома (Cr). Стога, хром је у овој структури координисан са 4 и 6 атома азота, где је растојање између атома (Cr₁) 1 x 1.94 Å-N, 2 x 1.98 Å-N, 2 x 2.00 Å-N, 1 x 2.08 Å-N, (Cr₂) 3 x 1.77 Å-N, 1 x 1.80 Å-N). Силицијум и даље задржава координацију 4 са растојањем између атома 1 x 1.76 Å-N, 3 x 1.74 Å-N. Оба типа тетраедара, CrN₄ и SiN₄, позиционирани су у горњем и доњем делу структуре и супротно су оријентисани.

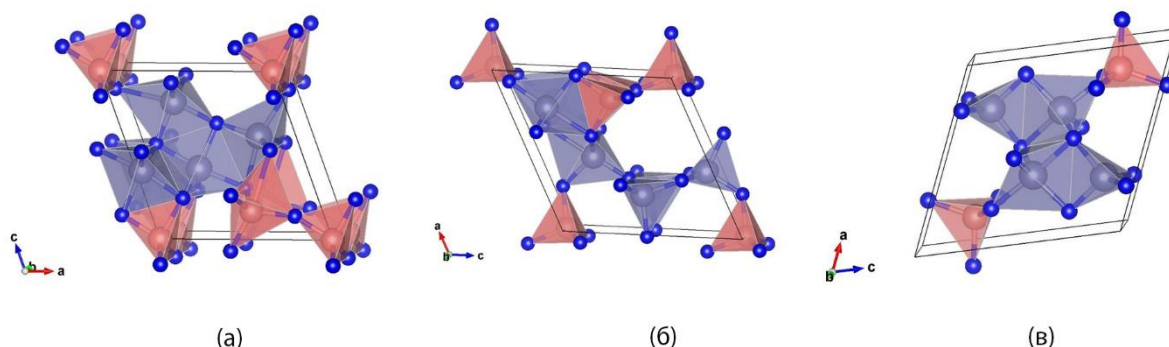


Слика 5.4. Визуелни приказ Cr_2SiN_4 модификација: (а) $nf1\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ модификација у просторној групи $P2_1/m$ (но. 11); (б) $nf2\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ у просторној групи Pm (но. 6). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Модификација $nf2\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип која следи на основу рангирања у енергији испољава симетрију просторне групе Cc (но. 9). Структура је приказана је на Слици 5.4. (б) са параметрима јединичне ћелије $a=5.06 \text{ \AA}$, $b=14.14 \text{ \AA}$, $c=4.77 \text{ \AA}$ и $\beta=121.05^\circ$, израчунатим користећи GGA-PBE функционал (Табела 5.5.). У овој структури, хром (Cr) је координисан са 5 атома азота (N) и формира два типа полиедара у којима је растојање између атома (Cr_1) 1 x 1.84 \AA-N , 1 x 1.87 \AA-N , 1 x 1.88 \AA-N , 1 x 1.91 \AA-N , 1 x 1.93 \AA-N , (Cr_2) 1 x 1.78 \AA-N , 1 x 1.79 \AA-N , 1 x 1.84 \AA-N , 1 x 2.00 \AA-N , 1 x 2.11 \AA-N). Силицијум (Si) је координисан са 4 атома азота (N) формирајући тетраедре са растојањем међу атомима 1 x 1.71 \AA-N , 1 x 1.77 \AA-N , 1 x 1.75 \AA-N , 1 x 1.76 \AA-N .

Преостале значајне модификације, означене као $nf3\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип, $nf4\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип и $nf5\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип, приказане су на Слици 5.5. (а), (б) и (в). Две од ових структура појављују се у просторној групи Pm (но. 6), док последња испољава симетрију просторне групе $P-1$ (но. 2). Тоталне и релативне енергије ових 5 структура представљене су у Табели 5.5. Прва модификација, означена као $nf3\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип, представља моноклиничну структуру са параметрима јединичне ћелије $a=6.79 \text{ \AA}$, $b=3.09 \text{ \AA}$, $c=6.88 \text{ \AA}$ и $\beta=109.30^\circ$. Хром (Cr) је у овој структури координисан са 5 атома азота (N) и формира CrN_5 полиедре, међусобно повезане ивицама (међуатомско растојање је (Cr_1) 2 x 1.87 \AA-N , 1 x 1.89 \AA-N , 1 x 1.91 \AA-N , 1 x 1.97 \AA-N , (Cr_2) 1 x 1.78 \AA-N , 2 x 1.79 \AA-N , 1 x 1.88 \AA-N , 1 x 2.32 \AA-N , (Cr_3) 2 x 1.79 \AA-N , 1 x 1.90 \AA-N , 2 x 1.92 \AA-N , (Cr_4) 1 x 1.71 \AA-N , 2 x 1.75 \AA-N , 1 x 2.08 \AA-N , 1 x 2.15 \AA-N). Силицијум (Si) је координисан са 4 и 5 атома азота (N) тако да гради SiN_4 тетраедре и SiN_5 полиедре, који су у овој структури међусобно повезани рогљевима, док су са CrN_5 полиедрима повезани ивицама (растојање између

атома је (Si_1) 1 x 1.74 Å-N, 2 x 1.78 Å-N, 1 x 1.82 Å-N, (Si_2) 1 x 1.70 Å-N, 1 x 1.77 Å-N, 2 x 1.79 Å-N, 1 x 2.46 Å-N).



Слика 5.5. Визуелни приказ Cr_2SiN_4 модификација: (а) $nf3$ - Cr_2SiN_4 модификација у просторној групи Pm (но. 6); (б) $nf4$ - Cr_2SiN_4 у просторној групи Pm (но. 6); (в) $nf5$ - Cr_2SiN_4 у просторној групи $P-1$ (но. 2). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Друга модификација која такође испољава симетрију просторне групе Pm (но. 6) означена је као $nf4$ - Cr_2SiN_4 -тип и приказана је на Слици 5.5. (б). Параметри јединичне ћелије су $a=7.37$ Å, $b=3.05$ Å, $c=7.56$ Å и $\beta=115.96^\circ$, израчунати са GGA-PBE функционалом и приказани у Табели 5.5. Слично претходној модификацији, хром (Cr) је координисан са 5 атома азота (N) и образује два типа CrN_5 полиедара. Међутим, у овој модификацији јавља се и четворострука координација хрома (Cr) са азотом (N) при чему настају два типа CrN_4 тетраедара са међуатомским растојањем (Cr_1) 2 x 1.79 Å-N, 1 x 1.83 Å-N, 1 x 1.91 Å-N, 1 x 2.21 Å-N, (Cr_2) 1 x 1.75 Å-N, 1 x 1.79 Å-N, 2 x 1.83 Å-N, 1 x 2.42 Å-N, (Cr_3) 1 x 1.76 Å-N, 1 x 1.77 Å-N, 2 x 1.79 Å-N, (Cr_4) 1 x 1.77 Å-N, 3 x 1.78 Å-N). Полиедри CrN_5 повезани су ивицама, док се CrN_4 тетраедри повезују рогљевима. Силицијум је у координацији са 4 атома азота и гради два типа SiN_4 тетраедара повезаних рогљевима и ивицама (растојање између атома је (Si_1) 3 x 1.76 Å-N, 1 x 1.78 Å-N, (Si_2) 1 x 1.74 Å-N, 1 x 1.76 Å-N, 2 x 1.79 Å-N).

Последња структура у овој групи, означена као $nf5$ - Cr_2SiN_4 -тип (Слика 5.5. (в)), испољава симетрију просторне групе $P-1$ (но. 2), са следећим параметрима јединичне ћелије: $a=7.17$ Å, $b=3.06$ Å, $c=7.41$ Å, $\alpha=89.69^\circ$, $\beta=66.68^\circ$ и $\gamma=88.06^\circ$, израчунатим на DFT-GGA нивоу прорачуна (Табела 5.5.). У овој структури хром (Cr) је координисан са 4 и 5 атома азота (N) формирајући CrN_4 тетраедре и CrN_5 полиедре повезане ивицама (атом-атом растојање је (Cr_1) 1 x 1.78 Å-N, 1 x 1.81 Å-N, 1 x 1.84 Å-N, 1 x 1.91 Å-N, 1 x 2.04 Å-N, (Cr_2) 1 x 1.77 Å-N, 1 x 1.78 Å-N, 2 x 1.79 Å-N). Са друге стране, силицијум има тетраедарску координацију са азотом, где је међуатомско растојање 3 x 1.76 Å-N, 1 x 1.77 Å-N.

Табела 5.5. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије и позиције атома за енергетски неповољне Cr₂SiN₄ модификације нађене методом глобалне претраге и потом локално оптимизоване на *ab initio* нивоу помоћу GGA-PBE функционала.

Модификација и просторна група	Параметри ћелије (Å)	Позиције атома
<i>nf1</i> -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>P2₁/m</i> (но. 11)	a=5.03 b=2.89 c=9.25 β=100.34°	Cr 0.78074 0.75000 0.50144
		Cr 0.02586 0.25000 0.82458
		Si 0.51784 0.75000 0.79788
		N 0.95953 0.25000 0.63018
		N 0.55229 0.25000 0.39350
		N 0.60970 0.75000 0.13571
		N 0.13692 0.25000 0.12293
<i>nf2</i> -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>Cc</i> (но. 9)	a=5.06 b=14.14 c=4.77 β=121.05°	Cr 0.62233 0.09513 0.36018
		Cr 0.38088 0.09890 0.72560
		Si 0.00000 0.19172 0.00000
		N 0.48715 0.00409 0.55529
		N 0.51179 0.37420 0.19639
		N 0.72027 0.14740 0.06404
		N 0.35885 0.19209 0.36862
<i>nf3</i> -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>Pm</i> (но.6)	a=6.79 b=3.09 c=6.88 β=109.30	Cr 0.31964 0.50000 0.39729
		Cr 0.30869 0.50000 0.79309
		Cr 0.03458 0.00000 0.40617
		Cr 0.73392 0.50000 0.59324
		Si 0.00000 0.00000 0.00000
		Si 0.58886 0.00000 0.16916
		N 0.51519 0.50000 0.66634
		N 0.81940 0.00000 0.53115
		N 0.55104 0.50000 0.28364
		N 0.21562 0.00000 0.24298
		N 0.38413 0.00000 0.92949
		N 0.00040 0.50000 0.87032
		N 0.12201 0.50000 0.54024
		N 0.82906 0.00000 0.14047
<i>nf4</i> -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>Pm</i> (но.6)	a=7.37 b=3.05 c=7.56 β=115.96°	Cr 0.77909 0.00000 0.21826
		Cr 0.45952 0.50000 0.32788
		Cr 0.25348 0.00000 0.54497
		Cr 0.39647 0.50000 0.93532
		Si 0.00000 0.50000 0.00000
		Si 0.85251 0.00000 0.60362
		N 0.33096 0.50000 0.47493
		N 0.88951 0.50000 0.73803
		N 0.61331 0.00000 0.40126
		N 0.35522 0.00000 0.80274
		N 0.93240 0.00000 0.07011
		N 0.26296 0.50000 0.08204
		N 0.64304 0.50000 0.12940
		N 0.98879 0.00000 0.46438
<i>nf5</i> -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>P-1</i> (но. 2)	a=7.17 b=3.06 c=7.41 α=89.69 β=66.68 γ=88.06	Cr 0.65448 0.29200 0.52337
		Cr 0.28899 0.74284 0.83827
		Si 0.86535 0.74868 0.76753
		N 0.25516 0.24432 0.97250
		N 0.80423 0.25528 0.68740
		N 0.47733 0.21025 0.36882
		N 0.12779 0.73255 0.70919

5.1.2. Предвиђање структура методом рударења података (DM)

Претрага структурних кандидата заснована на рударењу података урађена је у оквиру ICSD базе, која према последњим подацима садржи 242.828 неорганских структура, од којих је већ више од 80% приписано различитим структурним типовима [216, 217]. Коришћењем критеријума финалног прототипа као дела KDD приступа (knowledge discovery in databases) [222, 279] елиминисани су квази-дупликати структура. Тиме је број добијених структура смањен на 66 јединствених структурних кандидата у $A1B2C4$ хемијском систему. Након структурне оптимизације на *ab initio* нивоу, број структурних кандидата је даље редукован. Издвојене структуре пронађене методом рударења података у Cr_2SiN_4 систему рангиране су по енергији, која је израчуната помоћу GGA-PBE функционала и дате у Табели 5.6. Претрагом ICSD базе помоћу методе рударења података откривен је велики број могућих модификација, међу којима су четири идентификоване као енергетски најповољније модификације, док су остале класификоване као енергетски неповољни структурни кандидати.

Табела 5.6. Тоталне енергије (у E_h) и релативне енергије (у kcal/mol) у поређењу са глобалним минимумом (структура спинела која је узета као нула енергије), Cr_2SiN_4 модификација нађених методом рударења података и потом локално оптимизованих са GGA-PBE функционалом.

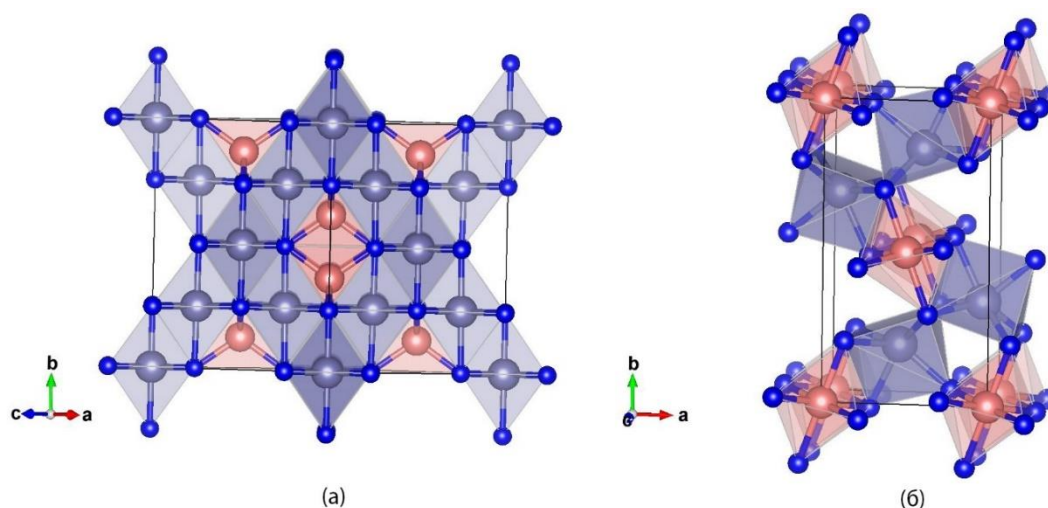
Модификација	Тотална енергија (E_h)	Релативна енергија (kcal/mol)
Al_2MgO_4 -спинел-тип	-5193.507	0.0
Na_2MnCl_4 -тип	-5193.436	44.553
$TiMn_2O_4$ -тип	-5193.414	58.358
Mg_2SiO_4 -тип	-5193.403	65.261
Ca_2RuO_4 -тип	-5193.402	65.889
HgC_2O_4 -тип	-5193.400	67.144
Ca_2IrO_4 -тип	-5193.349	99.147
CaB_2O_4 -тип	-5193.347	100.402
Mn_2SnS_4 -тип	-5193.342	103.539

5.1.2.1. Структурна анализа енергетски повољних модификација нађених методом рударења података

Модификација која је означена као Al_2MgO_4 -спинел-тип [280, 281], пронађена је методом рударења података и показује најнижу израчунату енергију на оба нивоа прорачуна, GGA-PBE и LDA-PZ, на целом енергетском пејзажу укључујући и структуре добијене методом глобалне претраге или PCAE методом. Ова структура испољава симетрију просторне групе $Fd-3m$ (но. 227) са параметрима јединичне ћелије $a=7.88 \text{ \AA}$,

који су израчунати помоћу GGA-PBE функционала. Структура је приказана на Слици 5.6. (а), док су комплетни структурни подаци дати у Табели 5.7.

У овој спинелној структури, хром (Cr) је координисан са 6 атома азота (N) формирајући ивицама повезане CrN_6 октаедре где је растојање између атома $6 \times 1.95 \text{ \AA}$ -N. Са друге стране, силицијум (Si) је тетраедарски координисан са азотом (N) и формира SiN_4 тетраедре повезане рогљевима и растојањем између атома $4 \times 1.74 \text{ \AA}$ -N. Уколико се ова Al_2MgO_4 -спинел модификација оптимизује на DFT-LDA нивоу прорачуна, она и даље остаје модификација са најнижом израчунатом енергијом, представљајући тиме глобални минимум (Табела 5.11). Такође, примећено је да се Al_2MgO_4 -спинел-тип структура појављује у више од 4000 једињења са хемијском формулом $\text{A}_1\text{B}_2\text{C}_4$, указујући тиме на значај овог структурног типа на енергетском пејзажу тернарних система [216, 217].



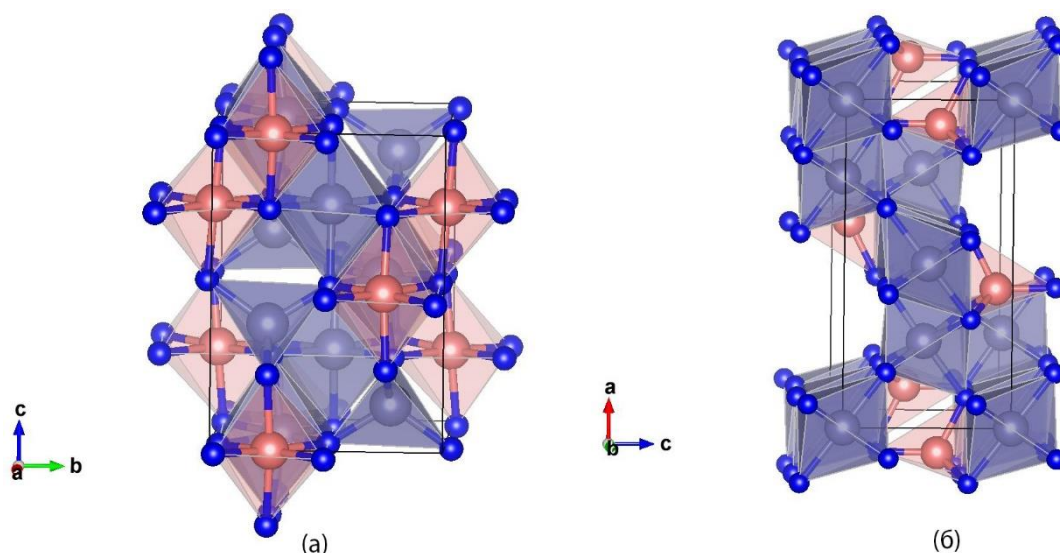
Слика 5.6. Визуелни приказ Cr_2SiN_4 модификација: (а) Al_2MgO_4 -тип модификација у просторној групи $Fd\text{-}3m$ (но. 227); (б) Na_2MnCl_4 -тип у просторној групи $Pbam$ (но. 55). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Друга модификација по рангирању у енергији, нађена методом рударења података (DM) означена је као Na_2MnCl_4 -тип структуре [282]. То је орторомбична структура која испољава симетрију просторне групе $Pbam$ (но. 55) са параметрима јединичне ћелије $a=4.73 \text{ \AA}$, $b=8.70 \text{ \AA}$ и $c=2.73 \text{ \AA}$, а приказана је на Слици 5.6. У овој модификацији су оба катјона, хром (Cr) и силицијум (Si) координисани са 6 атома азота (N) и формирају дисторзиране октаедре који се значајно разликују. Конкретно, CrN_6 октаедри су веома слични онима који се појављују у WC-типу структура, док су SiN_6 октаедри класични „NaCl-тип“ октаедри. Међуатомска растојања су већа код CrN_6 октаедара ($1 \times 1.92 \text{ \AA}$ -N,

2 x 1.97 Å-N, 2 x 1.98 Å-N, 1 x 2.01 Å-N) у односу на SiN₆ октаедре (4 x 1.85 Å-N, 2 x 1.88 Å-N). Октаедри SiN₆ позиционирани су у средини и у угловима јединичне ћелије и повезани преко CrN₆ октаедара, а везе су остварене ивицама и рогљевима.

Следећа енергетски повољна модификација добијена методом рударења података (DM) означена је као TiMn₂O₄-тип [283]. Ова тетрагонална структура испољава симетрију просторне групе *P4322* (но. 95), са параметрима јединичне ћелије $a=5.64$ Å и $c=7.74$ Å, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала (Табела 5.7.). У овој TiMn₂O₄ фази, хром (Cr) је координисан са 4 и 6 атома азота (N), тако да формира CrN₄ тетраедре (где је атом-атом растојање 2 x 1.78 Å-N, 2 x 1.81 Å-N) и CrN₆ октаедре (са међуатомским растојањем 2 x 1.89 Å-N, 2 x 1.97 Å-N, 2 x 2.05 Å-N). Силицијум (Si) има октаедарску координацију са азотом, а међуатомско растојање је 2 x 1.86 Å-N, 4 x 1.91 Å-N. Октаедри оба катјона, CrN₆ и SiN₆, повезани су ивицама, док су са CrN₄ тетраедрима повезани рогљевима (Слика 5.7. (а)).

Још једна модификација добијена методом рударења података (DM) означена је као Mg₂SiO₄ (Форстерит)-тип структуре [284], а испољава симетрију просторне групе *Pnma* (но. 62). Параметри јединичне ћелије израчунати на DFT-GGA нивоу прорачуна су $a=9.42$ Å, $b=5.45$ Å и $c=4.82$ Å и приказани су у Табели 5.7. У овој модификацији хром (Cr) је октаедарски координисан са атомима азота (N) тако да су два типа ових CrN₆ октаедара повезани ивицама и оријентисани унутар структуре у два различита правца (са растојањем између атома (Cr₁) 2 x 1.92 Å-N, 2 x 1.98 Å-N, 2 x 2.00 Å-N, (Cr₂) 1 x 1.88 Å-N, 2 x 1.95 Å-N, 2 x 2.00 Å-N, 1 x 2.02 Å-N). Силицијум (Si) је у тетраедарској координацији са азотом (са растојањем између атома 1 x 1.70 Å-N, 2 x 1.76 Å-N, 1 x 1.77 Å-N) при чему су SiN₄ тетраедри повезани ивицама, а цела структура је приказана на Слици 5.7. (б).



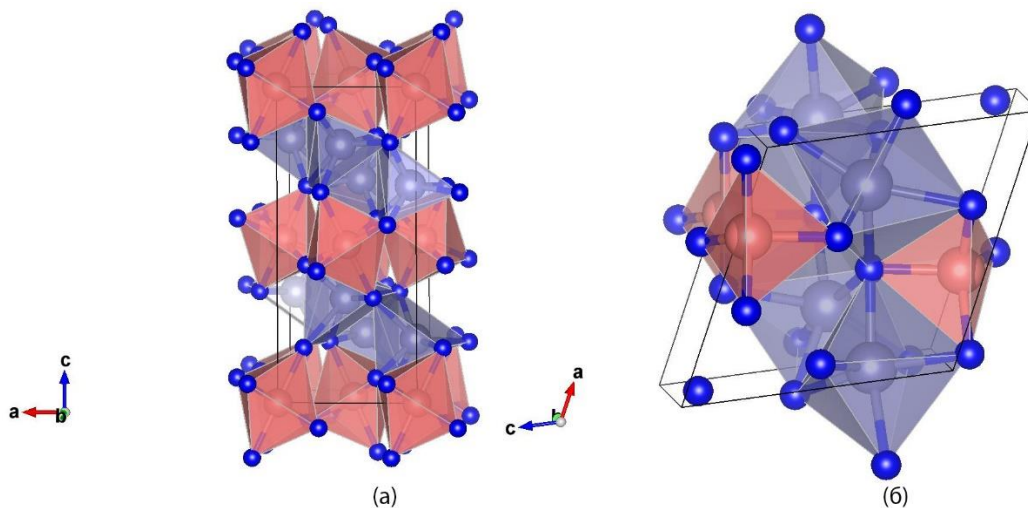
Слика 5.7. Визуелни приказ Cr_2SiN_4 модификација: (а) TiMn_2O_4 -тип модификација у просторној групи $P4322$ (по. 95); (б) Mg_2SiO_4 -тип у просторној групи $Pnma$ (по. 62). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

5.1.2.2. Структурна анализа енергетски неповољних модификација нађених методом рударења података (DM)

Први енергетски минимум у групи енергетски неповољних структура појавио се у Ca_2RuO_4 -типу структуре [285]. Ова орторомбична структура приказана је на Слици 5.8. (а) и испољава симетрију просторне групе $Pbca$ (по. 61). Параметри јединичне ћелије су $a=4.55 \text{ \AA}$, $b=4.88 \text{ \AA}$ и $c=10.31 \text{ \AA}$, израчунати коришћењем GGA-PBE функционала (Табела 5.7.). Оба катјона, хром (Cr) и силицијум (Si) су координисани са 6 атома азота (N), међутим, формирају различите октаедре. Као и код Na_2MnCl_4 -типа структуре, CrN_6 октаедри подсећају на оне у WC-типу структуре (са међуатомским растојањем 1 x 1.82 \AA-N , 1 x 1.89 \AA-N , 1 x 1.90 \AA-N , 1 x 1.94 \AA-N , 1 x 1.97 \AA-N , 1 x 2.49 \AA-N), док силицијум (Si) формира класичне SiN_6 октаедре „NaCl-типа“, са растојањем између атома 2 x 1.85 \AA-N , 2 x 1.87 \AA-N , 2 x 1.99 \AA-N . CrN_6 октаедри повезани су међусобно ивицама, али су са SiN_6 октаедрима поред ивица, повезани и рогљевима. Цела структура састављена је из слојева октаедара, при чему су CrN_6 октаедри позиционирани у угловима и средини плосни, а SiN_6 октаедри распоређени између њих.

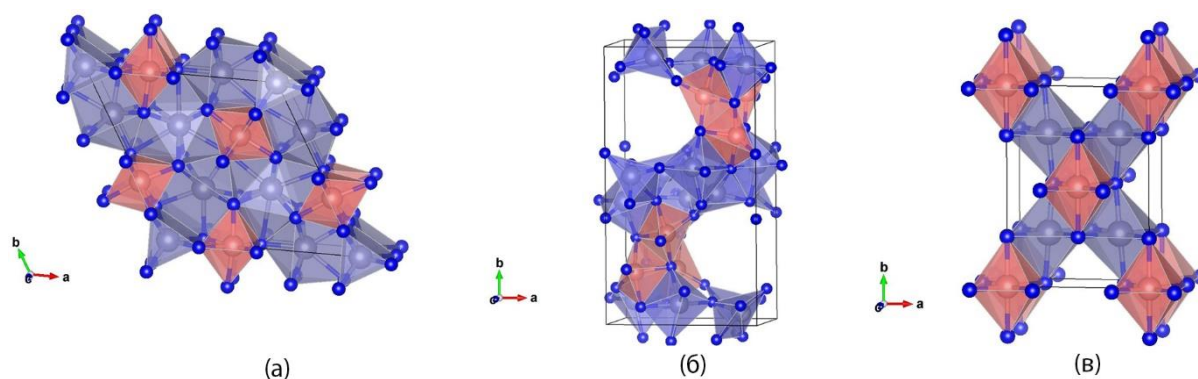
Следећа модификација нађена методом рударења података (DM) означена је као HgC_2O_4 -налик структура и јавља се у просторној групи $P2_1$ (по. 4). Почетна HgC_2O_4 структура [286] је након DFT оптимизације структурно модификована, међутим, унутар исте просторне групе што је резултирало HgC_2O_4 -налик структуром (Слика 5.8. (б)). Ово

је моноклинична структура са параметрима јединичне ћелије $a=5.34 \text{ \AA}$, $b=5.09 \text{ \AA}$, $c=5.36 \text{ \AA}$ и $\beta=115.62^\circ$, израчунатим на DFT-GGA нивоу прорачуна (Табела 5.7.). Структурама коресподентне енергије израчунате са GGA-PBE функционалом дате су у Табели 5.6. У овој структури хром (Cr) је координисан са 6 атома азота (N) формирајући CrN_6 октаедре (атом-атом растојање је (Cr_1) $1 \times 1.83 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.88 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.94 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.98 \text{ \AA-N}$, $1 \times 2.03 \text{ \AA-N}$, $1 \times 2.19 \text{ \AA-N}$, (Cr_2) $1 \times 1.91 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.94 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.95 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.99 \text{ \AA-N}$, $1 \times 2.00 \text{ \AA-N}$, $1 \times 2.09 \text{ \AA-N}$), међусобно повезане пљоснима и рогљевима. Силицијум (Si) је у координацији са 4 атома азота (N), градећи пљоснима и рогљевима повезане SiN_4 тетраедре при чему је растојање између атома $1 \times 1.72 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.73 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.75 \text{ \AA-N}$ и $1 \times 1.77 \text{ \AA-N}$, респективно.



Слика 5.8. Визуелни приказ Cr_2SiN_4 модификација: (а) Ca_2RuO_4 -тип структуре у просторној групи $Pbcu$ (но. 61); (б) HgC_2O_4 -налик структура у просторној групи $P2_1$ (но. 4). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Према израчунатим енергијама следи модификација означена као Ca_2IrO_4 -тип структуре [287] која испољава симетрију просторне групе $P-62m$ (но. 189). Параметри јединичне ћелије су $a=8.33 \text{ \AA}$ и $c=2.70 \text{ \AA}$, израчунати коришћењем GGA-PBE функционала, а сви структурни подаци дати су у Табели 5.7.). У овој интересантној модификацији хром (Cr) је координисан са 6 и 7 атома азота (N) (атом-атом растојање (Cr_1) $6 \times 1.98 \text{ \AA-N}$, (Cr_2) $6 \times 2.08 \text{ \AA-N}$, (Cr_3) $1 \times 1.88 \text{ \AA-N}$, $4 \times 1.02 \text{ \AA-N}$, $2 \times 2.18 \text{ \AA-N}$), а структура је приказана на Слици 5.9. (а). CrN_6 октаедри су повезани пљоснима и подсећају на WC-тип структуре, док су CrN_7 полиедри повезани ивицама и рогљевима. Октаедри које граде атоми силицијума са азотом SiN_6 , такође су повезани ивицама и рогљевима са растојањем између атома $2 \times 1.76 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.79 \text{ \AA-N}$ и $2 \times 1.92 \text{ \AA-N}$.



Слика 5.9. Визуелни приказ Cr_2SiN_4 модификација: (а) Ca_2IrO_4 -тип структуре у просторној групи $P-62m$ (по. 189); (б) CaV_2O_4 -тип структуре у просторној групи $Rcsn$ (по. 56); (в) Mn_2SnS_4 -тип структуре у просторној групи $Cmmm$ (по. 65). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Још једна интересантна модификација добијена методом рударења података (DM) јесте орторомбична структура означена као CaV_2O_4 -налик структура, приказана на Сlici 5.9. (б). Испољава симетрију просторне групе $Rcsn$ (по. 56) са параметрима јединичне ћелије $a=7.98 \text{ \AA}$, $b=14.42 \text{ \AA}$ и $c=4.85 \text{ \AA}$, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала (Табела 5.7.). Слично као и код HgC_2O_4 -налик структуре, ова CaV_2O_4 -налик структура је такође модификована током локалне оптимизације у односу на оригинални прототип CaV_2O_4 структуре [288], али и даље унутар исте просторне групе $Rcsn$ (по. 56). Хром (Cr) је у овој структури координисан са 5 и 6 атома азота (N) формирајући два различита типа полиедара, CrN_5 и CrN_6 , са растојањем између атома (Cr_1) $1 \times 1.83 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.87 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.98 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.99 \text{ \AA-N}$, $1 \times 2.01 \text{ \AA-N}$, $1 \times 2.05 \text{ \AA-N}$, (Cr_2) $1 \times 1.81 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.82 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.88 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.92 \text{ \AA-N}$, $1 \times 2.07 \text{ \AA-N}$. Атоми силицијума (Si) такође имају координацију са 5 атома азота (N) образујући SiN_5 полиедар у којима су заступљена следећа међуатомска растојања: $2 \times 1.81 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.88 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.99 \text{ \AA-N}$.

Последња у овој групи, али такође веома интересантна модификација добијена методом рударења података (DM) означена је као Mn_2SnS_4 -тип структуре [289] (Слика 5.9. (в)). Ова орторомбична структура се појављује у просторној групи $Cmmm$ (по. 65) са параметрима јединичне ћелије $a=5.58 \text{ \AA}$, $b=7.82 \text{ \AA}$ и $c=2.76 \text{ \AA}$, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала (Табела 5.7.). У овој модификацији оба катјона, хром (Cr) и силицијум (Si), координисани су са 6 атома азота (N), формирајући ивицама повезане CrN_6 и SiN_6 октаедре са растојањем међу атомима Cr $6 \times 1.96 \text{ \AA-N}$, Si $4 \times 1.85 \text{ \AA-N}$ и $2 \times 1.93 \text{ \AA-N}$.

Табела 5.7. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије и позиције атома за Cr₂SiN₄ модификације нађене методом рударења података (data-mining) и потом локално оптимизоване на *ab initio* нивоу помоћу GGA-PBE функционала.

Модификација и просторна група	Параметри ћелије (Å)	Позиције атома
Al ₂ MgO ₄ -спинел-тип <i>Fd-3m</i> No. 227	a=7.88	Cr 0.000000 0.000000 0.000000 Si 0.625000 0.625000 0.625000 N 0.752483 0.752483 0.752483
Na ₂ MnCl ₄ -тип <i>Pbam</i> No. 55	a=4.74 b=8.70 c=2.73	Cr 0.433387 0.175989 0.500000 Si 0.000000 0.000000 0.000000 N 0.133667 0.203146 0.000000 N 0.256351 0.966597 0.500000
TiMn ₂ O ₄ -тип <i>P4₃22</i> No. 95	a=5.64 c=7.74	Cr 0.500000 0.288490 0.000000 Cr 0.234522 0.234522 0.625000 Si 0.000000 0.259306 0.000000 N 0.239859 0.499775 0.998379 N 0.246452 0.027106 0.010564
Mg ₂ SiO ₄ -тип <i>Pnma</i> No. 62	a=9.42 b=5.45 c=4.82	Cr 0.500000 0.500000 0.500000 Cr 0.751225 0.750000 0.005741 Si 0.911733 0.750000 0.580414 N 0.915086 0.750000 0.227101 N 0.579248 0.750000 0.754925 N 0.831733 0.498905 0.747339
Ca ₂ RuO ₄ -тип <i>Pbca</i> No. 61	a=4.55 b=4.88 c=10.32	Cr 0.951271 0.088328 0.314395 Si 0.000000 0.000000 0.000000 N 0.189814 0.299961 0.071415 N 0.821277 0.910789 0.170556
HgC ₂ O ₄ -тип <i>P2₁</i> No. 4	a=5.34 b=5.09 c=5.36 β=115.62°	Cr 0.009785 0.463302 0.266681 Cr 0.242643 0.853311 0.472408 Si 0.651871 0.000000 0.959796 N 0.021251 0.353294 0.916553 N 0.626651 0.296871 0.103741 N 0.597719 0.030584 0.610720 N 0.079595 0.179181 0.498154
Ca ₂ IrO ₄ -тип <i>P-62m</i> No. 189	a=8.33 c=2.70	Cr 0.000000 0.000000 0.000000 Cr 0.333333 0.666667 0.500000 Cr 0.699230 0.000000 0.500000 Si 0.337748 0.000000 0.000000 N 0.173727 0.000000 0.500000 N 0.473996 0.000000 0.500000 N 0.448912 0.247641 0.000000
CaB ₂ O ₄ -тип <i>Rccn</i> No. 56	a=7.98 b=14.42 c=4.85	Cr 0.931376 0.565538 0.393557 Cr 0.170647 0.535703 0.989804 Si 0.857355 0.679567 0.867484 N 0.864237 0.698217 0.499220 N 0.303715 0.441717 0.754883 N 0.009972 0.618966 0.076401 N 0.377123 0.568169 0.113939
Mn ₂ SnS ₄ -тип <i>Cmmm</i> No. 65	a=5.58 b=7.82 c=2.76	Cr 0.750000 0.750000 0.500000 Si 0.000000 0.000000 0.000000 N 0.000000 0.247324 0.000000 N 0.220861 0.000000 0.500000

Већина структурних кандидата нађених методом рударења података испољава орторомбичну симетрију, како је приказано у Табели 5.7. У неким случајевима, ове пронађене структуре и подсећају на структурално повезани Si₃N₄ хемијски систем, где

су такође нађене орторомбичне структуре [290]. Такође, у недавној студији испитивања нових тврдих фаза Si_3N_4 [290], предвиђена је Cu_2HgI_4 -тип структура [291] као могућа модификација у овом систему.

Исти Cu_2HgI_4 -тип структуре нађен је такође и претрагом Cr_2SiN_4 система методом рударења података. Међутим, овај структурни кандидат енергетски је далеко лошији од осталих структура пронађених различитим методама - глобалном оптимизацијом (GO), методом рударења података (DM) и методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE) ($E_{\text{tot}} = -5193,312 E_h$ израчуната помоћу GGA-PBE функционала). Структурна оптимизација резултирала је оригиналном прототипском структуром која се појављује у тетрагоналној просторној групи $I-42m$ (по. 121) са параметрима јединичне ћелије $a=4.34 \text{ \AA}$ и $c=8.09 \text{ \AA}$, на DFT-GGA нивоу прорачуна. Оба катјона у овој структури, хром (Cr) и силицијум (Si), тетраедарски су координисани са атомима азота (N), а растојање међу атомима је Cr 4 x 1.80 \AA-N , Si 4 x 1.75 \AA-N .

5.1.3. Предвиђање структура новом методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE)

Као трећа метода за проналажење алтернативних структурних кандидата у једињењу Cr_2SiN_4 коришћена је метода атомске замене у примитивној ћелији – (Primitive Cell for Atom Exchange) - PCAE метода. Као полазне структуре у овом испитивању узете су типичне структуре из повезаног Si_3N_4 система, γ -, β - и α -фаза Si_3N_4 једињења. Рангирањем структура на основу *ab initio* прорачуна и израчунатој тоталној енергији помоћу GGA-PBE функционала, најперспективнији кандидати приказани су у Табели 5.8.

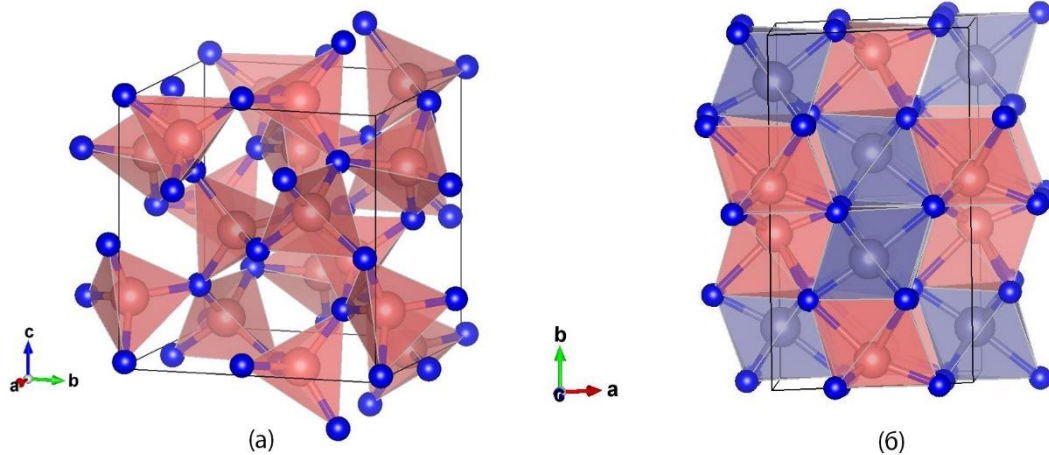
Табела 5.8. Тоталне енергије (у E_h) и релативне енергије (у kcal/mol) у поређењу са глобалним минимумом (структура спинела која је узета као нула енергије), Cr_2SiN_4 модификација нађених методом атомске замене у примитивној ћелији и потом локално оптимизованих са GGA-PBE функционалом.

Модификација	Тотална енергија (E_h)	Релативна енергија (kcal/mol)
γ - Cr_2SiN_4 -type	- 5193.435	45.181
Cr_2SiN_4 -PCAE-1-type	- 5193.385	76.556
Cr_2SiN_4 -PCAE-2-type	- 5193.374	83.459

5.1.3.1. Структурна анализа кандидата нађених методом атомске замене у примитивној ћелији (РСАЕ)

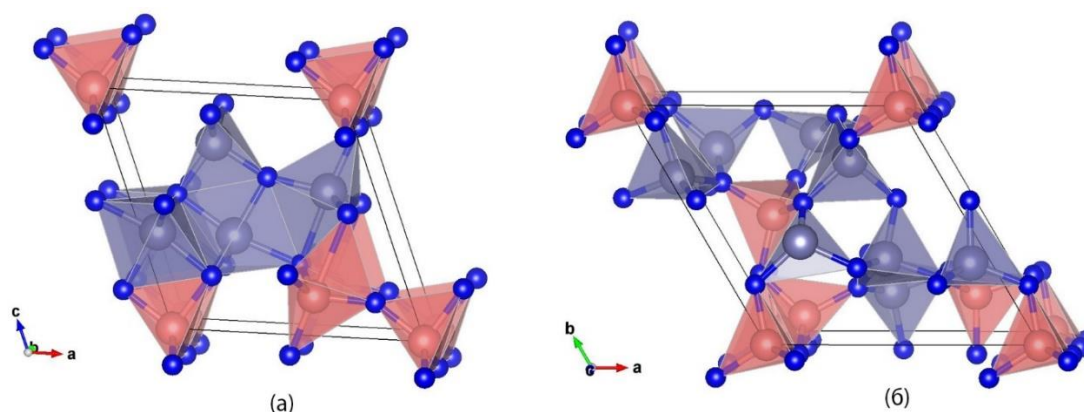
Прва по рангирању у енергији, односно структура са најнижом израчунатом енергијом означена је као γ -Cr₂SiN₄-тип. Заједно са прототипском γ -фазом у Si₃N₄ систему [281] која је коришћена као почетна структура за генерисање овог γ -Cr₂SiN₄-тип структурног кандидата, приказана је на Слици 5.10. (а) и (б). Почетна Si₃N₄ γ -фаза [281] кристалише у кубичној просторној групи *I-43d* (но. 220), где су атоми силицијума (Si) у тетраедарској координацији са атомима азота (N), а тетраедри међусобно повезани рогљевима. Међутим, након локалне оптимизације у Cr₂SiN₄ систему помоћу оба функционала, GGA-PBE и LDA-PZ, она прелази у γ -Cr₂SiN₄-тип модификацију. То је енергетски повољан кандидат у Cr₂SiN₄ систему, али се структурно потпуно разликује од почетне структуре (Слика 5.10. (а) и (б)).

Пронађена γ -Cr₂SiN₄-тип модификација појављује се у моноклиничној просторној групи *Cc* (но. 9), са параметрима јединичне ћелије $a=5.62 \text{ \AA}$, $b=8.96 \text{ \AA}$, $c=5.36 \text{ \AA}$ и $\beta=117.93^\circ$, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала и приказаним заједно са осталим структурним параметрима у Табели 5.9. Оба катјона, хром (Cr) и силицијум (Si), координисани су са 6 атома азота (N), а CrN₆ и SiN₆ октаедри које формирају повезани су ивицама и плъоснима (Слика 5.10. (б)). У овој модификацији постоји два различита типа CrN₆ октаедара са растојањем између атома (Cr₁) 1 x 1.84 \AA -N, 1 x 1.85 \AA -N, 1 x 1.92 \AA -N, 1 x 1.96 \AA -N, 1 x 2.01 \AA -N, 1 x 2.13 \AA -N, (Cr₂) 1 x 1.83 \AA -N, 1 x 1.90 \AA -N, 1 x 1.92 \AA -N, 1 x 1.96 \AA -N, 1 x 2.02 \AA -N, 1 x 2.09 \AA -N. Међуатомска растојања у SiN₆ октаедрима су 1 x 1.74 \AA -N, 1 x 1.75 \AA -N, 1 x 1.81 \AA -N, 1 x 2.08 \AA -N, 1 x 2.20 \AA -N и 1 x 2.34 \AA -N. Такође, испитивањем блиско повезаног Si₃N₄ система *ab initio* прорачунима, пронађене су неке нове моноклиничне структуре и у овом систему [290].



Слика 5.10. Визуелни приказ Cr_2SiN_4 модификација: (а) Si_3N_4 γ -фаза у просторној групи $I-43d$ (но. 220); (б) $\gamma\text{-Cr}_2\text{SiN}_4$ -тип у просторној групи Cc (но. 9). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Следећа модификација по израчунатој енергији пронађена методом атомске замене у примитивној ћелији (PСАЕ), означена је као $\text{Cr}_2\text{SiN}_4\text{-PСАЕ-1}$ фаза. Ова фаза је енергетски лошија у односу на претходну γ -фазу, а приказана је на Слици 5.11. (а). Ова фаза дбијена је слично као и претходна, полазећи од β -фазе Si_3N_4 система [292, 293], која кристалише у хексагоналној просторној групи $P6_3/m$ (но. 176). Након *ab initio* структурне оптимизације у Cr_2SiN_4 систему и ова структура трансформисана је у моноклиничну модификацију означену као $\text{Cr}_2\text{SiN}_4\text{-PСАЕ-1}$. Ова модификација се појављује у просторној групи Pm (но. 6), са параметрима јединичне ћелије $a=7.04 \text{ \AA}$, $b=3.04 \text{ \AA}$, $c=7.03 \text{ \AA}$, $\beta=110.72^\circ$ израчунатим на DFT-GGA нивоу прорачуна (Табела 5.9.). Оба катјона у овој структури, хром (Cr) и силицијум (Si), координисани су са 4 и 5 атома азота (N) формирајући различите полиедре (Слика 5.11. (а)). Хром (Cr) гради два различита CrN_4 тетраедра и два различита CrN_5 полиедра са следећим растојањем између атома (Cr_1) 2 x 1.86 \AA -N, 1 x 1.89 \AA -N, 1 x 1.95 \AA -N, 1 x 2.02 \AA -N, (Cr_2) 2 x 1.81 \AA -N, 1 x 1.88 \AA -N, 1 x 1.92 \AA -N, 1 x 1.93 \AA -N, (Cr_3) 2 x 1.74 \AA -N, 1 x 1.75 \AA -N, 1 x 1.99 \AA -N, 1 x 2.18 \AA -N, (Cr_4) 2 x 1.77 \AA -N, 2 x 1.78 \AA -N. У угловима јединичне ћелије налазе се четири SiN_4 тетраедра (атом-атом растојање је 1 x 1.74 \AA -N, 2 x 1.76 \AA -N, 1 x 1.83 \AA -N), а присутан је такође и један SiN_5 полиедар који је рогљем повезан са једним од тетраедара (растојање међу атомима је 1 x 1.72 \AA -N, 1 x 1.77 \AA -N, 2 x 1.78 \AA -N, 1 x 2.49 \AA -N). Хром (Cr) је стога у потпуности позициониран у унутрашњем делу јединичне ћелије, а веза између полиедара остварена је ивицама и рогљевима.



Слика 5.11. Визуелни приказ енергетски неповољних Cr_2SiN_4 модификација: (а) Cr_2SiN_4 -PCAE-1 фаза у просторној групи Pm (но. 6); (б) Cr_2SiN_4 -PCAE-2 у просторној групи $P1$ (но. 1). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Енергетски најлошији структурни кандидат нађен помоћу методе атомске замене у примитивној ћелији (PCAE) је структурно и енергетски повезана Cr_2SiN_4 -PCAE-2 фаза, приказана на Слици 5.11. (б). У овом случају као почетна структура узета је α -фаза Si_3N_4 једињења у просторној групи $P31c$ (но. 159), која је након *ab initio* структурне оптимизације на GGA-PBE нивоу прорачуна резултирала структуром са потпуно редукованом симетријом у просторној групи $P1$ (но. 1). Параметри јединичне ћелије су $a=7.88 \text{ \AA}$, $b=7.96 \text{ \AA}$, $c=5.79 \text{ \AA}$, $\alpha=89.97^\circ$, $\beta=89.86^\circ$ и $\gamma=120.26^\circ$, док су комплетни подаци о структури дати у Табели 5.9. У овој триклиничној модификацији оба катјона, хром (Cr) и силицијум (Si), имају тетраедарску координацију са атомима азота (N), при чему хром (Cr) формира чак осам различитих CrN_4 тетраедара (атом-атом растојање је (Cr_1) 1 x 1.77 \AA -N, 2 x 1.80 \AA -N, 1 x 1.86 \AA -N, (Cr_2) 2 x 1.78 \AA -N, 1 x 1.79 \AA -N, 1 x 1.81 \AA -N, (Cr_3) 2 x 1.79 \AA -N, 2 x 1.80 \AA -N, (Cr_4) 1 x 1.77 \AA -N, 1 x 1.78 \AA -N, 1 x 1.80 \AA -N, 1 x 1.81 \AA -N, (Cr_5) 1 x 1.77 \AA -N, 1 x 1.79 \AA -N, 1 x 1.81 \AA -N, 1 x 1.87 \AA -N, (Cr_6) 1 x 1.78 \AA -N, 1 x 1.80 \AA -N, 2 x 1.82 \AA -N, (Cr_7) 1 x 1.78 \AA -N, 2 x 1.79 \AA -N, 1 x 1.81 \AA -N, (Cr_8) 1 x 1.78 \AA -N, 2 x 1.79 \AA -N, 1 x 1.80 \AA -N). Силицијум (Si) је такође координисан са 4 атома азота и у овој структури формира два различита SiN_4 типа тетраедара са међуатомским растојањем (Si_1) 1 x 1.73 \AA -N, 1 x 1.74 \AA -N, 1 x 1.75 \AA -N, 1 x 1.76 \AA -N, (Si_2) 2 x 1.74 \AA -N, 2 x 1.75 \AA -N. Тетраедри SiN_4 углавном су позиционирани у угловима јединичне ћелије са три тетраедра смештена унутар исте. Они се налазе уз CrN_4 тетраедре који су у потпуности позиционирани у унутрашњости јединичне ћелије. Сви тетраедри ове фазе повезани су рогљевима (Слика 5.11. (б)). Такође, структурни подаци свих кандидата нађених методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE) дати су у Табели 5.9.

Табела 5.9. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије и позиције атома за Cr₂SiN₄ модификације нађене методом атомске замене у примитивној ћелији (P_{CAE}) и потом локално оптимизоване на *ab initio* нивоу помоћу GGA-PBE функционала.

Модификација и просторна група	Параметри ћелије (Å)	Позиције атома
γ -Cr ₂ SiN ₄ -type C _c (No. 9)	a=5.62 b=8.96 c=5.36 $\beta=117.93^\circ$	Cr 0.505134 0.354319 0.539894
		Cr 0.490988 0.640587 0.506788
		Si 0.000000 0.574728 0.000000
		N 0.820626 0.494637 0.668512
		N 0.339534 0.498028 0.687817
		N 0.683793 0.745757 0.858424
Cr ₂ SiN ₄ -P _{CAE} -1-type P _m (No. 6)	a=7.04 b=3.04 c=7.03 $\beta=110.72^\circ$	N 0.673275 0.237591 0.860703
		Cr 0.338406 0.500000 0.381358
		Cr 0.068281 0.000000 0.404484
		Cr 0.778353 0.500000 0.589017
		Cr 0.381419 0.500000 0.771064
		Si 0.000000 0.000000 0.000000
		Si 0.613136 0.000000 0.165992
		N 0.569205 0.500000 0.274738
		N 0.859037 0.000000 0.522005
		N 0.985060 0.500000 0.869495
		N 0.164949 0.500000 0.544984
		N 0.227376 0.000000 0.231306
		N 0.437810 0.000000 0.912940
		N 0.551129 0.500000 0.636169
N 0.853139 0.000000 0.153320		
Cr ₂ SiN ₄ -P _{CAE} -2-type P ₁ (No. 1)	a=7.88 b=7.96 c=5.79 $\alpha=89.97^\circ \beta=89.86^\circ \gamma=120.26^\circ$	Cr 0.179061 0.774468 0.214657
		Cr 0.576899 0.834251 0.216822
		Cr 0.514893 0.179271 0.216823
		Cr 0.596707 0.344636 0.708045
		Cr 0.010451 0.684706 0.713360
		Cr 0.678545 0.756495 0.700070
		Cr 0.343219 0.429431 0.991834
		Cr 0.923504 0.343769 0.996260
		Si 0.000000 0.000000 0.000000
		Si 0.263900 0.513623 0.496139
		Si 0.839296 0.185951 0.496185
		Si 0.163373 0.091041 0.497914
		N 0.743253 0.861393 0.985305
		N 0.495442 0.322138 0.989374
		N 0.052018 0.604045 0.985425
		N 0.711195 0.932465 0.477493
		N 0.419187 0.211059 0.484630
		N 0.145337 0.648381 0.483835
		N 0.406296 0.578413 0.243870
		N 0.773280 0.267856 0.250745
N 0.088745 0.948405 0.247062		
N 0.418188 0.578819 0.734852		
N 0.770928 0.262416 0.742269		
N 0.078587 0.945416 0.743265		
N 0.427572 0.932217 0.132893		
N 0.761872 0.590844 0.634583		
N 0.087863 0.251396 0.996965		
N 0.090039 0.265519 0.498530		

5.1.4. Упоредна анализа пронађених структура

Три методе примењене у испитивању Cr_2SiN_4 система – глобална оптимизација (GO), метода рударења података (DM) и метода атомске замене у примитивној ћелији (PCAE), након детаљне структурне и кристалографске анализе резултирале су са 11 енергетски повољних Cr_2SiN_4 модификација. Приказане су у Табели 5.10., где су рангиране према израчунатој енергији на DFT-GGA нивоу прорачуна. Прва у табели јесте Al_2MgO_4 -тип структура која са израчунатом енергијом на GGA-PBE нивоу од $-5193.507 E_h$ представља најнижу израчунату енергију на целом енергетском пејзажу и самим тим представља глобални минимум у испитиваном Cr_2SiN_4 систему. Такође, када су прорачуни урађени на DFT-LDA нивоу, ова Al_2MgO_4 -спинел структура и даље представља глобални минимум, док је рангирање осталих структура веома слично уз неколико изузетака (Табела 5.11.). Поред ове спинелне структуре као глобалног минимума, у енергетски најповољније кандидате спадају још три структуре нађене методом рударења података (Na_2MnCl_4 -тип, TiMn_2O_4 -тип и Mg_2SiO_4 -тип). Такође, глобалном оптимизацијом нађено је 6 енергетски повољних кандидата (α -, β -, δ -, ϵ -, λ -, λ' -фаза), а један додатни кандидат нађен је PCAE методом (γ - Cr_2SiN_4).

Табела 5.10. Тоталне енергије (у E_h) и релативне енергије (у kcal/mol) у поређењу са глобалним минимумом (структура спинела која је узета као нула енергије), Cr_2SiN_4 модификација нађених методом глобалне оптимизације, рударења података и атомске замене у примитивној ћелији и потом локално оптимизованих са GGA-PBE функционалом.

Модификација	Метода	Тотална енергија (E_h)	Релативна енергија (kcal/mol)
Al_2MgO_4 -спинел-тип	Рударење података	-5193.507	0.0
α - Cr_2SiN_4 -тип	Глобална оптимизација	-5193.474	20.708
β - Cr_2SiN_4 -тип	Глобална оптимизација	-5193.438	43.298
Na_2MnCl_4 -тип	Рударење података	-5193.436	44.553
γ - Cr_2SiN_4 -тип	Атомска замена	-5193.435	45.181
δ - Cr_2SiN_4 -тип	Глобална оптимизација	-5193.419	55.221
TiMn_2O_4 -тип	Рударење података	-5193.414	58.358
ϵ - Cr_2SiN_4 -тип	Глобална оптимизација	-5193.413	58.986
λ - Cr_2SiN_4 -тип	Глобална оптимизација	-5193.407	62.750
λ' - Cr_2SiN_4 -тип	Глобална оптимизација	-5193.404	64.634
Mg_2SiO_4 -тип	Рударење података	-5193.403	65.261

Појава спинела као глобалног минимума у Cr_2SiN_4 једињењу и посматрање аналогних координационих окружења хрома (Cr) и силицијума (Si) у већини структура пронађених као ниско-енергетски минимуми на енергетском пејзажу, представљају јаке показатеље да ово једињење треба да буде синтетички доступно. Такође, Cr_2SiN_4

модификације типа спинела могу бити веома значајне. Феритни спинели и сродне структуре су од великог технолошког интереса, јер могу имати различита магнетна својства, као што је феромагнетизам или антиферомагнетизам у зависности од структуре и природе металних јона.

Веома је интересантна и чињеница да глобални минимум, Al_2MgO_4 -спинел-тип структуре, испољава највишу кубичну симетрију ($Fd-3m$), док већина осталих предвиђених структура испољава много нижу симетрију. Због великог броја атома у спинелској структури, није било изводљиво да се реализује у периодичној симулационој ћелији коришћеној за глобалну оптимизацију, тако да је уместо спинелске добијена блиско повезана $\alpha-Cr_2SiN_4$ структура. Уопштено речено, претрага на бази рударења података довела је до кандидата високе симетрије (осим за HgC_2O_4 -тип структуре), док су глобална оптимизација и метода атомске замене у примитивној ћелији углавном довели до кандидата који испољавају нижу симетрију, са орторомбичном просторном групом $Pma2$ (по. 28) код $\alpha-Cr_2SiN_4$ -типа структуре, као највишом испољеном симетријом.

Мултиметодско испитивање Cr_2SiN_4 једињења довело је до тога да је свака од коришћених метода донела неку нову перспективу када је овај систем у питању. Метода рударења података (DM) довела је до глобалног минимума Cr_2SiN_4 система и указала на неке познате типове структура које могу бити стабилне у овом систему. Глобална оптимизација (GO) је резултирала великим бројем нових, непознатих, али кинетички стабилних структура и пружио увид у широку структурну разноликост присутну у систему при ниским енергијама. Са друге стране, метода атомске замене у примитивној ћелији (PSAE) генерисала је најразличитије модификације, у распону од структура које се састоје од мреже полиедара у тетраедарској координацији катјона са атомима азота, до структура са искључиво октаедарским координационим окружењем.

Такође, пошто нема доступних експерименталних података са којима би се ови резултати могли поредити, два различита функционала, GGA-PBE и LDA-PZ, коришћена су за анализу и поређење добијених резултата. Резултати рангирања по енергији, просторне групе у којима се структуре јављају, као и остали структурни параметри за различите структурне кандидате након релаксације, показали су значајно сличне вредности коришћењем оба функционала. Ово значајно подржава вероватноћу да предложени структурни кандидати одговарају стварним (мета) стабилним

модификацијама у систему Cr_2SiN_4 . У Табели 5.11. приказане су енергије и структурни подаци нађених најповољнијих модификација на DFT-LDA нивоу прорачуна.

Табела 5.11. Тоталне енергије (у E_h) и релативне енергије (у kcal/mol) у поређењу са глобалним минимумом (структура спинела која је узета као нула енергије), Cr_2SiN_4 модификација нађених методом глобалне оптимизације, рударења података и атомске замене у примитивној ћелији и потом локално оптимизованих са LDA-PZ функционалом.

Модификација	Метода	Тотална енергија (E_h)	Релативна енергија (kcal/mol)
Al_2MgO_4 -спинел-тип	Рударење података	-5180.729	0.0
α - Cr_2SiN_4 -тип	Глобална оптимизација	- 5180.694	21.963
Na_2MnCl_4 -тип	Рударење података	- 5180.672	35.768
γ - Cr_2SiN_4 -тип	Атомска замена	- 5180.667	38.906
β - Cr_2SiN_4 -тип	Глобална оптимизација	- 5180.653	47.691
δ - Cr_2SiN_4 -тип	Глобална оптимизација	- 5180.653	47.691
TiMn_2O_4 -тип	Рударење података	- 5180.621	67.771
Mg_2SiO_4 -тип	Рударење података	- 5180.620	68.399
ε - Cr_2SiN_4 -тип	Глобална оптимизација	- 5180.615	71.536
λ - Cr_2SiN_4 -тип	Глобална оптимизација	- 5180.606	77.184
λ' - Cr_2SiN_4 -тип	Глобална оптимизација	- 5180.604	78.439

Табела 5.12. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије и позиције атома за Cr_2SiN_4 модификације нађене методом глобалне оптимизације (GO), рударења података (DM) и атомске замене у примитивној ћелији (PCAE) и потом локално оптимизоване на *ab initio* нивоу помоћу LDA-PZ функционала.

Модификација и просторна група	Параметри ћелије (Å)	Позиције атома
Al_2MgO_4 -спинел-тип <i>Fd-3m</i> No. 227	a=7.76	Cr 0.000000 0.000000 0.000000 Si 0.625000 0.625000 0.625000 N 0.752556 0.752556 0.752556
α - Cr_2SiN_4 -тип <i>Pma2</i> No. 28	a=5.45 b=7.80 c=2.76	Cr 0.750000 0.241721 0.552936 Cr 0.500000 0.000000 0.898141 Si 0.750000 0.614777 0.000000 N 0.750000 0.006165 0.421951 N 0.750000 0.489793 0.499478 N 0.501351 0.244258 0.983987
Na_2MnCl_4 -тип <i>Pbam</i> No. 55	a=4.67 b=8.58 c=2.69	Cr 0.432611 0.175929 0.500000 Si 0.000000 0.000000 0.000000 N 0.133271 0.203741 0.000000 N 0.257704 0.966687 0.500000
γ - Cr_2SiN_4 -тип <i>Cc</i> No. 9	a=5.56 b=8.82 c=5.25 $\beta=117.96^\circ$	Cr 0.499339 0.356416 0.521849 Cr 0.490863 0.639616 0.502192 Si 0.000000 0.578114 0.000000 N 0.817340 0.495466 0.665199 N 0.336682 0.499101 0.681972 N 0.677149 0.750383 0.851076 N 0.670732 0.238989 0.855745
β - Cr_2SiN_4 -тип <i>P-1</i> No. 2	a=7.18 b=7.69 c=2.70 $\alpha=94.01^\circ$ $\beta=82.69^\circ$ $\gamma=121.02^\circ$	Cr 0.350127 0.864148 0.734578 Cr 0.863665 0.518329 0.302902 Si 0.625158 0.737213 0.910010 N 0.050410 0.680530 0.762885 N 0.352905 0.668370 0.167669 N 0.662487 0.971411 0.739846 N 0.713401 0.667644 0.365727

δ -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>P2₁/m</i> No. 11	a=6.14 b=3.76 c=5.41 $\beta=115.88^\circ$	Cr 0.091491 0.750000 0.659687 Cr 0.148173 0.750000 0.246670 Si 0.610570 0.750000 0.913336 N 0.638880 0.250000 0.419381 N 0.142755 0.250000 0.721438 N 0.367862 0.750000 0.044580 N 0.131910 0.250000 0.172992
TiMn ₂ O ₄ -тип <i>P4₃22</i> No. 95	a=5.56 c=7.61	Cr 0.500000 0.290089 0.000000 Cr 0.233800 0.233800 0.625000 Si 0.000000 0.260505 0.000000 N 0.238872 0.500821 0.998335 N 0.247363 0.028667 0.009638
Mg ₂ SiO ₄ -тип <i>Pnma</i> No. 62	a=9.23 b=5.35 c=4.77	Cr 0.500000 0.500000 0.500000 Cr 0.752388 0.750000 0.005094 Si 0.911386 0.750000 0.581141 N 0.915976 0.750000 0.228570 N 0.580994 0.750000 0.754642 N 0.831042 0.496221 0.748887
ϵ -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>P2₁/m</i> No. 11	a=5.07 b=2.86 c=8.45 $\beta=90.40^\circ$	Cr 0.780604 0.250000 0.510721 Cr 0.923710 0.750000 0.845133 Si 0.427115 0.250000 0.804711 N 0.570806 0.750000 0.868258 N 0.885468 0.750000 0.109395 N 0.589494 0.750000 0.396942 N 0.052827 0.250000 0.362060
λ -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>Pm</i> No. 6	a=4.96 b=2.84 c=8.88 $\beta=98.40^\circ$	Cr 0.914225 0.500000 0.418382 Cr 0.707639 0.500000 0.700020 Cr 0.303954 0.000000 0.721261 Cr 0.508118 0.500000 0.052804 Si 0.000000 0.000000 0.000000 Si 0.419874 0.000000 0.378878 N 0.545716 0.000000 0.572397 N 0.460020 0.500000 0.846268 N 0.704067 0.000000 0.081337 N 0.551407 0.500000 0.308625 N 0.057263 0.500000 0.603299 N 0.068995 0.000000 0.346274 N 0.943534 0.000000 0.807418 N 0.155450 0.500000 0.072091
λ' -Cr ₂ SiN ₄ -тип <i>Pm</i> No. 6	a=4.99 b=2.82 c=8.84 $\beta=90.95^\circ$	Cr 0.175453 0.500000 0.329781 Cr 0.898546 0.500000 0.677506 Cr 0.311343 0.000000 0.668615 Cr 0.483688 0.500000 0.973214 Si 0.000000 0.000000 0.000000 Si 0.681904 0.000000 0.380834 N 0.683473 0.000000 0.573821 N 0.506564 0.500000 0.783113 N 0.663254 0.000000 0.037342 N 0.818343 0.500000 0.305474 N 0.181392 0.500000 0.535694 N 0.363881 0.000000 0.300294 N 0.023309 0.000000 0.806317 N 0.153474 0.500000 0.070996

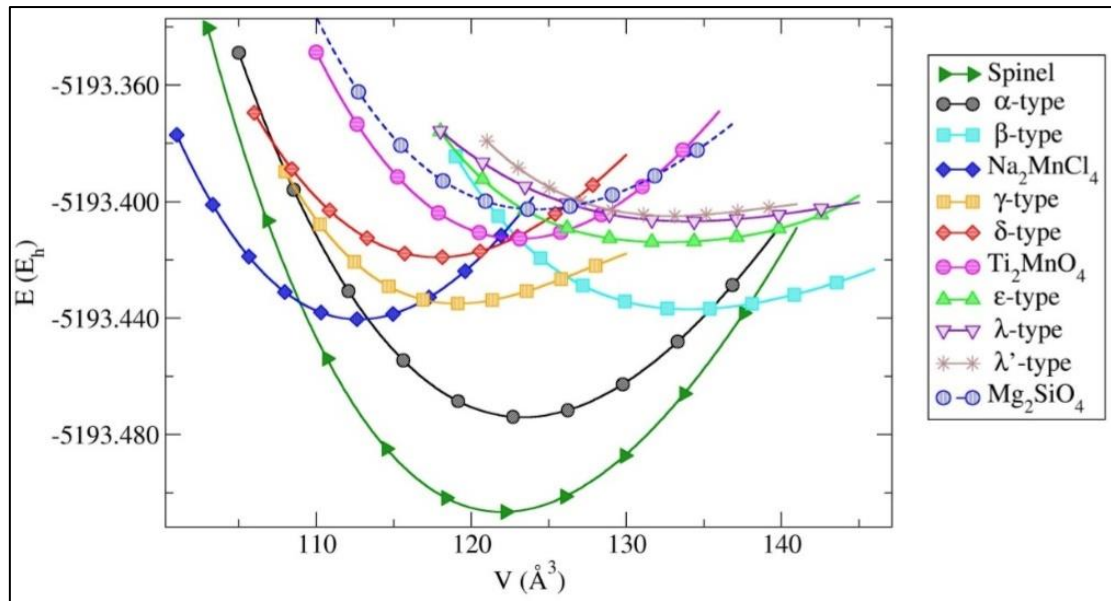
5.1.5. *Ab initio* оптимизација структура

Енергетски пејзаж испитиваног Cr_2SiN_4 једињења је веома комплексан са широким спектром могућих и структурно веома различитих модификација. На *ab initio* нивоу, глобални минимум одговара MgAl_2O_4 -типу структуре, познатој као спинелска структура. Ова спинелска структура са формулом AB_2X_4 карактерише се густим FCC (Face Centred Cubic - кубно површински центрирана) паковањем анјона X, док катјони А и В заузимају нека или сва тетраедарска и октаедарска места у кристалној решетки. Структурне карактеристике које се налазе у овом типу структуре су најдоминантније у региону енергетског пејзажа Cr_2SiN_4 са ниском енергијом и у условима стандардног притиска, где је утврђено да у већини структура хром (Cr) има октаедарску координацију са азотом (N), док је силицијум (Si) у тетраедарској координацији са атомима азота (N).

Међутим, неки од структурних кандидата показују октаедарску координацију са азотом код оба катјона, хрома (Cr) и силицијума (Si), (нпр. γ - Cr_2SiN_4 -тип, δ - Cr_2SiN_4 -тип, Na_2MnCl_4 -тип и Mn_2SnS_4 -тип), док само једна структура (Cr_2SiN_4 -PCAE-2 тип), испољава тетраедарску координацију са азотом за оба катјона. Такође, неке од нађених структура испољавају и неуобичајену координацију са 5 и 7 атома азота, међутим, те структуре су означене као енергетски неповољне модификације.

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

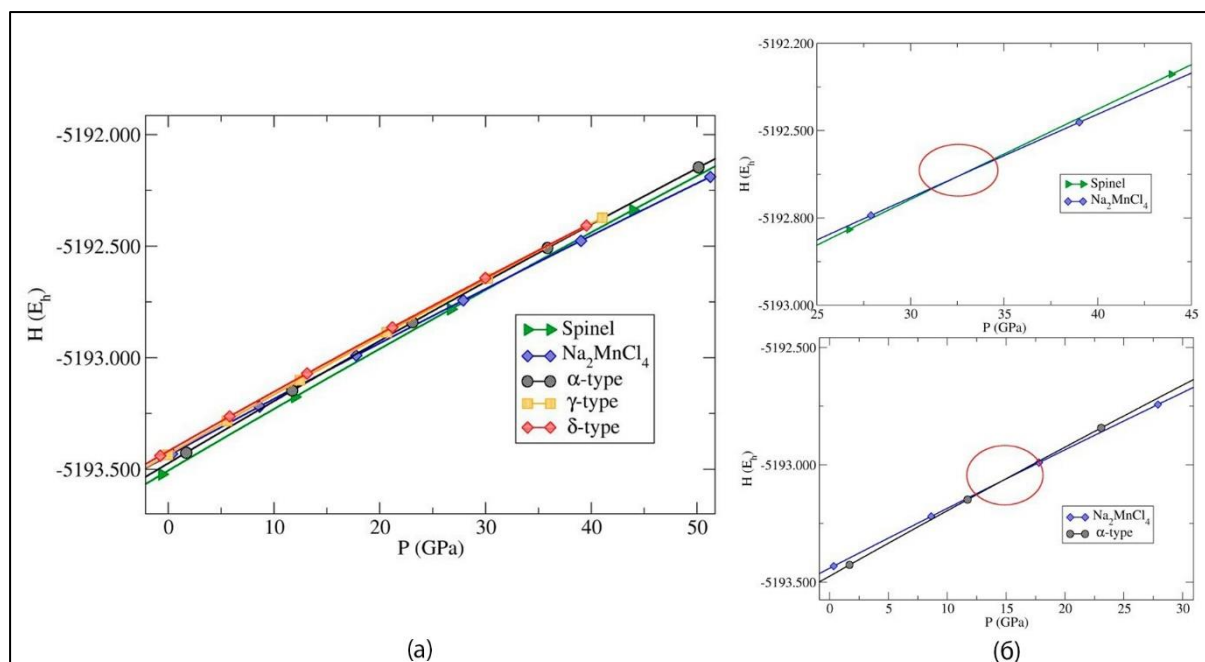
На Слици 5.12. приказана је $E(V)$ крива зависности енергије од запремине (energy vs. volume) на *ab initio* нивоу, користећи GGA-PBE функционал, за енергетски најповољније Cr_2SiN_4 модификације. Запажа се да је глобални минимум у Cr_2SiN_4 систему Al_2MgO_4 -спинел фаза. Ово истицање кандидата типа Al_2MgO_4 на енергетском пејзажу Cr_2SiN_4 није неосновано, обзиром да је неколико ранијих прорачуна у сродном (бинарном) Si_3N_4 систему такође открило фазу сличну Al_2MgO_4 -спинел типу [281, 294, 295].



Слика 5.12. Крива зависности енергије од запремине $E(V)$, за најизгледније модификације израчунате помоћу GGA-PBE функционала. Енергија по формулској јединици је дата у Хартријима (E_h).

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

У условима високе температуре може се очекивати да структуре из глобалне претраге (GO) као што су β -, ϵ -, λ - и λ' - Cr_2SiN_4 -тип евентуално постану конкурентне, као и TiMn_2O_4 -тип и Mg_2SiO_4 -тип структура пронађене методом рударења података (DM). Поред тога, најзначајније модификације које се могу појавити на високим притисцима су Na_2MnCl_4 -тип, α -, γ - и δ - Cr_2SiN_4 -тип структуре. Стога су за ових пет структура израчунате и криве зависности енталпије од притиска (enthalpy vs. pressure – $H(p)$).



Слика 5.13. (а) Крива зависности енталпије од притиска $H(p)$, израчуната за пет најрелевантнијих структура, укључујући и регију високог притиска; (б) графици са десне стране показују $H(p)$ криве фокусиране на два фазна прелаза. Горе: $H(p)$ криве за Al_2MgO_4 -спинел тип и Na_2MnCl_4 -тип (фазни прелаз је нађен на ~ 33 GPa); Доле: $H(p)$ криве за Na_2MnCl_4 -тип и α - Cr_2SiN_4 -тип модификације (фазни прелаз нађен на ~ 15 GPa). Прорачуни су урађени помоћу GGA-PBE функционала, а енергија по формулској јединици је дата у Хартријима (E_h).

На Слици 5.13. (а) и (б) је приказано да је на високом притиску предвиђен фазни прелаз између спинела и Na_2MnCl_4 -типа и то на притиску од ~ 33 GPa. Поред тога, запажен је такође и фазни прелаз између Na_2MnCl_4 -типа и метастабилне α -модификације на притиску од ~ 15 GPa. Међутим, на притисцима нижим од 15 GPa, α -модификација је стабилнија од Na_2MnCl_4 -тип модификације у Cr_2SiN_4 систему.

5.2. Резултати испитивања новог CrSi_2N_4 система мултиметодским приступом

Мултиметодски приступ примењен је за истраживање још једног једињења у Cr-Si-N систему, у стехиометрији CrSi_2N_4 . Комбинацијом три различите методе – глобалне оптимизације (GO), методе рударења података (DM) и атомске замене у примитивној ћелији (PCAE), пронађено је и детаљно анализирано десет најизгледнијих структурних кандидата. Све структуре које су пронађене сваком од наведених метода, подвргнуте су локалној оптимизацији на *ab initio* нивоу, користећи CRYSTAL17 кôд [274, 275], базиран на линеарној комбинацији атомских орбитала (LCAO).

Такође, за локалну оптимизацију, коришћени су аналитички градијенти и прорачуни једначине стања (EOS), коришћењем полиномског уклапања. Као и код Cr_2SiN_4 једињења, локалне оптимизације рађене су на DFT нивоу користећи два различита функционала ради поређења добијених резултата: локална апроксимација густине (LDA) са Perdew-Zunger (PZ) корелационим функционалом [276] и генералисани градијент апроксимације (GGA) са Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) корелационим функционалом [277]. За *ab initio* прорачуне коришћени су базични сетови за све електроне (all electron basis sets - AEBS) базирани на орбиталама Гаусовог типа. Такође, за испитивање CrSi_2N_4 једињења коришћени су исти базични сетови као и за Cr_2SiN_4 једињење и дати су у Табели 5.1. [269-273].

5.2.1. Предвиђање структура методом глобалне претраге (GO)

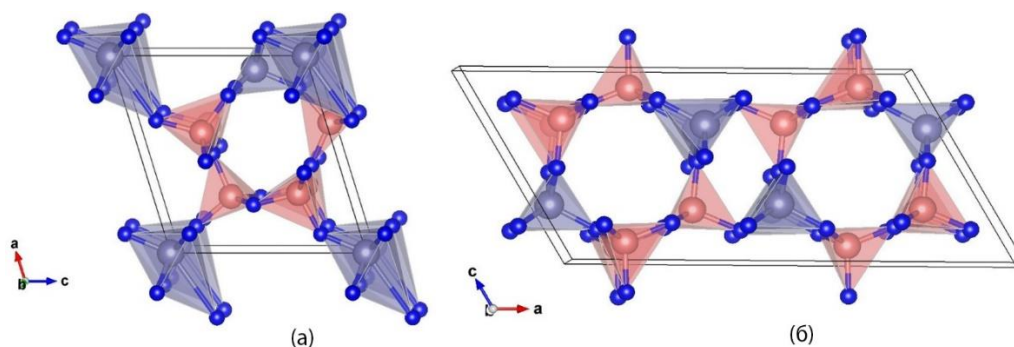
У истраживању енергетског пејзажа CrSi_2N_4 једињења методом глобалне оптимизације (GO) примењено је симулирано каљење (SA) [278], у G42+ коду [128]. Користећи емпиријске потенцијале за различит број формулској јединица по симулационој ћелији и благо варирајући јонске радијусе, глобална оптимизација енергетског пејзажа CrSi_2N_4 једињења произвела је велики број структурних кандидата. Међутим, након детаљне статистичке, структурне и кристалографске анализе, само најизгледнији кандидати подвргнути су локалној *ab initio* оптимизацији, што је коначно довело до 7 структурних кандидата.

5.2.1.1. Структурна анализа кандидата нађених методом глобалне оптимизације

Енергетски најповољнија структура пронађена методом глобалне оптимизације (GO) означена је као α -фаза. Анализом израчунатих енергија свих пронађених модификација у овом систему, α -фаза се са енергијом од $-1841.8667 E_h$ налази на другом месту, одмах иза глобалног минимума. Ова фаза појављује се у просторној групи *Pm* (по. б), са параметрима јединичне ћелије $a=7.73 \text{ \AA}$, $b=2.84 \text{ \AA}$, $c=7.37 \text{ \AA}$ и $\beta=106.65^\circ$, израчунатим коришћењем GGA-PBE функционала (Табела 5.15.), а приказана је на Слици 5.14. (а). Силицијум (Si) у овој структури има тетраедарску координацију са атомима азота (N) формирајући чак четири различита типа SiN_4 тетраедара, већим делом позиционираних у унутрашњости структуре и међусобно повезаних рогљевима (међуатомско растојање је (Si_1) $3 \times 1.73 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.74 \text{ \AA-N}$, (Si_2) $1 \times 1.71 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.73 \text{ \AA-N}$

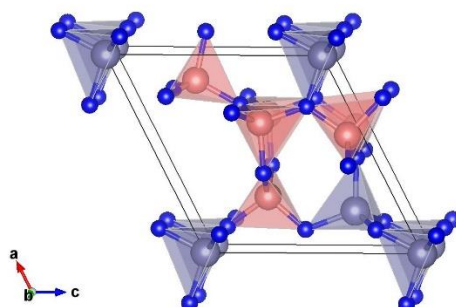
N, 1 x 1.77 Å-N, (Si₃) 1 x 1.72 Å-N, 2 x 1.73 Å-N, 1 x 1.74 Å-N, (Si₄) 2 x 1.73 Å-N, 2 x 1.74 Å-N). Са полиедрима хрома (Cr) повезани су такође рогљевима, али и ивицама заједно формирајући шупљину налик тунелу у централном делу структуре (Слика 5.14 (а)). Атоми хрома (Cr) имају занимљиву координацију-5 са атомима азота (N), формирајући CrN₅ полиедре који подсећају на GeP тип структуре (међуатомско растојање је (Cr₁) 1 x 1.84 Å-N, 2 x 1.87 Å-N, 2 x 2.00 Å-N, (Cr₂) 1 x 1.81 Å-N, 2 x 1.87 Å-N, 2 x 1.99 Å-N). Германијум-фосфид тип структуре (GeP) може се описати као дисторзирана верзија NaCl типа структуре (структура камене соли), где је атом натријума (Na) благо померен у једну од две Cl₅ пирамиде тако да заједно формирају Cl₆ октаедар структуре камене соли, а овај тип структуре запажен је и у неким другим системима попут ZnO [296]. Када је максимално растојање између атома подешено на 3Å, ова 5+1 координација са веома дисторзираним октаедрима може се запазити у датој структури, приказаној на Слици 5.14 (а).

Следећа структура по израчунатој енергији, добијена методом глобалне оптимизације обележена је као β-фаза и приказана је на Слици 5.14. (б). Ова модификација испољава симетрију просторне групе C2/m (но. 12), са параметрима јединичне ћелије a=15.46 Å, b=2.82 Å, c=7.82 Å и β=119.64°, израчунатим на DFT-GGA нивоу прорачуна (Табела 5.15.). Слично као и код претходне структуре, атоми хрома (Cr) су координисани са 5 атома азота (N) формирајући ивицама повезане CrN₅ полиедре, са растојањем између атома 1 x 1.83 Å-N, 2 x 1.87 Å-N и 2 x 2.03 Å-N. Атоми силицијума (Si) су у тетраедарској координацији са азотом (N) формирајући два типа SiN₄ тетраедара повезаних рогљевима међусобно и са CrN₅ полиедрима (атом-атом растојање је (Si₁) 1 x 1.72 Å-N, 2 x 1.73 Å-N, 1 x 1.79 Å-N, (Si₂) 2 x 1.72 Å-N, 1 x 1.74 Å-N, 1 x 1.78 Å-N). Због шупљина које формирају саставне полиедарске јединице, цела структура подсећа на зеолитску (Слика 5.14. (б)).



Слика 5.14. Визуелни приказ CrSi_2N_4 модификација: (а) α -фаза у просторној групи Pm (но. 6); (б) β -фаза у просторној групи $C2/m$ (но. 12). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

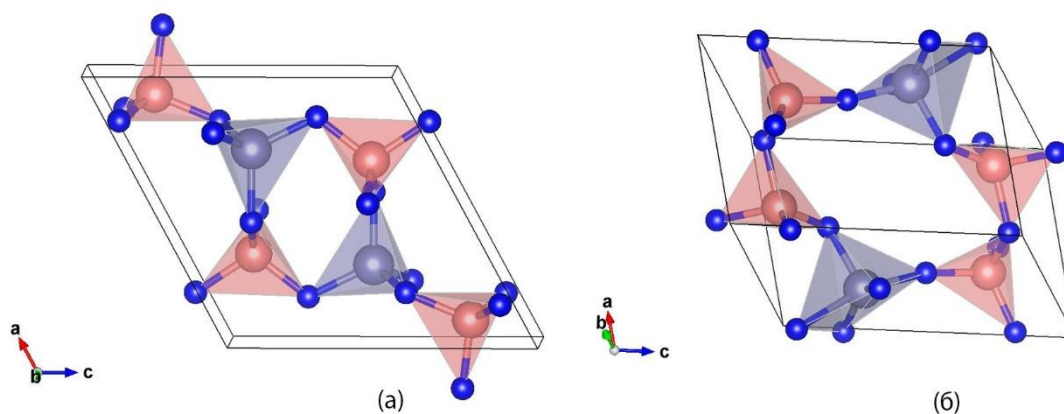
Још једна структура пронађена методом глобалне оптимизације јесте моноклинична структура означена као γ -фаза и приказана је на Слици 5.15. Ова структура испољава симетрију просторне групе Pm (но. 6) са параметрима јединичне ћелије $a=7.68 \text{ \AA}$, $b=2.94 \text{ \AA}$, $c=7.54 \text{ \AA}$ и $\beta=116.70^\circ$, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала, док су остали структурни подаци дати у Табели 5.15. У овој структури оба катјона, хром (Cr) и силицијум (Si), имају тетраедарску координацију са азотом (N) при чему су SiN_4 тетраедри већим делом смештени у унутрашњем делу структуре, док су CrN_4 тетраедри позиционирани у угловима јединичне ћелије са само једним тетраедром у унутрашњости. У овој фази постоји два различита типа CrN_4 тетраедара, повезаних рогљевима међу собом, али и са SiN_4 тетраедрима (међуатомска растојања су (Cr_1) $2 \times 1.78 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.80 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.85 \text{ \AA-N}$, (Cr_2) $2 \times 1.78 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.85 \text{ \AA-N}$). Такође, постоје чак четири типа различитих SiN_4 тетраедара са растојањем између атома (Si_1) $1 \times 1.72 \text{ \AA-N}$, $3 \times 1.76 \text{ \AA-N}$, (Si_2) $1 \times 1.73 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.78 \text{ \AA-N}$, (Si_3) $1 \times 1.73 \text{ \AA-N}$, $3 \times 1.76 \text{ \AA-N}$, (Si_4) $1 \times 1.73 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.79 \text{ \AA-N}$.



Слика 5.15. Визуелни приказ γ -фазе у просторној групи Pm (но. 6). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Још једна моноклинична фаза пронађена методом глобалне оптимизације обележена је као δ -фаза и приказана је на Слици 5.16. (а). Јавља се у просторној групи $P2_1/m$ (по. 11) са параметрима јединичне ћелије $a=7.73 \text{ \AA}$, $b=2.92 \text{ \AA}$, $c=7.79 \text{ \AA}$, $\beta=118.11^\circ$, израчунатим коришћењем GGA-PBE функционала, а сви структурни параметри дати су у Табели 5.15. У овој моноклиничној структури оба катјона, хром (Cr) и силицијум (Si) су у тетраедарској координацији са азотом (N) формирајући CrN_4 и SiN_4 тетраедре, повезане рогљевима. Чини се да постоји само један тип CrN_4 тетраедра са међуатомским растојањем $2 \times 1.80 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.83 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.84 \text{ \AA-N}$, док силицијум испољава два типа SiN_4 тетраедара (атом-атом растојање је $(\text{Si}_1) 3 \times 1.74 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, $(\text{Si}_2) 1 \times 1.74 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.76 \text{ \AA-N}$). Ова хипотетичка модификација такође подсећа на зеолитски тип структуре, обзиром да у средишњем делу структуре постоји шупљина налик каналу.

У истраживаном систему су глобалном оптимизацијом пронађена још три кандидата ниске симетрије са релативно ниском енергијом. Прва од те три модификације се појављује у просторној групи $P-1$ (по. 2), и означена је као ϵ -фаза, приказана на Слици 5.16. (б). Параметри јединичне ћелије су $a=5.03 \text{ \AA}$, $b=4.89 \text{ \AA}$, $c=7.65 \text{ \AA}$, $\alpha=107.51^\circ$, $\beta=102.09^\circ$ и $\gamma=59.10^\circ$, израчунати помоћу GGA-PBE функционала, а сви структурни подаци дати су у Табели 5.15. Атоми хрома (Cr) су у овој модификацији координисани са 5 атома азота формирајући CrN_5 полиедре који подсећају на тригоналне бипирамиде нађене у 5-5 типу структуре (растојање међу атомима је $1 \times 1.78 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.83 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.87 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.95 \text{ \AA-N}$, $1 \times 2.32 \text{ \AA-N}$). Овај 5-5 тип структуре може се визуализовати као јонски аналог hBN структурног типа и пронађен је на енергетским пејзажима других једињења [219, 222, 297], а запажен је и у ултратанким филмовима ZnO [298]. Може се описати као међусобна петострука координација коју катјон А има са ктјоном Б, где А атоми формирају тригоналне бипирамиде око Б атома, и обрнуто. Атоми силицијума (Si) су тетраедарски координисани са атомима азота (N) на два различита начина са растојањем између атома $(\text{Si}_1) 1 \times 1.71 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.74 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.79 \text{ \AA-N}$, $(\text{Si}_2) 1 \times 1.71 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.73 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.77 \text{ \AA-N}$. Формирани CrN_5 полиедри и SiN_4 тетраедри су у овој модификацији повезани рогљевима и распоређени тако да отварају велику, централно постављену шупљину попут оних у зеолитским структурама (Слика 5.16. (б)).

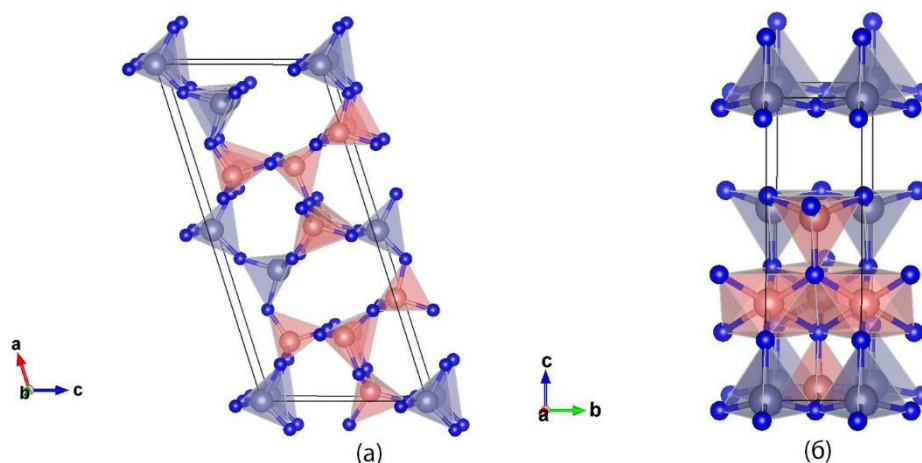


Слика 5.16. Визуелни приказ CrSi_2N_4 модификација: (а) δ -фаза у просторној групи $P2_1/m$ (но. 11); (б) ε -фаза у просторној групи $P-1$ (но. 2). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Следећа модификација, обележена као ζ -фаза, појављује се у просторној групи Cm (но. 8), са параметрима јединичне ћелије $a=15.65 \text{ \AA}$, $b=2.96 \text{ \AA}$, $c=7.37 \text{ \AA}$ и $\beta=107.38^\circ$, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала (Табела 5.15.). У овој моноклиничној структури оба катјона, хром (Cr) и силицијум (Si), су тетраедарски координисани са азотом (N) на два различита начина у случају хрома, а чак четири различита начина када су у питању SiN_4 тетраедри. Два типа CrN_4 тетраедара (са растојањем међу атомима (Cr_1) $1 \times 1.77 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.79 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.83 \text{ \AA-N}$, (Cr_2) $1 \times 1.77 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.78 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.84 \text{ \AA-N}$) међусобно су повезани рогљевима, као и са SiN_4 тетраедрима (атом-атом растојање (Si_1) $1 \times 1.71 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.77 \text{ \AA-N}$, (Si_2) $1 \times 1.73 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.77 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.80 \text{ \AA-N}$, (Si_3) $3 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.76 \text{ \AA-N}$, (Si_4) $1 \times 1.73 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.76 \text{ \AA-N}$), а својим распоредом такође формирају неколико различитих шупљина у унутрашњости структуре (Слика 5.17. (а)).

Последња модификација по рангирању у енергији међу кандидатима са релативно ниском енергијом израчунатом на DFT-GGA нивоу прорачуна, означена је као η -фаза и приказана је на Слици 5.17. (б). Ова моноклинична структура испољава симетрију просторне групе Pm (но. 6), са параметрима јединичне ћелије $a=5.10 \text{ \AA}$, $b=2.93 \text{ \AA}$, $c=9.26 \text{ \AA}$ и $\beta=96.60^\circ$, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала (Табела 5.15.). Ова структура је методом глобалне оптимизације пронађена и у Cr_2SiN_4 систему, где је издвојена као једна од шест енергетски повољних модификација нађених овом методом. Међутим, након оптимизације у испитиваном CrSi_2N_4 систему, ова фаза има нешто вишу енергију у односу на остале ниско-енергетске фазе нађене на енергетском пејзажу CrSi_2N_4 система. У овој модификацији, хром (Cr) је тетраедарски координисан са азотом (N) и то

на два различита начина (међуатомско растојање је (Cr_1) 2 x 1.76 Å-N, 1 x 1.84 Å-N, 1 x 1.85 Å-N, (Cr_2) 2 x 1.77 Å-N, 1 x 1.84 Å-N, 1 x 1.85 Å-N), а ови CrN_4 тетраедри позиционирани су у угловима, али и средишњем делу структуре. Међутим, атоми силицијума (Si) координисани су са 4 и 6 атома азота (N), формирајући SiN_4 тетраедре и SiN_6 октаедре са растојањем међу атомима (Si_1) 2 x 1.74 Å-N, 1 x 1.76 Å-N, 1 x 1.77 Å-N, (Si_2) 2 x 1.94 Å-N, 2 x 1.95 Å-N, 1 x 1.96 Å-N, 1 x 1.97 Å-N, (Si_3) 4 x 1.94 Å-N, 1 x 1.96 Å-N, 1 x 1.97 Å-N, (Si_4) 2 x 1.74 Å-N, 1 x 1.75 Å-N, 1 x 1.76 Å-N.



Слика 5.17. Визуелни приказ $CrSi_2N_4$ модификација: (а) ζ -фаза у просторној групи Sm (но. 8); (б) η -фаза у просторној групи Pm (но. 6). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

5.2.2. Предвиђање структура методом рударења података (DM)

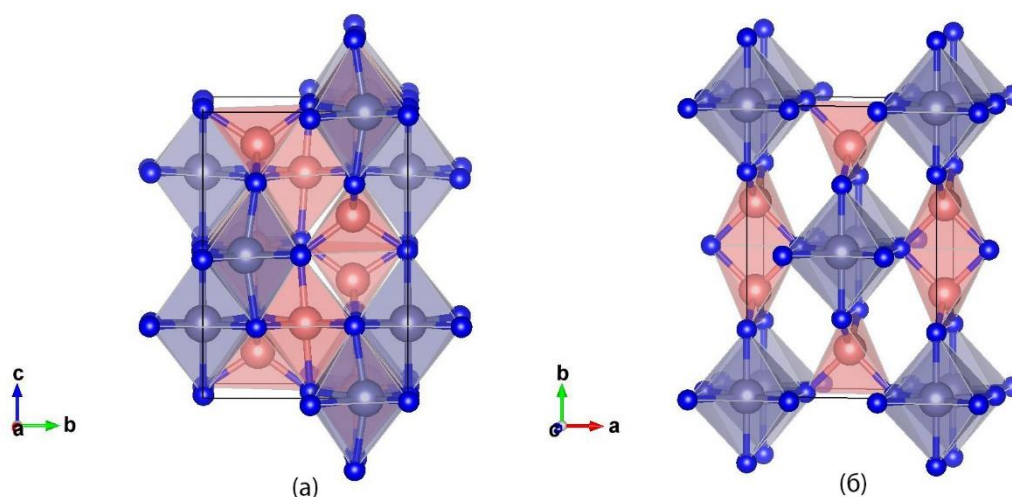
Након глобалне претраге, примењена је метода рударења података (DM) претрагом ICSD базе, што је такође резултирало великим бројем кандидата. Међутим, након локалне оптимизације на *ab initio* нивоу, овај број је значајно редукован на свега два значајна кандидата. Један од два издвојена кандидата одговара структури са најнижом израчунатом енергијом на целом енергетском пејзажу, представљајући тиме глобални минимум у испитиваном $CrSi_2N_4$ систему.

5.2.2.1. Структурна анализа кандидата нађених методом рударења података (data-mining)

Енергетски најповољнији кандидат, који уједно представља и глобални минимум $CrSi_2N_4$ система, означен је као $TiMn_2O_4$ -тип и приказан је на Слици 5.18. (а). Ова структура појављује се у групи $P4_322$ (но. 95) са параметрима јединичне ћелије $a=5.57$ Å и $c=7.79$ Å, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала (Табела 5.15.). У овој

структури, хром (Cr) има шестоструку координацију са атомима азота (N) формирајући CrN_6 октаедре, међусобно повезане ивицама и са растојањем између атома $2 \times 1.87 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.98 \text{ \AA-N}$ и $2 \times 2.06 \text{ \AA-N}$. Атоми силицијума (Si) су у четворострукој и шестострукој координацији са азотом (N) формирајући тиме две врсте полиедара – SiN_4 тетраедре и SiN_6 октаедре. Октаедри су међусобно, као и са CrN_6 октаедрима повезани ивицама, док SiN_4 тетраедри везу остварују рогљевима (растојање између атома је (Si_1) $2 \times 1.87 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.88 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.92 \text{ \AA-N}$, (Si_2) $2 \times 1.77 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.78 \text{ \AA-N}$). Овај тип структуре, TiMn_2O_4 -тип ($P4_322$ по. 95), био је један од четири енергетски најповољније модификације нађене методом рударења података (DM) у претходно испитиваном Cr_2SiN_4 [227] систему, иако енергетски доста удаљен од глобалног минимума испитиваног система. Међутим, када је ова TiMn_2O_4 -тип структура оптимизована у CrSi_2N_4 систему, показала се као енергетски најбољи кандидат представљајући глобални минимум датог система.

Друга модификација добијена методом рударења података (DM), означена је као Na_2MnCl_4 -тип структуре и испољава симетрију просторне групе $Cmmm$ (по. 65). Структура је приказана на Слици 5.18. (б) са параметрима јединичне ћелије $a=5.49 \text{ \AA}$, $b=8.35 \text{ \AA}$ и $c=2.82 \text{ \AA}$, израчунатим на DFT-GGA нивоу прорачуна (Табела 5.15.). У претходно испитиваном Cr_2SiN_4 систему, ова Na_2MnCl_4 -тип структура била је на другом месту енергетски најповољнијих структурних кандидата добијених методом рударења података (DM). Међутим, у CrSi_2N_4 систему, ова структура се не налази у врху табеле када је у питању рангирање по енергији нађених кандидата, али и даље представља доброг структурног кандидата на енергетском пејзажу испитиваног система. У овој модификацији, хром (Cr) има октаедарску координацију са азотом (N), а формирани CrN_6 октаедри позиционирани су у угловима јединичне ћелије, са два додатна октаедра у средишњем делу (међуатомско растојање је $2 \times 1.91 \text{ \AA-N}$, $4 \times 2.04 \text{ \AA-N}$). Силицијум (Si) има тетраедарску координацију са атомима азота (N) при чему су формирани SiN_4 тетраедри међусобно спојени ивицама, док су са CrN_6 октаедрима повезани рогљевима, са растојањем између атома $2 \times 1.73 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.80 \text{ \AA-N}$.



Слика 5.18. Визуелни приказ CrSi_2N_4 модификација: (а) TiMn_2O_4 -тип структуре у просторној групи $P4_322$ (но. 95); (б) Na_2MnCl_4 -тип структуре у просторној групи $Cmmm$ (но. 65). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

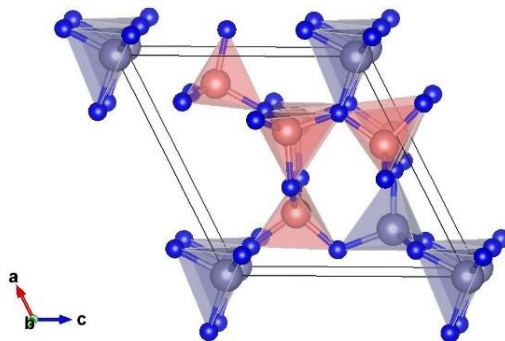
5.2.3. Предвиђање структура новом методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE)

Као трећа метода примењена у испитивању датог CrSi_2N_4 система, коришћена је метода атомске замене у примитивно ћелији (PCAE). Ова метода довела је до проналажења додатних структурних кандидата. Међутим, након локалне оптимизације на *ab initio* нивоу, тај број је редукован на само једног структурног кандидата.

5.2.3.1. Структурна анализа кандидата нађеног методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE)

Структура добијена методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE), означена је као PCAE-тип структуре и приказана је на Слици 5.19. Ова моноклинична структура испољава симетрију просторне групе Pm (но. 6), са параметрима јединичне ћелије $a=7.79 \text{ \AA}$, $b=2.94 \text{ \AA}$, $c=7.74 \text{ \AA}$ и $\beta=119.42^\circ$, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала (Табела 5.15.). У овој структури оба катјона, хром (Cr) и силицијум (Si), имају тетраедарску координацију са азотом (N) формирајући рогљевима повезане CrN_4 и SiN_4 тетраедре. Тетраедри које граде атоми хрома позиционирани су у угловима јединичне ћелије, уз два додатна тетраедра на једној од ивица ћелије, док су SiN_4 тетраедри лоцирани у унутрашњости структуре. У овој структури заступљена су два различита типа CrN_4 тетраедара (са растојањем између атома (Cr_1) $1 \times 1.79 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.80 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.83 \text{ \AA-N}$, (Cr_2) $1 \times 1.78 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.79 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.84 \text{ \AA-N}$) и чак четири различита

SiN₄ тетраедра које граде атоми силицијума (атом-атом растојање је (Si₁) 3 x 1.74 Å-N, 1 x 1.75 Å-N, (Si₂) 2 x 1.75 Å-N, 2 x 1.76 Å-N, (Si₃) 2 x 1.75 Å-N, 2 x 1.76 Å-N, (Si₄) 2 x 1.74 Å-N, 1 x 1.75 Å-N, 1 x 1.77 Å-N).



Слика 5.19. Визуелни приказ РСАЕ-тип структуре у просторној групи *Pm* (по. 6). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

5.2.4. Упоредна анализа пронађених структура

Испитивање CrSi₂N₄ система мултиметодским приступом где су комбиноване три различите методе – глобална оптимизација (GO), метода рударења података (DM) и метода атомске замене у примитивној ћелији (PCAE), довела је до великог броја структурних кандидата. Међутим, након детаљне статистичке, структурне и кристалографске анализе, број потенцијалних структурних кандидата је значајно редукован након чега су они најизгледнији подвргнути локалној оптимизацији на *ab initio* нивоу, што је коначно довело до десет представљених структурних кандидата. Глобална оптимизација (GO) резултирала је највећим бројем кандидата са чак седам потенцијалних структура у испитиваном систему. Означене су као α-, β-, γ-, δ-, ε-, ζ- и η- фаза и углавном су ниске симетрије.

Са друге стране, метода рударења података (DM) довела је до само два структурна кандидата, TiMn₂O₄-тип и Na₂MnCl₄-тип, од којих TiMn₂O₄-тип структуре са најнижом израчунатом енергијом на оба нивоа прорачуна (GGA и LDA), представља глобални минимум CrSi₂N₄ система. Овај тип структуре нађен је и у претходно испитиваном Cr₂SiN₄ систему, иако је по рангирању у енергији заузимао тек треће место међу структурама нађеним методом рударења података, а рангирањем свих нађених структура чак седмо место. Међутим, оптимизовањем исте структуре у CrSi₂N₄ систему, ова

структура постаје енергетски далеко повољнија од осталих. Иако се код оваквих глобалних претрага никада не може искључити могућност постојања минимума са још нижим енергијама, структура означена као TiMn_2O_4 -тип јасно представља јаког кандидата за глобални минимум у CrSi_2N_4 систему.

Метода атомске замене у примитивној ћелији (РСАЕ), примењена као трећа метода у испитивању овог система, довела је до само једног, али веома интересантног кандидата. Наиме, чини се да γ -фаза и РСАЕ-тип структуре (Слика 5.15. и 5.19.) показују политипско понашање [231, 299, 300]. Претходне студије, засноване на теорији функционала густине (DFT) наводе различите металне монослојеве MSi_2N_4 , а резултати указују на то да ова група монослојева има унутрашње антиферромагнетно уређење, добру термодинамичку и кинетичку стабилност, подесиви магнетизам и полуметаличност што указује на њихов велики потенцијал у спинтронским апликацијама [301]. Друга студија заснована на *ab initio* прорачунима предложила је два нова монослоја $2\text{H-CrSi}_2\text{N}_4$ и $1\text{T-CrSi}_2\text{N}_4$, који омским контактом формирају хетероструктуре са другим монослојевима, укључујући и широко заступљени графен. Стога се сматра да се ови материјали могу користити за пројектовање високоефикасних електронских уређаја [302].

Према студији у којој је проучаван унутрашњи пиезоелектрицитет у шест различитих монослојева MSi_2N_4 , чини се да CrSi_2N_4 монослој има најбољи пиезоелектрични коефицијент напрезања који би могао бити од великог значаја за даља истраживања у развоју нових нано-уређаја [303]. Такође, утицај замене атома молибдена (Mo) са атомима хрома (Cr) у једињењу MoSi_2N_4 који је истражен у оквиру недавне студије, резултирао је стратегијом за дизајн нових 2D материјала са високим својствима апсорпције [304]. Данас је од великог интересовања и развој транзистора са ефектом поља (Field Effect Transistor - FETs) високих перформанси и енергетски ефикасних, а према скорашњој студији, титанијумска електрода се сматра најбољим кандидатом за електродни материјал за CrX_2N_4 -базиране транзисторе са ефектом поља, испољавајући највеће контактне перформансе у (квази-2D) CrC_2N_4 и CrSi_2N_4 системима [305]. Откриће свих ових 1D и 2D CrSi_2N_4 структура може бити јак наговештај за постојање 3D кристалне γ -фазе и РСАЕ-тип модификација.

5.2.5. *Ab initio* оптимизација структура

Након локалне *ab initio* оптимизације број структурних кандидата нађених на енергетском пејзажу CrSi_2N_4 система, редукован је на десет најизгледнијих модификација. Рангирање пронађених модификација према израчунатим тоталним и релативним енергијама дато је у Табели 5.13., за енергије израчунате помоћу GGA-PBE функционала и у Табели 5.14. за енергије израчунате коришћењем LDA-PZ функционала. Са израчунатом енергијом од $-1841.8830 E_h$, TiMn_2O_4 -тип структуре има најнижу израчунату енергију на DFT-GGA нивоу прорачуна и стога представља глобални минимум у CrSi_2N_4 систему. Уколико се прорачуни изводе помоћу LDA-PZ функционала, ова структура и даље остаје глобални минимум, док се рангирање по енергији осталих структурних кандидата незнатно мења. Структура са највишом израчунатом енергијом од $-1841.8378 E_h$ на DFT-GGA нивоу прорачуна јесте η -фаза која стога и заузима последње место у табели, међутим, применом LDA-PZ функционала ова фаза постаје енергетски много повољнија. α -фаза, иза које следи и β -фаза налазе се одмах иза глобалног минимума и обе фазе остају на непромењеним местима прорачуном на DFT-LDA нивоу. Такође, γ -фаза и PCAE-тип структура су незнатно лошије у енергији када се прорачун изводи са LDA-PZ функционалом, а слична је ситуација и са δ -фазом. Међутим, неке фазе као што су Na_2MnCl_4 -тип и η -фаза, боље су рангиране када је прорачун рађен на DFT-LDA нивоу. Последње две фазе ε - и ζ -фаза такође су незнатно лошије рангиране када је енергија израчуната са LDA-PZ функционалом, од којих је ζ -фаза на последњем месту, као највиша у енергији (Табела 5.13. и 5.14.).

Табела 5.13. Тотална енергија (у E_h) и релативна енергија (у kcal/mol и eV/atom) у поређењу са глобалним минимумом (TiMn_2O_4 -тип узет као 0 енергија) CrSi_2N_4 модификација нађених мултиметодским приступом и локално оптимизованих помоћу GGA-PBE функционала.

Модификација	Тотална Енергија (E_h)	Релативна Енергија (kcal/mol)	Релативна Енергија (eV/atom)
TiMn_2O_4 -тип	-1841.8830	0	0
α -фаза	-1841.8667	10.23	0.06
β -фаза	-1841.8561	16.88	0.10
γ -фаза	-1841.8533	18.64	0.11
PCAE-тип	-1841.8529	18.89	0.12
δ -фаза	-1841.8487	21.52	0.13
Na_2MnCl_4 -тип	-1841.8428	25.23	0.16
ε -фаза	-1841.8408	26.48	0.16
ζ -фаза	-1841.8406	26.61	0.16
η -фаза	-1841.8378	28.36	0.18

Табела 5.14. Тотална енергија (у E_h) и релативна енергија (у kcal/mol и eV/atom) у поређењу са глобалним минимумом (TiMn₂O₄-тип узет као 0 енергија) CrSi₂N₄ модификација нађених мултиметодским приступом и локално оптимизованих помоћу LDA-PZ функционала.

Модификација	Тотална Енергија (E_h)	Релативна Енергија (kcal/mol)	Релативна Енергија (eV/atom)
TiMn ₂ O ₄ -тип	-1836.4853	0	0
α-фаза	-1836.4462	24.54	0.15
β-фаза	-1836.4378	29.81	0.18
Na ₂ MnCl ₄ -тип	-1836.4351	31.50	0.19
γ-фаза	-1836.4301	34.64	0.21
РСАЕ-тип	-1836.4293	35.14	0.22
η-фаза	-1836.4254	37.59	0.23
δ-фаза	-1836.4238	38.59	0.24
ε-фаза	-1836.4215	40.03	0.25
ζ-фаза	-1836.4125	45.68	0.28

Поред енергија, за све идентификоване структуре израчунати су параметри јединичне ћелије, позиције атома и Викофови (Wyckoff) положаји, користећи два различита функционала (GGA-PBE и LDA-PZ) и њихове вредности дате су у Табелама 5.15. и 5.16. Структуре добијене глобалном оптимизацијом (GO), као и структура добијена методом атомске замене у примитивној ћелији (РСАЕ) испољавају ниже симетрије и већином су моноклиничне структуре, са изузетком ε-фазе која је триклинична структура. Модификације добијене методом рударења података (DM) испољавају нешто вишу симетрију, где је поред тетрагоналне структуре која је идентификована као глобални минимум CrSi₂N₄ система, нађена и једна орторомбична структура. Сви структурни подаци израчунати са GGA-PBE функционалом дати су у Табели 5.15., а у Табели 5.16. подаци израчунати са LDA-PZ функционалом.

Табела 5.15. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије, позиције атома и Викофови (Wyckoff) положаји за повољне CrSi₂N₄ модификације нађене методом глобалне претраге, рударења података и методом атомске замене у примитивној ћелији и потом локално оптимизоване на *ab initio* нивоу помоћу GGA-PBE функционала.

Модификација и просторна група	Параметри ћелије (Å)	Позиције атома	Викофови положаји
TiMn ₂ O ₄ -тип	a=5.57 c=7.79	Cr 0.000000 0.791092 0.000000	4a
<i>P</i> 4 ₃ 22		Si 0.500000 0.754392 0.000000	4b
No 95		Si 0.731857 0.731857 0.625000	4c
		N 0.746303 0.523345 0.011143	8d
		N 0.739687 0.002524 0.998329	8d
α-фаза	a=7.73 b=2.84 c=7.37	Cr 0.000000 0.000000 0.000000	1a
<i>Pm</i>	β=106.65°	Cr 0.914092 0.500000 0.695335	1b
No 6		Si 0.301897 0.000000 0.747260	1a
		Si 0.612763 0.000000 0.349338	1a
		Si 0.267715 0.500000 0.373548	1b
		Si 0.641822 0.500000 0.995302	1b
		N 0.817800 0.500000 0.892512	1b
		N 0.672845 0.000000 0.134905	1a

		N 0.426801 0.500000 0.833929	1b
		N 0.245097 0.000000 0.500295	1a
		N 0.096623 0.000000 0.798379	1a
		N 0.117028 0.500000 0.150928	1b
		N 0.485088 0.500000 0.347781	1b
		N 0.799372 0.000000 0.542197	1a
β -фаза	a=15.46 b=2.82 c=7.82	Cr 0.531286 0.000000 0.295001	4i
$C2/m$	$\beta=119.64^\circ$	Si 0.842582 0.000000 0.273115	4i
No 12		Si 0.139707 0.000000 0.093283	4i
		N 0.915488 0.000000 0.524614	4i
		N 0.268152 0.000000 0.192975	4i
		N 0.077240 0.000000 0.830741	4i
		N 0.604074 0.000000 0.168605	4i
γ -фаза	a=7.68 b=2.94 c=7.54	Cr 0.000000 0.000000 0.000000	1a
Pm	$\beta=116.70^\circ$	Cr 0.194193 0.500000 0.761553	1b
No 6		Si 0.659322 0.000000 0.555824	1a
		Si 0.851804 0.500000 0.328882	1b
		Si 0.264334 0.500000 0.392023	1b
		Si 0.599385 0.000000 0.931475	1a
		N 0.112311 0.500000 0.135412	1b
		N 0.789099 0.000000 0.180907	1a
		N 0.403744 0.000000 0.453044	1a
		N 0.464013 0.500000 0.890729	1b
		N 0.119539 0.000000 0.841693	1a
		N 0.098762 0.500000 0.488890	1b
		N 0.728784 0.500000 0.475852	1b
		N 0.742883 0.000000 0.808790	1a
РСАЕ-тип	a=7.79 b=2.94 c=7.74	Cr 0.000000 0.000000 0.000000	1a
Pm	$\beta=119.42^\circ$	Cr 0.589409 0.000000 0.950820	1a
No 6		Si 0.181291 0.500000 0.769367	1b
		Si 0.638999 0.000000 0.576771	1a
		Si 0.237851 0.500000 0.409564	1b
		Si 0.826044 0.500000 0.358131	1b
		N 0.438270 0.500000 0.872986	1b
		N 0.381371 0.000000 0.472661	1a
		N 0.077226 0.500000 0.153298	1b
		N 0.710380 0.500000 0.505311	1b
		N 0.118660 0.000000 0.846727	1a
		N 0.756177 0.000000 0.220547	1a
		N 0.082650 0.500000 0.512841	1b
		N 0.738856 0.000000 0.835409	1a
δ -фаза	a=7.73 b=2.92 c=7.79	Cr 0.275908 0.250000 0.586902	2e
$P2_1/m$	$\beta=118.11^\circ$	Si 0.315280 0.250000 0.218542	2e
No 11		Si 0.904228 0.250000 0.175641	2e
		N 0.172653 0.250000 0.964685	2e
		N 0.545229 0.250000 0.713913	2e
		N 0.157505 0.250000 0.320656	2e
		N 0.195738 0.750000 0.663194	2e
Na_2MnCl_4 -тип	a=5.49 b=8.35 c=2.82	Cr 0.000000 0.000000 0.000000	2a
$Cmmm$		Si 0.500000 0.151704 0.500000	4j
No 65		N 0.000000 0.228597 0.000000	4i
		N 0.267147 0.000000 0.500000	4h
ϵ -фаза	a=5.03 b=4.89 c=7.65	Cr 0.966991 0.659812 0.662380	2i
$P-1$	$\alpha=107.51^\circ \beta=102.09^\circ$	Si 0.325350 0.574436 0.126153	2i
No 2	$\gamma=59.10^\circ$	Si 0.705413 0.934337 0.254604	2i
		N 0.668877 0.592248 0.116950	2i
		N 0.193165 0.225807 0.551058	2i
		N 0.990432 0.052345 0.802709	2i
		N 0.628402 0.695360 0.749692	2i

ζ -фаза <i>Cm</i> No 8	a=15.65 b=2.96 c=7.37 $\beta=107.38^\circ$	Cr 0.000000 0.000000 0.000000	2a
		Cr 0.882580 0.000000 0.325366	2a
		Si 0.669245 0.000000 0.255375	2a
		Si 0.798715 0.000000 0.982463	2a
		Si 0.190449 0.000000 0.621525	2a
		Si 0.520853 0.000000 0.647547	2a
		N 0.704748 0.000000 0.506821	2a
		N 0.423450 0.000000 0.456980	2a
		N 0.491663 0.000000 0.858418	2a
		N 0.080876 0.000000 0.639325	2a
		N 0.109069 0.000000 0.182708	2a
		N 0.763878 0.000000 0.183964	2a
		N 0.269847 0.000000 0.846723	2a
		N 0.915488 0.000000 0.114873	2a
η -фаза <i>Pm</i> No 6	a=5.10 b=2.93 c=9.26 $\beta=96.60^\circ$	Cr 0.000000 0.000000 0.000000	1a
		Cr 0.454130 0.000000 0.610941	1a
		Si 0.946059 0.500000 0.603333	1b
		Si 0.221472 0.500000 0.305473	1b
		Si 0.722744 0.000000 0.306271	1a
		Si 0.497638 0.500000 0.010750	1b
		N 0.407995 0.000000 0.410801	1a
		N 0.535513 0.500000 0.202270	1b
		N 0.338686 0.000000 0.950092	1a
		N 0.287969 0.500000 0.657584	1b
		N 0.908665 0.500000 0.411314	1b
		N 0.814243 0.000000 0.666913	1a
		N 0.034595 0.000000 0.201595	1a
		N 0.815197 0.500000 0.956971	1b

Табела 5.16. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије, позиције атома и Викофови (Wusckoff) положаји за повољне CrSi_2N_4 модификације нађене методом глобалне претраге, рударења података и методом атомске замене у примитивној ћелији и потом локално оптимизоване на *ab initio* нивоу помоћу LDA-PZ функционала.

Модификација и просторна група	Параметри ћелије (Å)	Позиције атома	Викофови положаји
TiMn_2O_4 -тип <i>P4₃22</i> No 95	a=5.50 c=7.69	Cr 0.000000 0.791137 0.000000	4a
		Si 0.500000 0.755786 0.000000	4b
		Si 0.731490 0.731490 0.625000	4c
		N 0.747081 0.524324 0.010771	8d
		N 0.739171 0.003069 0.998883	8d
α -фаза <i>Pm</i> No 6	a=7.64 b=2.80 c=7.26 $\beta=106.70^\circ$	Cr 0.000000 0.000000 0.000000	1a
		Cr 0.919184 0.500000 0.698118	1b
		Si 0.304915 0.000000 0.749774	1a
		Si 0.616745 0.000000 0.351889	1a
		Si 0.269655 0.500000 0.374463	1b
		Si 0.645598 0.500000 0.997421	1b
		N 0.818888 0.500000 0.891558	1b
		N 0.678748 0.000000 0.138257	1a
		N 0.430079 0.500000 0.837516	1b
		N 0.247492 0.000000 0.502360	1a
		N 0.100399 0.000000 0.801631	1a
		N 0.117421 0.500000 0.151528	1b
		N 0.487647 0.500000 0.349371	1b
N 0.804899 0.000000 0.544287	1a		
β -фаза <i>C2/m</i> No 12	a=15.25 b=2.78 c=7.74 $\beta=119.73^\circ$	Cr 0.969225 0.000000 0.704894	4i
		Si 0.657299 0.000000 0.727874	4i
		Si 0.361123 0.000000 0.907334	4i
		N 0.583903 0.000000 0.476012	4i
		N 0.232424 0.000000 0.809707	4i

		N 0.423586 0.000000 0.169639	4i
		N 0.896772 0.000000 0.830909	4i
Na ₂ MnCl ₄ -тип	a=5.39 b=8.26 c=2.78	Cr 0.000000 0.000000 0.000000	2a
<i>Cmmm</i>		Si 0.500000 0.152103 0.500000	4j
№ 65		N 0.000000 0.227375 0.000000	4i
		N 0.266045 0.000000 0.500000	4h
γ-фаза	a=7.59 b=2.90 c=7.39	Cr 0.000000 0.000000 0.000000	1a
<i>Pm</i>	β=116.21°	Cr 0.198939 0.500000 0.759799	1b
№ 6		Si 0.667852 0.000000 0.548549	1a
		Si 0.864086 0.500000 0.322759	1b
		Si 0.274293 0.500000 0.388233	1b
		Si 0.603145 0.000000 0.925867	1a
		N 0.118196 0.500000 0.131778	1b
		N 0.803452 0.000000 0.172168	1a
		N 0.413219 0.000000 0.447620	1a
		N 0.468143 0.500000 0.890131	1b
		N 0.119881 0.000000 0.837141	1a
		N 0.108685 0.500000 0.487302	1b
		N 0.736301 0.500000 0.466310	1b
		N 0.747010 0.000000 0.801691	1a
РСАЕ-тип	a=7.69 b=2.90 c=7.61	Cr 0.000000 0.000000 0.000000	1a
<i>Pm</i>	β=119.07°	Cr 0.591951 0.000000 0.947303	1a
№ 6		Si 0.183458 0.500000 0.769345	1b
		Si 0.644076 0.000000 0.572946	1a
		Si 0.243917 0.500000 0.409242	1b
		Si 0.832775 0.500000 0.353511	1b
		N 0.440488 0.500000 0.871058	1b
		N 0.387126 0.000000 0.471122	1a
		N 0.080149 0.500000 0.153074	1b
		N 0.715241 0.500000 0.500209	1b
		N 0.119205 0.000000 0.846666	1a
		N 0.765247 0.000000 0.215202	1a
		N 0.087679 0.500000 0.512348	1b
		N 0.741139 0.000000 0.831575	1a
η-фаза	a=5.05 b=2.91 c=8.58	Cr 0.000000 0.000000 0.000000	1a
<i>Pm</i>	β=92.37°	Cr 0.361384 0.000000 0.658087	1a
№ 6		Si 0.851153 0.500000 0.629422	1b
		Si 0.176180 0.500000 0.325146	1b
		Si 0.670000 0.000000 0.321169	1a
		Si 0.488448 0.500000 0.008134	1b
		N 0.347409 0.000000 0.436127	1a
		N 0.496940 0.500000 0.209888	1b
		N 0.346713 0.000000 0.933061	1a
		N 0.185391 0.500000 0.683222	1b
		N 0.843105 0.500000 0.428446	1b
		N 0.721333 0.000000 0.697544	1a
		N 0.004597 0.000000 0.211240	1a
		N 0.821984 0.500000 0.966529	1b
δ-фаза	a=7.64 b=2.88 c=7.69	Cr 0.275448 0.250000 0.584973	2e
<i>P2₁/m</i>	β=117.88°	Si 0.316652 0.250000 0.218855	2e
№ 11		Si 0.904552 0.250000 0.176059	2e
		N 0.172391 0.250000 0.965216	2e
		N 0.543246 0.250000 0.713503	2e
		N 0.157632 0.250000 0.320345	2e
		N 0.193305 0.750000 0.660316	2e
ε-фаза	a=5.01 b=4.84 c=7.42	Cr 0.989221 0.633971 0.662549	2i
<i>P-1</i>	α=109.51° β=102.12°	Si 0.311385 0.590812 0.126320	2i
№ 2	γ=58.01°	Si 0.687248 0.957566 0.264210	2i
		N 0.658974 0.602462 0.123123	2i
		N 0.208272 0.199265 0.538500	2i

		N 0.019909 0.029328 0.806601	2i
		N 0.653202 0.667947 0.745338	2i
ζ -фаза	a=15.39 b=2.93 c=7.25	Cr 0.000000 0.000000 0.000000	2a
<i>Cm</i>	$\beta=107.69^\circ$	Cr 0.883494 0.000000 0.330115	2a
No 8		Si 0.669736 0.000000 0.255804	2a
		Si 0.802553 0.000000 0.985987	2a
		Si 0.193178 0.000000 0.624369	2a
		Si 0.522571 0.000000 0.651537	2a
		N 0.706188 0.000000 0.508655	2a
		N 0.423577 0.000000 0.460627	2a
		N 0.492232 0.000000 0.862713	2a
		N 0.083260 0.000000 0.645294	2a
		N 0.109804 0.000000 0.182879	2a
		N 0.764500 0.000000 0.184005	2a
		N 0.274959 0.000000 0.849515	2a
		N 0.920216 0.000000 0.125161	2a

Обзиром да је приступ испитивању CrSi_2N_4 у суштини заснован на претпоставци да атом хрома (Cr) формално супституише неке од атома силицијума (Si) у једињењу Si_3N_4 , а имплицитно се претпоставља и оксидационо стање Cr (IV), од великог интереса је и разматрање стабилности CrSi_2N_4 у односу на његово разлагање на бинарне фазе као што су CrN, Si_3N_4 , и азот (N). Стога су израчунате формационе енергије ових једињења на $T=0\text{K}$ (Табеле 5.17. и 5.18.) и проверено да ли је најстабилнија фаза (TiMn_2O_4 -тип) нађена у систему CrSi_2N_4 постојана на разлагање на $3\text{CrN} + 2\text{Si}_3\text{N}_4 + \frac{1}{2}\text{N}_2$. На основу прорачуна коришћењем LDA-PZ функционала, нађено је да је TiMn_2O_4 -тип модификација релативно стабилна у односу на такво хипотетичко разлагање, обзиром да је енергија три формулске јединице CrSi_2N_4 ($-5509.4559 E_h$) нижа од енергије збира 3 формулске јединице CrN, две формулске јединице Si_3N_4 и $\frac{1}{2}$ формулске јединице N_2 ($-5509.4279 E_h$), односно релативно велика формациона енергија E_{form} ($-0.028 E_h$) одговара -0.76 eV по формулској јединици или -0.11 eV по атому (Табела 5.18.). Када се исти прорачуни изводе са GGA-PBE функционалом, добија се благо позитивна формациона енергија $E_{\text{form}}=0.0031 E_h$, што одговара 0.08 eV по формулској јединици или 0.01 eV по атому. Иако LDA и GGA прорачуни усмеравају у различитим правцима, позитивна вредност E_{form} у случају GGA прорачуна је веома мала, док је вредност добијена LDA прорачунима веома велика, тако, имајући у виду општа ограничења DFT прорачуна, резултати сугеришу да на ниским температурама CrSi_2N_4 треба да буде стабилан на поменуто разлагање и доступан у будућим експериментима.

Табела 5.17. *Ab initio* енергије за CrSi_2N_4 , CrN , Si_3N_4 и N_2 (чврсто стање), и формационе енергије E_{form} за $3 \text{CrSi}_2\text{N}_4$ из $3\text{CrN} + 2\text{Si}_3\text{N}_4 + \frac{1}{2}\text{N}_2$, за 3 формулске јединице ($E_{\text{h}}/3\text{FU}$), 1 формулску јединицу (eV/FU) и по атому (eV/atom), израчунате помоћу GGA-PBE функционала.

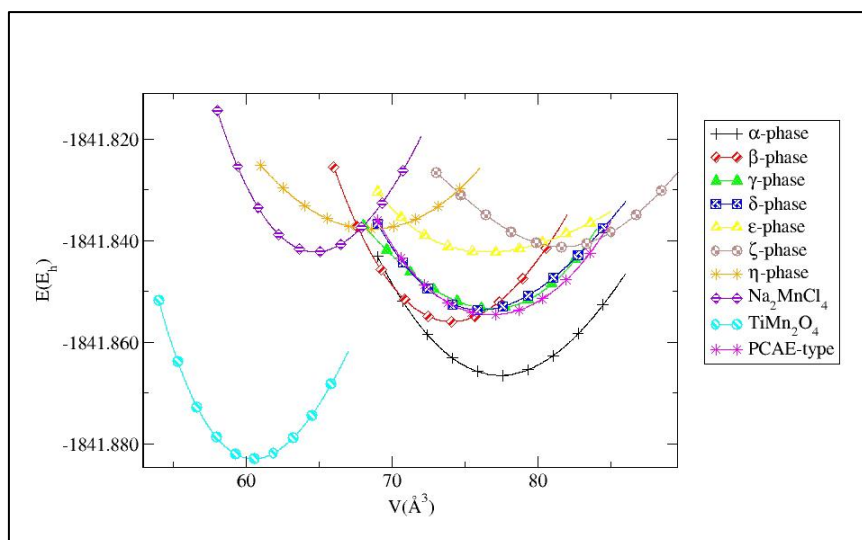
Једињење	Тотална енергија (E_{h})			E_{form}
CrN	-1098.9700	3 CrN -3296.9100	-5525.6521	+0.0031 $E_{\text{h}}/3\text{FU}$ +0.08 eV/FU +0.01 eV/atom
Si_3N_4	-1087.0433	2 Si_3N_4 -2174.0866		
N_2	-109.3111	$\frac{1}{2} \text{N}_2$ -54.6555		
CrSi_2N_4 (TiMn ₂ O ₄ -тип)	-1841.8830	3 CrSi_2N_4 -5525.6490	-5525.6490	

Табела 5.18. *Ab initio* енергије за CrSi_2N_4 , CrN , Si_3N_4 и N_2 (чврсто стање), и формационе енергије E_{form} за $3 \text{CrSi}_2\text{N}_4$ из $3\text{CrN} + 2\text{Si}_3\text{N}_4 + \frac{1}{2}\text{N}_2$, за 3 формулске јединице ($E_{\text{h}}/3\text{FU}$), 1 формулску јединицу (eV/FU) и по атому (eV/atom), израчунате помоћу LDA-PZ функционала.

Једињење	Тотална енергија (E_{h})			E_{form}
CrN	-1096.6385	3 CrN -3289.9155	-5509.4279	-0.028 $E_{\text{h}}/3\text{FU}$ -0.76 eV/FU -0.11 eV/atom
Si_3N_4	-1082.6192	2 Si_3N_4 -2165.2384		
N_2	-108.5481	$\frac{1}{2} \text{N}_2$ -54.2740		
CrSi_2N_4 (TiMn ₂ O ₄ -тип)	-1836.4853	3 CrSi_2N_4 -5509.4559	-5509.4559	

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

Модификација означена као TiMn₂O₄-тип структуре представља глобални минимум на енергетском пејзажу CrSi_2N_4 система. Иако је ова TiMn₂O₄-тип структура пронађена и на енергетском пејзажу претходно испитиваног Cr_2SiN_4 система, рангирањем по енергији заузела је тек седмо место. Међутим, у овом CrSi_2N_4 систему се на оба нивоа прорачуна (GGA и LDA) показала као структура са далеко најнижом енергијом. Иако се никад не може у потпуности искључити могућност постојања минимума са још нижом израчунатом енергијом, TiMn₂O₄-тип структуре се сматра веома јаким кандидатом за глобални минимум испитиваног CrSi_2N_4 система. На Слици 5.20. је приказана крива зависности енергије од запремине $E(V)$ израчуната за десет најизгледнијих фаза у овом CrSi_2N_4 систему помоћу GGA-PBE функционала.



Слика 5.20. Крива зависности енергије од запремине $E(V)$, за најизгледније модификације израчунате помоћу GGA-PBE функционала. Енергија по формулској јединици је дата у Хартријима (E_h).

Приказана $E(V)$ крива јасно показује да је TiMn_2O_4 -тип структура глобални минимум испитиваног система и стога се очекује да буде термодинамички стабилна на ниским температурама и стандардном притиску. Међутим, осим тога, она такође приказује и да би преостали нискоенергетски структурни кандидати били приоритетнији при ефективним негативним притисцима. Конкретно, притисак фазног прелаза испод ког би α -модификација била стабилнија од TiMn_2O_4 -тип структуре је око -4.1 GPa, а ако бисмо се ограничили на област метастабилних структура ниске густине, притисак фазног прелаза између α -модификације и Na_2MnCl_4 структурног типа био би $+8.9$ GPa. Што се тиче стабилности система на вишим температурама, енергетска разлика између TiMn_2O_4 -типа структуре и α -модификације је приближно ~ 0.06 eV/atom (упоређујући енергије минимума при нултом притиску и $T=0\text{K}$), што би одговарало температури од око 600K , односно друга фаза може постати конкурентна на повишеним температурама.

5.2.7. Механичка својства при стандардним и високим притисцима

Као структура са најнижом израчунатом енергијом на енергетском пејзажу, предвиђа се да TiMn_2O_4 -тип модификација одговара структури термодинамичког еквилибријума при стандардном притиску и ниским температурама. Узимајући у обзир значајну разлику у енергији у односу на следећег енергетски најнижег структурног кандидата, може се очекивати да ова модификација буде еквилибријумска структура и при стандардним условима, тј. на собној температури. Судаћи по њиховим $E(V)$ кривама, остали минимуми (и одговарајуће структуре) би требало да буду термодинамички

стабилни у области ефективног негативног притиска. Такође, за све предвиђене структуре испитана је промена запремине, термодинамичких функција и модула стишљивости (*bulk modulus*) у опсегу притиска од 0 до 10 GPa, користећи *third-order Murnaghan* изотермну једначину стања. *Ab initio* калкулације урађене су користећи GGA-PBE функционал, за две формулске јединице и резултати су приказани у Табели 5.19.

Табела 5.19. Термодинамичке функције добијене Murnaghan изотермном једначином стања (EOS - Equation of State) за десет структура нађених у CrSi₂N₄ систему за притиске до 10 GPa, израчунате помоћу GGA-PBE функционала. V=Запремина, P=притисак, E=тогална енергија, G=Гибсова слободна енергија, B=модул стишљивости.

Модификација	Термодинамичке функције добијене на 0K са EOS: MURNAGHAN				
	V (Å ³)	P (GPa)	E (a.u.)	G (a.u.)	B (GPa)
TiMn ₂ O ₄ -тип	121.01	0.00	-3683.76581610	-3683.76581610	158.37
	120.59	1.11	-3683.76576268	-3683.73502921	160.78
	120.18	2.22	-3683.76560499	-3683.70434852	163.18
	119.77	3.33	-3683.76534680	-3683.67377211	165.59
	119.37	4.44	-3683.76499168	-3683.64329812	167.99
	118.98	5.56	-3683.76454302	-3683.61292474	170.39
	118.60	6.67	-3683.76400408	-3683.58265023	172.80
	118.22	7.78	-3683.76337793	-3683.5524729	175.20
	117.85	8.89	-3683.76266754	-3683.52239111	177.61
	117.48	10.00	-3683.76187571	-3683.49240327	180.01
α-фаза	154.83	0.00	-3683.73287872	-3683.73287872	202.08
	153.98	1.11	-3683.73277129	-3683.69352772	203.92
	153.15	2.22	-3683.73245311	-3683.65439055	205.77
	152.33	3.33	-3683.73193020	-3683.61546415	207.61
	151.52	4.44	-3683.73120838	-3683.57674552	209.45
	150.72	5.56	-3683.73029326	-3683.53823175	211.30
	149.93	6.67	-3683.72919026	-3683.49991998	213.14
	149.16	7.78	-3683.72790462	-3683.46180741	214.99
	148.39	8.89	-3683.72644142	-3683.42389130	216.83
	147.64	10.00	-3683.72480553	-3683.38616900	218.68
β-фаза	148.16	0.00	-3683.71174839	-3683.71174839	252.09
	147.51	1.11	-3683.71166628	-3683.67407183	256.07
	146.88	2.22	-3683.71142426	-3683.63655841	260.05
	146.26	3.33	-3683.71102854	-3683.59920494	264.03
	145.65	4.44	-3683.71048500	-3683.56200833	268.01
	145.05	5.56	-3683.70979925	-3683.52496563	271.99
	144.46	6.67	-3683.70897660	-3683.48807394	275.97
	143.89	7.78	-3683.70802211	-3683.45133049	279.95
	143.32	8.89	-3683.70694059	-3683.41473260	283.93
	142.76	10.00	-3683.70573662	-3683.37827764	287.91
γ-фаза	153.64	0.00	-3683.70659422	-3683.70659422	172.19
	152.63	1.11	-3683.70646507	-3683.66756527	165.47
	151.59	2.22	-3683.70606566	-3683.62879758	158.74
	150.51	3.33	-3683.70537652	-3683.59030037	152.02
	149.39	4.44	-3683.70437573	-3683.55208360	145.30
	148.22	5.56	-3683.70303851	-3683.51415806	138.57
	147.01	6.67	-3683.70133673	-3683.47653551	131.85
	145.75	7.78	-3683.69923816	-3683.43922881	125.13
	144.42	8.89	-3683.69670569	-3683.40225206	118.40
	143.03	10.00	-3683.69369624	-3683.36562086	111.68
РСАЕ-тип	153.67	0.00	-3683.70942798	-3683.70942798	193.03
	152.79	1.11	-3683.70931582	-3683.67037638	193.34

	151.91	2.22	-3683.70898151	-3683.63154857	193.65
	151.05	3.33	-3683.70842832	-3683.59294290	193.96
	150.18	4.44	-3683.70765946	-3683.55455774	194.27
	149.33	5.56	-3683.70667810	-3683.51639150	194.59
	148.48	6.67	-3683.70548736	-3683.47844258	194.90
	147.64	7.78	-3683.70409034	-3683.44070938	195.21
	146.80	8.89	-3683.70249008	-3683.40319036	195.52
	145.97	10.00	-3683.70068958	-3683.36588394	195.83
δ-фаза	152.53	0.00	-3683.70482822	-3683.70482822	165.84
	151.53	1.11	-3683.70470031	-3683.66608313	169.24
	150.54	2.22	-3683.70432557	-3683.62759160	172.65
	149.59	3.33	-3683.70371675	-3683.58934701	176.05
	148.65	4.44	-3683.70288579	-3683.55134305	179.46
	147.75	5.56	-3683.70184382	-3683.51357367	182.87
	146.86	6.67	-3683.70060126	-3683.47603310	186.27
	145.99	7.78	-3683.69916789	-3683.43871581	189.68
	145.15	8.89	-3683.69755284	-3683.40161649	193.08
	144.32	10.00	-3683.69576472	-3683.36473006	196.49
ε-фаза	153.00	0.00	-3683.68448037	-3683.68448037	100.79
	151.39	1.11	-3683.68427931	-3683.64569618	110.15
	149.93	2.22	-3683.68372457	-3683.60730174	119.52
	148.60	3.33	-3683.68287580	-3683.56926295	128.89
	147.37	4.44	-3683.68177939	-3683.53155097	138.26
	146.22	5.56	-3683.68047205	-3683.49414111	147.62
	145.16	6.67	-3683.67898332	-3683.45701195	156.99
	144.17	7.78	-3683.67733727	-3683.42014482	166.36
	143.23	8.89	-3683.67555374	-3683.38352324	175.73
	142.35	10.00	-3683.67364928	-3683.34713260	185.09
Na ₂ MnCl ₄ -тип	64.73	0.00	-1841.84217714	-1841.84217714	289.27
	64.49	1.11	-1841.84214585	-1841.82571133	293.65
	64.24	2.22	-1841.84205353	-1841.80930771	298.02
	64.01	3.33	-1841.84190240	-1841.79296514	302.40
	63.77	4.44	-1841.84169459	-1841.77668251	306.77
	63.54	5.56	-1841.84143212	-1841.76045874	311.14
	63.32	6.67	-1841.84111690	-1841.74429282	315.52
	63.10	7.78	-1841.84075077	-1841.72818372	319.89
	62.88	8.89	-1841.84033548	-1841.71213049	324.26
	62.67	10.00	-1841.83987271	-1841.69613216	328.64
ζ-фаза	163.46	0.00	-3683.68187364	-3683.68187364	152.64
	162.26	1.11	-3683.68171976	-3683.64036689	148.20
	161.03	2.22	-3683.68124881	-3683.59917020	143.76
	159.77	3.33	-3683.68044588	-3683.55829073	139.33
	158.48	4.44	-3683.67929484	-3683.51773602	134.89
	157.16	5.56	-3683.67777814	-3683.47751406	130.45
	155.80	6.67	-3683.67587663	-3683.43763329	126.01
	154.41	7.78	-3683.67356935	-3683.39810269	121.57
	152.98	8.89	-3683.67083331	-3683.35893181	117.13
	151.51	10.00	-3683.66764317	-3683.32013082	112.69
η-фаза	137.24	0.00	-3683.67538101	-3683.67538101	130.20
	136.07	1.11	-3683.67523159	-3683.64055305	128.86
	134.90	2.22	-3683.67478263	-3683.60602411	127.53
	133.72	3.33	-3683.67403308	-3683.57179470	126.19
	132.54	4.44	-3683.67298184	-3683.53786537	124.85
	131.36	5.56	-3683.67162781	-3683.50423665	123.52
	130.18	6.67	-3683.66996988	-3683.47090909	122.18
	128.99	7.78	-3683.66800690	-3683.43788324	120.84
	127.81	8.89	-3683.66573769	-3683.40515966	119.51
	126.62	10.00	-3683.66316107	-3683.37273892	118.17

У случају еквилибријумске TiMn_2O_4 -тип фазе, нађено је да са повећањем притиска модул стишљивости (B) постепено расте од 158 GPa при стандардном притиску, до вредности од 180 GPa при притиску од 10 GPa, док истовремено долази до постепеног смањења запремине (V) јединичне ћелије (Табела 5.19.). За α - и β -фазу у истом опсегу притиска, модул стишљивости (B) је много већи и расте са 202 GPa на 219 GPa, и са 252 GPa на 288 GPa, док се запремина незнатно смањује (Табела 5.19.). Модификација означена као γ -фаза показује значајно смањење модула стишљивости (B) заједно са смањењем запремине, при повећању притиска до 10 GPa (Табела 5.19.). Занимљиво је да РСАЕ-тип модификација показује само благи пораст модула стишљивости (B) са 193 GPa на 196 GPa на високим притисцима, док се запремина смањује (Табела 5.19.). δ -фаза показује постепено повећање модула стишљивости (B) са 166 GPa при стандардном притиску до 196 GPa при притиску од 10 GPa (Табела 5.19.), што је упоредиво са вредностима еквилибријумске TiMn_2O_4 -тип фазе, док ε -фаза показује много значајније повећање са много мањих вредности модула стишљивости (B) од 101 GPa при стандардном притиску па до 185 GPa при притиску од 10 GPa (Табела 5.19.). Са друге стране, Na_2MnCl_4 -тип модификација показује прилично високе вредности модула стишљивости (B) које се повећавају са 289 GPa до 328 GPa у испитиваном опсегу притиска (Табела 5.19.), док ζ - и η -фаза заправо показују смањене вредности модула стишљивости (B) са повећањем притиска (Табела 5.19.). То указује на висок ниво метастабилности, као код γ -фазе. Тако велика разноврсност израчунатих механичких својстава при различитим условима притиска у CrSi_2N_4 систему у зависности од модификације која је коришћена, представља јак показатељ флексибилности система у погледу примена у којима механичка компресија игра важну улогу.

5.3. Резултати испитивања Cr-Si-N система у екстремним условима

5.3.1. Резултати испитивања Cr_2SiN_4 система у екстремним условима

Са теоријског аспекта, истраживање енергетског пејзажа односи се на изолован систем који нема интеракцију са околином, али се то драстично мења када се истражују материјали у екстремним условима где се мора узети у обзир интеракција са околином [171]. У циљу проналажења структурних кандидата који се могу запазити у екстремним условима температуре и притиска, испитиван је Cr_2SiN_4 систем у кристалној форми. Глобална претрага енергетског пејзажа кристалног Cr_2SiN_4 помоћу симулираног каљења

(SA) са емпиријским потенцијалима [296, 306], у комбинацији са методом рударења података (DM) [219, 224] и методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE) [231, 300] довела је до одређеног броја кандидата, који је након *ab initio* структурног пречишћавања сведен на неколико структурних кандидата потврђених на оба нивоа прорачуна, GGA и LDA. У циљу даљег истраживања нађених структурних кандидата, додатно је испитивано њихово понашање у екстремним условима температуре и/или притиска. *Ab initio* прорачуни структурних и механичких својстава у режиму високог притиска урађени су у CRYSTAL17 коду [274, 275], а локална оптимизација заснована је на теорији функционала густине (DFT), коришћењем генерализаног градијента апроксимације (GGA) са Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) функционалом [277]. Коришћени су базични сетови за све електроне, базирани на орбиталама Гаусовог типа, као и код претходних испитивања истог система: за хром (Cr_86-411d41G_catti_1995) [269, 270], силицијум (Si_86-311G**_pascale_2005) [271, 272], и азот (N_6-21G*_dovesi_1990) [273, 307], а дати су у Табели 5.1.

Пронађена методом рударења података (DM), Al_2MgO_4 -спинел-тип модификација има најнижу израчунату енергију на оба нивоа прорачуна, GGA-PBE и LDA-PZ. Стога, ова структура представља глобални минимум на целом енергетском пејзажу, укључујући и структуре добијене глобалном претрагом (GO) и методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE). Структура је приказана на Слици 5.6. (а), а структурни подаци дати су у Табелама 5.7. и 5.12., израчунати са GGA-PBE, односно LDA-PZ функционалом (одељак 5.1.). У циљу испитивања понашања ове фазе у екстремним условима, у Табели 5.20. дати су подаци о промени запремине (V), модула стишљивости (B), тоталне енергије (E) и слободне Гибсове енергије (G) са променом притиска у опсегу до 10 GPa, коришћењем *Birch-Murnaghan* изотермне једначине стања (Equation of State - EOS), израчунатим са GGA-PBE функционалом.

Из израчунатих резултата може се уочити да са одговарајућим повећањем притиска, модул стишљивости (B) постепено расте са 368.23 GPa и при притиску од 10 GPa достиже вредност од 407.83 GPa, што представља највећу вредност од свих испитиваних фаза у екстремним условима унутар овог испитиваног система. Међутим, истовремено долази и до смањења запремине јединичне ћелије (V) са повећањем притиска. Примећено је и једнолично повећање Гибсове слободне енергије (G) са порастом притиска, док се минорне енергетске разлике примећују у израчунатим укупним енергијама (E).

Табела 5.20. Термодинамичке функције добијене Birch-Murnaghan изотермном једначином стања (EOS - Equation of State) за седам издвојених структура нађених у Cr_2SiN_4 систему за притиске до 10 GPa, израчунате помоћу GGA-PBE функционала. V=Запремина, P=притисак, E=тогална енергија, G=Гибсова слободна енергија, B= модул стишљивости (*bulk modulus*).

Модификација	Термодинамичке функције добијене на 0K са EOS: MURNAGHAN				
	V (Å ³)	P (GPa)	E (a.u.)	G (a.u.)	B (GPa)
Al ₂ MgO ₄ - спинел тип	122.05	0.00	-5193.506	-5193.506	368.23
	121.68	1.11	-5193.506	-5193.475	372.68
	121.32	2.22	-5193.506	-5193.444	377.12
	120.96	3.33	-5193.506	-5193.414	381.54
	120.61	4.44	-5193.506	-5193.383	385.95
	120.27	5.56	-5193.505	-5193.352	390.35
	119.93	6.67	-5193.505	-5193.322	394.73
	119.59	7.78	-5193.504	-5193.291	399.11
	119.26	8.89	-5193.504	-5193.261	403.47
	118.94	10.00	-5193.503	-5193.230	407.83
β-Cr ₂ SiN ₄ -тип	134.01	0.00	-5193.437	-5193.437	166.28
	133.15	1.11	-5193.437	-5193.403	179.68
	132.36	2.22	-5193.437	-5193.369	192.59
	131.62	3.33	-5193.436	-5193.335	205.07
	130.93	4.44	-5193.436	-5193.302	217.18
	130.28	5.56	-5193.435	-5193.269	228.98
	129.67	6.67	-5193.434	-5193.236	240.49
	129.08	7.78	-5193.433	-5193.203	251.75
	128.53	8.89	-5193.432	-5193.170	262.79
	128.00	10.00	-5193.431	-5193.137	273.62
γ-Cr ₂ SiN ₄ -тип	119.23	0.00	-5193.435	-5193.435	236.93
	118.69	1.11	-5193.435	-5193.404	251.71
	118.18	2.22	-5193.434	-5193.374	266.03
	117.70	3.33	-5193.434	-5193.344	279.93
	117.24	4.44	-5193.434	-5193.314	293.48
	116.81	5.56	-5193.433	-5193.284	306.70
	116.40	6.67	-5193.433	-5193.255	319.63
	116.00	7.78	-5193.432	-5193.225	332.31
	115.62	8.89	-5193.431	-5193.195	344.74
	115.25	10.00	-5193.430	-5193.166	356.95
δ-Cr ₂ SiN ₄ -тип	117.86	0.00	-5193.419	-5193.419	296.30
	117.42	1.11	-5193.419	-5193.389	301.55
	116.99	2.22	-5193.419	-5193.359	306.79
	116.57	3.33	-5193.419	-5193.329	312.00
	116.16	4.44	-5193.418	-5193.300	317.19
	115.76	5.56	-5193.418	-5193.270	322.37
	115.36	6.67	-5193.417	-5193.241	327.52
	114.97	7.78	-5193.416	-5193.211	332.66
	114.59	8.89	-5193.416	-5193.182	337.78
	114.22	10.00	-5193.415	-5193.153	342.89
TiMn ₂ O ₄ -тип	123.04	0.00	-5193.412	-5193.412	166.78
	122.64	1.11	-5193.412	-5193.381	169.10
	122.24	2.22	-5193.412	-5193.350	171.41
	121.84	3.33	-5193.412	-5193.319	173.72
	121.46	4.44	-5193.412	-5193.288	176.02
	121.08	5.56	-5193.411	-5193.257	178.31
	120.70	6.67	-5193.411	-5193.226	180.60
	120.34	7.78	-5193.410	-5193.195	182.88
	119.97	8.89	-5193.409	-5193.165	185.15
	119.62	10.00	-5193.409	-5193.134	187.42
	132.13	0.00	-5193.414	-5193.414	148.12
	131.17	1.11	-5193.414	-5193.381	158.88

ε-Cr ₂ SiN ₄ -тип	130.29	2.22	-5193.414	-5193.347	169.33
	129.46	3.33	-5193.413	-5193.314	179.52
	128.68	4.44	-5193.413	-5193.281	189.46
	127.95	5.56	-5193.412	-5193.249	199.20
	127.26	6.67	-5193.411	-5193.216	208.75
	126.59	7.78	-5193.410	-5193.184	218.13
	125.96	8.89	-5193.409	-5193.152	227.35
	125.36	10.00	-5193.407	-5193.120	236.44
	124.24	0.00	-5193.402	-5193.402	128.46
Mg ₂ SiO ₄ -тип	123.71	1.11	-5193.402	-5193.371	132.25
	123.20	2.22	-5193.402	-5193.339	136.01
	122.70	3.33	-5193.402	-5193.308	139.74
	122.22	4.44	-5193.401	-5193.277	143.43
	121.76	5.56	-5193.401	-5193.246	147.10
	121.30	6.67	-5193.400	-5193.215	150.74
	120.86	7.78	-5193.400	-5193.184	154.35
	120.43	8.89	-5193.399	-5193.153	157.94
	120.02	10.00	-5193.398	-5193.123	161.51

Следеће фазе испитане у екстремним условима су β-Cr₂SiN₄-тип и γ-Cr₂SiN₄-тип структуре, добијене методом глобалне претраге (GO) и методом атомске замене у примитивној ћелији (РСАЕ). Понашање ових фаза у екстремним условима испитано је и приказано у Табели 5.20. Пре свега, запажа се да је почетна запремина β-фазе значајно већа од запремине еквилибријумске спинелске модификације, док се чини да γ-фаза има мању запремину од запремине спинелске модификације. Такође постоји и благи пораст укупне и Гибсове слободне енергије са повећањем притиска, као и у претходном случају. Отпорност на промену запремине под притиском, представљена је модулом стишљивости (*B*) и израчунате вредности помоћу GGA-PBE функционала за ове фазе дате су у Табели 5.20. Најмања вредност модула стишљивости (*B*) код ове три испитане фазе, нађена је код β-Cr₂SiN₄-тип модификације са почетном вредности од 166.28 GPa све до 262.79 GPa (при притиску од 10 GPa). У наредној γ-Cr₂SiN₄-тип модификацији запажен је највећи скок вредности од 236.96 GPa до 356.95 GPa, који је у оба случаја различит и мањи од Al₂MgO₄-спинел-тип модификације (368.23 – 407.83 GPa). У случају δ-Cr₂SiN₄-типа структуре, запажа се да се ова модификација појављује у најмањим запреминама, међутим, са много вишим модулом стишљивости (*B*) у односу на претходне β- и γ-Cr₂SiN₄-тип модификације. Израчуната вредност модула стишљивости (*B*) са повећањем притиска расте са 296.30 на 342.89 GPa, што је ближе спинелској фази. У свим до сада испитаним Cr₂SiN₄ фазама, са првим порастом притиска од 1.11 GPa, примећује се нагли пораст модула стишљивости, који је обавезно праћен благим смањењем запремине (*V*). Овај тренд се наставља за цео испитиван опсег притисака,

међутим, повећање модула стишљивости (B) је нешто мање за сваки следећи пораст притиска.

Потом су истражене структуре које се појављују у најекстремнијим условима, међу којима је прва испитана TiMn_2O_4 -тип фаза [283], приказана на Слици 5.7. (а), а добијена методом рударења података (DM). Следећа истражена фаза из ове групе добијена је глобалном претрагом (GO), означена као ϵ -фаза и ова моноклинична структура приказана је на Слици 5.2. (б). Последња анализирана структура, Mg_2SiO_4 - (Форстерит)-тип је такође структура добијена методом рударења података (DM) и ова орторомбична фаза визуализована је на Слици 5.7.(б). Резултати испитивања TiMn_2O_4 -тип и ϵ - Cr_2SiN_4 -тип фаза које се појављују у најекстремнијим условима дати су у Табели 5.20. Пре свега, запажа се да је почетна запремина TiMn_2O_4 -тип модификације веома слична еквистријумској спинелној фази, док ϵ -фаза има много већу почетну запремину, ближу оној која је нађена код β - Cr_2SiN_4 -тип модификације. Међутим, у оба случаја долази до постепеног смањења запремине са повећањем притиска. Као и у претходним случајевима, запажа се благи пораст укупне енергије и Гибсове слободне енергије са повећањем притиска. Резистентност промене запремине под притиском за ове фазе израчуната је коришћењем GGA-PBE функционала и резултати су дати у Табели 5.20. У случају TiMn_2O_4 -тип модификације, вредност модула стишљивости је скоро иста као код β - Cr_2SiN_4 -тип модификације, али са примењеним притиском од 10 GPa достиже много мању вредност од 187.42 GPa.

Друга, ϵ - Cr_2SiN_4 -тип фаза има много мању вредност модула стишљивости од 148.92 GPa, али је у поређењу са претходном фазом примећен већи скок вредности (достиге 236.44 GPa при притиску од 10 GPa). За последњу испитивану фазу, Mg_2SiO_4 - (Форстерит)-тип фазу, резултати прорачуна на високим притисцима до 10 GPa такође су дати у Табели 5.20. У поређењу са претходном испитиваном фазом, почетна запремина од 124.24 \AA^3 је много мања и прилично слична модификацији TiMn_2O_4 -тип структуре. Као и у претходним фазама, примећено је постепено смањење запремине са повећањем притиска. Израчунати резултати показују да је повећање притиска довело и до повећања Гибсове слободне енергије, али је такође примећена и мала енергетска разлика у укупној енергији. Израчуната вредност модула стишљивости (B) од 128.46 GPa за ову модификацију, са повећањем притиска од 10 GPa достиже вредност од 161.51 GPa што представља најмању вредност модула стишљивости свих испитиваних модификација.

Стога, у свим испитиваним фазама примећено је постепено смањење параметара јединичне ћелије и одговарајућих запремина под притиском. Такође, запажа се минимална промена тоталне енергије, као и постепено повећање Гибсове слободне енергије при примени притиска. У свим испитаним фазама детектован је и тренд раста модула стишљивости са порастом притиска. Највећа почетна вредност модула стишљивости од 368.23 GPa уочена је код еквилибријумске спинелске модификације, а при притиску од 10 GPa достиже вредност од чак 407.83 GPa, тако да има највећи капацитет отпорности промене запремене под притиском.

5.3.2. Резултати испитивања CrSi_2N_4 система у екстремним условима

Истраживање структурних кандидата у CrSi_2N_4 систему који могу постојати у екстремним условима извршено је претраживањем енергетски виших минимума на енергетском пејзажу CrSi_2N_4 система. Мултиметодски приступ проналажењу кандидата у овом CrSi_2N_4 систему је већ успешно примењен [308] и заснован је на комбинацији глобалне оптимизације (GO), рударења података (DM) и методи атомске замене у примитивној ћелији (PCAE). Глобална претрага (GO) енергетског пејзажа CrSi_2N_4 система урађена је помоћу симулираног каљења (SA) [278], у G42+ коду [128]. Даље је спроведено претраживање ICSD базе података [216, 217] методом рударења података (DM), базирано на сличности са познатим кристалографским структурама. Као последња примењена је и метода атомске замене у примитивној ћелији (PCAE), у циљу проналажења алетрнативних структурних кандидата у CrSi_2N_4 ситему, обзиром да је ова метода једноставна, брза и компјутерски незахтевна. Након анализе структура нађених помоћу три наведене методе (GO, DM и PCAE), најизгледнији структурни кандидати у одговарајућем енергетском опсегу су локално оптимизовани на *ab initio* нивоу. Локална оптимизација рађена је у CRYSTAL17 коду, базираном на линеарној комбинацији атомских орбитала (LCAO) [274, 275]. Локална оптимизација урађена је на DFT нивоу помоћу два функционала - локалне апроксимације густине (LDA) са Perdew-Zunger (PZ) корелационим функционалом [277] и генералисаног градијента апроксимације (GGA) са Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) функционалом [276]. Коришћени су базични сетови за све електроне базирани на орбиталама Гаусовог типа, што је у случају хрома (Cr_86-411d41G_catti_1995) [227, 269], слицијума (Si_86-311G**_pascale_2005) [226, 271] и азота (N_6-21G*_dovesi_1990) [273, 307], а дати су у Табели 5.1.

Истраживањем CrSi_2N_4 система помоћу три поменуте методе, најстабилнија модификација се појавила у просторној групи $P4_322$ (по. 95), означена као TiMn_2O_4 -тип структуре и представља глобални минимум овог система (Слика 5.18. (а)). Исте методе коришћене су и за испитивање могућих CrSi_2N_4 модификација у екстремним условима и довеле су до 10 најизгледнијих структурних кандидата који се могу очекивати у екстремним условима средине. Рангирање пронађених структурних кандидата на основу енергија израчунатих помоћу GGA-PBE функционала дато је у Табели 5.21., а у Табели 5.22. израчунатих помоћу LDA-PZ функционала.

Према Табели 5.21., структура са најнижом израчунатом енергијом на DFT-GGA нивоу прорачуна је PCAE-*ext1*-тип структура и једина је која је нађена методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE). Међутим, ова фаза испољава и најнижу симетрију појављујући се у просторној групи $P1$ (по. 1). Уколико се оптимизација врши помоћу LDA-PZ функционала, ова структура показала се као нешто виша у енергији, заузимајући треће место у Табели 5.22. Такође, фаза CaB_2O_4 -*ext2*-тип, која се у Табели 5.21. налази одмах иза PCAE-*ext1*-тип фазе, оптимизацијом на LDA-PZ нивоу има чак нешто нижу енергију и налази се на првом месту у Табели 5.22. Рангирање структура по енергији на LDA-PZ нивоу је свакако уз пар изузетака доста слично њиховом позиционирању када се енергије рачунају са GGA-PBE функционалом. У оба случаја *ext10*-тип структура налази се на последњем месту, као фаза са највишом енергијом и која се очекује у најекстремнијим условима средине.

Табела 5.21. Тотална енергија (у E_h) CrSi_2N_4 модификација нађених мултиметодским приступом и локално оптимизованих помоћу GGA-PBE функционала.

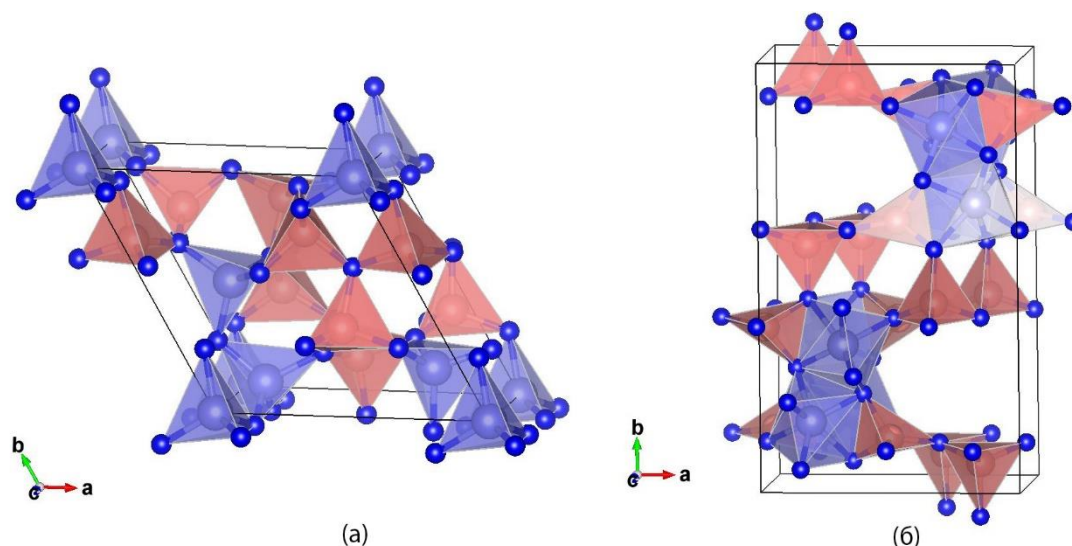
Тотална Енергија (Hartrees)	
Модификација	GGA-PBE
PCAE- <i>ext1</i> -тип	-1841.8549
CaB_2O_4 - <i>ext2</i> -тип	-1841.8519
<i>ext3</i> -тип	-1841.8370
<i>ext4</i> -тип	-1841.8368
Al_2MgO_4 - <i>ext5</i> -тип	-1841.8361
<i>ext6</i> -тип	-1841.8359
<i>ext7</i> -тип	-1841.8341
<i>ext8</i> -тип	-1841.8327
<i>ext9</i> -тип	-1841.8321
<i>ext10</i> -тип	-1841.8304

Табела 5.22. Тотална енергија (у E_h) CrSi_2N_4 модификација нађених мултиметодским приступом и локално оптимизованих помоћу LDA-PZ функционала.

Тотална Енергија (Hartrees)	
Модификација	LDA-PZ
CaB_2O_4 - <i>ext2</i> -тип	-1836.4399
<i>ext3</i> -тип	-1836.4307
PCAE- <i>ext1</i> -тип	-1836.4301
<i>ext4</i> -тип	-1836.4283
Al_2MgO_4 - <i>ext5</i> -тип	-1836.4271
<i>ext6</i> -тип	-1836.4253
<i>ext8</i> -тип	-1836.4119
<i>ext9</i> -тип	-1836.4093
<i>ext7</i> -тип	-1836.4075
<i>ext10</i> -тип	-1836.4045

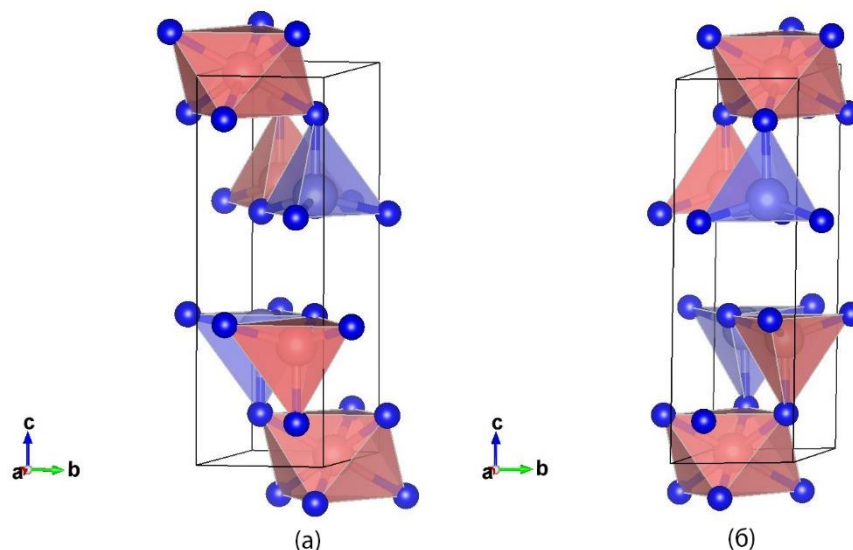
Прва модификација означена као *PCAE-ext1*-тип је једина модификација у овој групи добијена методом атомске замене у примитивној ћелији (*PCAE*). Ова структура има најнижу израчунату енергију на *DFT-GGA* нивоу прорачуна, али и најнижу симетрију од структурних кандидата који се сматрају релевантним у екстремним условима. Ово је интересантна триклинична модификација која се појављује у просторној групи *P1* (по. 1), са параметрима јединичне ћелије $a=7.91 \text{ \AA}$, $b=7.97 \text{ \AA}$, $c=5.70 \text{ \AA}$, $\alpha=90.10^\circ$, $\beta=90.02^\circ$ и $\gamma=119.90^\circ$, израчунатим помоћу *GGA-PBE* функционала, а приказана је на Слици 5.21. (а). У овој модификацији оба катјона, хром (*Cr*) и силицијум (*Si*), имају тетрадарску координацију са азотом (*N*) формирајући CrN_4 и SiN_4 тетраедре, међусобно повезане рогљевима. Тетраедри које граде атоми хрома (*Cr*) већином су позиционирани у угловима структуре, са SiN_4 тетраедрима лоцираним између њих. Такође, запажено је да атоми хрома формирају четири различита типа CrN_4 тетраедара са растојањем између атома (Cr_1) $1 \times 1.78 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.81 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.83 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.84 \text{ \AA-N}$, (Cr_2) $1 \times 1.76 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.81 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.82 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.84 \text{ \AA-N}$, (Cr_3) $1 \times 1.78 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.79 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.80 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.87 \text{ \AA-N}$, (Cr_4) $1 \times 1.76 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.78 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.84 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.85 \text{ \AA-N}$. Међутим, силицијум (*Si*) је тетрадарски координисан са атомима азота (*N*) на чак осам различитих начина (растојање између атома је (Si_1) $3 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.77 \text{ \AA-N}$, (Si_2) $2 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.76 \text{ \AA-N}$, (Si_3) $1 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.76 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.77 \text{ \AA-N}$, (Si_4) $1 \times 1.74 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.76 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.77 \text{ \AA-N}$, (Si_5) $1 \times 1.74 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.76 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.77 \text{ \AA-N}$, (Si_6) $1 \times 1.74 \text{ \AA-N}$, $3 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, (Si_7) $2 \times 1.73 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.74 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.75 \text{ \AA-N}$, (Si_8) $1 \times 1.73 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.74 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.75 \text{ \AA-N}$).

Следећа по рангирању у енергији је прва од две структуре пронађене методом рударења података и ова орторомбична структура означена је као *CaB₂O₄-ext2*-тип (Слика 5.21. (б)). Ова интересантна модификација испољава симетрију просторне групе *Rcsp* (по. 56) са параметрима јединичне ћелије $a=8.51 \text{ \AA}$, $b=14.10 \text{ \AA}$ и $c=4.87 \text{ \AA}$, израчунатих на *DFT-GGA* нивоу прорачуна (Табела 5.23.). Хром (*Cr*) је у овој структури координисан са 6 атома азота (*N*), међутим, уместо октаедара формира дисторзиране полиедре међусобно повезане ивицама (атом-атом растојање је $1 \times 1.91 \text{ \AA-N}$, $2 \times 1.96 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.98 \text{ \AA-N}$, $1 \times 2.04 \text{ \AA-N}$, $1 \times 2.11 \text{ \AA-N}$). Силицијум (*Si*) је тетрадарски координисан са атомима азота (*N*) на два различита начина (међуатомско растојање је (Si_1) $1 \times 1.71 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.73 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.76 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.77 \text{ \AA-N}$, (Si_2) $1 \times 1.72 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.73 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.74 \text{ \AA-N}$, $1 \times 1.77 \text{ \AA-N}$), а добијени тетраедри међусобно су повезани рогљевима, док се са полиедрима хрома веза остварује ивицама.



Слика 5.21. Визуелни приказ CrSi_2N_4 модификација: (а) PCAE-*ext1*-тип структуре у просторној групи $P1$ (но. 1); (б) CaB_2O_4 -тип структуре у просторној групи $Pccn$ (но. 56). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Следеће модификације означене као *ext3*-тип и *ext4*-тип, обе су произашле из методе глобалне оптимизације (GO) и структурно су веома сличне. Ове монокличичне структуре испољавају симетрију просторне групе $P2_1/m$ (но. 11) и приказане су на Сlici 5.22. (а) и (б). По рангирању у енергији, *ext3*-тип модификација има нешто нижу енергију са параметрима јединичне ћелије $a=5.12 \text{ \AA}$, $b=2.95 \text{ \AA}$, $c=8.78 \text{ \AA}$ и $\beta=90.68^\circ$, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала (Табела 5.23.). Друга модификација, *ext4*-тип са вредностима $a=5.09 \text{ \AA}$, $b=2.94 \text{ \AA}$, $c=9.10 \text{ \AA}$ и $\beta=101.05^\circ$, има веома сличне структурне параметре који су дати у Табели 5.23., за прорачуне помоћу GGA-PBE функционала и Табели 5.24. за прорачуне где је коришћен LDA-PZ функционал. У обе модификације, хром (Cr) има тетраедарску координацију са атомима азота (N), док атоми силицијума (Si) поред тетраедарске, имају и октаедарску координацију са азотом (N). Растојање између катјона и анјона код *ext3*-тип модификације је (Cr) 2 x 1.77 \AA-N , 1 x 1.83 \AA-N , 1 x 1.84 \AA-N , (Si_1) 2 x 1.94 \AA-N , 2 x 1.96 \AA-N , 2 x 1.97 \AA-N , (Si_2) 2 x 1.73 \AA-N , 2 x 1.76 \AA-N , док је међуатомско растојање у полиедрима *ext4*-тип модификације следеће (Cr) 2 x 1.77 \AA-N , 1 x 1.83 \AA-N , 1 x 1.85 \AA-N , (Si_1) 1 x 1.94 \AA-N , 2 x 1.95 \AA-N , 3 x 1.96 \AA-N , (Si_2) 2 x 1.73 \AA-N , 1 x 1.76 \AA-N , 1 x 1.77 \AA-N .

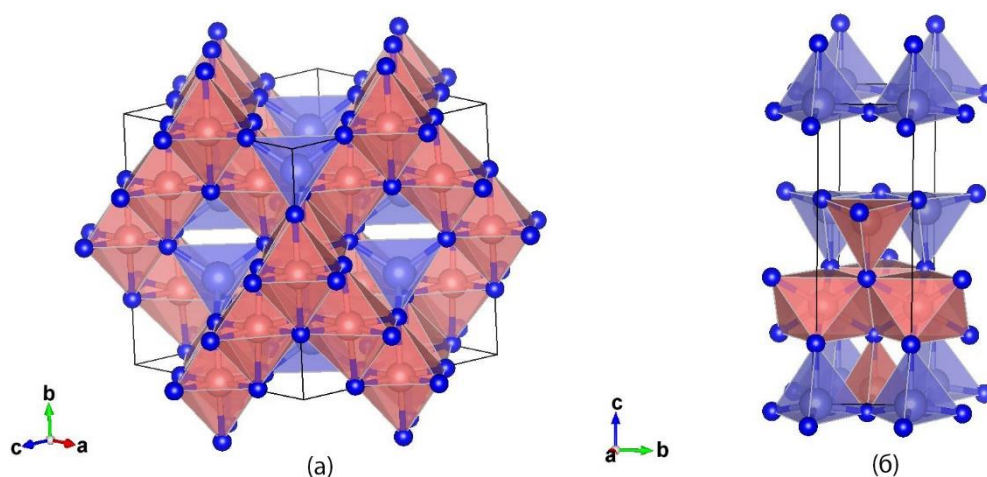


Слика 5.22. Визуелни приказ CrSi_2N_4 модификација: (а) *ext3*-тип структуре у просторној групи $P2_1/m$ (но. 11); (б) *ext4*-тип структуре у просторној групи $P2_1/m$ (но. 11). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Друга модификација добијена методом рударења података (DM) означена је као Al_2MgO_4 -*ext5*-тип структуре (Слика 5.23. (а)). Испољава симетрију просторне групе $Fd\bar{3}m$ (но. 227), са параметрима јединичне ћелије $a=7.92 \text{ \AA}$, израчунатим на DFT-GGA нивоу прорачуна (Табела 5.23.). Када се оптимизује у Cr_2SiN_4 систему, овај Al_2MgO_4 -тип представља глобални минимум тог система са далеко најнижом израчунатом енергијом на оба нивоа прорачуна, GGA-PBE и LDA-PZ [227]. Међутим, када се оптимизује у CrSi_2N_4 систему, ова структура има далеко већу израчунату енергију због које је сврстана у структуре које је могуће запазити у екстремним условима. У овој структури, хром (Cr) има тетраедарску координацију са атомима азота (N), а формирану CrN_4 тетраедри повезани су рогљевима, позиционираним између ивицама повезаних октаедара које граде атоми силицијума (Si). Растојање између анјона и катјона у овој модификацији је следеће (Cr) $4 \times 1.84 \text{ \AA-N}$ и (Si) $6 \times 1.91 \text{ \AA-N}$.

Методом глобалне оптимизације (GO) нађено је још пет модификација ниске симетрије, издвојених као релевантне модификације. Прва од ових структурних кандидата означена је као *ext6*-тип структура и појављује се у просторној групи Pm (но. 6). Ова структура је такође била издвојена као једна од енергетски повољних модификација када је оптимизирана у Cr_2SiN_4 систему, међутим, након оптимизације у CrSi_2N_4 систему показала се као структура са много вишом енергијом. Структура је приказана на Слици 5.23. (б), са параметрима јединичне ћелије $a=5.08 \text{ \AA}$, $b=2.94 \text{ \AA}$, $c=9.19 \text{ \AA}$ и $\beta=95.57^\circ$, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала (Табела 5.23.).

Структурни параметри израчунати са LDA-PZ функционалом дати су у Табели 5.24. У овој структури, хром (Cr) је тетраедарски координисан са атомима азота (N) на два различита начина (међуатомско растојање је (Cr₁) 2 x 1.75 Å-N, 1 x 1.85 Å-N, 1 x 1.86 Å-N, (Cr₂) 2 x 1.76 Å-N, 2 x 1.85 Å-N), при чему су тетраедри позиционирани у угловима структуре, са два додатна тетраедра лоцирана у средишњем делу, а међусобно су повезани рогљевима. Други катјон, силицијум (Si), има тетраедарску и октаедарску координацију са атомима азота (N) формирајући SiN₄ тетраедре и SiN₆ октаедре са растојањем између атома (Si₁) 2 x 1.74 Å-N, 2 x 1.76 Å-N, (Si₂) 5 x 1.95 Å-N, 1 x 1.96 Å-N, (Si₃) 5 x 1.95 Å-N, 1 x 1.97 Å-N, (Si₄) 2 x 1.74 Å-N, 2 x 1.76 Å-N. Као и у случају хрома, SiN₄ тетраедри везу остварују рогљевима, док су SiN₆ октаедри међусобно повезани ивицама, а са CrN₄ и SiN₄ тетраедрима повезани су рогљевима.

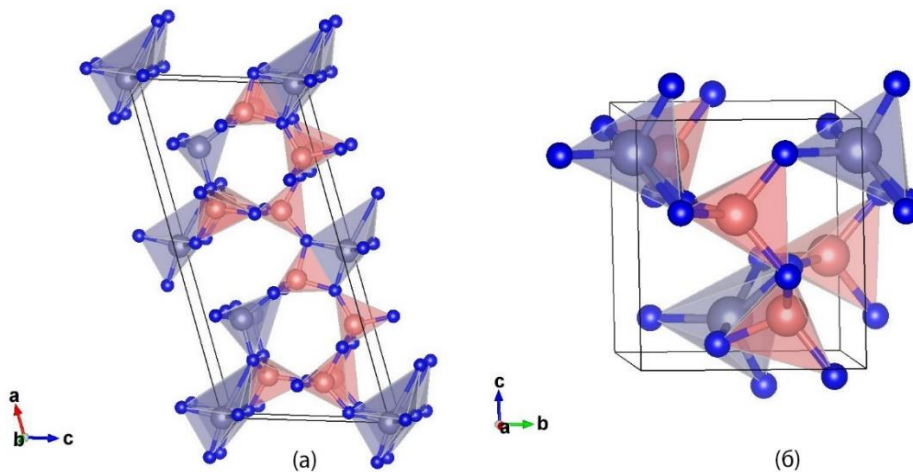


Слика 5.23. Визуелни приказ CrSi₂N₄ модификација: (а) Al₂MgO₄-ext5-тип структуре у просторној групи *Fd-3m* (но. 227); (б) ext6-тип структуре у просторној групи *Pm* (но. 6). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Следећа модификација нађена глобалном претрагом (GO) појављује се у просторној групи *Cm* (но. 8) и означена је као ext7-тип структура (Слика 5.24. (а)). Ова моноклинична структура има параметре јединичне ћелије $a=15.39$ Å, $b=2.98$ Å, $c=7.41$ Å и $\beta=106.98^\circ$, израчунате помоћу GGA-PBE функционала (Табела 5.23.), док су параметри израчунати коришћењем LDA-PZ функционала дати у Табели 5.24. У овој модификацији хром (Cr) је координисан са 4 и 5 атома азота (N), формирајући CrN₄ тетраедре и CrN₅ полиедри, који подсећају на 5-5 тип структуре (растојање између катјона и анјона је (Cr₁) 2 x 1.77 Å-N, 1 x 1.82 Å-N, 1 x 1.85 Å-N, (Cr₂) 2 x 1.77 Å-N, 1 x 1.81 Å-N, 1 x 1.85 Å-N, 1 x 2.88 Å-N). Ови CrN₅ полиедри су међусобно, као и са CrN₄ тетраедрима повезани рогљевима, међутим, са SiN₄ тетраедрима везу остварују ивицама. Поред тога, атоми

силицијума (Si) су тетраедарски координисани са атомима азота (N) на четири различита начина са растојањем између атома ((Si₁) 1 x 1.73 Å-N, 2 x 1.75 Å-N, 1 x 1.76 Å-N, (Si₂) 1 x 1.72 Å-N, 1 x 1.76 Å-N, 2 x 1.77 Å-N, (Si₃) 1 x 1.75 Å-N, 3 x 1.76 Å-N, (Si₄) 1 x 1.72 Å-N, 1 x 1.75 Å-N, 2 x 1.77 Å-N).

Следећа фаза означена је као *ext8*-тип структура и појављује се у просторној групи *P2₁* (по. 4) са параметрима јединичне ћелије $a=5.53$ Å, $b=5.01$ Å, $c=5.56$ Å и $\beta=100.56^\circ$, израчунатим на DFT-GGA нивоу прорачуна. Структура је приказана на Слици 5.24. (б), а сви структурни подаци дати су у Табели 5.23., израчунати помоћу GGA-PBE функционала и Табели 5.24. израчунати коришћењем LDA-PZ функционала. У овој структури хром (Cr) је у петострукој координацији са азотом (N), формирајући CrN₅ полиедар који подсећа на 5-5 тип структуре (растојање између атома је 1 x 1.76 Å-N, 1 x 1.83 Å-N, 1 x 1.87 Å-N, 1 x 1.96 Å-N, 1 x 2.23 Å-N). Са друге стране, силицијум (Si) је тетраедарски координисан са азотом (N) на два различита начина, при чему је растојање између катјона и анјона (Si₁) 1 x 1.69 Å-N, 1 x 1.74 Å-N, 1 x 1.79 Å-N, 1 x 1.84 Å-N, (Si₂) 1 x 1.71 Å-N, 1 x 1.72 Å-N, 1 x 1.73 Å-N, 1 x 1.82 Å-N. SiN₄ тетраедри међусобно су повезани рољевима, док су са CrN₅ полиедрима повезани ивицама.

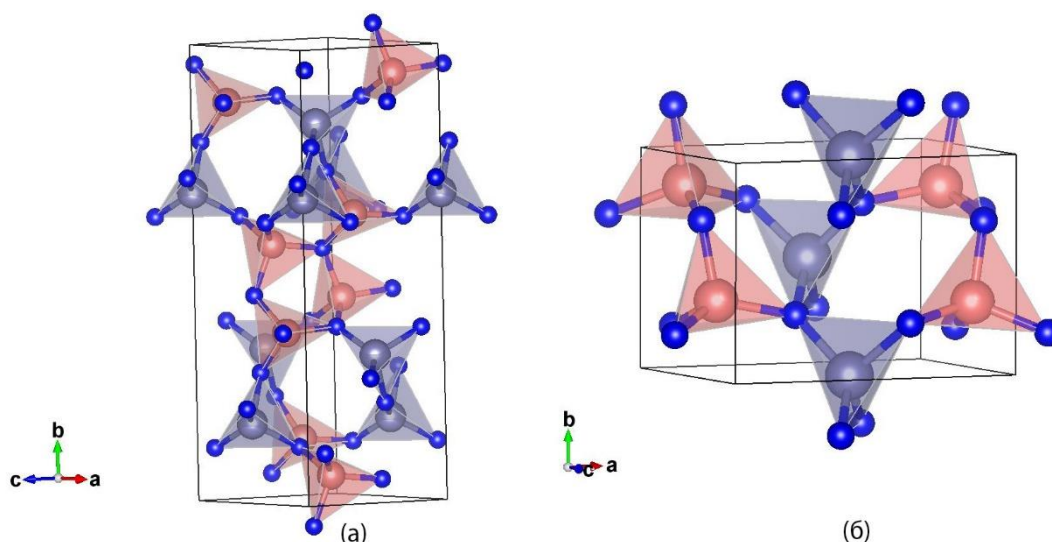


Слика 5.24. Визуелни приказ CrSi₂N₄ модификација: (а) *ext7*-тип структуре у просторној групи *Cm* (по. 8); (б) *ext8*-тип структуре у просторној групи *P2₁* (по. 4). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Још једна модификација нађена глобалном претрагом (GO) обележена је као *ext9*-тип структура и приказана је на Слици 5.25. (а). Ова структура испољава симетрију просторне групе *Cc* (по. 9), са параметрима јединичне ћелије $a=4.77$ Å, $b=15.02$ Å, $c=4.85$ Å и $\beta=118.89^\circ$, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала, док су сви структурни

параметри дати у Табели 5.23. Такође, параметри израчунати коришћењем LDA-PZ функционала дати су у Табели 5.24. У овој модификацији оба катјона, хром (Cr) и силицијум (Si), имају тетраедарску координацију са атомима азота (N) и везу остварују рогљевима. Растојање између катјона и ањона у CrN₄ тетраедрима је следеће 1 x 1.77 Å-N, 1 x 1.86 Å-N, 1 x 1.87 Å-N, 1 x 1.88 Å-N, док атоми силицијума (Si) остварују тетраедарску координацију са азотом (N) на два различита начина (међуатомско растојање је (Si₁) 1 x 1.72 Å-N, 1 x 1.73 Å-N, 1 x 1.77 Å-N, 1 x 1.79 Å-N, (Si₂) 1 x 1.73 Å-N, 1 x 1.75 Å-N, 2 x 1.77 Å-N).

Последња модификација је моноклинична структура означена као *ext10*-тип структура која испољава симетрију просторне групе $P2_1$ (но. 4) са параметрима јединичне ћелије $a=6.52$ Å, $b=4.66$ Å, $c=4.94$ Å и $\beta=90.99^\circ$, израчунатим са GGA-PBE функционалом. Оба катјона, хром (Cr) и силицијум (Si), имају тетраедарску координацију са атомима азота (N) и међусобно су повезани рогљевима. Међуатомско растојање у CrN₄ тетраедрима је 2 x 1.85 Å-N, 1 x 1.88 Å-N, 1 x 1.90 Å-N, док силицијум (Si) са атомима азота (N) формира два различита типа тетраедара са растојањем између атома (Si₁) 1 x 1.72 Å-N, 1 x 1.73 Å-N, 2 x 1.74 Å-N, (Si₂) 4 x 1.73 Å-N. Структура је приказана на Слици 5.25. (б), док су структурни параметри наведени у Табели 5.23. за прорачуне са GGA-PBE функционалом, а у Табели 5.24. за прорачуне помоћу LDA-PZ функционала.



Слика 5.25. Визуелни приказ CrSi₂N₄ модификација: (а) *ext9*-тип структуре у просторној групи Cc (но. 9); (б) *ext10*-тип структуре у просторној групи $P2_1$ (но. 4). Љубичасте, коралне и плаве сфере представљају атоме хрома, силицијума и азота.

Табела 5.23. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије, позиције атома и Викофови (Wyckoff) положаји за CrSi_2N_4 модификације нађене у екстремним условима методом глобалне претраге (GO), рударења података (DM) и методом атомске замене у примитивној ћелији (PСАЕ) и потом локално оптимизоване на *ab initio* нивоу помоћу GGA-PBE функционала.

Модификација и просторна група	Параметри ћелије (Å)	Позиције атома	Викофови (Wyckoff) положаји
PСАЕ- <i>ext1</i> -тип <i>P1</i> (no. 1)	$a=7.91$ $b=7.97$ $c=5.70$ $\alpha=90.10^\circ$ $\beta=90.02^\circ$ $\gamma=119.90^\circ$	Cr 0.00000 0.00000 0.00000	1a
		Cr 0.24551 0.49533 0.50114	1a
		Cr 0.82218 0.15878 0.50404	1a
		Cr 0.16810 0.07982 0.50254	1a
		Si 0.16985 0.76225 0.20816	1a
		Si 0.56827 0.81713 0.20780	1a
		Si 0.51583 0.16699 0.20696	1a
		Si 0.59620 0.33501 0.70966	1a
		Si 0.00001 0.67429 0.70889	1a
		Si 0.65441 0.73520 0.70945	1a
		Si 0.34091 0.41533 0.00023	1a
		Si 0.92536 0.34548 0.00087	1a
		N 0.73167 0.85821 0.97826	1a
		N 0.46655 0.28630 0.97861	1a
		N 0.04707 0.59857 0.97917	1a
		N 0.68612 0.89270 0.48014	1a
		N 0.44023 0.20812 0.47877	1a
		N 0.12469 0.64058 0.47743	1a
		N 0.39992 0.56878 0.23955	1a
		N 0.76754 0.24883 0.23745	1a
N 0.08608 0.92941 0.24526	1a		
N 0.40967 0.55826 0.74875	1a		
N 0.77205 0.26547 0.75631	1a		
N 0.77205 0.26547 0.75631	1a		
N 0.07720 0.92220 0.74988	1a		
N 0.41807 0.91757 0.15565	1a		
N 0.75176 0.58340 0.65960	1a		
N 0.09103 0.26324 0.99490	1a		
N 0.07405 0.24344 0.49913	1a		
СаВ ₂ О ₄ - <i>ext2</i> -тип <i>Rscn</i> (no. 56)	$a=8.51$ $b=14.10$ $c=4.87$	Cr 0.81331 0.66096 0.63361	8e
		Si 0.98760 0.62097 0.16476	8e
		Si 0.16273 0.56418 0.65566	8e
		N 0.87746 0.71952 0.28160	8e
		N 0.33343 0.43893 0.16854	8e
		N 0.99689 0.60577 0.81767	8e
N 0.33174 0.60430 0.82001	8e		
<i>ext3</i> -тип <i>P2₁/m</i> (no. 11)	$a=5.12$ $b=2.95$ $c=8.78$ $\beta=90.68^\circ$	Cr 0.58365 0.75000 0.67875	2e
		Si 0.24917 0.75000 0.00079	2e
		Si 0.08450 0.25000 0.69239	2e
		N 0.41005 0.25000 0.62947	2e
		N 0.06689 0.25000 0.36351	2e
		N 0.42284 0.25000 0.11141	2e
		N 0.91465 0.75000 0.10738	2e
<i>ext4</i> -тип <i>P2₁/m</i> (no. 11)	$a=5.09$ $b=2.94$ $c=9.10$ $\beta=101.05^\circ$	Cr 0.97651 0.75000 0.68484	2e
		Si 0.74831 0.75000 0.99904	2e
		Si 0.48101 0.25000 0.69502	2e
		N 0.54545 0.25000 0.89250	2e
		N 0.95210 0.25000 0.10795	2e
		N 0.86987 0.75000 0.36696	2e
		N 0.38973 0.25000 0.36265	2e
Al ₂ MgO ₄ - <i>ext5</i> -тип <i>Fd-3m</i> (no. 227)	$a=7.92$	Cr 0.87500 0.87500 0.87500	8a
		Si 0.50000 0.50000 0.50000	16d

		N	0.74048	0.74048	0.74048	32e
<i>ext6</i> -тип <i>Pm</i> (по. 6)	a=5.08 b=2.94 c=9.19 $\beta=95.57^\circ$	Cr	0.00000	0.00000	0.00000	1a
		Cr	0.43228	0.00000	0.61605	1a
		Si	0.92331	0.50000	0.60563	1b
		Si	0.20972	0.50000	0.30758	1b
		Si	0.71013	0.00000	0.30794	1a
		Si	0.49571	0.50000	0.01103	1b
		N	0.39166	0.00000	0.41350	1a
		N	0.52607	0.50000	0.20317	1b
		N	0.34221	0.00000	0.94773	1a
		N	0.26670	0.50000	0.65768	1b
		N	0.89215	0.50000	0.41336	1b
		N	0.79258	0.00000	0.66999	1a
		N	0.02557	0.00000	0.20286	1a
N	0.82069	0.50000	0.96096	1b		
<i>ext7</i> -тип <i>Cm</i> (по. 8)	a=15.39 b=2.98 c=7.41 $\beta=106.98^\circ$	Cr	0.00000	0.00000	0.00000	2a
		Cr	0.29527	0.00000	0.28435	2a
		Si	0.62160	0.00000	0.31479	2a
		Si	0.78205	0.00000	0.92011	2a
		Si	0.91115	0.00000	0.64719	2a
		Si	0.11433	0.00000	0.67238	2a
		N	0.81002	0.00000	0.16760	2a
		N	0.88170	0.00000	0.85955	2a
		N	0.51756	0.00000	0.13574	2a
		N	0.37575	0.00000	0.52057	2a
		N	0.02680	0.00000	0.77253	2a
		N	0.17448	0.00000	0.28268	2a
		N	0.22037	0.00000	0.84360	2a
N	0.60933	0.00000	0.54024	2a		
<i>ext8</i> -тип <i>P2₁</i> (по. 4)	a=5.53 b=5.01 c=5.56 $\beta=100.56^\circ$	Cr	0.87258	0.00000	0.86309	2a
		Si	0.09646	0.94658	0.38655	2a
		Si	0.43931	0.20213	0.81692	2a
		N	0.43308	0.40688	0.06185	2a
		N	0.66454	0.24545	0.64112	2a
		N	0.87046	0.67483	0.36146	2a
		N	0.00766	0.15903	0.13755	2a
<i>ext9</i> -тип <i>Cc</i> (по.9)	a=4.77 b=15.02 c=4.85 $\beta=118.89^\circ$	Cr	0.00000	0.67519	0.00000	4a
		Si	0.11344	0.12702	0.33026	4a
		Si	0.82228	0.93862	0.19452	4a
		N	0.14789	0.88245	0.49398	4a
		N	0.83847	0.04808	0.33951	4a
		N	0.98961	0.38140	0.15385	4a
		N	0.87877	0.21708	0.33730	4a
<i>ext10</i> -тип <i>P2₁</i> (по.4)	a=6.52 b=4.66 c=4.94 $\beta=90.99^\circ$	Cr	0.49143	0.00000	0.74957	2a
		Si	0.87267	0.33173	0.91824	2a
		Si	0.12575	0.33099	0.42351	2a
		N	0.62183	0.24952	0.00493	2a
		N	0.08088	0.19544	0.10180	2a
		N	0.61927	0.76094	0.49453	2a
		N	0.91886	0.19614	0.59931	2a

Табела 5.24. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије, позиције атома и Викофови (Wyckoff) положаји за CrSi_2N_4 модификације нађене у екстремним условима методом глобалне претраге (GO), рударења података (DM) и методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE) и потом локално оптимизоване на *ab initio* нивоу помоћу LDA-PZ функционала.

Модификација и просторна група	Параметри ћелије (Å)	Позиције атома			Викофови (Wyckoff) положаји	
CaB_2O_4 - <i>ext2</i> -тип <i>Pccn</i> (no. 56)	a=8.42 b=13.86 c=4.80	Cr	0.811808	0.661023	0.633616	8e
		Si	0.987054	0.621342	0.163831	8e
		Si	0.162465	0.564354	0.653761	8e
		N	0.877794	0.720547	0.283409	8e
		N	0.331962	0.438442	0.167223	8e
		N	0.994925	0.604715	0.815228	8e
		N	0.331656	0.604999	0.817490	8e
<i>ext3</i> -тип $P2_1/m$ (no. 11)	a=5.17 b=2.94 c=8.03 $\beta=91.72^\circ$	Cr	0.566775	0.750000	0.636870	2e
		Si	0.254075	0.750000	0.003842	2e
		Si	0.065787	0.250000	0.677867	2e
		N	0.384814	0.250000	0.615414	2e
		N	0.078314	0.250000	0.378178	2e
		N	0.426306	0.250000	0.125241	2e
		N	0.914226	0.750000	0.109828	2e
PCAE- <i>ext1</i> -тип <i>P1</i> (no. 1)	a=7.80 b=7.88 c=5.61 $\alpha=89.97^\circ$ $\beta=90.17^\circ$ $\gamma=119.97^\circ$	Cr	0.000000	0.000000	0.000000	1a
		Cr	0.243699	0.492994	0.503630	1a
		Cr	0.821050	0.158747	0.509284	1a
		Cr	0.162425	0.076420	0.504571	1a
		Si	0.167534	0.760427	0.208609	1a
		Si	0.568029	0.817673	0.209283	1a
		Si	0.511963	0.164704	0.208736	1a
		Si	0.591493	0.332370	0.710717	1a
		Si	0.998118	0.671173	0.709164	1a
		Si	0.654013	0.734959	0.710297	1a
		Si	0.338807	0.414429	0.004342	1a
		Si	0.922542	0.343182	0.005427	1a
		N	0.732161	0.858568	0.979609	1a
		N	0.462656	0.284139	0.980374	1a
		N	0.045299	0.595748	0.980301	1a
		N	0.686531	0.893797	0.481910	1a
		N	0.434298	0.204621	0.480177	1a
		N	0.123042	0.637792	0.477852	1a
		N	0.400163	0.568702	0.243874	1a
		N	0.764837	0.248224	0.243464	1a
		N	0.082239	0.926688	0.246946	1a
		N	0.407596	0.558778	0.752229	1a
		N	0.766926	0.261584	0.760931	1a
N	0.076153	0.919135	0.752183	1a		
N	0.416233	0.916369	0.154618	1a		
N	.748771	0.580867	0.659153	1a		
N	.088633	0.261749	0.001418	1a		
N	.072576	0.242309	0.506916	1a		
<i>ext4</i> -тип $P2_1/m$ (no. 11)	a=5.17 b=2.93 c=8.22 $\beta=101.05^\circ$	Cr	0.021549	0.750000	0.367244	2e
		Si	0.243893	0.750000	0.995544	2e
		Si	0.498446	0.250000	0.320541	2e
		N	0.445163	0.250000	0.109505	2e
		N	0.043601	0.250000	0.874404	2e
		N	0.158416	0.750000	0.615718	2e
		N	0.618378	0.250000	0.618557	2e
Al_2MgO_4 - <i>ext5</i> -тип <i>Fd-3m</i> (no. 227)	a=7.81	Cr	0.875000	0.875000	0.875000	8a
		Si	0.500000	0.500000	0.500000	16d

			N	0.740672	0.740672	0.740672	32e
<i>ext6</i> -тип <i>Pm</i> (по. 6)	a=5.06 b=2.90 c=8.69 $\beta=99.65^\circ$	Cr	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1a
		Cr	0.528413	0.000000	0.658477	0.658477	1a
		Si	0.015394	0.500000	0.651574	0.651574	1b
		Si	0.256110	0.500000	0.332870	0.332870	1b
		Si	0.764378	0.000000	0.336864	0.336864	1a
		Si	0.503264	0.500000	0.030368	0.030368	1b
		N	0.453527	0.000000	0.448981	0.448981	1a
		N	0.564487	0.500000	0.231420	0.231420	1b
		N	0.346815	0.000000	0.966388	0.966388	1a
		N	0.363581	0.500000	0.698741	0.698741	1b
		N	0.956479	0.500000	0.449405	0.449405	1b
<i>ext8</i> -тип <i>P2₁</i> (по. 4)	a=5.45 b=4.94 c=5.46 $\beta=100.36^\circ$	Cr	0.873221	0.000000	0.860249	0.860249	2a
		Si	0.095728	0.946040	0.386558	0.386558	2a
		Si	0.437839	0.196056	0.816729	0.816729	2a
		N	0.432676	0.397672	0.067042	0.067042	2a
		N	0.662544	0.244852	0.638404	0.638404	2a
		N	0.872078	0.673187	0.360197	0.360197	2a
		N	0.003260	0.160236	0.136953	0.136953	2a
		Cr	0.000000	0.672336	0.000000	0.000000	4a
<i>ext9</i> -тип <i>Cc</i> (по. 9)	a=4.74 b=14.67 c=4.76 $\beta=119.07^\circ$	Si	0.107429	0.128828	0.318973	0.318973	4a
		Si	0.811855	0.938416	0.176512	0.176512	4a
		N	0.142380	0.884163	0.481179	0.481179	4a
		N	0.822697	0.050061	0.316057	0.316057	4a
		N	0.982823	0.381331	0.143604	0.143604	4a
		N	0.874415	0.219172	0.333428	0.333428	4a
<i>ext7</i> -тип <i>Cm</i> (по. 8)	a=15.17 b=2.93 c=7.31 $\beta=106.78^\circ$	Cr	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	2a
		Cr	0.295678	0.000000	0.284922	0.284922	2a
		Si	0.621324	0.000000	0.312516	0.312516	2a
		Si	0.783885	0.000000	0.921926	0.921926	2a
		Si	0.912603	0.000000	0.645844	0.645844	2a
		Si	0.116433	0.000000	0.673910	0.673910	2a
		N	0.814461	0.000000	0.169447	0.169447	2a
		N	0.881894	0.000000	0.855883	0.855883	2a
		N	0.515480	0.000000	0.139199	0.139199	2a
		N	0.377490	0.000000	0.518565	0.518565	2a
		N	0.028307	0.000000	0.773620	0.773620	2a
		N	0.173849	0.000000	0.275907	0.275907	2a
		N	0.221462	0.000000	0.847188	0.847188	2a
N	0.612051	0.000000	0.540995	0.540995	2a		
<i>ext10</i> -тип <i>P2₁</i> (по. 4)	a=6.44 b=4.58 c=4.83 $\beta=91.51^\circ$	Cr	0.491401	0.000000	0.749489	0.749489	2a
		Si	0.869903	0.343679	0.917663	0.917663	2a
		Si	0.127342	0.344285	0.425556	0.425556	2a
		N	0.621538	0.248106	0.006365	0.006365	2a
		N	0.085142	0.211076	0.096970	0.096970	2a
		N	0.618017	0.764971	0.491682	0.491682	2a
		N	0.913577	0.213436	0.591766	0.591766	2a

Стога, истраживање енергетског пејзажа CrSi_2N_4 система резултирало је идентификацијом 10 структурних кандидата за које се очекује да буду релевантни у екстремним условима. Међу свим нађеним фазама, РСАЕ-тип фаза је једина која је откривена РСАЕ методом и има најнижу израчунату енергију на DFT-GGA нивоу

прорачуна, али такође и испољава најнижу симетрију просторне групе $P1$. Две фазе које испољавају највишу симетрију међу овим кандидатима су структуре добијене методом рударења података (DM), Al_2MgO_4 -тип и CaB_2O_4 -тип. Дакле, ови резултати указују на постојање великог броја хипотетичких структура које би могле бити релевантне у екстремним условима, а евентуална синтеза ових фаза би била од великог значаја због свог потенцијала за многе технолошке примене.

5.4. Резултати испитивања структура и напредних особина SiB_6 једињења

Испитивање SiB_6 система у циљу предвиђања структура и стицања увида у структурну стабилност могућих фаза које постоје у овом систему, засновано је на методи рударења података (DM). Користећи ову методу извршено је претраживање ICSD базе путем сличности са познатим кристалографским структурама. Сви потенцијални структурни кандидати који се појављују у ICSD бази података, издвојени су и потом локално оптимизовани на *ab initio* нивоу. Локална оптимизација, укључујући параметре ћелије и позиције атома, урађена је помоћу CRYSTAL17 кода.

Структурна оптимизација урађена је на DFT нивоу укључујући два различита функционала – локалне апроксимације густине (LDA) са Perdew-Zunger (PZ) корелационим функционалом [277] и генералисаног градијента апроксимације (GGA) са Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) функционалом [276]. Коришћени су базични сетови за све електроне базирани на орбиталама Гаусовог типа, конкретно у случају силицијума (Si) коришћен је [5s4p1d] базични сет [271, 272], док је за бор (B) коришћен [3s2p1d] базични сет [136, 309] и дати су у Табели 5.25.

У свакој структурној оптимизацији, Fock/KS матрикс смеша је постављена на 30%, а толеранције за конвергенцију енергије постављене су на 10^{-7} . Коришћена је мрежа К-тачака од 8 x 8 x 8 Monkhorst-Pack шеме. Рачунска стратегија, имплементирана у квантно хемијски програм CRYSTAL17, урађена је за тачну *ab initio* симулацију механичких и еластичних својстава кристалних материјала [310]. Тачан еластични тензор генерисан је помоћу кључне речи ELASTCON [311], а анализа и визуелизација еластичног тензора урађена је коришћењем ELATE кода [312].

Табела 5.25. Базични сет $[5s4p1d]$ за Si (састоји се од пет s, четири p и једне d функције), док је за В коришћен $[3s2p1d]$ базични сет.

Тип орбитале	Базични сет за Si			Базични сет за В		
	Експонент	Коефицијент скупљања	Коефицијент скупљања	Експонент	Коефицијент скупљања	Коефицијент скупљања
s	87645.8	0.000237		2.082E+03	1.850E-03	
	12851.8	0.00192		3.123E+02	1.413E-02	
	2786.28	0.0109		7.089E+01	6.927E-02	
	728.043	0.0496		1.985E+01	2.324E-01	
	219.516	0.1668		6.292E+00	4.702E-01	
	75.9006	0.363		2.129E+00	3.603E-01	
	29.4602	0.4051				
	11.9891	0.1504				
sp	165.958	-0.00884	0.00909	2.282E+00	-3.687E-01	2.312E-01
	39.3727	-0.0859	0.0601	4.652E-01	1.199E+00	8.668E-01
	12.7112	-0.0712	0.1952			
	4.7177	0.4147	0.3384			
	1.8482	0.6168	0.3006			
	0.7	0.1154	0.0648			
sp	4.1752	-0.0199	-0.0087	0.16	1.000E+00	1.000E+00
	1.4472	-0.1864	-0.00438			
	0.48	0.0967	0.2207			
sp	0.25	1.0	1.0			
sp	0.13	1.0	1.0			
d	0.13	1.0		0.5	1.0	

5.4.1. Предвиђање структура методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE) и методом рударења података (DM)

У циљу проналажења нових структура у SiB_6 систему, коришћена је метода на бази рударења података како би се пронашли сви могући A_6X структурни типови у ICSD бази [16, 18]. Конкретно, рударење података резултирало је претходно истраживаним структурама SiB_6 као што су c- SiB_6 (или CaB_6) тип, SiB_6 (*Cmca*) тип, SiB_6 ($P2_1/m$) тип, SiB_6 -81 ($R3m$) тип, SiB_6 ($Pnnt$) тип, као и следећи AX_6 структурни типови, који би заједно могли да се користе за испитивање другог хемијском система: PB_6 (или $\alpha\text{-B}_6\text{O}$) тип, $\beta\text{-B}_6\text{O}$ тип, BaN_6 тип, BaSi_6 тип, HgN_6 тип, OsOF_5 тип, Al_6Mn тип, Ga_6Pu тип, MoCl_6 ($P\text{-}3m1$) тип, MoCl_6 ($P\text{-}3c1$) тип, Au_6Sm тип, MnU_6 тип, PbN_6 ($Pna2_1$) тип, PbN_6 ($Pcnn$) тип, RbTe_6 тип, c- SF_6 тип, $LT\text{-SF}_6$ тип, SF_6 ($C\text{-}1$) тип, MoZn_6 тип, SrN_6 тип, TeOH_6 тип, CeCu_6 тип, WCl_6 ($R\text{-}3H$) тип, WCl_6 ($R\text{-}3H$) тип, WCl_6 ($P\text{-}3m1$) тип, XeF_6 ($P2_1/c$) тип, XeF_6 ($C2_1/c$) тип, XeF_6 ($Pc2_1n$) тип, PrAu_6 тип, Cu_6Nd тип и UCl_6 тип.

Додатних девет структурних кандидата генерисано је методом атомске замене у примитивној ћелији (PCAE) [227, 231], упркос томе што резултата нестехиометријским

једињењима. Обзиром да наведени прототипови нису уобичајени, истраживања базирана на рударењу података (DM) и методи атомске замене у примитивној ћелији (PСАЕ), резултирала су са 44 структурна кандидата у овом систему. Након структурне оптимизације на *ab initio* нивоу, укупан број структурних кандидата смањен је и четири коначне структуре издвојене су као енергетски најповољније без обзира на рачунски приступ. Израчуната енергија за ове четири издвојене структуре, означене као α -SiB₆, β -SiB₆, γ -SiB₆ и δ -SiB₆ модификације, дата је у Табели 5.26., за оба нивоа прорачуна, GGA-PBE и LDA-PZ. Велика количина енергетски неповољних структура није изненађујућа, пошто су многи прототипови из претраге засноване на рударењу података резултирали са неколико не-еквilibријумских структура у SiB₆ и другим матичним једињењима, или у не-стехиометријским једињењима, као што је раније запажено [79, 80, 313, 314].

Табела 5.26. Тоталне енергије (у E_h) и релативне енергије у поређењу са глобалним минимумом (α -SiB₆ структура узета као нула енергије у E_h), SiB₆ модификација нађених методом рударења података и потом локално оптимизованих са GGA-PBE и LDA-PZ функционалом.

Модификације	Тотална Енергија		Релативна Енергија	
	GGA-PBE (E _h)	LDA-PZ (E _h)	GGA-PBE (E _h)	LDA-PZ (E _h)
α -SiB ₆	-438.2996	-435.9498	0	0
β -SiB ₆	-438.2990	-435.9432	-0.0006	-0.0066
γ -SiB ₆	-438.2009	-435.8422	-0.0987	-0.1076
δ -SiB ₆	-438.1313	-435.7806	-0.1683	-0.1692

5.4.2. Упоредна анализа пронађених структура

Најзначајнији структурни кандидати пронађени испитивањем SiB₆ система су α -SiB₆, β -SiB₆, γ -SiB₆ и δ -SiB₆ модификације. Структура означена као α -SiB₆ модификација има најнижу израчунату енергију на оба нивоа прорачуна (GGA-PBE и LDA-PZ), док се δ -SiB₆ структура показала као највиша у енергији. Такође, од четири издвојене структуре, γ -SiB₆ модификација испољава највишу симетрију појављивањем у просторној групи *Pm-3m* (no. 221). У Табели 5.27. приказани су структурни подаци и параметри јединичне ћелије за четири предвиђена структурна кандидата, изабрана за даљу анализу и поређење са претходним експерименталним и теоретским резултатима, где су такви подаци доступни.

Поред експериментално познате кубичне SiB₆ структуре, недавно је пронађена и орторомбична фаза у просторној групи *Cmce* (no. 64) [81], а резултати добијени у оквиру овог испитивања су у доброј сагласности са онима који постоје за обе познате структуре

и то на оба нивоа прорачуна, GGA-PBE и LDA-PZ. Такође, запажено је да је у оба теоријска прорачуна која су укључивала SiB₆ структуре DFT-GGA и CASTEP, коришћен код који се заснива на робусним методама са базичним сетовима базираним на равним таласима (Plane Wave – PW) и псеудопотенцијалима (PPs) [79, 81]. Наши прорачуни LCAO-GGA-PBE се слажу са овим PW/PPs-GGA-PBE подацима, као што очекујемо и да се слаже са могућим PAW/PPs-GGA-PBE и FP/APW+LO-PBE прорачунима [315]. Такође, предвиђене су и две додатне структуре означене као α - и δ -SiB₆ модификације, за које не постоје претходни подаци, али се резултати структурне релаксације слажу између два нивоа прорачуна (GGA-PBE и LDA-PZ).

Табела 5.27. Израчунати параметри јединичне ћелије SiB₆ модификација и поређење са претходним експерименталним и теоретским резултатима где су доступни. Локална оптимизација урађена је помоћу DFT (GGA) и (LDA) апроксимација.

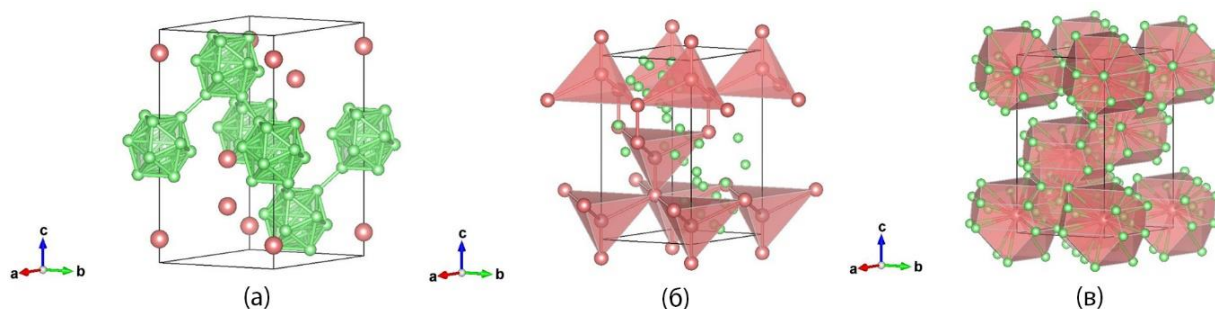
Модификација	Експеримент/Теорија (Å)	GGA-PBE (Å)	LDA-PZ (Å)
α -SiB ₆	<i>n.a.</i>	a=6.16 c=12.08	a=6.16 c=11.69
β -SiB ₆	a=5.8443 b=11.0988 c=8.3697 ^a	a=5.89 b=11.18 c=8.42	a=5.79 b=11.05 c=8.32
γ -SiB ₆	a=4.130 ^b a=4.13 ^b	a=4.16	a=4.11
δ -SiB ₆	<i>n.a.</i>	a=3.50 c=6.41	a=3.46 c=6.06

^aтеорија PW/PPs-GGA-PBE [81], ^bексперимент [78], ^cтеорија PW/PPs-GGA-PBE [79].

5.4.3. *Ab initio* оптимизација структура

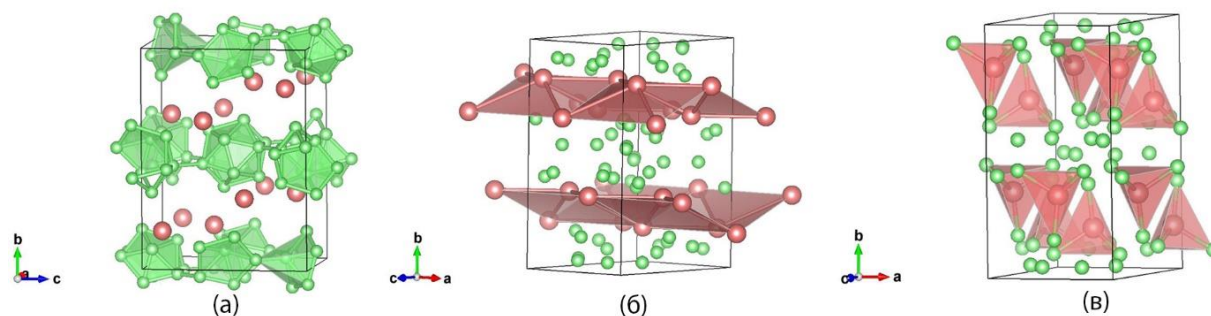
Енергетски најповољнија структура након *ab initio* оптимизације је структура означена као α -SiB₆ модификација и испољава симетрију просторне групе *R-3mH* (по. 166), са параметрима јединичне ћелије a=6.16 Å и c=12.08 Å, израчунате помоћу GGA-PBE функционала. Структура је приказана на Слици 5.26., док су структурни параметри дати у Табели 5.28. израчунати са GGA-PBE функционалом, а у Табели 5.29. са LDA-PZ функционалом. Прегледом литературе, чини се да је B12 икосаедар, као појединачна основна јединица α -ромбоедарског бора (α -B), основни структурни елемент за већину Si-B једињења [79, 316]. Ово је случај и у α -SiB₆ фази, са PB₆ структурним типом, као што је случај и код α -B₆O једињења [279, 314, 317, 318]. Атоми бора (B) формирају B12 икосаедар са међуатомским растојањем од 1.73 Å до 2.95 Å, док атоми силицијума (Si) у другом координационом полиедру (CP) формирају рогљевима повезане тетраедре са растојањем између атома Si-Si 1 x 2.45 Å и 3 x 3.89 Å.

Међутим, када се анализира растојање између атома бора (B) и силицијума (Si), запажа се да је атом силицијума (Si) окружен са само три атома бора (B) у првом координационом полиедру ($3 \times 2,005 \text{ \AA}$), и са чак 30 атома бора (B) у другом координационом полиедру, формирајући комплексан полиедар приказан на Слици 5.26. (в).



Слика 5.26. Визуализација α -SiB₆ тип модификације у просторној групи $R-3mH$ (но. 166) представљеном везом између: (а) B-B атома; (б) Si-Si атома; (в) Si-B атома у другом координационом полиедру. Коралне и зелене сфере представљају атоме силицијума и бора.

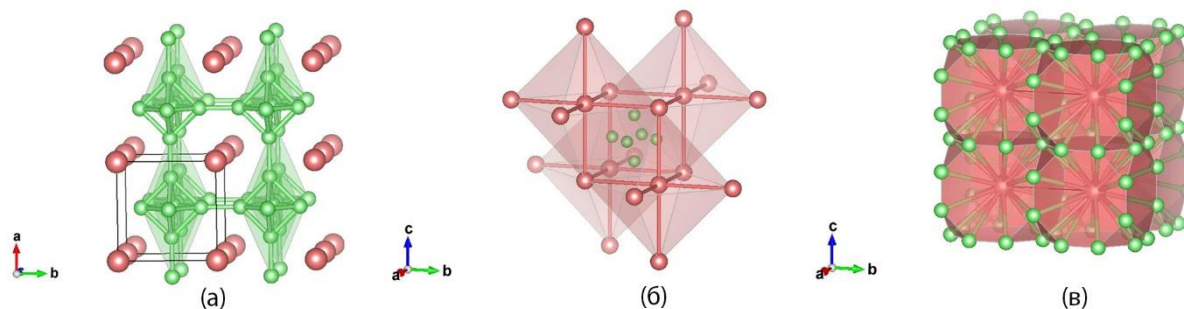
Други по рангирању у енергији структурни кандидат означен је као β -SiB₆ модификација и испољава симетрију просторне групе $Cmce$ (но. 64). Параметри јединичне ћелије ове модификације су $a=5.89 \text{ \AA}$, $b=11.18 \text{ \AA}$ и $c=8.42 \text{ \AA}$, израчунати са GGA-PBE функционалом и запажа се пет не-еквивалентних атома у структури Si₁, B₁, B₂, B₃ и B₄, за које су сви структурни подаци дати у Табели 5.28. Ова орторомбична структура састоји се од три слоја икосаедара које формирају атоми бора (B), са слојевима силицијумових (Si) атома између њих (Слика 5.27. (а)). Као и у претходној α -SiB₆ фази, атоми бора (B) у овој β -SiB₆ модификацији формирају четири различита B₁₂ икосаедра са међуатомским растојањем од 1.73 \AA до 2.87 \AA . Међутим, у другом координационом полиедру (CP) атоми силицијума (Si) имају тетрадарску координацију са растојањем између атома $2 \times 3.64 \text{ \AA}$ и $2 \times 3.98 \text{ \AA}$ (Слика 5.27. (б)). Испитивањем везивања Si-B атома, чини се да је унутар првог координационог полиедра (CP), атом силицијума (Si) окружен са четири атома бора (B) формирајући тиме тетраедре са растојањем међу атомима $1 \times 2.02 \text{ \AA-B}$, $1 \times 2.06 \text{ \AA-B}$ и $2 \times 2.08 \text{ \AA-B}$, што је приказано на Слици 5.27. (в).



Слика 5.27. Визуализација β -SiB₆ тип модификације у просторној групи *Cmc* (по. 64) представљеном везом између: (а) В-В атома; (б) Si-Si атома; (в) Si-B атома у другом координационом полиедру. Коралне и зелене сфере представљају атоме силицијума и бора.

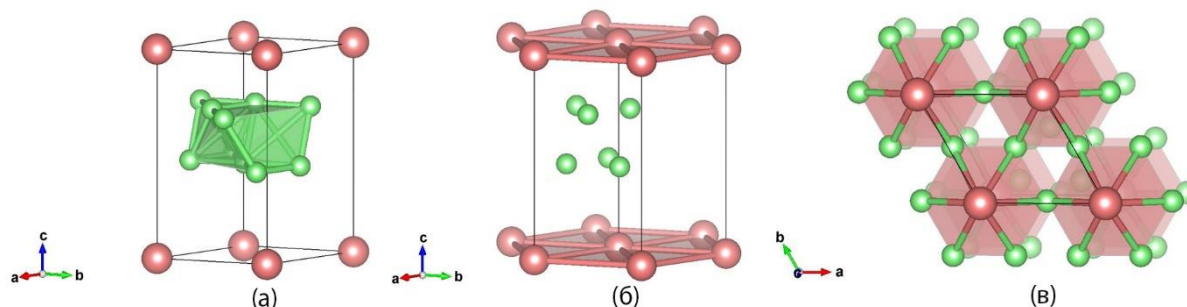
Можда најистраженија структура у силицијум-хексабориду (SiB₆), експериментално и теоријски, нађена је као кубична структура и названа γ -SiB₆ фаза. Појављује се у просторној групи *Pm-3m* (по. 221) и приказана је на Слици 5.28., а сви структурни подаци дати су у Табелама 5.28. и 5.29., израчунати са GGA-PBE и LDA-PZ функционалом. Претходни извештаји наводе параметре јединичне ћелије од $a=4.130$ Å што се поклапа са овде датим резултатима израчунатим са GGA-PBE ($a=4.16$ Å) и LDA-PZ ($a=4.11$ Å) функционалима (Табела 5.27.). Први извештаји о SiB₆ једињењу описали су га као кубичну фазу и указали да је изоморфан са CaB₆ једињењем [78].

Стога, у овој γ -SiB₆ модификацији атоми бора (В) имају координацију са 5 атома где је растојање међу атомима 1×1.66 Å и 4×1.77 Å, а структура је приказана на Слици 5.28. (а). Поред тога, у другом координационом полиедру (CP) атоми силицијума (Si) су у октаедарској координацији са међуатомским растојањем од 6×4.16 Å (Слика 5.28. (б)). Такође, анализом Si-B растојања нађено је да су атоми силицијума (Si) окружени са 24 атома бора (В), са међуатомским растојањем 24×3.06 Å (Слика 5.28. (в)). Поред тога, потврђено је и да постоји јонска веза у изоморфној CaB₆ фази између групе бора и атома калцијума [319].



Слика 5.28. Визуализација γ - SiB_6 тип модификације у просторној групи $Pm-3m$ (по. 221) представљеном везом између: (а) В-В атома; (б) Si-Si атома; (в) Si-B атома у другом координационом полиедру. Коралне и зелене сфере представљају атоме силицијума и бора.

Последња од четири нађене модификације је ромбоедарска структура означена као δ - SiB_6 фаза. Ова структура испољава симетрију просторне групе $P3m1$ (по. 156), са параметрима јединичне ћелије $a=3.50 \text{ \AA}$ и $c=6.41 \text{ \AA}$, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала. Поред силицијума (Si), постоји и два различита атома бора, B_1 и B_2 , а сви структурни подаци дати су у Табелама 5.28. и 5.29., израчунати са GGA-PBE и LDA-PZ функционалима. У δ - SiB_6 типу структуре представљене хексагоналним осама, атоми бора (B) су у шестострукој координацији формирајући два различита типа октаедара са растојањем између атома (B_1) $2 \times 1.74 \text{ \AA}$ -B, $2 \times 1.77 \text{ \AA}$ -B, $2 \times 1.95 \text{ \AA}$ -B, (B_2) $4 \times 1.75 \text{ \AA}$ -B, $2 \times 1.95 \text{ \AA}$ -B (Слика 5.29. (а)). Поред тога, атоми силицијума (Si) који такође имају октаедарску координацију са међуатомским растојањем од $6 \times 3.50 \text{ \AA}$ формирају слојевиту структуру са октаедрима бора позиционираним између ова два слоја (Слика 5.29. (б)). Анализом Si-B растојања запажа се да су атоми силицијума (Si) окружени са шест атома бора (B), са растојањем између атома $6 \times 2.48 \text{ \AA}$, што је и приказано на Сlici 5.29. (в).



Слика 5.29. Визуализација δ - SiB_6 тип модификације у просторној групи $P3m1$ (по. 156) представљеном везом између: (а) В-В атома; (б) Si-Si атома; (в) Si-B атома. Коралне и зелене сфере представљају атоме силицијума и бора.

Табела 5.28. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије, позиције атома и Викофови (Wyckoff) положаји за SiB₆ модификације нађене методом рударења података (DM) и потом локално оптимизоване на *ab initio* нивоу помоћу GGA-PBE функционала.

Модификација и структурни тип	Просторна група	Параметри ћелије (Å)	Позиције атома	Викофови положаји
α -SiB ₆ PB ₆ -тип	<i>R-3mH</i> (no. 166)	a=6.16 c=12.08	Si 0.000000 0.000000	6c
			0.898652	18h
			B 0.150405 0.300810	18h
			0.527650	
			B -0.104630 -0.209260	
			0.618452	
β -SiB ₆ <i>Cmca</i> -B ₆ Si	<i>Cmce</i> (no. 64)	a=5.89 b=11.18 c=8.42	Si 0.000000 0.825124 0.876686	8f
			B 0.734869 0.925007 0.973036	16g
			B 0.341293 0.039457 0.830441	16g
			B 0.000000 0.650575 0.938946	8f
			B 0.000000 0.396919 0.849121	8f
γ -SiB ₆ CaB ₆ -тип, SiB ₆ - кубична	<i>Pm-3m</i> (no. 221)	a=4.16	Si 0.000000 0.000000 0.000000	1a
			B 0.800175 0.500000 0.500000	6f
δ -SiB ₆	<i>P3m1</i> (no. 156)	a=3.50 c=6.41	Si 0.000000 0.000000 0.000000	1a
			B 0.831905 0.663809 0.465145	3d
			B 0.999478 0.499739 0.726170	3d

Табела 5.29. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије, позиције атома и Викофови (Wyckoff) положаји за SiB₆ модификације нађене методом рударења података (DM) и потом локално оптимизоване на *ab initio* нивоу помоћу LDA-PZ функционала.

Модификација и структурни тип	Просторна група	Параметри ћелије (Å)	Позиције атома	Викофови положаји
α -SiB ₆ PB ₆ -тип	<i>R-3mH</i> (no. 166)	a=6.16 c=11.69	Si 0.000000 0.000000 0.868964	6c
			B 0.149903 0.299806 0.528563	18h
			B -0.103858 -0.207715 0.618537	18h
β -SiB ₆ <i>Cmca</i> -B ₆ Si	<i>Cmce</i> (no. 64)	a=5.79 b=11.05 c=8.32	Si 0.000000 0.824075 0.875433	8f
			B 0.736220 0.925098 0.973414	16g
			B 0.341461 0.038884 0.830830	16g
			B 0.000000 0.650086 0.938827	8f
			B 0.000000 0.396399 0.850014	8f
γ -SiB ₆ CaB ₆ -тип, SiB ₆ - кубична	<i>Pm-3m</i> (no. 221)	a=4.11	Si 0.000000 0.000000 0.000000	1a
			B 0.799534 0.500000 0.500000	6f
δ -SiB ₆	<i>P3m1</i> (no. 156)	a=3.46 c=6.06	Si 0.000000 0.000000 0.000000	1a
			B 0.831926 0.663851 0.439282	3d
			B 0.999194 0.499597 0.712537	3d

5.4.4. Прорачунавање еластичних константи силицијум хексаборида (SiB₆)

Изненађујуће мали број студија је урађен на тему испитивања еластичних и механичких својстава силицијум хексаборида (SiB₆), узимајући при томе у обзир и теоријски и експериментални приступ. Већина експерименталних истраживања

посвећена је нестехиометријском SiB_6 или допираним једињењима [13, 320-323], док је недавно само неколико теоријских студија спроведено на SiB_6 [79, 81, 85]. У оквиру овог истраживања израчунате су C_{ij} еластичне константе за најважније SiB_6 модификације (α - SiB_6 , β - SiB_6 , γ - SiB_6 , δ - SiB_6), користећи GGA-PBE и LDA-PZ функционале, а добијени резултати су потом и упоређени са досадашњим теоријским подацима где су они доступни.

Кубична γ - SiB_6 модификација има свега три независне еластичне константе, конкретно C_{11} , C_{12} и C_{44} , које су дате у Табелама 5.30. и 5.31., израчунате коришћењем GGA-PBE, односно LDA-PZ функционала. Израчунате еластичне константе су у веома доброј сагласности са резултатима из претходних истраживања [79]. Такође, помоћу еластичних константи може се израчунати механичка стабилност одговарајућих модификација користећи критеријуме механичке стабилности [324, 325]. За кубичне кристале постоје три услова:

$$C_{44} > 0; \quad C_{11} - C_{12} > 0; \quad C_{11} + 2C_{12} > 0;$$

На основу резултата еластичних константи, запажа се да један од критеријума механичке стабилности није задовољен обзиром да је C_{44} константа негативна, што све указује да је кубична γ - SiB_6 модификација механички нестабилна [79].

Када је у питању α - SiB_6 фаза, ово је први извештај еластичних константи [226], израчунатих помоћу GGA-PBE и LDA-PZ функционала, а њихове вредности приказане су у Табелама 5.30. и 5.31. За хексагоналне фазе постоје четири услова механичке стабилности [324]:

$$C_{11} > |C_{12}|; \quad 2C_{13}^2 < C_{33} (C_{11} + C_{12}); \quad C_{44} > 0; \quad C_{66} > 0;$$

при чему је C_{66} константа израчуната помоћу формуле $C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$ [310, 311]. Израчуната у хексагоналној поставци на LDA нивоу прорачуна, чини се да је α - SiB_6 модификација механички стабилна. Такође, приказане су и неке додатне, C_{31} и C_{15} еластичне константе за ромбодарску јединичну ћелију.

Са нешто нижом орторомбичном симетријом, β - SiB_6 фаза има већи број независних еластичних константи. Оне су израчунате помоћу оба приступа, GGA и LDA (Табеле 5.30. и 5.31.), а резултати се подударују са резултатима претходних теоријских

испитивања [81]. За орторомбичне кристале, постоји чак шест услова механичке стабилности [324]:

$$\begin{aligned} C_{11} > 0; \quad C_{11}C_{22} > C_{12}^2; \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0; \\ C_{44} > 0; \quad C_{55} > 0; \quad C_{66} > 0; \end{aligned}$$

Израчуната β -SiB₆ модификација изгледа механички стабилна без обзира на примењену DFT методу, што је у складу и са претходним прорачунима, где је утврђено да је ова фаза механички и динамички стабилна [81].

Табела 5.30. Израчунате еластичне константе C_{ij} (GPa) за различите SiB₆ модификације користећи GGA апроксимацију и поређење са постојећим резултатима досадашњих истраживања.

C_{ij} (GPa)	GGA		
	α -SiB ₆	β -SiB ₆	γ -SiB ₆
C_{11}	80.39	187.47	362.06
C_{12}	-90.35	83.66	38.62
C_{13}	207.40	100.87	38.62
C_{15}	10.28	-	-
C_{21}	-	86.67	-
C_{22}	-	322.35	-
C_{23}	-	53.39	-
C_{31}	323.26	97.85	-
C_{32}	-	54.68	-
C_{33}	132.77	379.45	-
C_{44}	39.99	96.55	-8.70
C_{46}	-	-	-
C_{55}	-	118.88	-
C_{66}	85.37	64.39	-

Табела 5.31. Израчунате еластичне константе C_{ij} (GPa) за различите SiB₆ модификације користећи LDA апроксимацију и поређење са постојећим резултатима досадашњих истраживања.

C_{ij} (GPa)	LDA		
	α -SiB ₆	β -SiB ₆	γ -SiB ₆
C_{11}	380.48	165.19	404.76
		205 ^a	402.6 ^b
C_{12}	144.82	97.46	32.55
		79 ^a	19.3 ^b
C_{13}	69.75	109.01	-
		97 ^a	
C_{15}	28.99	-	-
C_{21}	-	101.32	-
C_{22}	-	352.39	-
		338 ^a	
C_{23}	-	66.19	-
		57 ^a	
C_{31}	69.94	112.28	-
C_{32}	-	68.81	-

C_{33}	249.68	409.08 397 ^a	-
C_{44}	39.80	102.57 100 ^a	-11.62 -4.13 ^b
C_{46}	-	-	-
C_{55}	-	117.45 123 ^a	-
C_{66}	117.83	63.65 72 ^a	-

^a[81], ^b[79].

5.4.5. Прорачунавање механичких својстава SiB_6 материјала

За три најзначајније SiB_6 модификације ($\alpha\text{-SiB}_6$, $\beta\text{-SiB}_6$ и $\gamma\text{-SiB}_6$) испитивана су и механичка својства где су израчунати модул стишљивости (bulk modulus B), модул смицања (shear modulus K), Јунгов модул еластичности (Young's modulus E), Поасонов коефицијент (Poisson's ratio ν) и Пугов критеријум (Pugh's criterion B/K), користећи GGA и LDA апроксимације. Вредност модула стишљивости (B) је за све три испитиване SiB_6 фазе предвиђена између 146.44 GPa и 153.43 GPa користећи GGA апроксимацију, а између 154.59 и 169.21 GPa када се примени LDA апроксимација (Табела 5.32.). Добијени резултати су у сагласности са другим теоријским студијама Si-B једињења, где је модул стишљивости (B) израчунат у опсегу између 118 GPa и 183 GPa [79, 81, 85]. Са друге стране, модул смицања (K) предвиђен је у широком опсегу од 22.21 GPa до 93.88 GPa користећи GGA, као и између 23.63 GPa и 92.09 GPa када се користи LDA метод. Оваква умерена подударност је сасвим логична, обзиром да литературни подаци о другим силицијум боридима показују још шири распон израчунатих вредности модула стишљивости B (39.6 – 157.4 GPa) [79, 85, 326]. Слично израчунат опсег за Јунгов модул еластичности (E) користећи обе апроксимације, GGA и LDA, упоредив је са вредностима 150 GPa – 358.8 GPa израчунатим код других Si-B једињења [79, 85, 326].

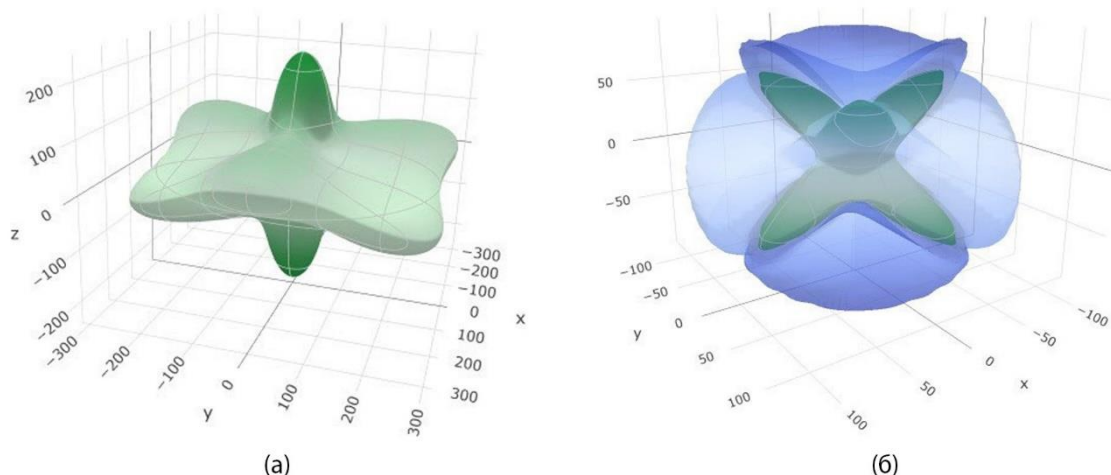
Табела 5.32. Израчунате вредности модула стишљивости B (GPa), модула смицања K (GPa), Јунговог модула еластичности E (GPa), Поасоновог коефицијента ν и Пуговог критеријума B/K , за различите SiB_6 модификације користећи LDA и GGA апроксимације.

Механичка својства	LDA			GGA		
	$\alpha\text{-SiB}_6$	$\beta\text{-SiB}_6$	$\gamma\text{-SiB}_6$	$\alpha\text{-SiB}_6$	$\beta\text{-SiB}_6$	$\gamma\text{-SiB}_6$
B	169.21	154.59	156.63	153.43	147.22	146.44
K	71.55	92.09	23.63	47.22	93.88	22.21
E	188.12	230.49	67.49	128.48	232.26	63.42
ν	0.32	0.25	0.43	0.36	0.24	0.43
B/K	2.36	1.68	6.63	3.25	1.57	6.59

Поред еластичних модула (B , K , E), испитивана је још једна веома значајна механичка карактеристика – Поасонов коефицијент (Poisson's ratio ν). Поасонов коефицијент ν представља негативни однос између латералних или трансверзалних и аксијалних напрезања при затезном оптерећењу и стога је међусобно повезан са Јунговим модулом еластичности (E) [76, 273]. Резултати DFT прорачуна показују да се вредност Поасоновог коефицијента ν креће у опсегу од 0.24 до 0.43, без обзира на рачунски приступ који је коришћен (Табела 5.32.) и у умереној је сагласности са вредностима од 0.17 до 0.35 које се наводе за разне силицијум бориде [79, 85, 326]. Такође, Поасонов однос пружа нам информације о дуктилности/кртости материјала који се испитује. Ако је вредност ν мања од 0.26, материјал ће бити крт, а ако је ова вредност већа од 0.26 материјал ће бити дуктилан. На основу резултата добијених коришћењем обе методе, LDA и GGA, чини се да β -SiB₆ фазу одликује кртость, док се за α -SiB₆ и γ -SiB₆ фазу сматра да су дуктилне (Табела 5.32.) [226].

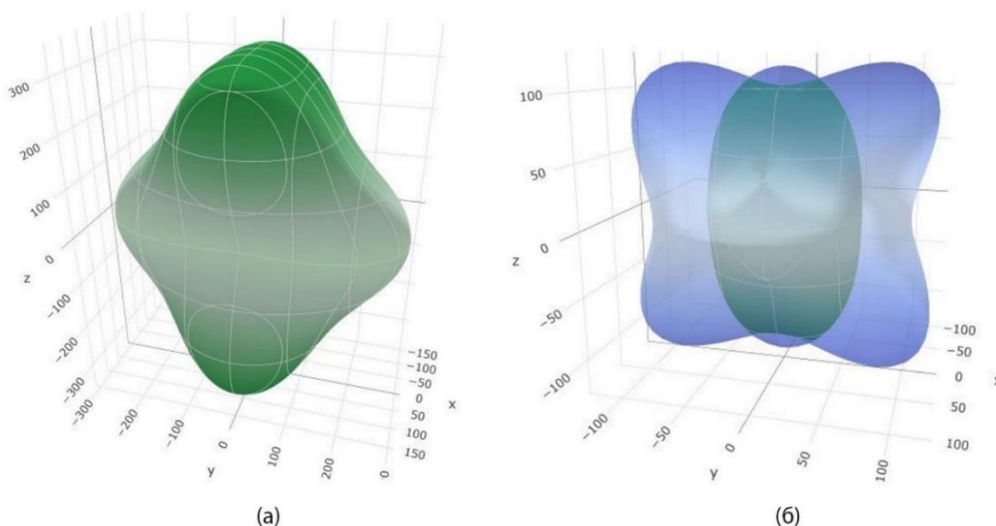
Ово се даље може истражити помоћу Пугове прогнозе кртости/дуктилности материјала емпиријским критеријумом B/K [327]. На основу Пуговог критеријума, критична вредност која одваја дуктилне и крте материјале је око или виша од 1.75. Конкретно, уколико је виша од ове вредности материјал ће се понашати дуктилно, док се материјал сматра кртим уколико је ова вредност нижа [328]. Стога, на основу B/K односа, β -SiB₆ фаза се одликује кртошћу, док α -SiB₆ и γ -SiB₆ фазе одликује дуктилност, без обзира на коришћени метод прорачуна (Табела 5.32.) [226].

Како би се приказала анизотропија Јунговог модула еластичности (E) и модула смицања (K), нацртане су 3D фигуре површинске анизотропије K и E модула испод сферних координата за α -SiB₆ фазу (Слика 5.30. (а)). Количина анизотропије зависи од степена одступања од сферног облика. Степен одступања између сфере и површина добијен у овом истраживању сугерише висок степен еластичне анизотропије, посебно у модулу смицања K (Слика 5.30. (б)), док Јунгов модул еластичности E показује најмањи степен одступања у xy равни (Слика 5.30. (а)).



Слика 5.30. 3D графике фигура површинске анизотропије: (а) Јунговог модула еластичности (E) и (б) модула смицања (K) за α -SiB₆ тип структуре.

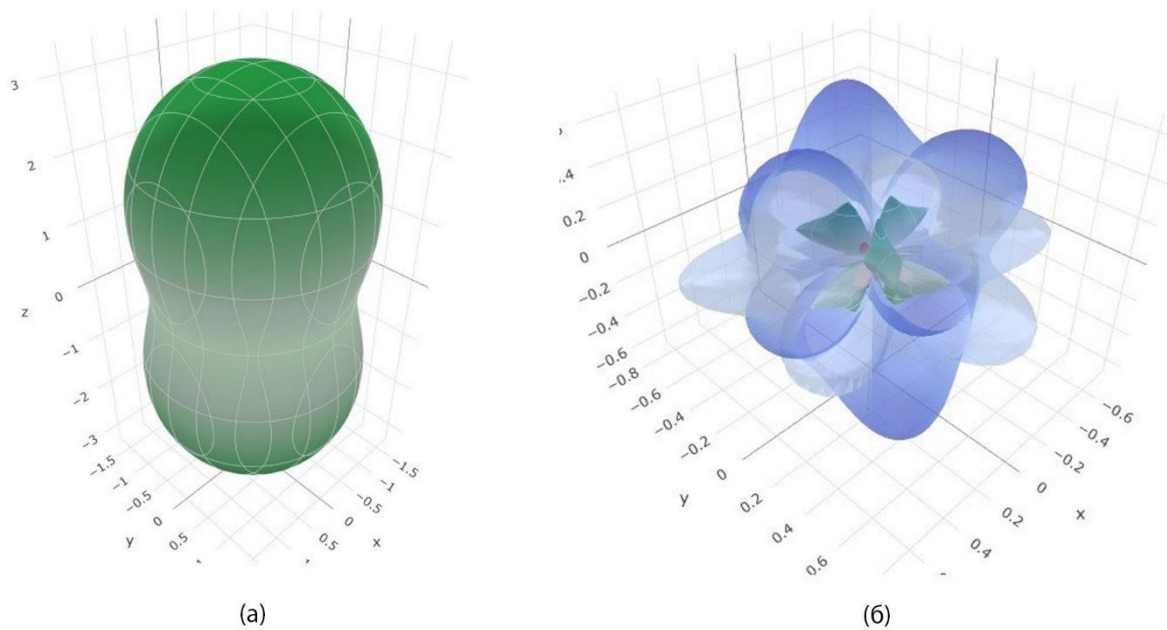
Такође, 3D фигуре површинске анизотропије Јунговог модула еластичности и модула смицања дате су и за β -SiB₆ фазу (Слика 5.31.). За разлику од α -фазе, β -SiB₆ фаза показује нижи степен еластичне анизотропије у Јунговом модулу (E) пошто је сфера израженија у све три равни (Слика 5.31. (а)), док је модул смицања (K) углавном сферичан у xy равни (Слика 5.31. (б)).



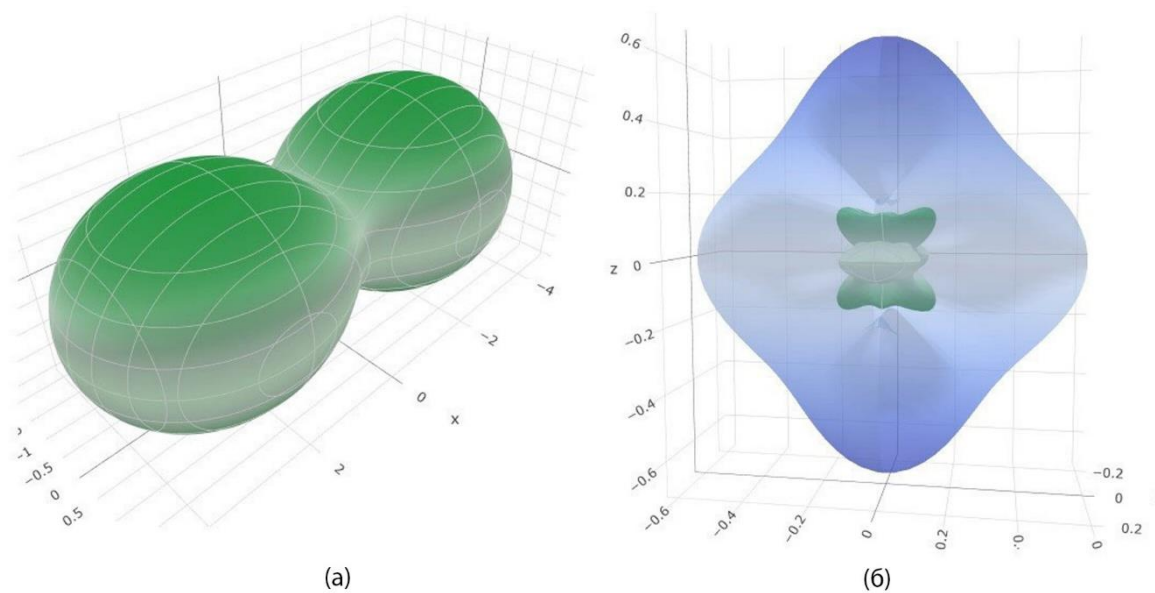
Слика 5.31. 3D графике фигура површинске анизотропије: (а) Јунговог модула еластичности (E) и (б) модула смицања (K) за β -SiB₆ тип структуре.

Поред тога, визуелизација и анализа анизотропије линеарне компресибилности и Поасоновог односа ν у 3D облику за обе фазе, α -SiB₆ и β -SiB₆, приказана је на Слици 5.32. (а) и (б). Запажа се мањи степен одступања од сферног облика за линеарну

компресибилност, док Поасонов однос одступа у великој мери, указујући тиме на висок степен еластичне анизотропије.



Слика 5.32. 3D графике фигура површинске анизотропије: (а) линеарне компресибилности и (б) Поасоновог односа (ν) за α -SiB₆ тип структуре.



Слика 5.33. 3D графике фигура површинске анизотропије: (а) линеарне компресибилности и (б) Поасоновог односа (ν) за β -SiB₆ тип структуре.

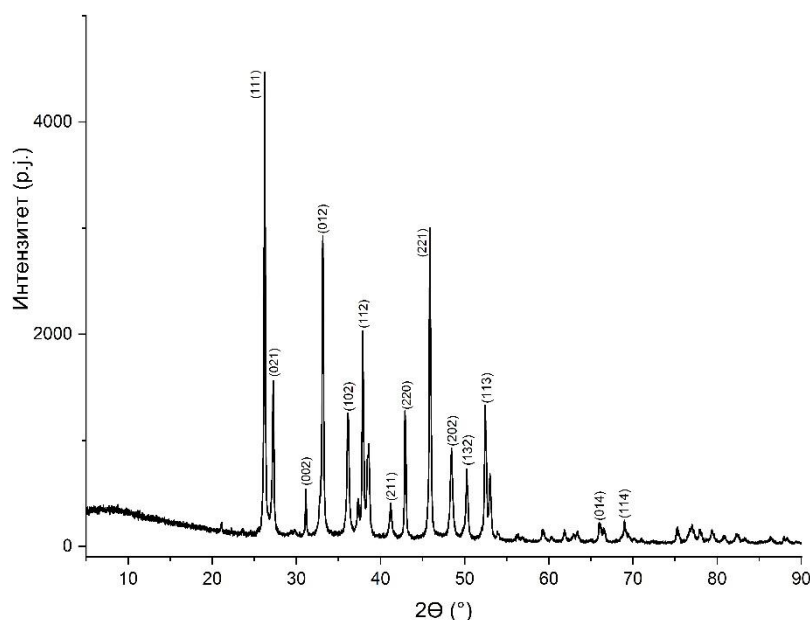
**6. Резултати и дискусија испитивања једињења калцијума
биогеног порекла**

6.1. Карактеризација сирових, некалцинисаних прахова CaCO_3 биогеног порекла

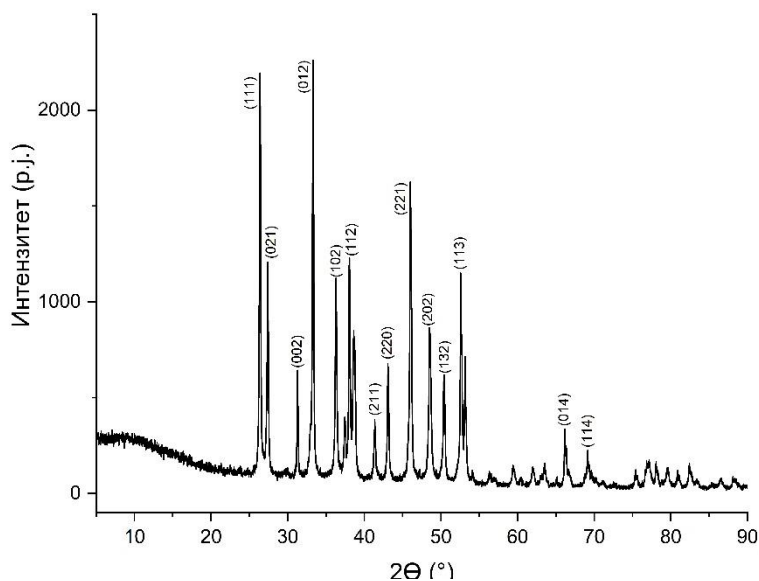
6.1.1. Фазна карактеризација прахова рендгенском структурном анализом (XRD)

На Сликама 6.1. – 6.6. приказани су резултати рендгенске дифракције шест сирових узорака, који су изоловани из различитих биолошких материјала и осушени на 105°C током 24 часа.

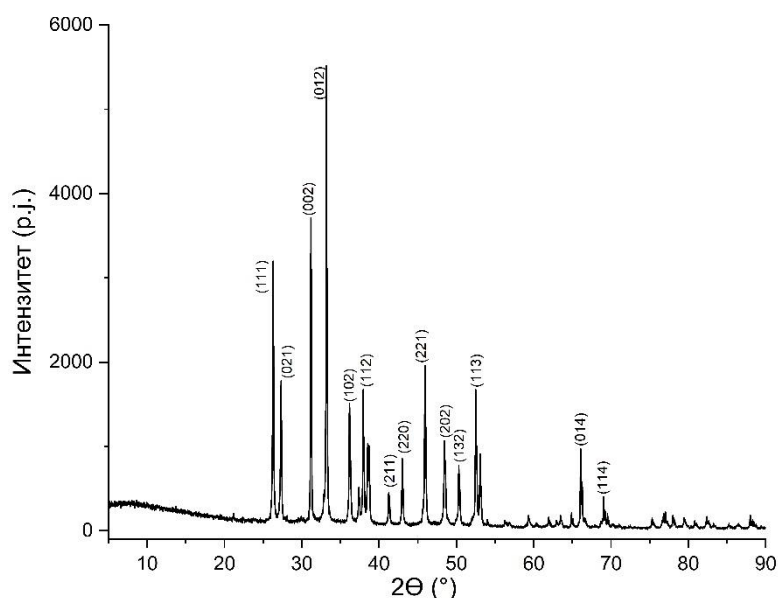
Прва три дијаграма представљају резултате анализе прахова добијених из љуштура шкољки *Arca noae*, *Anodonta cygnea* и морског пужа *Trochus radiatus* (Слика 6.1. – 6.3.). У ова три дијаграма примећујемо рефлексије које одговарају структури арагонита. Истиче се карактеристичан дифракциони максимум на Браговом углу од $26,22^\circ$ (2θ) који одговара (111) равни кристала арагонита. Поред тога, примећујемо и нешто мање дифракционе максимуме на угловима $27,22^\circ$, $33,14^\circ$, $36,11^\circ$, $37,89^\circ$, $42,90^\circ$, $45,85^\circ$ и $52,47^\circ$ (2θ). Ови углови се подударају са Милеровим индексима арагонита, конкретно – (021), (012), (102), (112), (220), (221) и (113), како је наведено у CSD:157993 - ICSD.



Слика 6.1. Рендгенски дифрактограм сировог праха добијеног из љуштуре морске шкољке *Arca noae* L., сушеног на 105°C током 24 h.



Слика 6.2. Рендгенски дифрактограм сировог праха добијеног из љуштуре речне шкољке *Anodonta cygnea* L., сушеног на 105°C током 24 h.



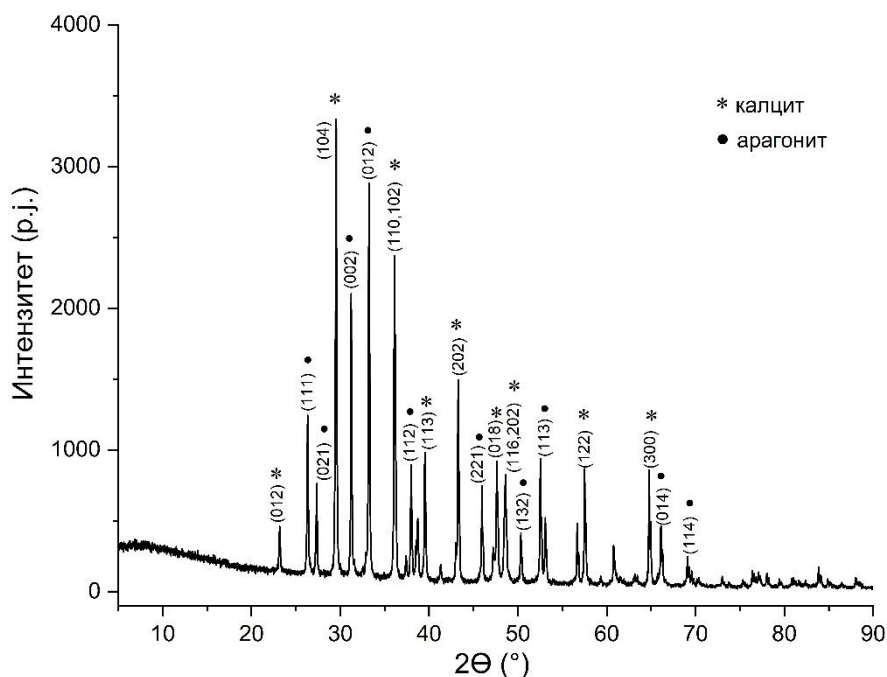
Слика 6.3. Рендгенски дифрактограм сировог праха добијеног из љуштуре морског пужа *Trochus radiatus* Gmelin, сушеног на 105°C током 24 h.

На Слици 6.4. приказани су резултати анализе сировог праха морске дагње *Mytilus edulis*. Ова шкољка представља још један пример калцијум карбонатног материјала. Међутим, за разлику од претходна три узорка где је XRD анализа показала једнофазни систем, у потпуности састављен из арагонита, ова шкољка показује и присуство калцита.

Најизраженији дифракциони максимум уочен је на Браговом углу од 29,41° што одговара Милеровом индексу (104) и указује на структуру калцита. Иза њега следи рефлексија која се јавља на углу од 33,14° са Милеровим индексом (012) и која је

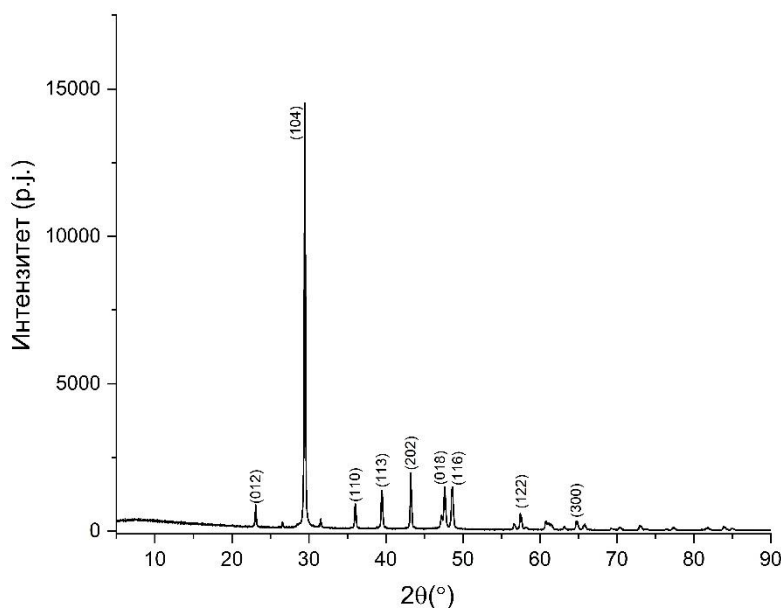
асоцирана са структуром арагонита. Трећи по интензитету је пик детектован на 36° , а који је настао преклапањем две рефлексије које се јављају на угловима од $36,07^\circ$ и $36,11^\circ$ (2θ). Прва рефлексија указује на структуру калцита, док друга упућује на арагонитну структуру. Милерови индекси (110,102) додељени су обема рефлексијама и тако обележени на дијаграму. Четврти по интензитету је максимум који се јавља на углу од $31,13^\circ$ што одговара равни у кристалу (002) и указује на структуру арагонита.

Слична је ситуација и код максимума који се јавља на 48° (2θ) где је такође дошло до преклапања пикова који се јављају на $48,45^\circ$ и $48,54^\circ$ (2θ), тако да су и овом максимуму додељени Милерови индекси за оба кристална облика CaCO_3 - (202) за арагонитну структуру и (116) за структуру калцита. Поред наведених углова, такође се примећују дифракциони максимуми на Браговим угловима $23,09^\circ$, $39,49^\circ$, $43,26^\circ$, $47,46^\circ$, $57,55^\circ$, и $64,85^\circ$ (2θ) који одговарају Милеровим индексима (012), (113), (202), (018), (122) и (300), а који су асоцирани са структуром калцита. Такође, дифракциони максимуми детектовани на угловима $26,22^\circ$, $27,22^\circ$, $37,89^\circ$, $45,85^\circ$, $50,24^\circ$, $52,47^\circ$, $66,08^\circ$ и $69,07^\circ$ (2θ) одговарају структури арагонита и њима припадају редом Милерови индекси (111), (021), (112), (221), (132), (113), (014) и (114). Стога, овај узорак показује присуство оба кристална облика калцијум-карбоната – калцита и арагонита, што је и обележено на дијаграму приказаном на Слици 6.4.

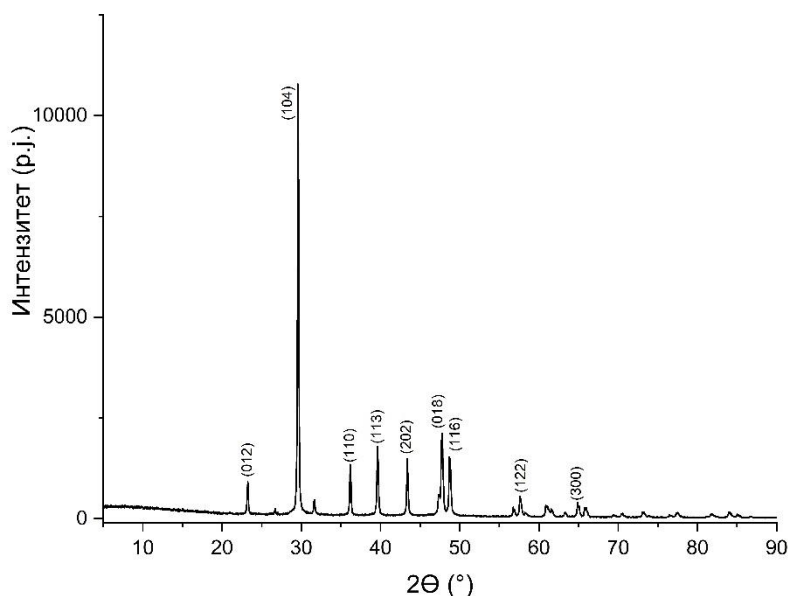


Слика 6.4. Рендгенски дифрактограм сировог праха добијеног из љуштуре морске шкољке *Mytilus edulis* L., сушеног на 105°C током 24 h.

Слике 6.5. и 6.6. приказују дифрактограме добијене анализом прахова добијених из љуски кокошијег *Gallus gallus* и ћурећег *Meleagris gallopavo* јајета. Оба дијаграма показују карактеристичан дифракциони максимум који се јавља на Браговом углу од $29,41^\circ$ (2θ) што одговара равни кристала (104) и структури калцита. Такође, уочени су и мањи дифракциони максимуми који се јављају на угловима од $23,09^\circ$, $36,07^\circ$, $39,49^\circ$, $43,26^\circ$, $47,46^\circ$, $48,54^\circ$, $57,55^\circ$, $64,85^\circ$ (2θ) који се подударају са Милеровим индексима (012), (110), (113), (202), (018), (116), (122) и (300) (према CSD:258973-ICSD).



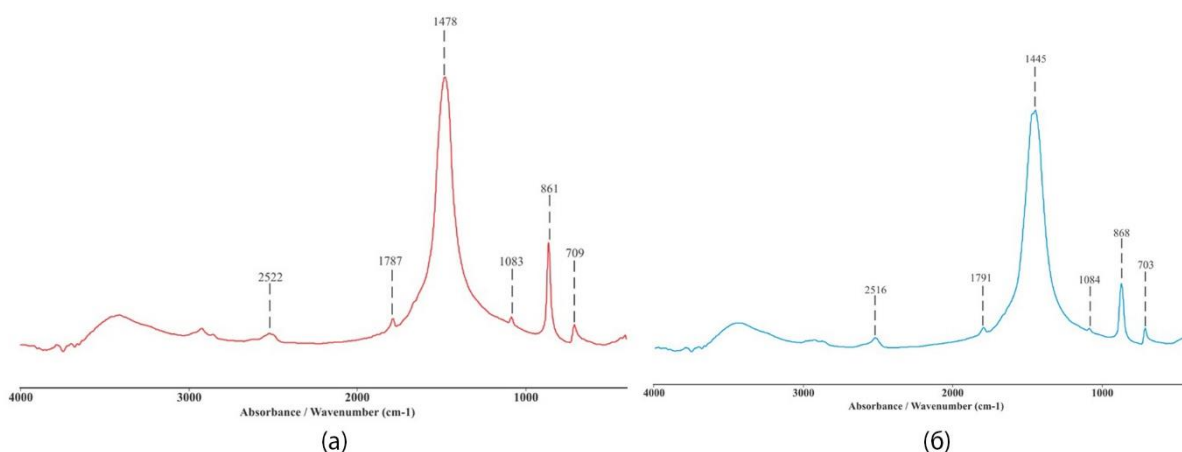
Слика 6.5. Рендгенски дифрактограм сировог праха добијеног из љуске кокошијег јајета *Gallus gallus* L., сушеног на 105°C током 24 h.



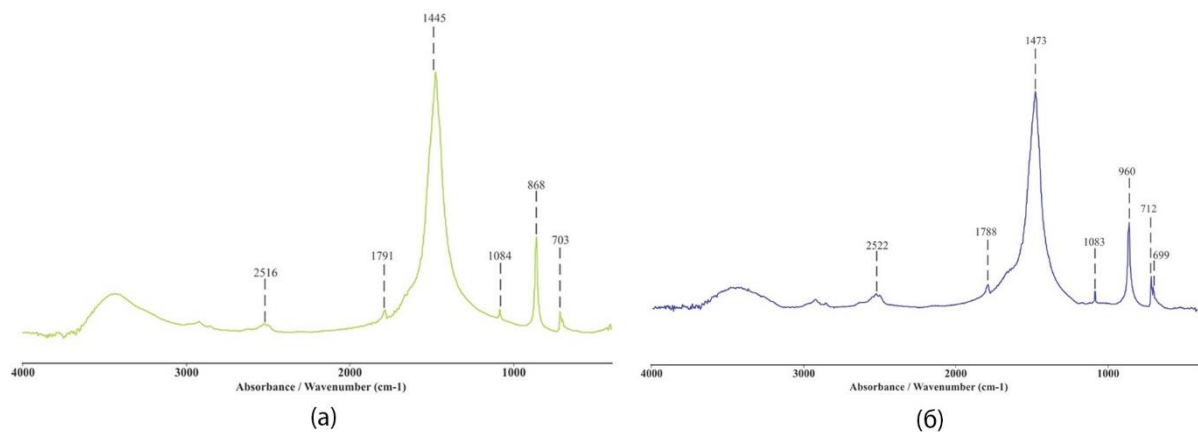
Слика 6.6. Рендгенски дифрактограм сировог праха добијеног из љуске ћурећег јајета *Meleagris gallopavo* L., сушеног на 105°C током 24 h.

6.1.2. Карактеризација површинских својстава материјала применом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом

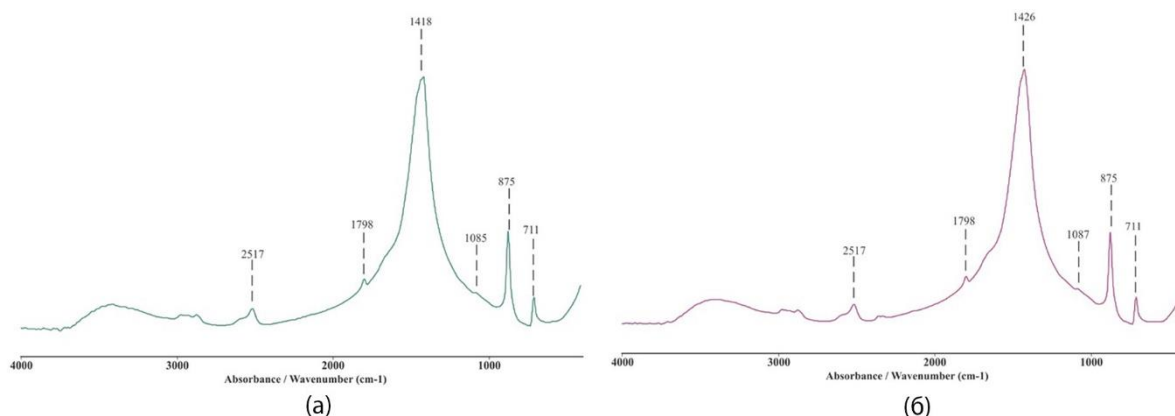
FTIR технике обезбеђују прецизан метод за детерминисање угљеничних система, па самим тим и биогеног калцита (Слике 6.7. – 6.9.). Калцит карактеришу високо анизотропне везе, састављене од анјона као CO_3^{2-} у минералу. Овај анјон има ковалентне везе које се понашају као вибратори, донекле независно од њиховог молекуларног окружења.



Слика 6.7. Инфрацрвени спектри сировог, некалцинисаног праха CaCO_3 пореклом из љуштура: (а) морске шкољке - *Arca noae* L. (б) морске шкољке - *Mytilus edulis* L.



Слика 6.8. Инфрацрвени спектри сировог, некалцинисаног праха CaCO_3 пореклом из љуштура: (а) морског пужа - *Trochus radiatus* G., (б) Дунавске шкољке - *Anodonta cygnea* L.



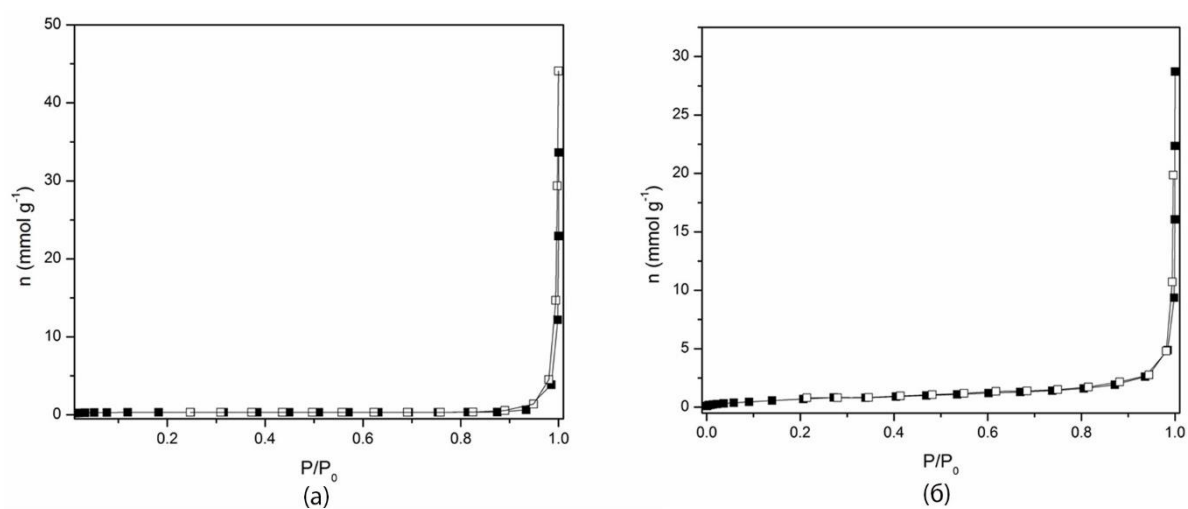
Слика 6.9. Инфрацрвени спектри сировог, некалцинисаног праха CaCO_3 пореклом из љуштуре: (а) кокошијих јаја - *Gallus gallus* L. (б) ћурећих јаја - *Meleagris gallopavo* L.

Вибрациони спектри CO_3^{2-} (Слике 6.7. – 6.9.) садрже модове који произилазе из режима симетричног истезања (ν_1), савијања ван равни (ν_2), асиметричног истезања (ν_3), савијања у равни (ν_4), поред два комбинована мода $\nu_1+\nu_3$ и $\nu_1+\nu_4$ [329, 330]. На основу овога, карбонатни пикови на 1798, 1458, 875, 850 и 711 cm^{-1} додељени су вибрационим модовима $\nu_1+\nu_3$, ν_3 , ν_2 и ν_4 . Од свих ових пикова посебно је интересантан пик на 711 cm^{-1} (ν_4) који на овој таласној дужини дефинише CO_3^{2-} минерал као калцит. Пикови на 2517 cm^{-1} ($\nu_1+\nu_3$) су карактеристични за системе са великом количином CO_3^{2-} . Такође, испитивани узорци имају широке пикове на 3400 cm^{-1} и указују на физички повезан молекула воде (О-Н) на површини.

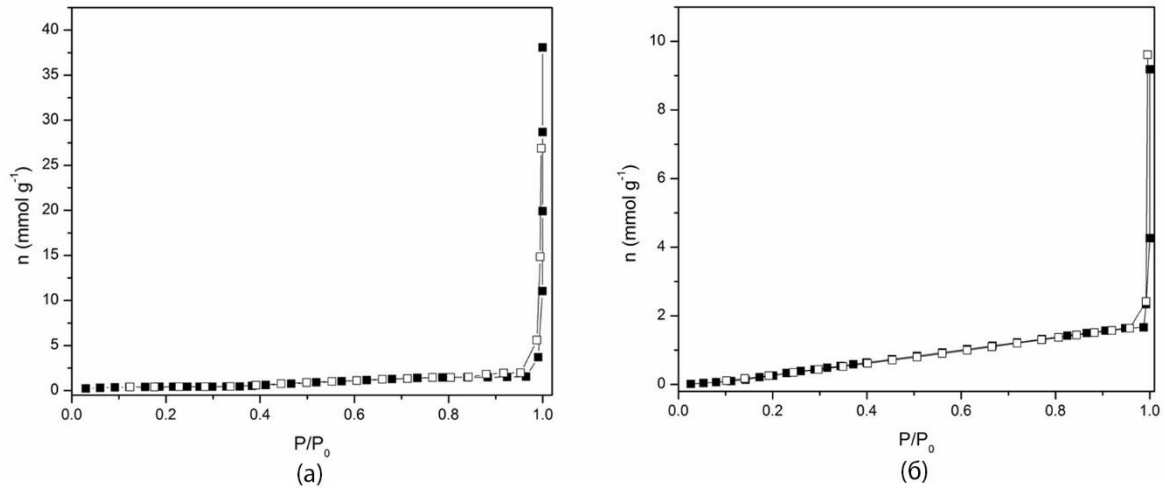
Пик који се појављује на 711 cm^{-1} (ν_4) и који на тој таласној дужини дефинише CO_3^{2-} минерал као калцит, присутан је у узорцима праха добијених из љуски јаја (Слика 6.9., а и б). Стога, ови резултати су у сагласности и са резултатима XRD анализе која је такође показала присуство калцита у праховима добијених из љуски јаја *Gallus gallus*, *Meleagris gallopavo*, док је у шкољкама CaCO_3 углавном заступљен у облику арагонита. Изузетак је само морска дагња *Mytilus edulis* код које су заступљене обе кристалне форме CaCO_3 , калцит и арагонит.

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

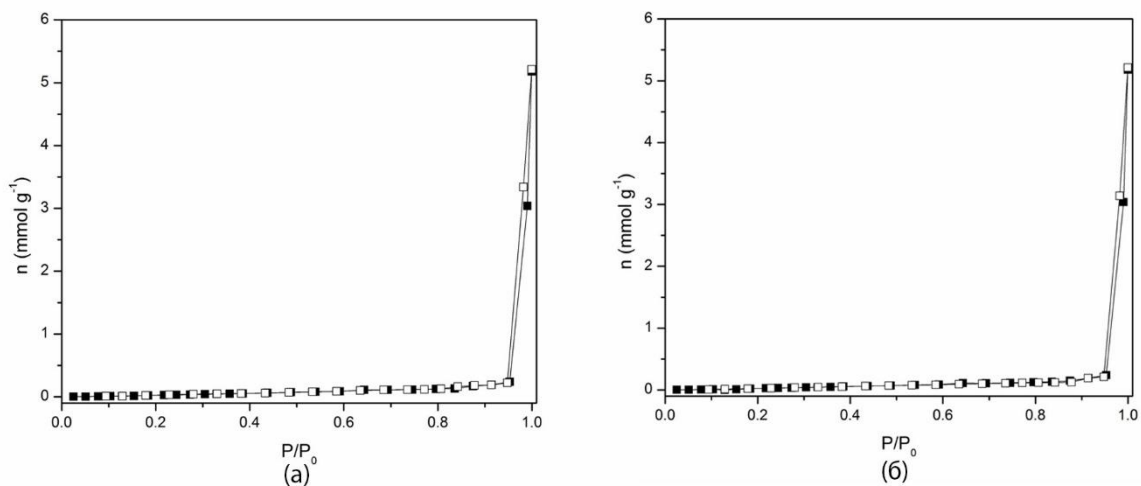
На Сликама 6.10 – 6.12. приказане су адсорпционе и десорпционе изотерме азота, дате као удео адсорбованог и десорбованог N_2 на сировим, некалцинисаним узорцима добијених из љуштурса морских шкољки и пужева *Arca noae*, *Mytilus edulis* и *Trochus radiatus*, речне шкољке *Anodonta cygnea* и љуски кокошијих *Gallus gallus* и ћурећих *Meleagris gallopavo* јаја, у функцији релативног притиска на -196°C . По IUPAC класификацији, изотерме су типа II и без хистерезисне петље, што је карактеристично за непорозне или макропорозне адсорбенте [331].



Слика 6.10. Адсорпционе и десорпционе изотерме азота адсорбованог на узорку добијеном из љуштуре: (а) морске шкољке нојева барка *Arca noae* L. и (б) морске дагње *Mytilus edulis* L. Пун симбол – адсорпција, отворени симбол – десорпција.



Слика 6.11. Адсорпционе и десорпционе изотерме азота адсорбованог на узорку добијеном из љуштуре: (а) морског пужа *Trochus radiatus* Gmelin и (б) речне шкољке *Anodonta cygnea* L. Пун симбол – адсорпција, отворени симбол – десорпција.

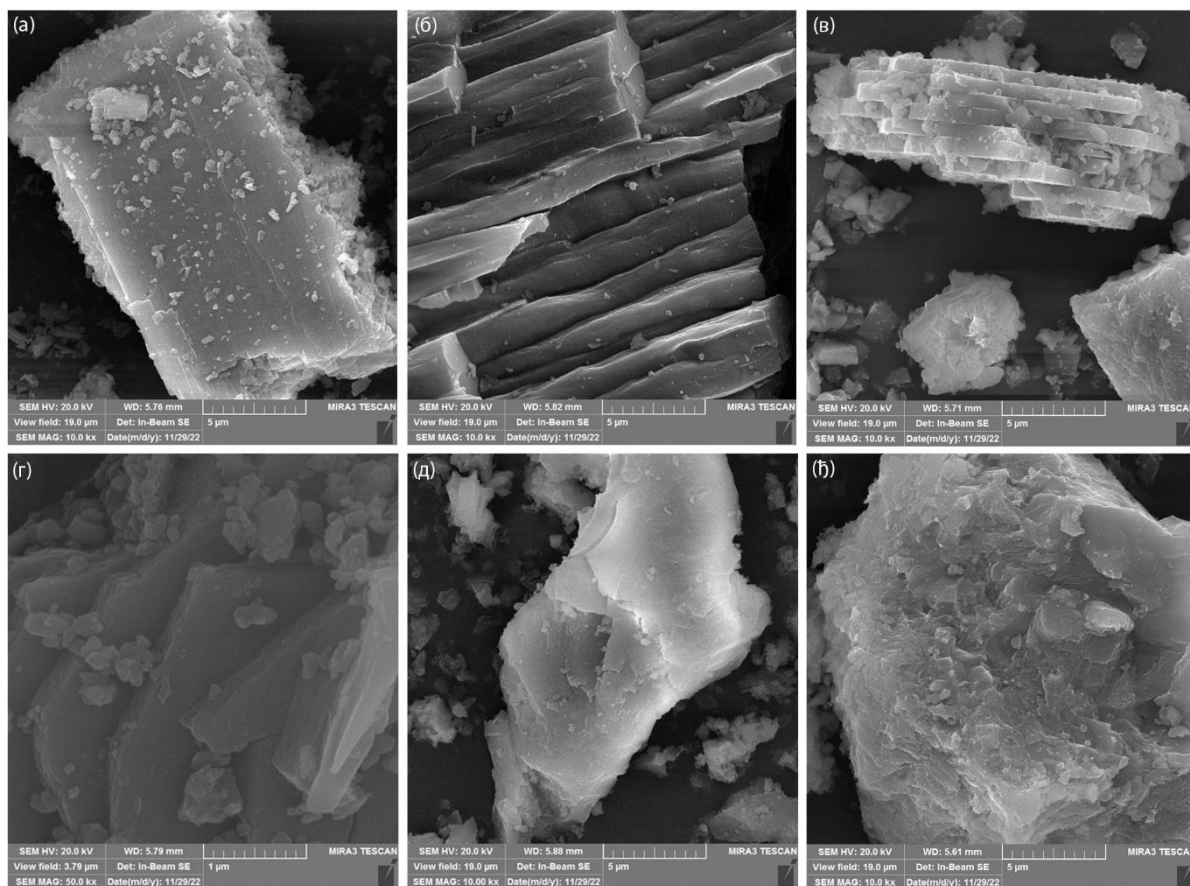


Слика 6.12. Адсорпционе и десорпционе изотерме азота адсорбованог на узорку добијеном из љуски: (а) кокошијих јаја *Gallus gallus* L. и (б) ћурећих јаја *Meleagris gallopavo* L. Пун симбол – адсорпција, отворени симбол – десорпција.

На основу приказаних адсорпционих изотерми, коришћењем ВЕТ једначине, израчунато је да је специфична површина, $S_{\text{ВЕТ}}$, за анализиране узорке испод лимита детекције анализатора ($<5\text{m}^2/\text{g}$).

6.1.4. Карактеризација рељефа површине сировог, некалцинисаног материјала применом скенирајуће електронске микроскопије

На Слици 6.13. приказани су FE-SEM микрографски снимци сирових, некалцинисаних узорака биогеног калцијум-карбоната различитог порекла. Анализом датих микрографија уочавају се два природна облика кристалне структуре калцијум-карбоната (CaCO_3), калцит и арагонит.



Слика 6.13. FE-SEM микрографски снимци сирових, некалцинисаних прахова биогеног CaCO_3 : (а) морска шкољка нојева барка – *Arca noae* L. (б) морска дагња – *Mytilus edulis* L. (в) морски пуж – *Trochus radiatus* Gmelin (г) речна шкољка – *Anodonta cygnea* L. (д) кокошија јаја – *Gallus gallus* L. (е) хурећа јаја – *Meleagris gallopavo* L.

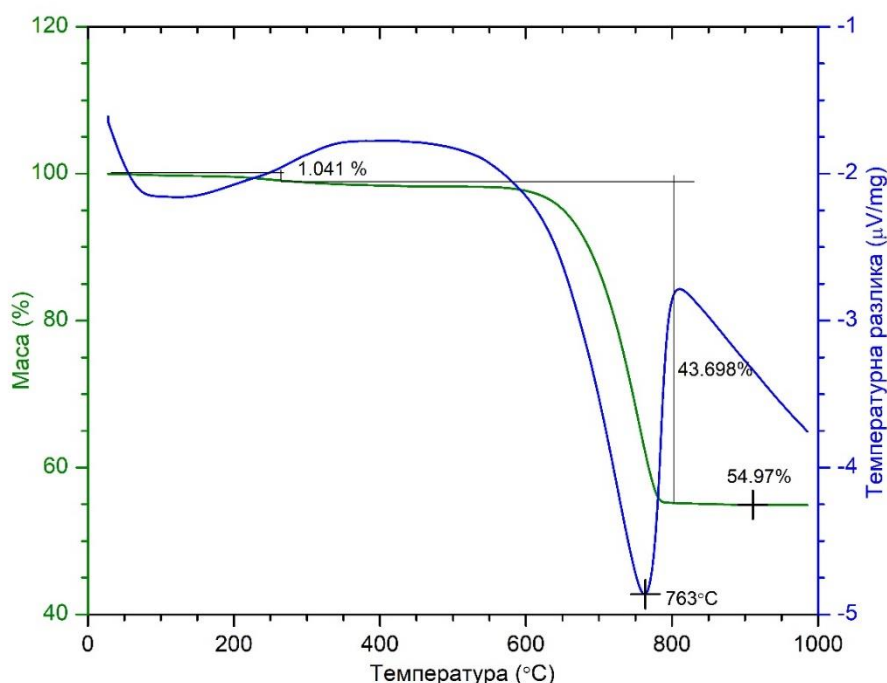
Прва од датих микрографија представља снимак сировог праха љуштуре морске шкољке *Arca noae*, где се запажа честица састављена из полиугаоних призматичних иглица арагонита (Слика 6.13., а). Микрографије које следе (Слика 6.13., б-г) представљају снимке сирових прахова љуштуре морске шкољке *Mytilus edulis*, морског пужа *Trochus radiatus* Gmelin и речне шкољке *Anodonta cygnea*. Ови снимци, направљени

на различитим увећањима показују ламеларну арагонитну структуру ових материјала. Честице приказане на снимцима састављене су из више арагонитних плоча.

На последње две микрографије приказани су прахови љуски кокошијег – *Gallus gallus* (Слика 6.13., д) и ћурећег – *Meleagris gallopavo* (Слика 6.13., ђ) јајета где је CaCO_3 у форми калцитне кристалне структуре. На овим снимцима примећују се честице неправилних, грудвастих форми и оштрих ивица. Снимци направљени на већим увећањима показују да је на површини ових кристала заступљена нанопорозност.

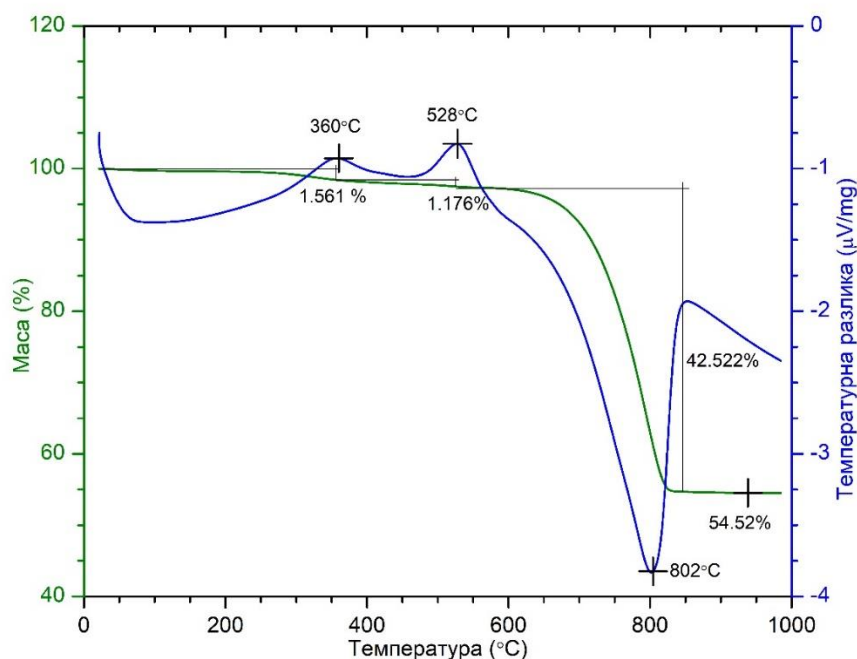
6.1.5. Диференцијална сканирајућа калориметрија и термогравиметријска анализа за одређивање термичких својстава сирових материјала

Слике 6.14.-6.19. показују резултате термалне DSC-TGA анализе сирових, некалцинисаних узорака. Овом анализом утврђене су температуре на којима долази до реакција разлагања, и добијени резултати су примењени у термичкој обради сирових прахова различитих материјала биогеног порекла.



Слика 6.14. DSC-TGA анализа сировог праха добијеног из љуштуре морске шкољке нојева барка *Arca noae* L.

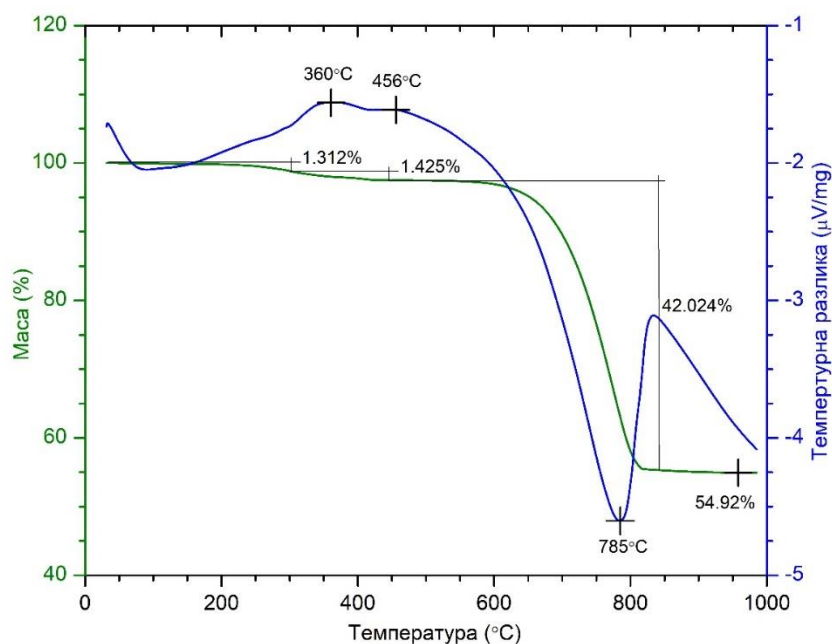
На Слици 6.14. приказан је дијаграм анализе сировог праха добијеног из љуштуре морске шкољке нојева барка *Arca noae*, где се запажа да је губитак у маси због органске материје износио отприлике око ~1%. Обзиром да се узорак праха добијен од ове морске шкољке претежно састоји из CaCO_3 , на температури око 763°C , уочен је губитак масе од 43,7%, што указује на то да је дошло до реакције разлагања.



Слика 6.15. DSC-TGA анализа сировог праха добијеног из љуштуре морске дагње *Mytilus edulis* L.

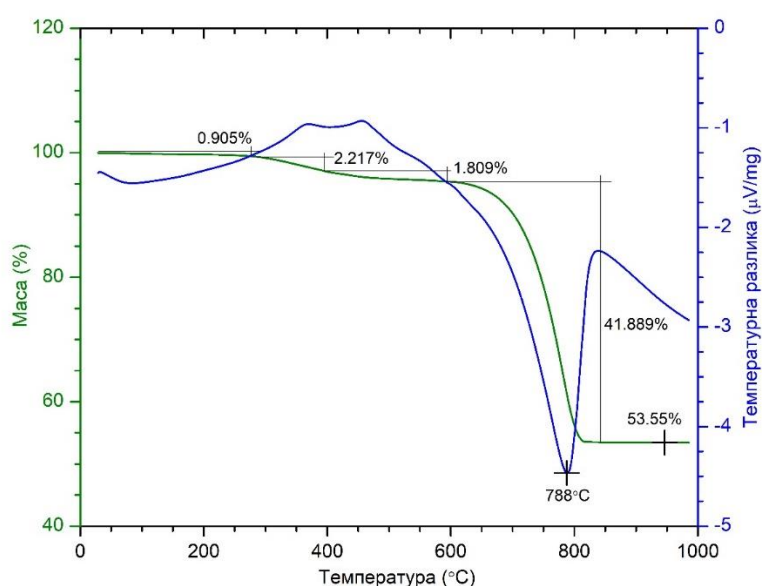
На Слици 6.15. приказан је дијаграм анализе праха добијеног из љуштуре морске дагње *Mytilus edulis*. Најпре се уочава губитак у маси од 1,6% који указује на ослобађање присутне влаге, а на температури нешто вишој од 500°C долази и до губитка у маси од 1,2% услед разлагања органске материје. Даљим повећањем температуре долази до разлагања CaCO_3 тако да се на температури од 802°C запажа губитак у маси од 42,5%.

Трећи дијаграм приказан на Слици 6.16., представља резултате анализе праха добијеног из љуштуре морског пужа *Trochus radiatus*. На температурама од око 360°C и 455°C запажају се губици у маси од 1,3% и 1,4% што указује на ослобађање присутне влаге у узорку и разлагање органске материје. Као и код претходних узорака, значајан губитак у маси услед декомпозиције CaCO_3 дешава се на нешто вишим температурама, тако да је на температури од 785°C детектован губитак у маси од 42,02%.



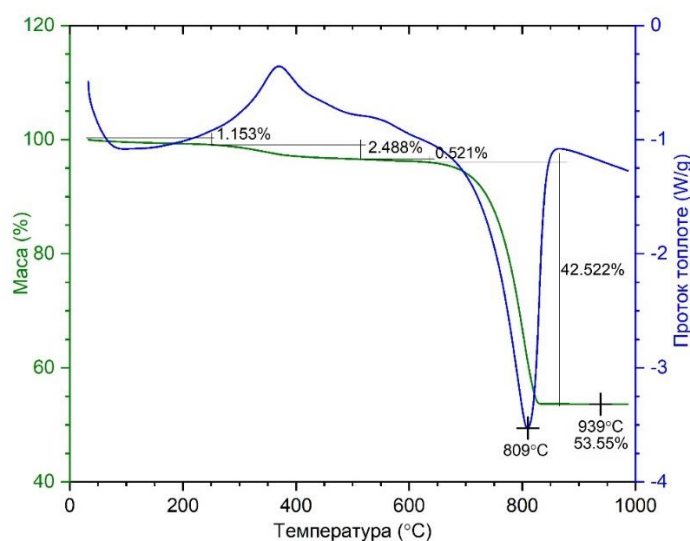
Слика 6.16. DSC-TGA анализа сировог праха добијеног из љуштуре морског пужа *Trochus radiatus* Gmelin.

Анализа праха добијеног из љуштуре речне дагње из Дунава *Anodonta cygnea* приказана на Слици 6.17. указује на губитак у маси од око 4-5% услед ослобађања воде и разлагања органске материје. Значајан губитак у маси од 41,9% који настаје декомпозицијом CaCO_3 као главне компоненте ових љуштура, забележен је на температури од 788°C.

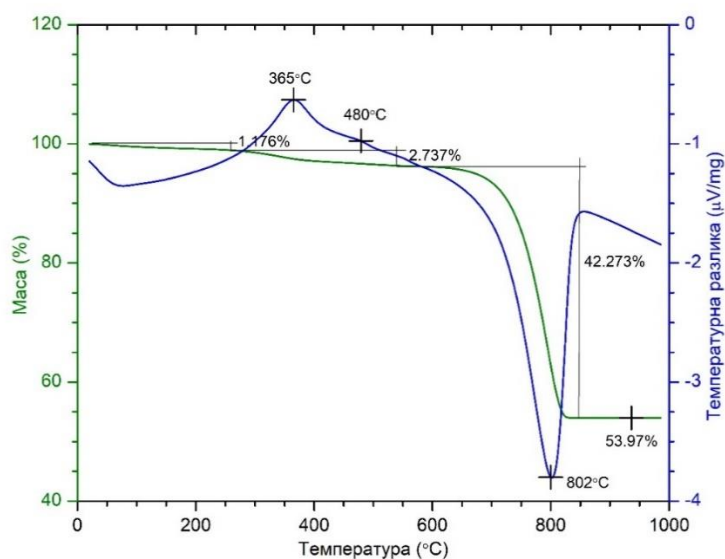


Слика 6.17. DSC-TGA анализа сировог праха добијеног из љуштуре речне дагње *Anodonta cygnea* L.

Према последња два дијаграма приказана на Сликама 6.18. и 6.19., анализа прахова добијених из љуски кокошијег *Gallus gallus* и ћурећег *Meleagris gallopavo* јајета, дала је сличне резултате. Код оба материјала забележен је губитак у маси од око 3-5% услед ослобађања влаге и разлагања органске компоненте. Температура на којој долази до значајног губитка масе услед разлагања CaCO_3 код праха кокошијег јајета износи 809°C са детектованим губитком масе од 42,6%. Слична вредност процентуалног губитка масе од 42,3% забележена је и анализом праха љуске ћурећег јајета, детектованог на температури од 802°C .

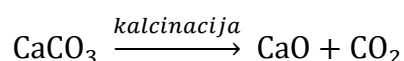


Слика 6.18. DSC-TGA анализа сировог праха добијеног из љуски кокошијег јајета *Gallus gallus* L.



Слика 6.19. DSC-TGA анализа сировог праха добијеног из љуски ћурећег јајета *Meleagris gallopavo* L.

На основу свих анализа запажа се да најпре долази до мањих губитака у маси за које се сматра да представљају резултат ослобађања физисорбоване воде. Након тога долази и до сагоревања органских материја у љуштурама шкољки, које су присутне у опсегу од 1-5%. Значајни губитак у маси повезује се са фазном трансформацијом калцијум карбоната (CaCO_3) у калцијум оксид (CaO). Ова декомпозиција прати појаву симетричног ендотермног пика, а забележена је у опсегу температура од 770°C па све до 810°C , варирајући у зависности од врсте материјала који се анализира. Општа формула декомпозиције калцијум-карбоната гласи:



Анализом добијених дијаграма примећује се да сви испитивани узорци имају сличан облик TGA криве, што указује на слична термијска својства материјала.

6.2. Карактеризација калцинисаних прахова CaCO_3 биогеног порекла

6.2.1. Фазна карактеризација калцинисаних прахова рендгенском структурном анализом

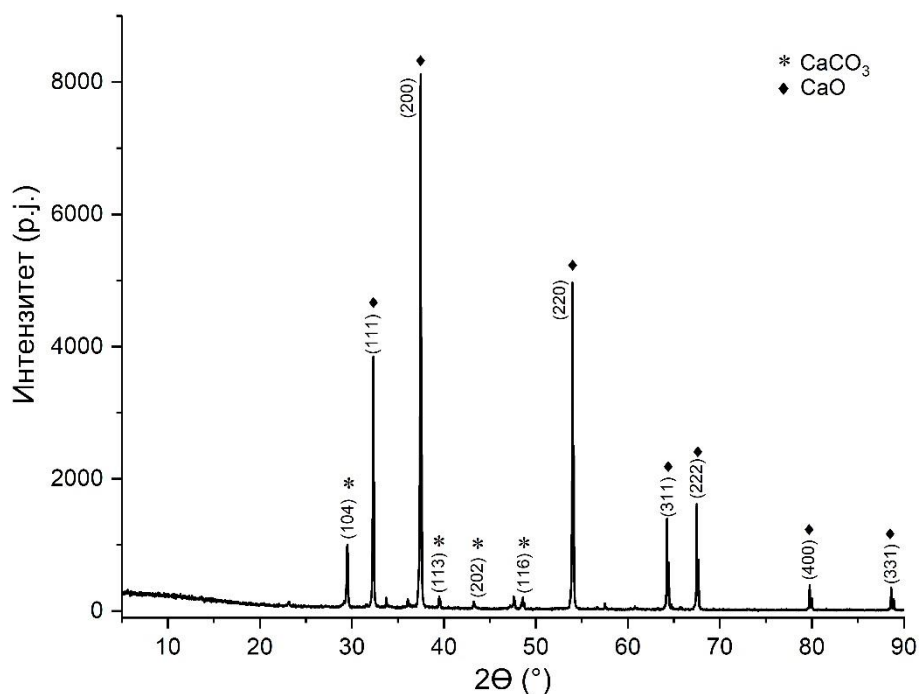
6.2.1.1. Рендгенска дифракциона анализа прахова калцинисаних на температурама одређеним диференцијалном термалном анализом

Резултати рендгенске дифракционе анализе прахова калцинисаних на различитим температурама приказани су на Сликама 6.20. - 6.25. Прахови су калцинисани на температурама на којима, према резултатима диференцијалне термалне анализе, долази до декомпозиције калцијум-карбоната и његовог преласка у калцијум-оксид.

На дијаграму приказаном на Слици 6.20. приказана је анализа праха добијеног из љуштуре морске шкољке нојева барка *Arca noae*, након калцинације на температури од 770°C у трајању од 4 часа. Запажа се карактеристичан дифракциони максимум на Браговом углу од $37,47^\circ$ (2θ), што одговара Милеровом индексу (200). Према интензитету појаве пикова, директно следе два дифракциона максимума на угловима од $32,30^\circ$ и $54,03^\circ$ (2θ) који одговарају Милеровим индексима (111) и (220). Поменуте рефлексије одговарају структури калцијум-оксида (CaO). Такође, уочавају се четири рефлексије нешто нижег интензитета које такође одговарају структури овог једињења, а детектоване

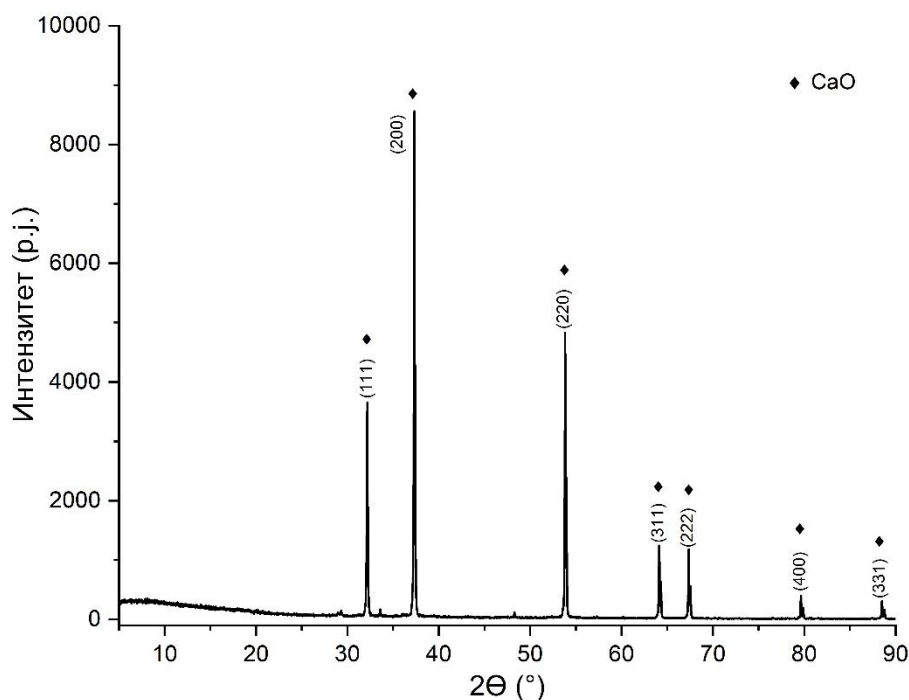
су на угловима $64,36^\circ$, $67,60^\circ$, $79,93^\circ$ и $88,85^\circ$ (2θ). Ове рефлексије одговарају следећим равнима у кристалу (311), (222), (400) и (331) на основу CSD:75786 (ICSD).

Ипак, забележено је да се поред рефлексија које одговарају структури СаО, појављују и рефлексије значајно нижег интензитета које указују на присуство калцита. Тако је на Браговом углу од $29,41^\circ$ (2θ) уочена рефлексија која одговара Милеровом индексу (104) и структури калцита. Поред ове, запажају се рефлексије и на Браговим угловима од $39,49^\circ$, $43,26^\circ$ и $48,54^\circ$ (2θ) што одговара Милеровим индексима (113), (202) и (116). Иако су ове рефлексије значајно нижег интензитета, указују на остатке СаСО₃ који процесом калцинације није потпуно прешао у калцијум-оксид (СаО).



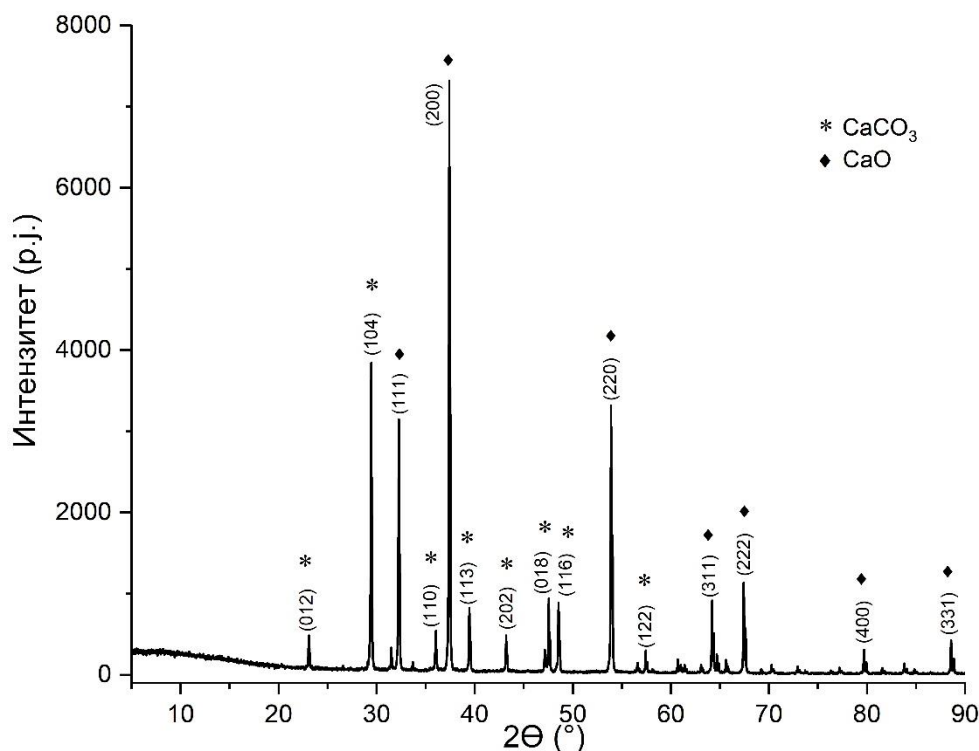
Слика 6.20. Рендгенски дифрактограм праха добијеног из љуштуре морске шкољке нојева барка *Arca noae* L., након калцинације на 770°C током 4 h.

На Слици 6.21. приказани су резултати анализе праха добијеног из љуштуре морске дагње *Mytilus edulis*, након калцинације истог праха на температури од 800°C у трајању од 4 часа. На овом дијаграму уочавају се рефлексије карактеристичне за структуру калцијум-оксида (СаО) са максимумима на Браговим угловима $32,30^\circ$, $37,47^\circ$, $54,03^\circ$, $64,36^\circ$, $67,60^\circ$, $79,93^\circ$, и $88,85^\circ$ (2θ). Овим рефлексијама одговарају следеће равни у кристалу (111), (200), (220), (311), (222), (400), и (331) према CSD:75786 (ICSD).



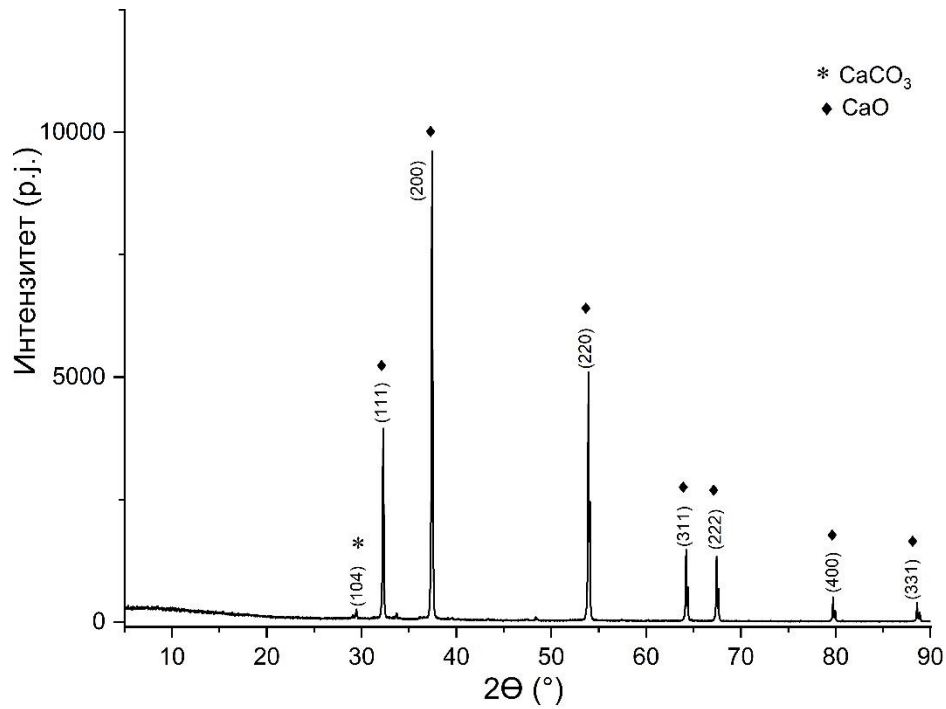
Слика 6.21. Рендгенски дифрактограм праха добијеног из љуштуре морске дагње *Mytilus edulis* L., након калцинације на 800°C током 4 h.

Резултати рендгенске структурне анализе праха добијеног из љуштуре морског пужа *Trochus radiatus* након излагања процесу калцинације на температури од 790°C у трајању од 4 часа приказани су на Слици 6.22. У овом дијаграму се поред већ наведених рефлексија карактеристичних за структуру калцијум-оксида (CaO), појављују и рефлексије које одговарају структури калцита. Јасно се уочава дифракциони максимум на Браговом углу од 29,41° што одговара равни у кристалу (104). Нешто слабијег интензитета јављају се и максимуми на угловима 23,09°, 36,07°, 39,49°, 43,26°, 47,46°, 48,54° и 57,55° (2θ). Овим рефлексијама су редом придружени следећи Милерови индекси (012), (110), (113), (202), (018), (116), и (122), а дате рефлексије упућују на постојање одређене количине неразложеног калцијум-карбоната у узорку. Такви резултати наглашавају да процес калцинације у овом случају није довео до чистог једињења калцијум-оксида (CaO), већ да постоји присуство калцијум-карбоната у облику неразложених остатака.



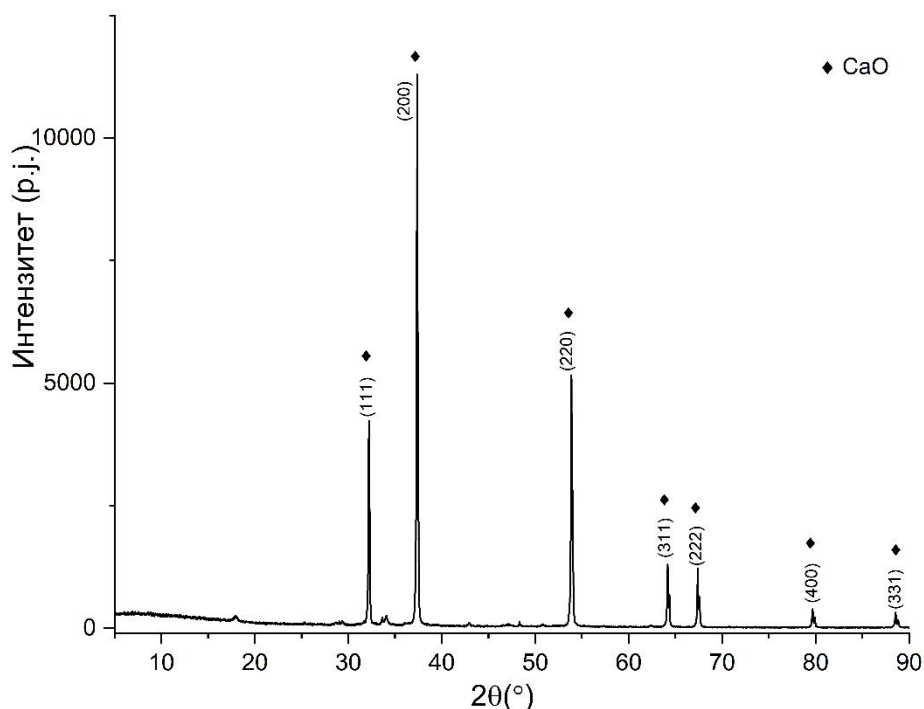
Слика 6.22. Рендгенски дифрактограм праха добијеног из љуштуре морског пужа *Trochus radiatus* Gmelin., након калцинације на 790°C током 4 h.

На дијаграму приказаном на Сlici 6.23. представљени су резултати анализе праха добијеног из речне шкољке са Дунава *Anodonta cygnea*, а након што је прах калцинисан на температури од 850°C током 4 часа. У овом анализираном узорку јасно се уочавају рефлексије карактеристичне за структуру калцијум-оксида (CaO) са три најинтензивнија пика на угловима од 32,30°, 37,47° и 54,03° (2θ), што одговара Милеровим индексима (111), (200) и (220). Поред рефлексија које су приказане као карактеристичне за калцијум-оксид, примећена је и рефлексија на Браговом углу од 29,41° што одговара равни у кристалу (104) и упућује на структуру калцита. Међутим, обзиром на веома слаб интензитет овог пика, може се рећи да је у овом узорку дошло скоро до потпуне декомпозиције калцијум-карбоната (CaCO₃) и његовог преласка у калцијум-оксид (CaO), што је потврђено доминантним интензитетима у добијеним рефлексијама.



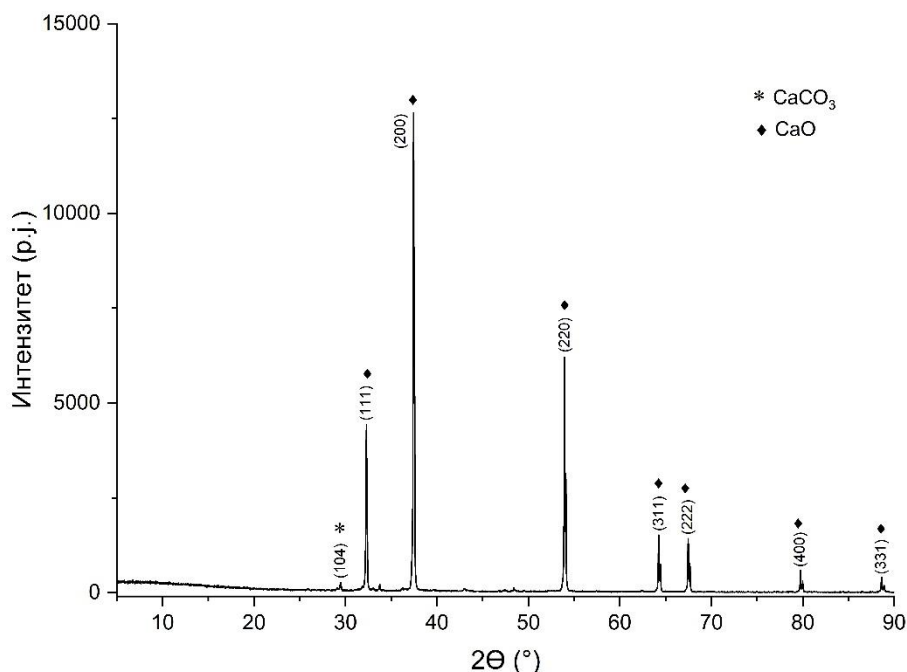
Слика 6.23. Рендгенски дифрактограм праха добијеног из љуштуре речне шкољке *Anodonta cygnea* L., након калцинације на 850°C током 4 h.

Слика 6.24. приказује резултате анализе праха добијеног из љуске кокошијег јајета *Gallus gallus*, након калцинације на температури од 810°C током 4 часа. Као и у случају претходних узорака, дијаграм показује рефлексије које су карактеристичне за калцијум-оксид (CaO). Од значаја је одсуство додатних пикова на дијаграму који би указивали на присуство калцита. На основу тога може се закључити да је дошло до потпуне декомпозиције калцијум-карбоната и да је он у потпуности прешао у калцијум-оксид (CaO).



Слика 6.24. Рендгенски дифрактограм праха добијеног из љуске кокошијег јајета *Gallus gallus* L., након калцинације на 810°C током 4 h.

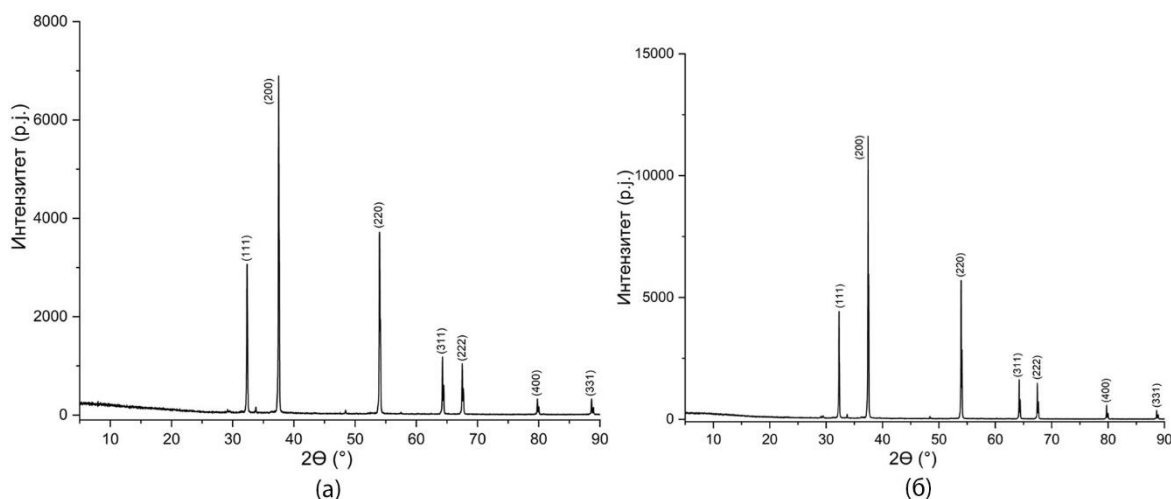
На последњем дијаграму приказаном на Слици 6.25. представљени су резултати анализе праха који је добијен из љуске ћурећег јајета *Meleagris gallopavo*, а након калцинације на температури од 800°C у трајању од 4 часа. Као и код претходних узорака, примећују се рефлексије карактеристичне за калцијум-оксид (CaO) са максимумима на Браговим угловима који одговарају равнима кристала (111), (200) и (220). Међутим, у овом узорку постоји додатна рефлексија на Браговом углу од 29,41° (2θ) са веома slabим интензитетом. Ова рефлексија одговара Милеровом индексу (104) и структури калцита. Ово наговештава присуство мале количине непретвореног калцијум-карбоната, који упркос процесу калцинације, није у потпуности прешао у калцијум-оксид (CaO).



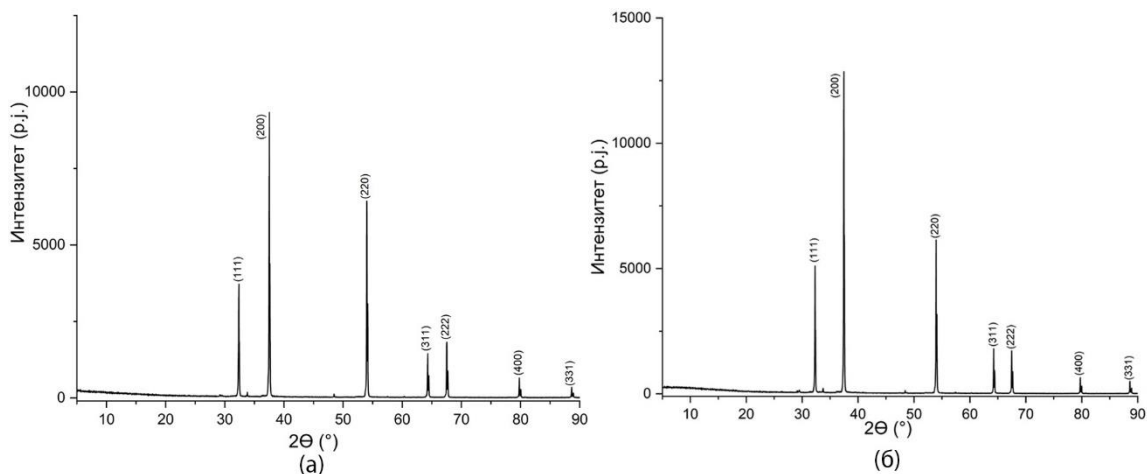
Слика 6.25. Рендгенски дифрактограм праха добијеног из љуске ћурећег јајета *Meleagris gallopavo* L., након калцинације на 800°C током 4 h.

6.2.1.2. Рендгенска дифракциона анализа прахова калцинисаних на температури од 900°C

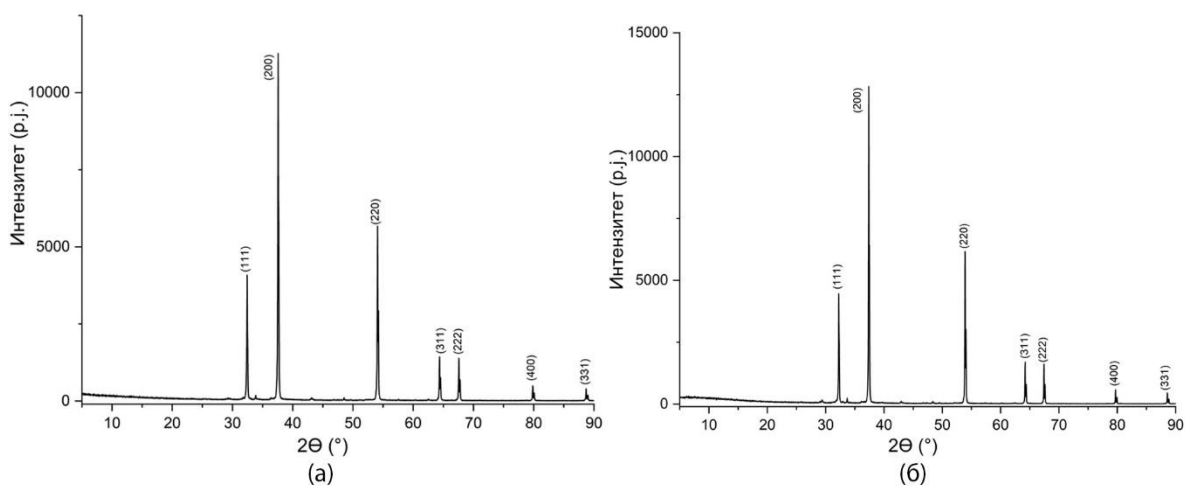
На Сликама 6.26. – 6.28. представљени су резултати рендгенске дифракционе анализе прахова након процеса калцинације на температури од 900°C у трајању од 4 часа. На дијаграмима се уочавају рефлексije које су карактеристичне за калцијум-оксид (CaO). Најизраженији максимуми јављају се на Браговим угловима $32,30^\circ$, $37,47^\circ$ и $54,03^\circ$ (2θ) што одговара равнима у кристалу (111), (200) и (220). Рефлексije са нешто мањим интензитетом запажају се на угловима од $64,36^\circ$, $67,60^\circ$, $79,93^\circ$ и $88,85^\circ$ (2θ) што одговара Милеровим индексима (311), (222), (400) и (331). Иако постоје неке разлике у интензитету уочених максимума, сви приказани узорци показују само рефлексije које одговарају калцијум-оксиду (CaO), без додатних пикова. На основу ових резултата може се закључити да је на температури од 900°C код свих испитиваних узорака дошло до потпуног разлагања калцијум-карбоната (CaCO_3) и његовог преласка у калцијум-оксид (CaO).



Слика 6.26. Рендгенски дифрактограм праха добијеног из: а) љуштуре морске шкољке нојева барка *Arca noae* L.; б) љуштуре морске дагње *Mytilus edulis* L. Прахови су калцинисани на температури од 900°C током 4 h.



Слика 6.27. Рендгенски дифрактограм праха добијеног из: а) љуштуре морског пужа *Trochus radiatus* Gmelin; б) љуштуре речне дагње *Anodonta cygnea* L. Прахови су калцинисани на температури од 900°C током 4 h.

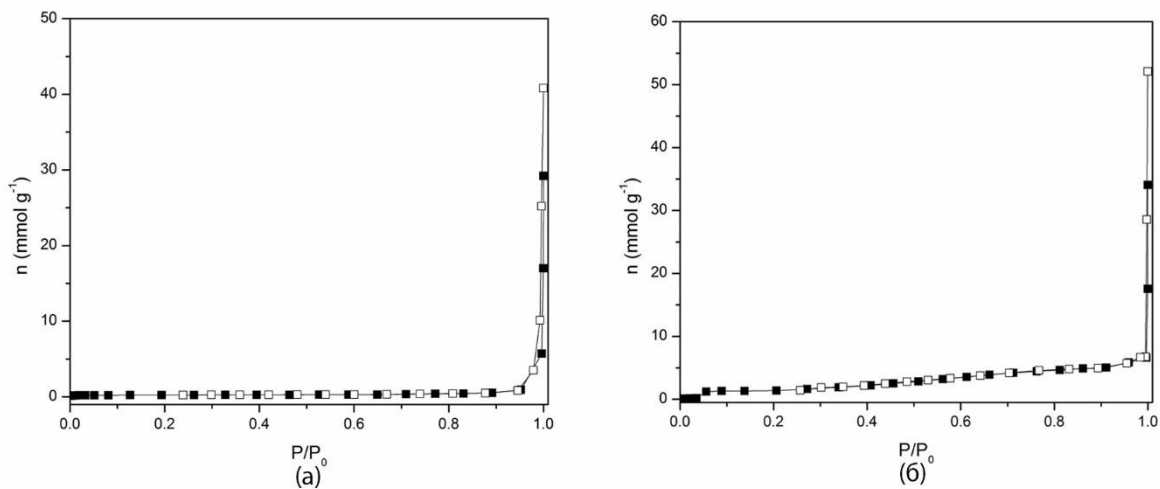


Слика 6.28. Рендгенски дифрактограм праха добијеног из: а) љуске кокошијег јајета *Gallus gallus* L.; б) љуске ћурећег јајета *Meleagris gallopavo* L. Прахови су калцинисани на температури од 900°C током 4 h.

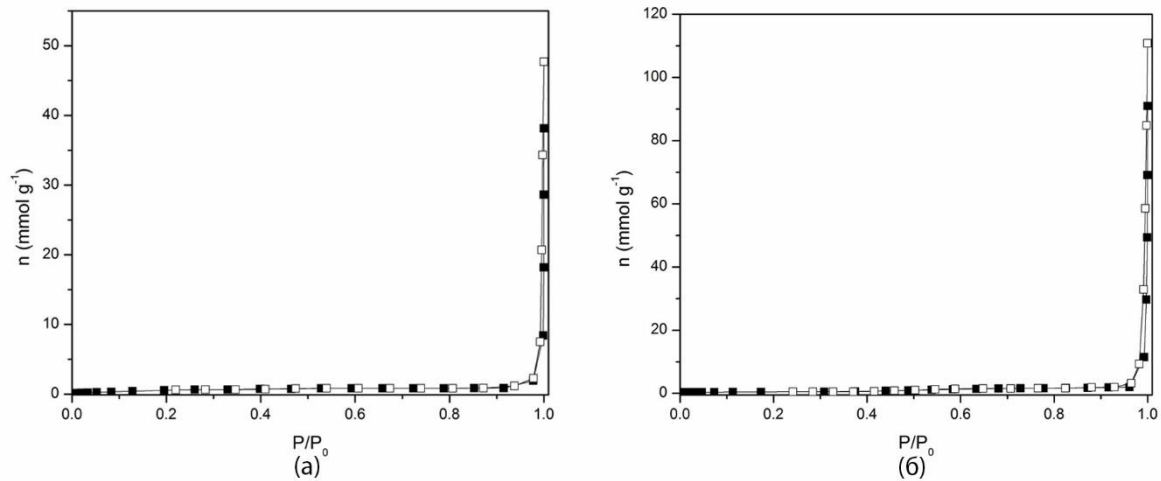
6.2.2. Нискотемпературна адсорпција и десорпција (течног) азота за карактеризацију порозног система материјала применом Брунауер, Емет и Телер методе (Brunauer-Emmett-Teller)

На Сликама 6.29. – 6.31. приказане су изотерме адсорпције и десорпције азота, које показују удео адсорбованог и десорбованог N_2 на калцинисаним узорцима добијеним из љуштуре морских шкољки и пужева *Arca noae*, *Mytilus edulis* и *Trochus radiatus*, речне шкољке *Anodonta cygnea* и љуски кокошијих *Gallus gallus* и ћурећих *Meleagris gallopavo* јаја, у зависности од релативног притиска на -196°C .

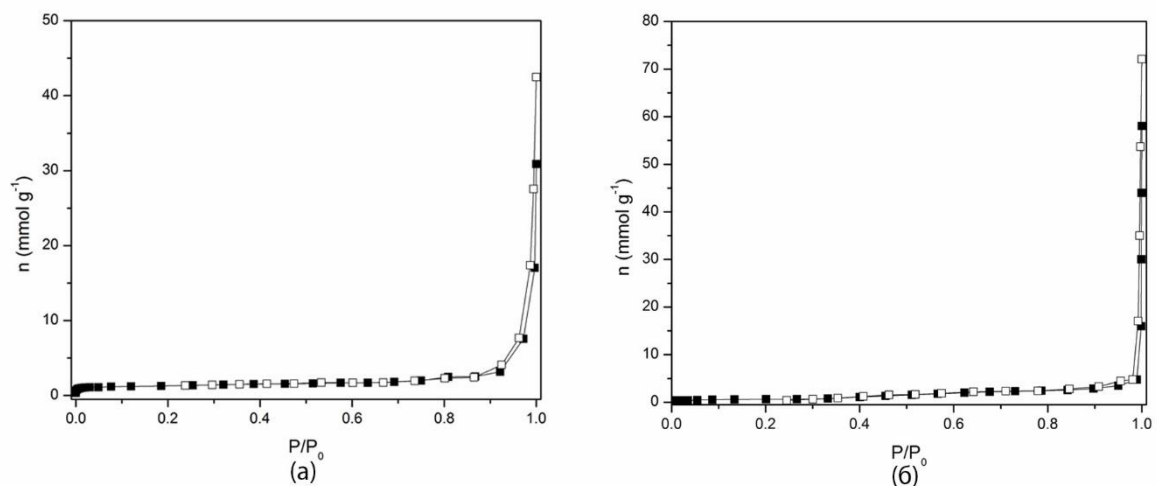
Према IUPAC класификацији, као и код сирових, некалцинисаних узорака, изотерме су типа II и без хистерезисне петље, што је карактеристично за непорозне или макропорозне адсорбенте.



Слика 6.29. Адсорпционе и десорпционе изотерме азота адсорбованог на узорку добијеном из љуштуре: (а) морске шкољке нојева барка (*Arca noae* L.) и (б) морске дагње (*Mytilus edulis* L.). Пун симбол – адсорпција, отворени симбол – десорпција.



Слика 6.30. Адсорпционе и десорпционе изотерме азота адсорбованог на узорку добијеном из љуштуре: (а) морског пужа (*Trochus radiatus* Gmelin) и (б) речне шкољке (*Anodonta cygnea* L.). Пун симбол – адсорпција, отворени симбол – десорпција.



Слика 6.31. Адсорпционе и десорпционе изотерме азота адсорбованог на узорку добијеном из љуски: (а) кокошијих јаја (*Gallus gallus* L.) и (б) ћурећих јаја (*Meleagris gallopavo* L.). Пун симбол – адсорпција, отворени симбол – десорпција.

Као и у случају сирових, некалцинисаних узорака, на основу приказаних адсорпционих изотерми, коришћењем ВЕТ једначине, израчунато је да је специфична површина, $S_{\text{ВЕТ}}$, анализираних узорака испод лимита детекције анализатора ($<5\text{m}^2/\text{g}$).

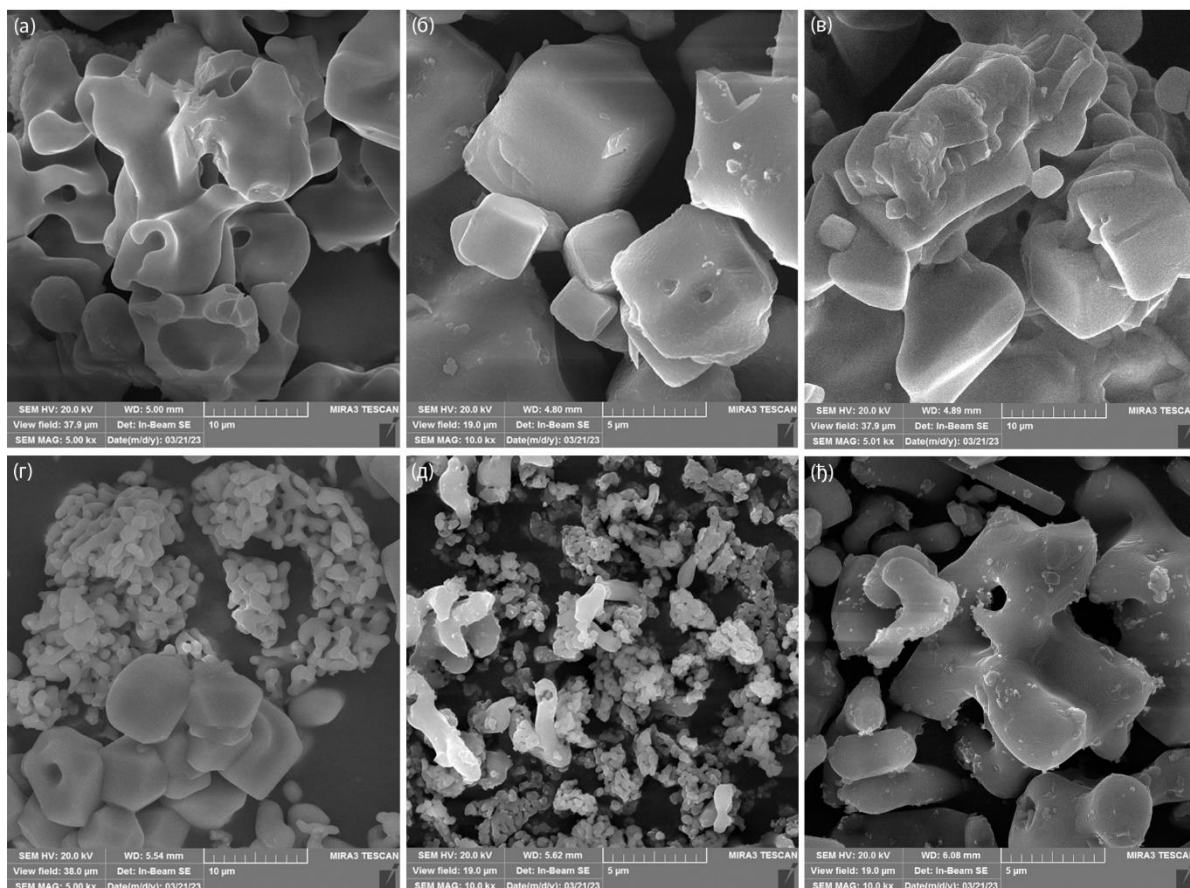
6.2.3. Карактеризација рељефа површине калцинисаног материјала

Промене у структури и морфологији биогеног калцијум-карбоната различитог порекла након калцинације испитиване су помоћу скенирајуће електронске микроскопије. На Слици 6.32. (а-ђ) приказани су FE-SEM микрографски снимци прахова различитих матријала биолошког порекла након процеса калцинисања на температурама које су одређене ДТА анализом.

На Слици 6.32. (а-г) приказани су калцинисани прахови добијени из љуштура морске шкољке нојева барка *Arca noae* (калцинисана на температури 770°C), морске дагње *Mytilus edulis* (калцинисане на температури од 800°C), морског пужа *Trochus radiatus* (након калцинисања на 790°C) и речне шкољке *Anodonta cygnea* (калцинисане на 850°C). Последње две микрографије (Слика 6.32., д-ђ) представљају калцинисане прахове добијене из љуски кокошијег јајета *Gallus gallus* (са температуром калцинације од 810°C) и ћурећег јајета *Meleagris gallopavo* (са температуром калцинисања од 800°C).

Иако на наведеним температурама, одређеним ДТА анализом, долази до промена у структури, у већини случајева добијена структура није униформна. Рендгенском структурном анализом потврђено је да CaCO_3 из наведених биолошких материјала тек након температурног третмана на 900°C у потпуности прелази у CaO , па се ту и очекује униформија структура.

Такође, на површини калцинисаних биолошких материјала запажају се кластери уређених и порозних зрна што потврђује процес термичке разградње. Запажа се и да у односу на сирове прахове, површина калцинисаних прахова има много глаткију површину, неправилног облика, а такође долази и до спајања честица и формирања агрегата.

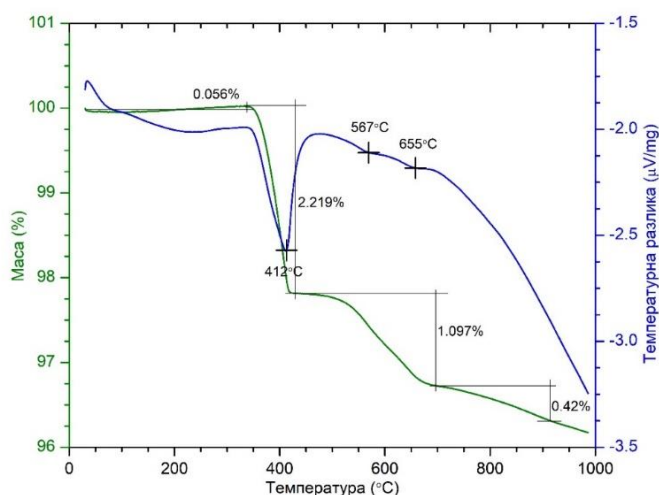


Слика 6.32. FE-SEM микрографски снимци прахова биогеног CaCO_3 након процеса калцинисања: (а) морска шкољка нојева барка - *Arca noae* L. (б) морска дагња - *Mytilus edulis* L. (в) морски пуж - *Trochus radiatus* Gmelin (г) речна шкољка - *Anodonta cygnea* L. (д) кокошија јаја - *Gallus gallus* L. (е) ћурећа јаја - *Meleagris gallopavo* L.

6.2.4. Термогравиметријска и диференцијална термијска анализа за одређивање термијских/термичких својстава калцинисаних материјала

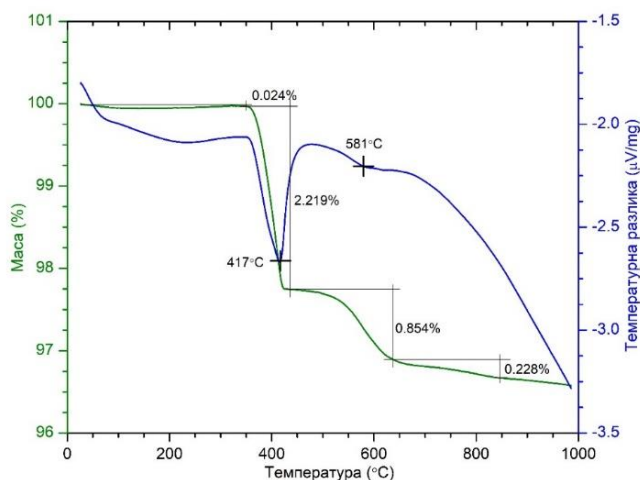
На Сликама 6.33. – 6.38. дати су резултати термалне анализе узорака након процеса калцинисања. Дати узорци калцинисани су на различитим температурама, одређеним на основу претходне DSC-TGA анализе сирових узорака (Слика 6.33. – 6.38.).

На Слици 6.33. приказан је дијаграм анализе праха након процеса калцинисања на 770°C током 4h, добијеног из љуштуре морске шкољке нојева барка *Arca noae*. Од почетне температуре па све до око 412°C види се мали губитак масе од око 0,06% и 2,22% који се може објаснити десорпцијом адсорбованих молекула воде и могуће елиминације структурне, кристалне воде. Обзиром да је XRD анализа овог узорка показала да постоји и заостали, неразложен калцијум-карбонат, даљи губитак масе, иако у малим процентима од око 2% може се повезати са декомпозицијом преосталог калцијум-карбоната (CaCO_3).



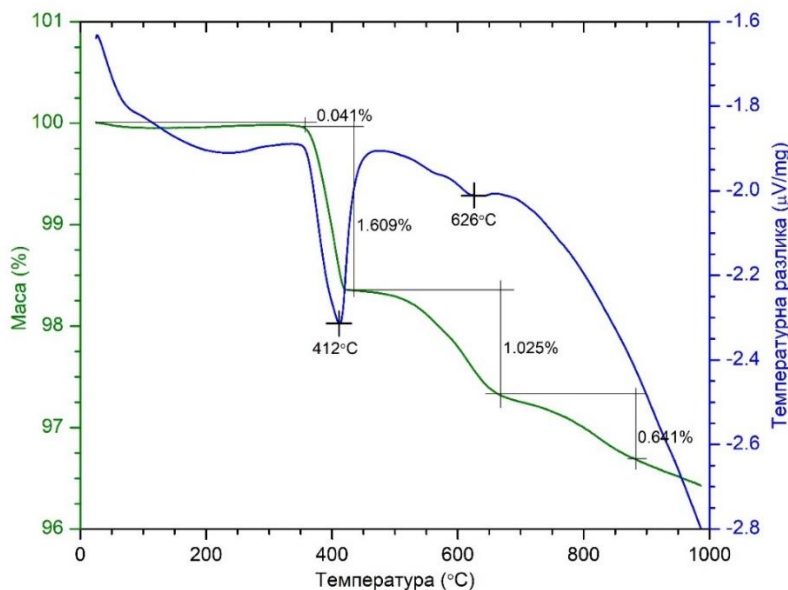
Слика 6.33. DSC-TGA анализа праха добијеног из љуштуре морске шкољке нојева барка *Arca noae* L., након процеса калцинисања на температури од 770°C.

Следећи дијаграм (Слика 6.34.) приказује резултате анализе праха добијеног из љуштуре морске дагње *Mytilus edulis*, након калцинације праха на температури од 800°C током 4h. Као и у претходном узорку, губитак у маси од ~2-3% до температуре од 417°C може се повезати са десорпцијом воде и ослобађањем структурне воде. Након тога, такође су забележени минимални губици у маси од ~1%, што се може повезати и са деградацијом неке мале количине калцијум-карбоната (CaCO_3). Обзиром да ни XRD анализом није детектован калцијум-карбонат (CaCO_3), може се закључити да се ради о веома малој количини. Ово указује на то да је на температури калцинације највећи део калцијум-карбоната (CaCO_3) прешао у CaO .



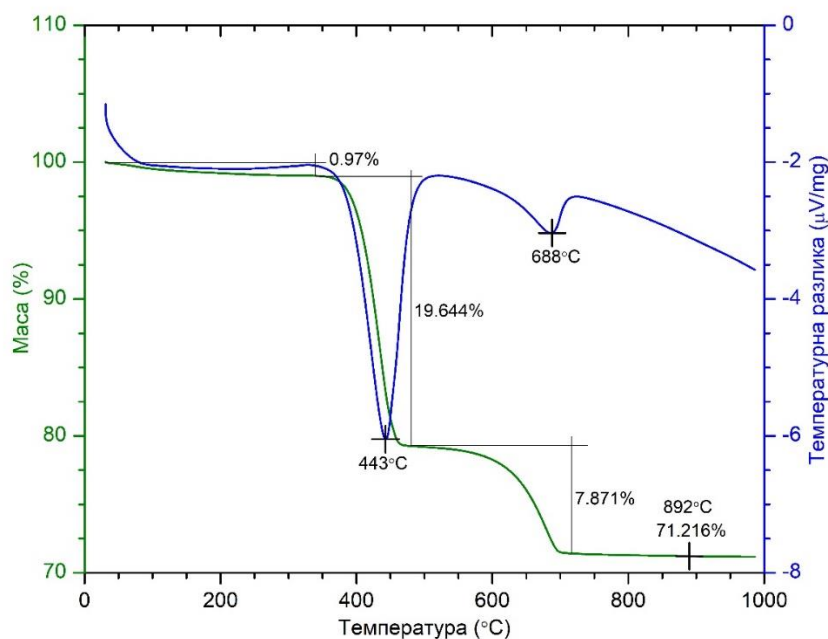
Слика 6.34. DSC-TGA анализа праха љуштуре морске дагње *Mytilus edulis* L., након процеса калцинисања на температури од 800°C.

Слика 6.35. приказује анализу праха добијеног из љуштуре морског пужа *Trochus radiatus*, а који је подвргнут калцинацији на температури од 790°C током 4h. Губитак масе од око 2% примећен је до температуре од 412°C што указује на ослобађање адсорбованих молекула воде, као и структурне воде. Са даљим повећањем температуре забележен је мали губитак масе од око 1-2%, иако је XRD анализа утврдила присуство значајне количине заосталог калцијум-карбоната (CaCO_3) у овом материјалу.



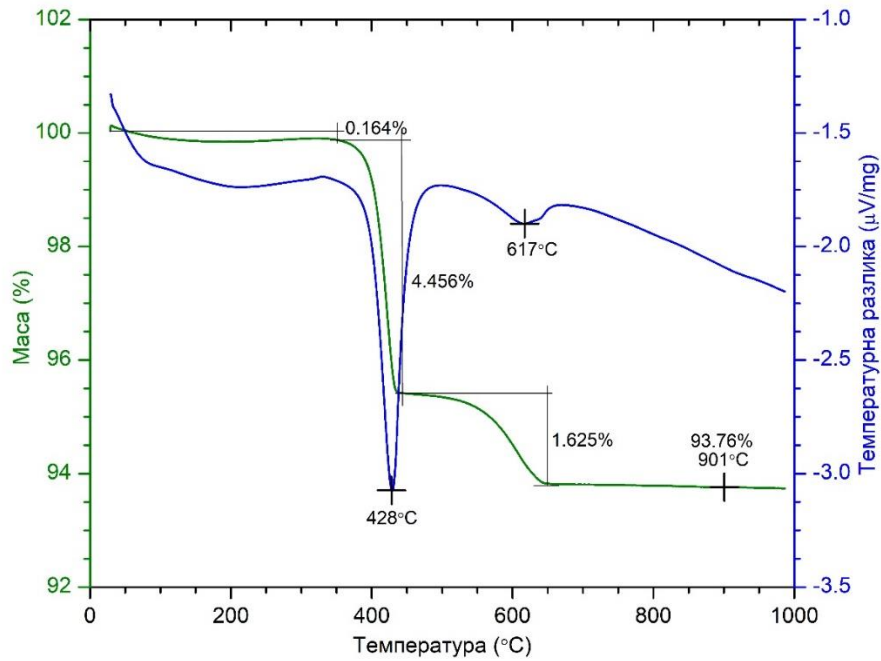
Слика 6.35. DSC-TGA анализа праха добијеног из љуштуре морског пужа *Trochus radiatus* Gmelin, након калцинације на температури од 790°C.

Слика 6.36. приказује анализу праха добијеног из љуштуре речне шкољке *Anodonta cygnea*, након процеса калцинисања на температури од 850°C током 4h. На приказаном дијаграму уочава се нешто већи губитак масе од ~20% до температуре од 443°C, што може бити објашњено већом концентрацијом физички адсорбованих молекула воде који су се задржали услед стајања узорка. Са даљим повећањем температуре, запажа се додатни губитак масе од ~8% што би се могло приписати разлагању заосталог калцијум-карбоната (CaCO_3) у узорку.

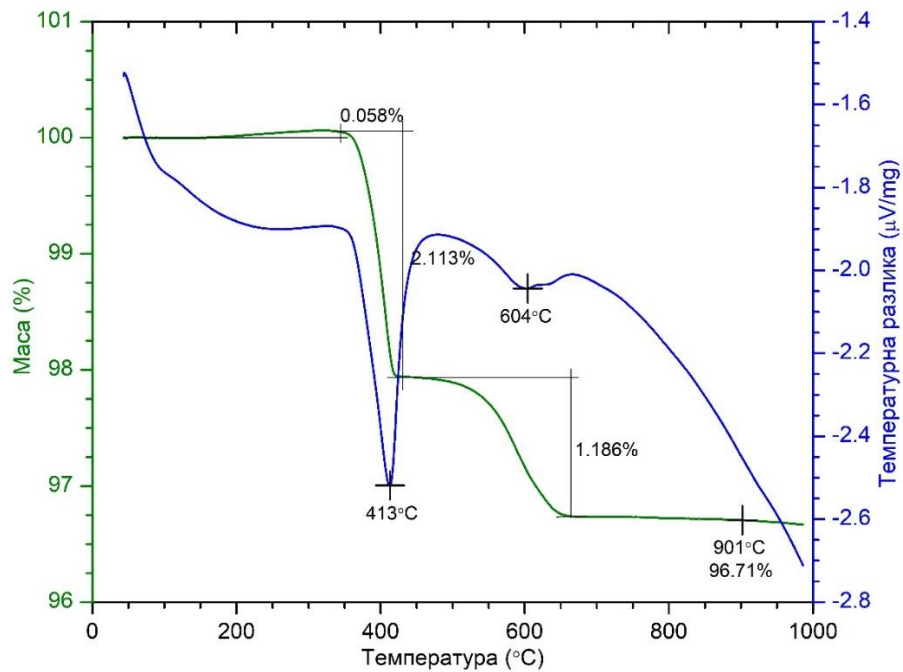


Слика 6.36. DSC-TGA анализа праха добијеног из љуштуре речне шкољке *Anodonta cygnea* L., након процеса калцинације на температури од 850°C.

Последња два графика представљају резултате анализе прахова добијених из љуски кокошијег *Gallus gallus* и ћурећег *Meleagris gallopavo* јајета, претходно калцинисаних на температурама од 810°C и 800°C у трајању од 4h. Резултати приказани на Слици 6.37. показују губитак у маси од око 4-5% услед десорпције молекула воде и евентуалне структурне воде до температуре од 428°C. Са даљим повећањем температуре детектован је веома мали губитак у маси од свега 1,6%. Анализа праха добијеног из љуске ћурећег јајета (Слика 6.38.) показује веома сличне резултате са нешто мањим губитком масе од 2-3% изазваним десорпције воде до температуре од 413°C, док је са даљим повећањем температуре забележена промена у маси од око 1,2%, што је усаглашено са претходним узорком.



Слика 6.37. DSC-TGA анализа праха добијеног из љуске кокошијег јајета *Gallus gallus* L., након процеса калцинације на температури од 810°C.



Слика 6.38. DSC-TGA анализа праха добијеног из љуске ћурећег јајета *Meleagris gallopavo* L., након процеса калцинације на температури од 800°C.

На основу резултата DSC-TGA анализе прахова након процеса калцинисања, уочава се да су код већине узорака резултати доста слични. Мали губици у маси који су детектовани у већини узорака указују на то да се велике количине садржаја калцијум-карбоната (CaCO_3) разлажу и прелазе у калцијум-оксид (CaO) на температурама на којима су калцинисани прахови.

6.3. Примена припремљеног био-материјала као катализатора за добијање алтернативног горива

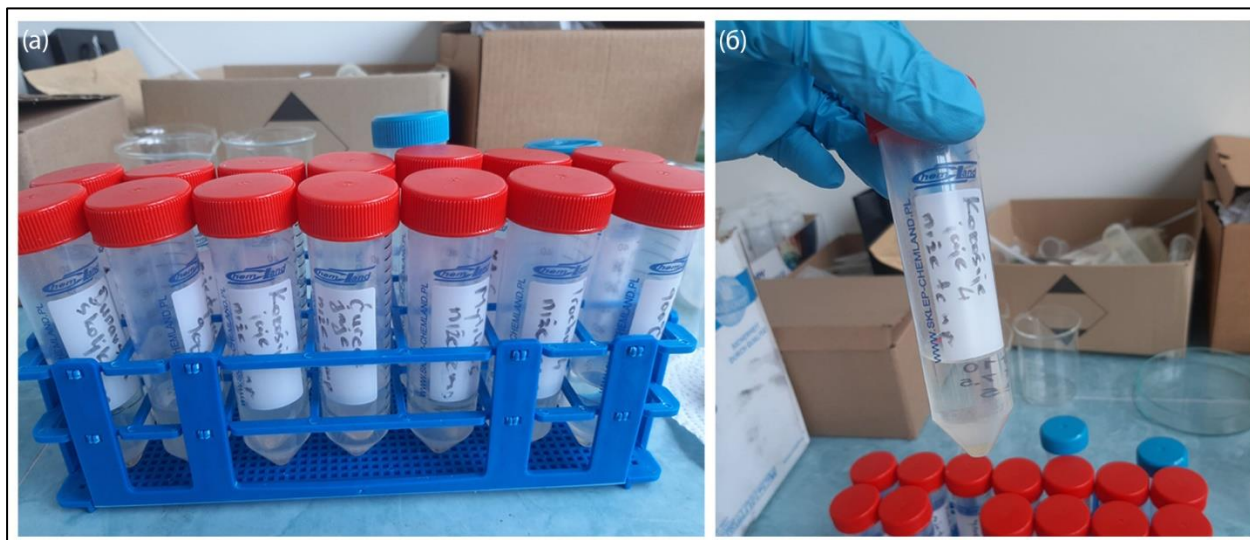
У овом одељку анализирана је корелација између физичко-хемијских својстава катализатора (текстуралних, структурних, термијских, морфолошких и површинских) и њихове активности, односно добијеног приноса укупних производа у реакцији трансестерификације сунцокретовог уља, при оптималним процесним условима:

- Реакционо време: 6 h
- Брзина мешања: 400 о/мин.
- Масени удео катализатора: 3% мас.
- Моларни однос метанола према сунцокретовом уљу: 12:1
- Температура реакције: 60°C

Бројна истраживања указују на то да температура калцинације/активације катализатора значајно утиче и на његову активност у реакцији трансестерификације. Из приказаних резултата добијених у овом истраживању може се запазити да је виши принос метил естера масних киселина (МЕМК) од 85,22% постигнут применом катализатора добијеног из љуске ћурећег јајета *Meleagris gallopavo*, претходно припремљеног калцинацијом на температури од 900°C. Са друге стране, применом катализатора добијеног из љуштуре морског пужа *Trochus radiatus* постигнут је знатно нижи принос МЕМК од 72,47%. У оба случаја примењени су катализатори калцинисани на температури од 900°C. Стога, из ових података можемо закључити да температура активације катализатора није имала пресудан утицај на његову активност у овом случају.

Разматрајући текстуралне особине катализатора уочава се да у овом истраживању утицај текстуралних параметара нема пресудну улогу на каталитичку активност. Према резултатима XRD анализе, већ на температурама одређеним диференцијалном термијском анализом, дошло је до скоро потпуне декомпозиције калцијум-карбоната у оба узорка и његовог преласка у CaO , док је након калцинисања на температури од 900°C

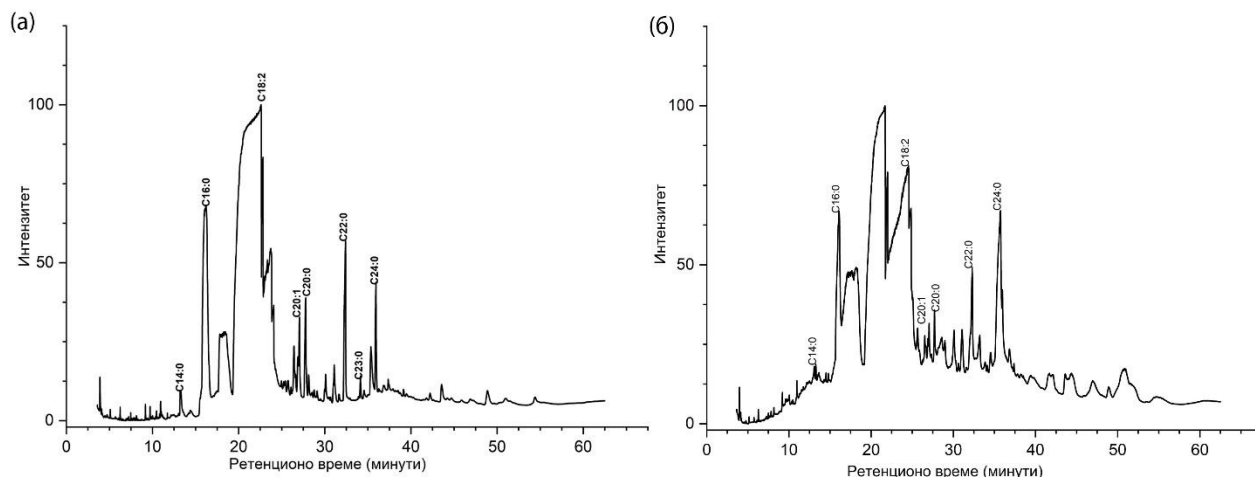
идентификован једнофазни систем CaO. Ипак, сви материјали су се показали погодним за употребу као катализатори у реакцијама трансестерификације када се разматра чистоћа добијеног биодизела.



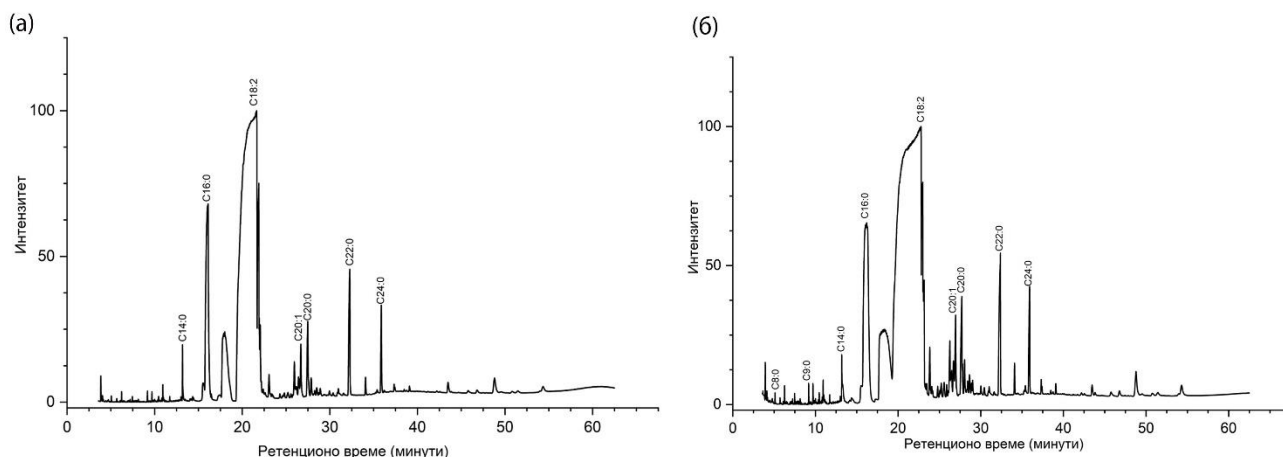
Слика 6.39. Узорци добијеног биодизела растворени у толуену и припремљени за снимање на гасној хроматографији са масеном детекцијом (GC-MS).

6.4. Гасна хроматографија са масеном детекцијом (GC-MS) за испитивање производа хемијских реакција

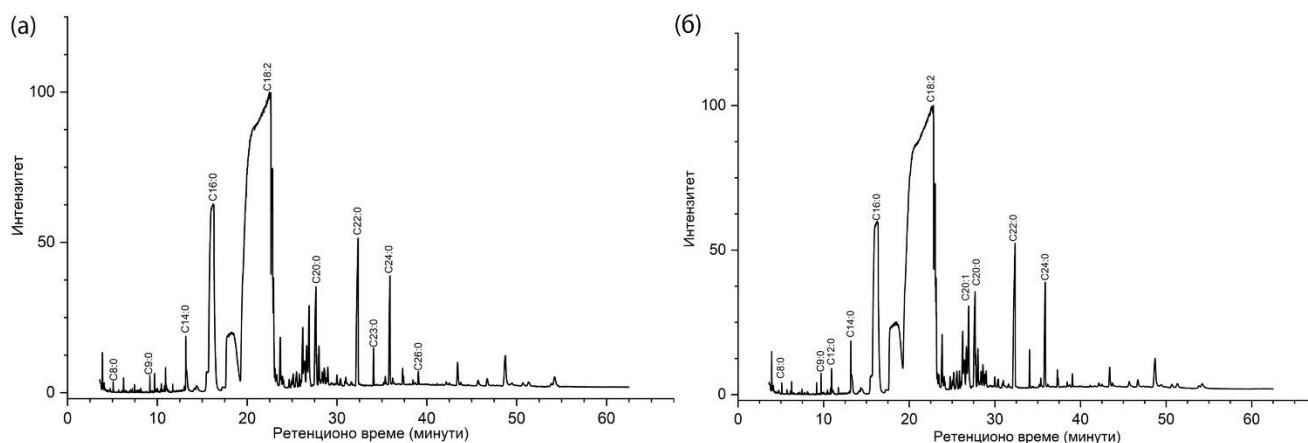
У циљу анализе производа хемијских реакција које су катализоване различитим катализаторима, активираним на различитим температурама, сви узорци су растворени у толуену и припремљени за гасну хроматографију са масеном детекцијом (GC-MS) која омогућава прецизно раздвајање и идентификацију различитих компонената у узорку. Упоредивањем масених спектра и индекса релативног задржавања присутних једињења са подацима доступним у литератури MS из NIST MS базе података спектра, идентификоване су компоненте у испитиваним узорцима.



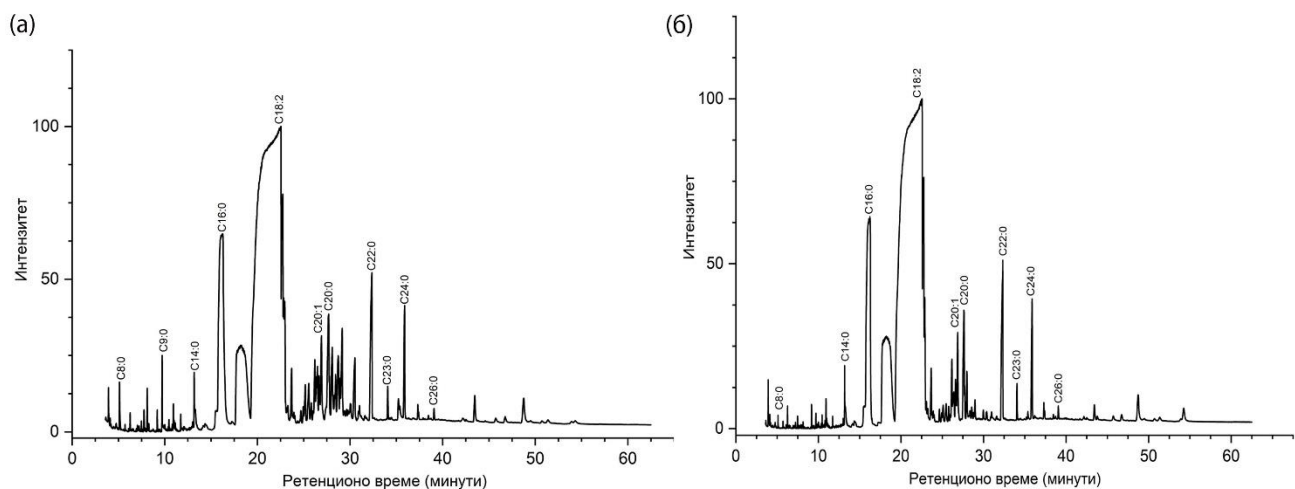
Слика 6.40. GC хроматограм биодизела, добијеног у реакцији катализованом помоћу СаО из праха морске шкољке *Arca noae* L. калицнисане на: (а) температури од 770°C, (б) температури од 900°C.



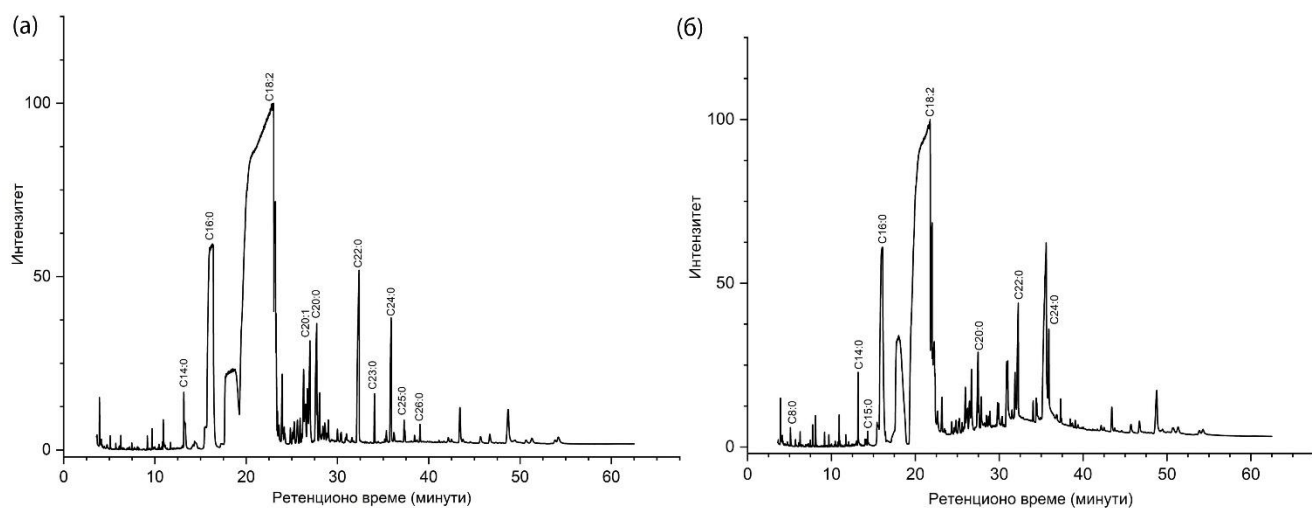
Слика 6.41. GC хроматограм биодизела, добијеног у реакцији катализованом помоћу СаО из праха морске шкољке *Mytilus edulis* L. калицнисане на: (а) температури од 800°C, (б) температури од 900°C.



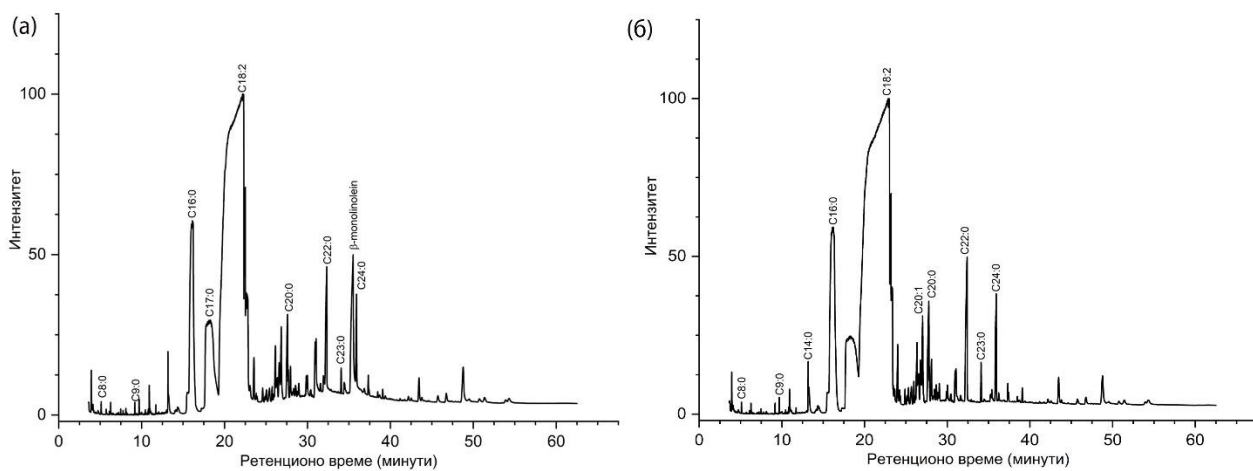
Слика 6.42. GC хроматограм биодизела, добијеног у реакцији катализованом помоћу СаО из праха морске шкољке *Trochus radiatus* Gmelin калицнисане на: (а) температури од 790°C, (б) температури од 900°C.



Слика 6.43. GC хроматограм биодизела, добијеног у реакцији катализованој помоћу СаО из праха речне шкољке *Anodonta cygnea* L. калицнисане на: (а) температури од 850°C, (б) температури од 900°C.



Слика 6.44. GC хроматограм биодизела, добијеног у реакцији катализованој помоћу СаО из праха морске шкољке *Gallus gallus* L. калицнисане на: (а) температури од 810°C, (б) температури од 900°C.



Слика 6.45. GC хроматограм биодизела, добијеног у реакцији катализованој помоћу СаО из праха морске шкољке *Meleagris gallopavo* L. калицнисане на: (а) температури од 800°C, (б) температури од 900°C.

Запажа се да се хроматограми узорака, добијених из реакција које су катализоване истим материјалом доста подударају. Ово упућује на то да температура активације катализатора, у овом случају, није кључно утицала на резултате реакција. Уопште гледано, сви узорци дали су доста сличне хроматограме, како по питању самих компоненти које су идентификоване, тако и по облику и интензитету самих пикова.

Поред метил естара масних киселина, детектован је и моноглицерид код узорка приказаног на Слици 6.45. (а), где је реакција катализована прахом који је добијен из љуске ђурећег јајета *Meleagris gallopavo*, калцинисаног на температури од 800°C. Такође, у узоцима су детектовани и алкани попут додекана, тетрадекана, хексадекана и октадекана, а у већини узорака детектован је и алкохол 2,4-декадеиенал. Међутим, ни у једном испитиваном узорку није детектован глицерол, који је иначе уобичајено присутан код производње биодизела где су реакције катализоване чврстим катализатором.

6.5. Анализа производа реакције

Квалитативна анализа узорака урађена је применом гасне хроматографије са масеном детекцијом (GC-MS) тако да су сви добијени пикови идентификовани, а детектовани метил естри масних киселина (МЕМК) дати су у Табелама. 6.1. – 6.6.

Табела 6.1. Идентификоване компоненте у узорку биодизела добијеног применом катализатора пореклом из љуштуре шкољке нојева барка *Arca noae* L.

Једињење	Хемијска формула	Врста катализатора	
		<i>Arca noae</i> L. (770°C) Ретенционо време (мин.)	<i>Arca noae</i> L. (900°C) Ретенционо време (мин.)
Каприлна (октанска) киселина, метил естар	C ₈ H ₁₆ O ₂ C8:0	5,08	5,08
Пеларгонска (нонанска) киселина	C ₉ H ₁₈ O ₂ C9:0	9,71	9,71
Миристинска (тетрадеканска) киселина, метил естар	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ C14:0	13,2	13,2
Пентадеканска киселина, метил естар	C ₁₅ H ₃₀ O ₂ C15:0	14,38	14,38
Палмитинска (хексадеканска) киселина, метил естар	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ C16:0	16,16	16,16
Стеаринска киселина, метил естар	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ C18:0	22,36	22,36
Линолна киселина, метил естар	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ C18:2	22,6	22,6
Паулинска (13-еикозеноинска) киселина, метил естар	C ₂₀ H ₃₈ O ₂ C20:1	27,05	27,05
Арахидинска (еикозеноинска) киселина, метил естар	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ C20:0	27,78	27,78

Бехенска (докозанска) киселина, метил естар	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ C20:0	32,4	32,4
Трикозанска (трикозилна) киселина, метил естар	C ₂₃ H ₄₆ O ₂ C23:0	34,12	
Лигноцеринска (тетракозанска) киселина, метил естар	C ₂₄ H ₄₈ O ₂ C24:0	35,935	35,935

Табела 6.2. Идентификоване компоненте у узорку биодизела добијеног применом катализатора пореклом из љуштуре шкољке морске дагње *Mytilus edulis* L.

Једињење	Хемијска формула	Врста катализатора	
		<i>Mytilus edulis</i> L. (800°C)	<i>Mytilus edulis</i> L. (900°C)
		Ретенционо време (мин.)	Ретенционо време (мин.)
Каприлна (октанска) киселина, метил естар	C ₈ H ₁₆ O ₂ C8:0	5,11	5,11
Пеларгонска (нонанска) киселина	C ₉ H ₁₈ O ₂ C9:0	9,7	9,7
Миристинска (тетрадеканска) киселина, метил естар	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ C14:0	13,17	13,17
Пентадеканска киселина, метил естар	C ₁₅ H ₃₀ O ₂ C15:0		14,357
Палмитинска (хексадеканска) киселина, метил естар	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ C16:0	16,195	16,195
Стеаринска киселина, метил естар	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ C18:0	21,898	21,898
Линолна киселина, метил естар	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ C18:2	22,75	22,75
Паулинска (13-еикозеноинска) киселина, метил естар	C ₂₀ H ₃₈ O ₂ C20:1	26,69	26,69
Арахидинска (еикозеноинска) киселина, метил естар	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ C20:0	27,475	27,475
Бехенска (докозанска) киселина, метил естар	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ C20:0	32,385	32,385
Лигноцеринска (тетракозанска) киселина, метил естар	C ₂₄ H ₄₈ O ₂ C24:0	35,912	35,912

Табела 6.3. Идентификоване компоненте у узорку биодизела добијеног применом катализатора пореклом из љуштуре морског пужа *Trochus radiatus* Gmelin.

Једињење	Хемијска формула	Врста катализатора	
		<i>Trochus radiatus</i> L. (790°C)	<i>Trochus radiatus</i> L. (900°C)
		Ретенционо време (мин.)	Ретенционо време (мин.)
Каприлна (октанска) киселина, метил естар	C ₈ H ₁₆ O ₂ C8:0	5,08	5,11
Пеларгонска (нонанска) киселина	C ₉ H ₁₈ O ₂ C9:0	9,683	9,683
Луринска (додеканска) киселина	C ₁₂ H ₂₄ O ₂ C12:0	10,8	10,8
Миристинска (тетрадеканска) киселина, метил естар	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ C14:0	13,17	13,17
Пентадеканска киселина, метил естар	C ₁₅ H ₃₀ O ₂ C15:0		14,33

Палмитинска (хексадеканска) киселина, метил естар	$C_{16}H_{32}O_2$ C16:0	16,21	16,25
Линолна киселина, метил естар	$C_{18}H_{32}O_2$ C18:2	22,47	22,81
Стеаринска киселина, метил естар	$C_{18}H_{36}O_2$ C18:0	22,83	23,0
Линолеинска (9,11,13-октадекатриенска) киселина, меил естар	$C_{18}H_{30}O_2$ C18:3	25,488	
Паулинска (13-еикозеноинска) киселина, метил естар	$C_{20}H_{38}O_2$ C20:1		26,94
Арахидинска (еикозеноинска) киселина, метил естар	$C_{20}H_{40}O_2$ C20:0	27,64	27,67
Бехенска (докозанска) киселина, метил естар	$C_{20}H_{40}O_2$ C20:0	32,35	32,35
Трикозанска (трикозилна) киселина, метил естар	$C_{23}H_{46}O_2$ C23:0	34,066	
Лигноцеринска (тетракозанска) киселина, метил естар	$C_{24}H_{48}O_2$ C24:0	35,88	35,88
Цератинска (хексакозанска) киселина, метил естар	$C_{26}H_{52}O_2$ C26:0	39,05	

Табела 6.4. Идентификоване компоненте у узорку биодизела добијеног применом катализатора пореклом из љуштуре речне шкољке *Anodonta cygnea* L.

Једињење	Хемијска формула	Врста катализатора	
		<i>Anodonta cygnea</i> L. (850°C)	<i>Anodonta cygnea</i> L. (900°C)
		Ретенционо време (мин.)	Ретенционо време (мин.)
Каприлна (октанска) киселина, метил естар	$C_8H_{16}O_2$ C8:0	5,1	5,103
Пеларгонска (нонанска) киселина	$C_9H_{18}O_2$ C9:0	9,71	9,71
Миристинска (тетрадеканска) киселина, метил естар	$C_{14}H_{28}O_2$ C14:0	13,171	13,171
Палмитинска (хексадеканска) киселина, метил естар	$C_{16}H_{32}O_2$ C16:0	16,23	16,23
Линолна киселина, метил естар	$C_{18}H_{32}O_2$ C18:2	22,53	22,53
Стеаринска киселина, метил естар	$C_{18}H_{36}O_2$ C18:0	22,76	22,76
Паулинска (13-еикозеноинска) киселина, метил естар	$C_{20}H_{38}O_2$ C20:1	26,878	26,878
Арахидинска (еикозаноинска) киселина, метил естар	$C_{20}H_{40}O_2$ C20:0	27,632	27,632
Хенеикозанска киселина, метил естар	$C_{21}H_{42}O_2$ C21:0		29,97
Бехенска (докозанска) киселина, метил естар	$C_{22}H_{44}O_2$ C22:0	32,33	32,33
Трикозанска (трикозилна) киселина, метил естар	$C_{23}H_{46}O_2$ C23:0	34,06	34,06
Лигноцеринска (тетракозанска) киселина, метил естар	$C_{24}H_{48}O_2$ C24:0	35,88	35,88
Цератинска (хексакозанска) киселина	$C_{26}H_{52}O_2$ C26:0	39,06	39,06

Табела 6.5. Идентификоване компоненте у узорку биодизела добијеног применом катализатора пореклом из љуске кокошијег јајета *Gallus gallus* L.

Једињење	Хемијска формула	Врста катализатора	
		<i>Gallus gallus</i> L. (810°C)	<i>Gallus gallus</i> L. (900°C)
		Ретенционо време (мин.)	Ретенционо време (мин.)
Каприлна (октанска) киселина, метил естар	C ₈ H ₁₆ O ₂ C8:0		5,103
Миристинска (тетрадеканска) киселина, метил естар	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ C14:0	13,16	13,17
Пентадеканска киселина, метил естар	C ₁₅ H ₃₀ O ₂ C15:0		14,31
Палмитинска (хексадеканска) киселина, метил естар	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ C16:0	16,297	16,08
Палмитинска (хексадеканска) киселина, 14-метил, метил естар	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ C16:0		18,01
Линолна (9,12-октадекадиенска киселина), метил естар	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	22,825	20,77
	C18:2	23,94	21,757 23,16
Елаидинска (9-октадеценонска) киселина, метил естар	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ C18:1		21,75
Стеаринска киселина, метил естар	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ C18:0	23,15	21,99
Нонадеканска киселина, метил естар	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ C19:0		24,34
Линолеинска (9,11,13- октадекатриенска) киселина, метил естар	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	25,26	24,84
	C18:3		25,23 26,108
Паулинска (13-еикозеноинска) киселина, метил естар	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	26,97	26,698
	C20:1	26,98	
Арахидинска (еикозеноинска) киселина, метил естар	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	27,7	27,48
	C20:0	27,727	
Линолна (9,10-октадекадиенска) киселина, метил естар	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ C18:2	27,789	27,57
Октадеканска киселина, 9,10- дихидрокси-, метил естар	C ₁₉ H ₃₈ O ₄ C19:0	28,04	
Бехенска (докозанска) киселина, метил естар	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ C20:0	32,34	32,27
Трикозанска (трикозилна) киселина, метил естар	C ₂₃ H ₄₆ O ₂ C23:0	34,056	34,04
Лигноцеринска (тетракозанска) киселина, метил естар	C ₂₄ H ₄₈ O ₂ C24:0	35,87	35,91
Линолна киселина, фенил-метил естар	C ₂₅ H ₃₈ O ₂	36,179	
Пентакозанска киселина, метил естар	C ₂₅ H ₅₀ O ₂ C25:0	37,39	
Цератинска (хексакозанска) киселина, метил естар	C ₂₆ H ₅₂ O ₂ C26:0	39,046	

Табела 6.6. Идентификоване компоненте у узорку биодизела добијеног применом катализатора пореклом из љуске ћурећег јајета *Meleagris gallopavo* L.

Једињење	Хемијска формула	Врста катализатора	
		<i>Meleagris gallopavo</i> L. (800°C)	<i>Meleagris gallopavo</i> L. (900°C)
		Ретенционо време (мин.)	Ретенционо време (мин.)
Каприлна (октанска) киселина, метил естар	C ₈ H ₁₆ O ₂ C8:0		5,11
Нонанска (пеларгонска) киселина, метил естар	C ₉ H ₁₈ O ₂ C9:0		9,691
Лаурињска (додеканска) киселина, метил естар	C ₁₂ H ₂₄ O ₂ C12:0		10,81
Миристинска (тетрадеканска) киселина, метил естар	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ C14:0		13,17
Палмитолеинска (9- хексадеценинска) киселина, метил естар	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ C16:1		15,73
Палмитинска (хексадеканска) киселина, метил естар	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ C16:0	16,18	16,21
Палмитинска (хексадеканска) киселина, 15-метил, метил естар	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ C16:0	18,12	
Арахидинска (еикозеноинска) киселина, метил естар	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ C20:0		22,76
Линолна (9,12-октадекадиенска) киселина, метил естар	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ C18:2	22,259	22,85
Стеаринска (октадеканска) киселина, метил естар	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ C18:0	22,47	
Нонадеканска киселина, метил естар	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ C19:0		24,81
Линолеинска (9,11,13- октадекатриенска) киселина, меил естар	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ C18:3		25,66
9,10-епоксистеаринска киселина, метил естар	C18:0		26,753
Паулинска (13-еикозеноинска) киселина, метил естар	C ₂₀ H ₃₈ O ₂ C20:1	27,58	27,02
Арахидинска (еикозеноинска) киселина, метил естар	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ C20:0	27,585	
Линолна (9,10-октадекадиенска киселина), метил естар	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ C18:2		27,84
Бехенска (докосанска) киселина, метил естар	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ C20:0	32,29	32,4
Трикозанска (трикозилна) киселина, метил естар	C ₂₃ H ₄₆ O ₂ C23:0		34,089
Лигноцеринска (15- тетракосаноинска) киселина, метил естар	C ₂₄ H ₄₈ O ₂ C24:0		35,39
Лигноцеринска (тетракосаноинска) киселина, метил естар	C ₂₄ H ₄₈ O ₂ C24:0	35,9	35,92
Линолна (9,12-октадекадиенска киселина), фенил-метил естар	C ₂₅ H ₃₈ O ₂		36,2

Поред квалитативне анализе узорака, израчунат је и укупан принос метил естара масних киселина (МЕМК) у појединим узорцима добијеног биодизела. Анализирани узорци биодизела добијени су у реакцијама катализованим праховима добијеним из љуштуре морског пужа *Trochus radiatus* и љуске ћурећег јајета *Meleagris gallopavo*. У оба случаја, прахови су калцинисани на температури од 900°C.

Први од анализираних узорака добијен је у реакцији катализованој прахом из љуштуре морског пужа, са укупним приносом метил естара масних киселина (МЕМК) од 72,47%. Маса уља у овом случају износила је 18,4984 g, док је маса горњег слоја након реакције износила 13,4051 g. Код другог узорка добијеног у реакцији у којој је као катализатор коришћен прах из љуске ћурећег јајета, израчунат је нешто виши укупан принос МЕМК од 85,22%. Маса уља је у овом случају износила 17,6472 g, док је маса горњег слоја била 15,0388 g. Маса горњег слоја реакционе смеше измерена је након одвајања катализатора центрифугом и раздвајања слојева у левку за одвајање. Након раздвајања, горњи слој је благо загреван да би се упарио вишак метанола. Такође, обзиром на униформност горњег слоја, може се сматрати да нема заосталог уља.

Ова анализа омогућава детаљно сагледавање састава производа реакције трансестерификације и пружа квантитативне податке о присутним компонентама, што је од суштинског значаја за процену квалитета и употребљивости добијеног биодизела.

На основу свих до сада представљених и дискутованих резултата о примени катализатора на бази биогеног калцијума, њиховим физичко-хемијским карактеристикама и примени у реакцијама трансестерификације сунцокретовог уља метанолом при оптималним процесним параметрима, следи да катализатори на бази калцијум-оксида, термијски активираних на нижим/вишим температурама у струји атмосферског ваздуха, представљају потенцијално обећавајуће катализаторе за ове процесе. У овом истраживању, катализатор добијен из љуске ћурећег јајета *Meleagris gallopavo* показује вишу ефикасност у производњи биодизела, што се огледа у већем укупном приносу МЕМК (85,22%) у поређењу са катализатором из љуштуре морског пужа *Trochus radiatus* (72,47%). То сугерише да је катализатор добијен из љуске ћурећег јајета хемијски активнији или боље прилагођен условима реакције у поређењу са катализатором из љуштуре морског пужа.

Сви материјали обухваћени овим истраживањем показали су потенцијал као катализатори за процес трансестерификације биљних уља метанолом у смислу чистоће добијеног биодизела. Након успостављања оптималних процесних услова и њихове термијске активације, ови материјали могу бити употребљени за производњу биогорива - смеше метил естара масних киселина (МЕМК), из које се у даљој обради и уз додавање адитива, може добити биодизел. Коришћење горива из обновљивих извора може имати потенцијално позитиван утицај на енергетску ефикасност у различитим секторима попут индустрије и транспорта, доприносећи при томе очувању и заштити животне средине.

**7. Теоријско истраживање једињења калцијума биогеног
порекла**

Калцијум-карбонат (CaCO_3) је један од најзаступљенијих минерала у Земљиној кори. Налази се у стенама широм света и то најчешће у облику кречњака. Поред тога, са укупним садржајем од 95-99%, представља и главну компоненту љуштури морских организама попут шкољки и пужева, а са истом заступљеношћу налази се и у љускама јаја. Љуштуре мекушаца су због својих изузетних својстава које постижу при амбијенталним условима и са доста ограниченим саставним елементима веома привлачни природни биокомпозити и представљају инспирацију многим новим напредним материјалима. Иако већ постоји одређен број студија, базиран на теоријским и експерименталним методама, у циљу детаљнијег испитивања полиморфа калцијум-карбоната присутних у различитим љуштурама, додатна истраживања ових форми су неопходна. Врло је мало истраживања енергетског пејзажа биогеног калцијум-карбоната, који нам може пружити информације о слободним енергијама већ познатих, као и потенцијалних нових структура.

Композитне структуре се често могу наћи у природи, а међу њима и калцит (CaCO_3 , просторна група $R-3c$) састављен од наизменично наслаганих слојева Ca^{2+} јона и троугаоних CO_3^{2-} јона. Шема везивања овог минерала резултира хетеродезмичком структуром, јер се карбонатни јони састоје од ковалентних веза (које делују дуж кристалографске a - и b -осе), а позитивни Ca^{2+} и негативни CO_3^{2-} слојеви, држе се заједно електростратичким интеракцијама (дуж c -осе). Због своје структуре и хетеродезмичке природе, калцит је високо анизотропан материјал погодан као тест случај за пројектовање, развој и процену квалитета теоријских приступа моделирању композитних структура [332]. У једној од студија наводи се и да је кристална решетка биогеног калцита анизотропно дисторзирана у односу на геолошки калцит, што се сматра веома распрострањеном појавом. Како се наводи у студији [333], дисторзије решетке су вероватно узроковане интра-кристалним органским молекулима, који су од највећег значаја за нуклеацију, раст и морфолошке модификације биогених кристала. У љуштурама мекушаца калцијум-карбонат (CaCO_3) се састоји од два доминантна минерала, калцита и арагонита, повезаних са органским матриksom, чија разноликост одражава таксономску разноврсност и без обзира на недостатак варијетета, минералне компоненте се могу поставити у разноврсне аранжмане [334]. Понекад се као компонента љуштуре јавља и много ређи полиморф калцијум-карбоната – ватерит.

7.1. Предвиђање структура методом рударења података (DM)

У циљу испитивања структурне стабилности CaCO_3 фаза у екстремним условима притиска и температуре, примењена је *ab initio* метода рударења података. Претраживање ICSD базе базирано је на методи рударења података, а на основу сличности са познатим кристалографским структурама. Коришћен је добро познат KDD (knowledge discovery in databases) процес, који се већ показао успешним у неким ранијим студијама. Сви потенцијални структурни кандидати пронађени претрагом базе података, потом су и локално оптимизовани на *ab initio* нивоу. Локална оптимизација базирана је на DFT прорачунима и урађена у CRYSTAL17 коду. При томе, структурна оптимизација одабраних кандидата урађена је са три различита функционала: генералисани градијент апроксимације (GGA) са Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) функционалом [277], локална апроксимација густине (LDA) са Perdew-Zunger (PZ) корелационим функционалом [276] и хибридни B3LYP функционал [186] (Веке-ов тропараметарски функционал у комбинацији са корелационим функционалом Lee, Yang и Parr), ради поређења. Коришћен је базични сет за све електроне, базиран на Гаусовом типу орбитала, конкретно за калцијум Ca_86-511d3G_catti_1991 [335], угљеник C_6-21G*_catti_1993 [336, 337] и кисеоник O_8-411_towler_1994 [296, 338], а приказан је у Табели 7.1.

Табела 7.1. Базични сет за Ca^{2+} [5s4p1d], C^{4+} [3s2p1d] и O^{2-} је [4s3p].

Тип орбитале	Базични сет за Ca^{2+}			Базични сет за C^{4+}			Базични сет за O^{2-}		
	Експонент	Коефицијент скупљања	Коефицијент скупљања	Експонент	Коефицијент скупљања	Коефицијент скупљања	Експонент	Коефицијент скупљања	Коефицијент скупљања
s	191300.0	0.0002204		3048.0	0.001826		8020.0	0.00108	
	26970.0	0.001925		456.4	0.01406		1338.0	0.00804	
	5696.0	0.01109		103.7	0.06876		255.4	0.05324	
	1489.4	0.04995		29.23	0.2304		69.22	0.1681	
	448.3	0.17014		9.349	0.4685		23.90	0.3581	
	154.62	0.3685		3.189	0.3628		9.264	0.3855	
	60.37	0.4034					3.851	0.1468	
	25.09	0.1452					1.212	0.0728	
sp	448.6	-0.00575	0.00847	3.665	-0.3959	0.2365	49.43	-0.00883	0.00958
	105.7	-0.0767	0.06027	0.7705	1.216	0.8606	10.47	-0.0915	0.0696
	34.69	-0.1122	0.2124				3.235	-0.0402	0.2065
	13.50	0.2537	0.3771				1.217	0.379	0.347
	5.820	0.688	0.401						
	1.819	0.349	0.198						
sp	20.75	-0.0020	-0.0365	0.26	1.0	1.0	0.4764	1.0	1.0
	8.40	-0.1255	-0.0685						
	3.597	-0.6960	0.1570						
	1.408	1.029	1.482						
	0.726	0.944	1.025						
sp	0.453	1.0	1.0				0.1802	1.0	1.0

<i>sp</i>	0.246	1.0	1.0						
<i>d</i>	3.191 0.8683 0.3191	0.16 0.313 0.406		0.8	1.0				

Након детаљне анализе свих структура пронађених методом рударења података, калцитне и арагонитне фазе које су уочене у опсегу високог притиска, оптимизоване су на *ab initio* нивоу користећи три наведена функционала (GGA, LDA и B3LYP). Издвојено је пет модификација које се сматрају најзначајнијима, међу којима су четири калцитне и једна арагонитна модификација.

7.2. Упоредна анализа пронађених експерименталних и теоријских структура

При атмосферском притиску калцијум-карбонат (CaCO_3) се налази у облику калцита, међутим, са повећањем притиска ова амбијентална фаза CaCO_3 пролази кроз неколико фазних прелаза [339]. Почевши од амбијенталне температуре, при притиску од 1.7 GPa калцит I се трансформише у калцит II, који даље прелази у калцит III при притиску од 2 GPa и ова структура се може одржати до притиска од најмање 10 GPa [340]. Такође, коришћењем монокристалне синхротронске рендгенске дифракције, откривени су полиморфи високог притиска, CaCO_3 -III и CaCO_3 -VI фазе. CaCO_3 који је забележен у опсегу притисака од 2,5 до 15 GPa је триклинични и представља две блиско повезане структурне модификације (CaCO_3 -III и CaCO_3 -III_b) са индикацијом да различите експерименталне путање могу стабилизovati један или други полиморф [339]. У истом истраживању је откривено и да се на притисцима изнад 15 GPa па све до 40 GPa појављује полиморф CaCO_3 -VI са 10 атома у јединичној ћелији. Међутим, након попуштања притиска, три фазе CaCO_3 -III, CaCO_3 -III_b и CaCO_3 -VI, прелазе у калцит, а узорак се обнавља као појединачан кристал.

Више студија испитивало је арагонитне и пост-арAGONITне фазе на високим притисцима и указало на услове при којима долази до фазних трансформација код ових модификација [341-343]. Истраживањем из 2020. године пронађена је новооткривена фаза названа дисараг, која је описана као динамички неуређен арагонит са ротирајућим CO_3 групама што је слично оном код CaCO_3 -V фазе са структуром налик калциту. У истој студији је ова нова фаза, дисараг, описана као стабилна фаза у опсегу притисака од 3 до 10 GPa и од 1600 до 2000 K [344]. Такође, идентификоване су и још неке нове,

енергетски конкурентне структуре од којих је једна чак стабилнија од арагонита изнад 42 GPa која се појављује у орторомбичној просторној групи *R₃m* и припада новом типу структуре, а који је такође усвојен од пост-арагонитних фаза на високом притиску, SrCO₃ и BaCO₃ [345].

Истраживање различитих фаза CaCO₃ на високим притисцима, засновано на рударењу података у комбинацији са *ab initio* приступом резултирало је издвајањем 6 структурних кандидата као најрелевантнијих. Енергије ових фаза израчунате користећи три различита функционала (GGA, LDA, B3LYP), приказане су у Табели 7.2.

Табела 7.2. Израчунате тоталне и релативне енергије по формулској јединици за различите CaCO₃ модификације.

Модификације	GGA-PBE		LDA-PZ		B3LYP	
	Тотална енергија (E _h)	Релативна енергија (kcal/mol)	Тотална енергија (E _h)	Релативна енергија (kcal/mol)	Тотална енергија (E _h)	Релативна енергија (kcal/mol)
Калцит I (CaCO ₃ I)	-941.1793	0	-937.9360	0	-941.4953	0
Калцит III _a	-941.1740	3.326	-937.9357	0.188	-941.4888	4.079
Калцит III _b	-941.1767	1.631	-937.9359	0.063	-941.4924	1.820
Калцит III _c	-941.1775	1.129	-937.9339	1.318	-941.4934	1.192
Калцит VI	-941.1763	1.882	-937.9351	0.565	-941.4929	1.506
Арагонит	-941.1709	5.271	-937.9317	2.698	-941.4843	6.903

Запажа се да су израчунате енергије за све пронађене модификације сличне у рангирању. Прва модификација, Калцит I (CaCO₃ I), има најнижу израчунату енергију без обзира на рачунски приступ, док су највеће израчунате енергије уочене у модификацији арагонита, која се очекује као фаза високог притиска и/или високе температуре [346]. Структура са највећом израчунатом енергијом међу фазама калцита показала се као модификација калцита III_a коришћењем GGA-PBE и B3LYP функционала, док је модификација калцита III_c имала највишу израчунату енергију када је коришћен LDA-PZ функционал (Табела 7.2.). Са друге стране, арагонит као још једна природна кристална форма калцијум карбоната има највећу израчунату енергију од свих модификација CaCO₃, што се очекује при високим притисцима и/или температурама.

Биолошки материјали који су коришћени као полазна сировина у експерименталном делу овог истраживању (љуске две врсте различитих јаја, љуштуре две морске и једне речне шкољке, љуштурса морског пужа) састављени су у потпуности из калцијум-карбоната што је и потврђено XRD анализом. Међутим, калцијум-карбонат (CaCO₃) се у овим материјалима јавља у две различите форме, калцита и арагонита. На основу XRD анализе, утврђено је да су љуске кокошијих и ћурећих јаја изграђене од

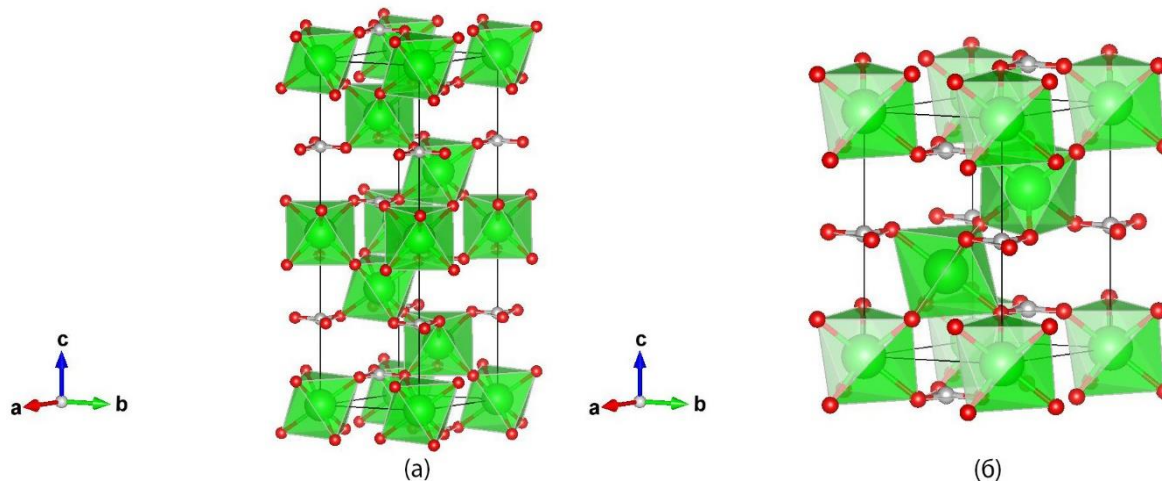
CaCO_3 који се налази у форми калцита, док се у љуштурама морских и речних шкољки, као и код морског пужа налази у облику арагонита. Изузетак је морска дагња (*Mytilus edulis* L.) у којој се CaCO_3 налази у једнаком односу калцита и арагонита $\sim 50\%$. Све то указује на значај услова у којима се формирају ови природни материјали, обзиром да од њих зависи и облик CaCO_3 у њима.

7.3. *Ab initio* оптимизација структура

Најнижи енергетски минимум пронађен методом рударења података са *ab initio* приступом означен је као калцит I (CaCO_3 I) модификација. Ова тригонална структура се појављује у просторној групи $R-3c$ (но. 167) са параметрима јединичне ћелије $a=5.08 \text{ \AA}$ и $c=17.002 \text{ \AA}$, израчунатим коришћењем GGA-PBE функционала. Структура је приказана на Слици 7.1. (а), док су сви структурни подаци дати у Табели 7.3., израчунати са GGA-PBE функционалом, односно у Табели 7.4., израчунати помоћу LDA-PZ функционала. У овој структури калцијум (Ca) има октаедарску координацију са атомима кисеоника (O), при чему су октаедри међусобно повезани рољевима. Са друге стране, атоми угљеника (C) имају троструку координацију са атомима кисеоника (O) формирајући једнакостранични троугао. Међуатомско растојање код CaO_6 октаедара је $6 \times 2.38 \text{ \AA-O}$, док код угљеника износи $3 \times 1.30 \text{ \AA-O}$. Ови прорачуни за структуру типа калцит I веома се добро слажу са претходним студијама [347-350], без обзира на то који је рачунски приступ коришћен. Поред тога, запажене су и политипске структуре у условима високог притиска и/или високе температуре које су недавно откривене у CaCO_3 [351] и другим хемијским системима [231, 299].

Следећа модификација по рангирању у енергији, израчунатој помоћу GGA и V3LYP функционала, означена је као калцит III_c и предвиђена је у овом истраживању (Слика 7.1. (б)). DFT оптимизација започета је од метастабилне структуре која се налази на око 4 GPa [352] при чему је пронађен нови тип калцита III_c, потврђен са све три *ab initio* методе. Ова модификација испољава симетрију просторне групе $P321$ (но. 150) са параметрима јединичне ћелије $a=5.06 \text{ \AA}$ и $c=8.63 \text{ \AA}$, израчунатим на DFT-GGA нивоу прорачуна (Табела 7.3.). Слично претходној структури, атоми калцијума (Ca) су октаедарски координисани са атомима кисеоника (O), међутим, формирају благо дисторзиране октаедре са међуатомским растојањима за (Ca₁) $6 \times 2.40 \text{ \AA-O}$ и (Ca₂) $3 \times 2.38 \text{ \AA-O}$ и $3 \times 2.39 \text{ \AA-O}$. Октаедри позиционирани у угловима структуре повезани су са онима унутар структуре, али не и међусобно. Атоми угљеника (C) су координисани са

три атома кисеоника (O) и формирају једнакоstrанични троугао, а са CaO_6 октаедрима повезани су рогљевима (растојање између атома је $6 \times 1.30 \text{ \AA-O}$). Када се прорачун врши коришћењем LDA-PZ функционала, ова структура се показала као много виша у енергији.

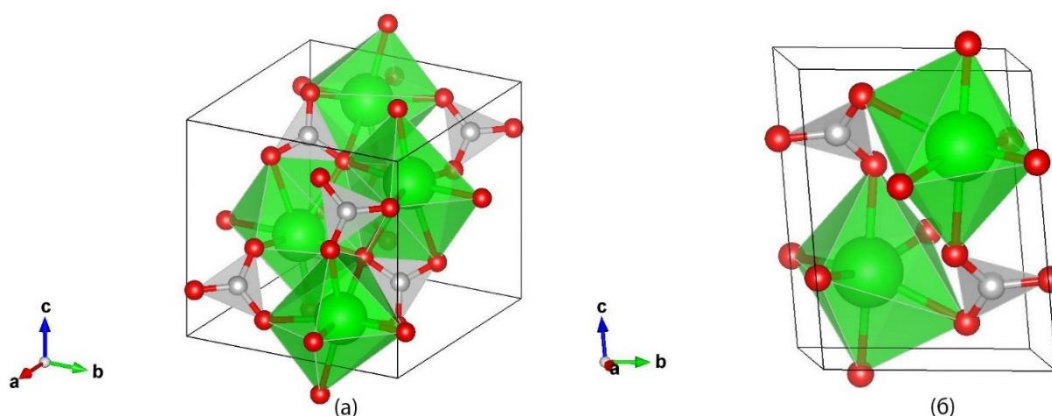


Слика 7.1. Визуализација CaCO_3 модификација: а) калцит I (CaCO_3 I) модификација у просторној групи $R\bar{3}c$ (no. 167); б) калцит III_c модификација која се појављује у просторној групи $P321$ (no. 150). Зелене, сиве и црвене сфере представљају атоме калцијума, угљеника и кисеоника.

Структура означена као калцит III_b има нижу симетрију и појављује се у просторној групи $P\bar{1}$ (no. 2) са параметрима јединичне ћелије $a=6.42 \text{ \AA}$, $b=6.63 \text{ \AA}$, $c=6.47 \text{ \AA}$, $\alpha=97.85^\circ$, $\beta=103.89^\circ$ и $\gamma=104.80^\circ$, израчунатим на DFT-GGA нивоу прорачуна (Табела 7.3.). Ово је једна интересантна модификација, обзиром да су атоми калцијума (Ca) координисани са 7 атома кисеоника (O) формирајући ивицама и рогљевима повезане полиедре (Слика 7.2. (а)), са растојањем између атома (Ca_1) $1 \times 2.33 \text{ \AA-O}$, $1 \times 2.36 \text{ \AA-O}$, $1 \times 2.36 \text{ \AA-O}$, $1 \times 2.43 \text{ \AA-O}$, $1 \times 2.48 \text{ \AA-O}$, $1 \times 2.58 \text{ \AA-O}$, $1 \times 2.61 \text{ \AA-O}$, (Ca_2) $1 \times 2.32 \text{ \AA-O}$, $1 \times 2.35 \text{ \AA-O}$, $2 \times 2.38 \text{ \AA-O}$, $1 \times 2.50 \text{ \AA-O}$, $1 \times 2.52 \text{ \AA-O}$, $1 \times 2.68 \text{ \AA-O}$. Атоми угљеника (C) су у трострукој координацији са атомима кисеоника и представљају центар једнакоstrаничног троугла, са растојањем између атома (C_1) $1 \times 1.30 \text{ \AA-O}$, $2 \times 1.30 \text{ \AA-O}$, (C_2) $1 \times 1.29 \text{ \AA-O}$, $1 \times 1.31 \text{ \AA-O}$, $1 \times 1.32 \text{ \AA-O}$.

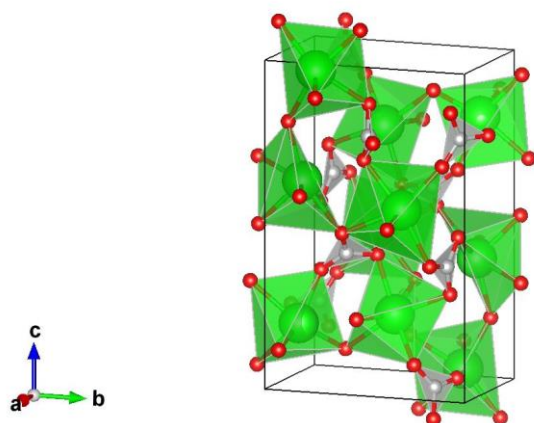
Још један кандидат са ниском симетријом који се појављује у просторној групи $P\bar{1}$ (no. 2) обележен је као калцит VI. Приказан је на Слици 7.2. (б) са параметрима јединичне ћелије $a=3.87 \text{ \AA}$, $b=5.16 \text{ \AA}$, $c=6.66 \text{ \AA}$, $\alpha=93.57^\circ$, $\beta=106.60^\circ$ и $\gamma=90.65^\circ$, израчунатим помоћу GGA-PBE функционала. Сви структурни подаци израчунати помоћу GGA-PBE функционала дати су у Табели 7.3., а у Табели 7.4. израчунати коришћењем LDA-PZ функционала. Атоми калцијума (Ca) координисани су са 6 атома

кисеоника (O) и формирају дисторзиране октаедре, док угљеник (C) задржава троструку координацију са атомима кисеоника (O). Међуатомска растојања у CaO_6 октаедрима су 1 x 2.34 Å-O, 1 x 2.38 Å-O, 1 x 2.39 Å-O, 1 x 2.40 Å-O, 1 x 2.41 Å-O, 1 x 2.46 Å-O, 1 x 2.79 Å-O, док је растојање између атома угљеника (C) и кисеоника (O) 2 x 1.30 Å-O и 1 x 1.31 Å-O.



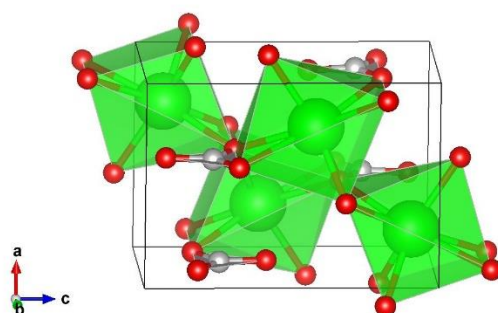
Слика 7.2. Визуализација CaCO_3 модификација: а) калцит III_b модификација у просторној групи $P-1$ (no. 2); б) калцит VI модификација која се појављује у просторној групи $P-1$ (no. 2). Зелене, сиве и црвене сфере представљају атоме калцијума, угљеника и кисеоника.

Модификација са највишом израчунатом енергијом на DFT-GGA нивоу прорачуна, идентификована је као калцит III_a. Ова модификација се појављује у просторној групи $P-1$ (no. 2) са параметрима јединичне ћелије $a=6.42$ Å, $b=7.78$ Å, $c=12.76$ Å, $\alpha=94.00^\circ$, $\beta=98.46^\circ$ и $\gamma=106.90^\circ$ (Табела 7.3.). У овој структури, калцијум (Ca) је октаедарски координисан са атомима кисеоника (O), формирајући мање или више дисторзиране октаедре повезане рогљевима (Слика 7.3.). Атоми угљеника (C) налазе се у центру планарне групе кисеоникових атома (O) и тако дефинишу једнакостранични троугао. Калцијум (Ca) са атомима кисеоника (O) формира чак пет различитих октаедара са растојањем између атома (Ca_1) 1 x 2.40 Å-O, 1 x 2.41 Å-O, 1 x 2.42 Å-O, 1 x 2.47 Å-O, 2 x 2.48 Å-O, (Ca_2) 1 x 2.33 Å-O, 1 x 2.43 Å-O, 1 x 2.46 Å-O, 1 x 2.48 Å-O, 1 x 2.54 Å-O, 1 x 2.59 Å-O, (Ca_3) 1 x 2.34 Å-O, 1 x 2.38 Å-O, 2 x 2.43 Å-O, 1 x 2.44 Å-O, 1 x 2.53 Å-O, (Ca_4) 1 x 2.28 Å-O, 1 x 2.41 Å-O, 1 x 2.44 Å-O, 1 x 2.50 Å-O, 1 x 2.51 Å-O, (Ca_5) 1 x 2.39 Å-O, 1 x 2.41 Å-O, 2 x 2.42 Å-O, 1 x 2.47 Å-O, 1 x 2.48 Å-O. Међуатомска растојања између пет различитих атома угљеника и кисеоника су следећа (C_1) 1 x 1.28 Å-O, 1 x 1.31 Å-O, 1 x 1.33 Å-O, (C_2) 1 x 1.28 Å-O, 2 x 1.31 Å-O, (C_3) 1 x 1.29 Å-O, 2 x 1.31 Å-O, (C_4) 1 x 1.28 Å-O, 2 x 1.32 Å-O, (C_5) 1 x 1.29 Å-O, 2 x 1.31 Å-O.



Слика 7.3. Визуализација калцит III_a модификације у просторној групи *P-1* (по. 2). Зелене, сиве и црвене сфере представљају атоме калцијума, угљеника и кисеоника.

Арагонит је још један природни кристални облик калцијум-карбоната који је стабилан на високим притисцима и/или температурама [346, 353]. Арагонитни тип модификације испољава симетрију просторне групе *Pnma* (по. 62) са параметрима јединичне ћелије $a=5.77 \text{ \AA}$, $b=5.06 \text{ \AA}$ и $c=8.10 \text{ \AA}$, израчунатим на DFT-GGA нивоу прорачуна. У табели 7.3. приказани су сви структурни подаци израчунати помоћу GGA-PBE функционала, а у Табели 7.4. израчунати са LDA-PZ функционалом. Атоми калцијума (Ca) су координисани са 7 атома кисеоника, формирајући ивицама повезане полиедре са растојањем између атома 1 x 2.41 \AA -O, 2 x 2.44 \AA -O, 2 x 2.57 \AA -O, 2 x 2.60 \AA -O. Атоми угљеника (C) су у трострукој координацији са атомима кисеоника (O) и формирају еквилатералне троуглове са међуатомским растојањем 1 x 1.29 \AA -O, 2 x 1.31 \AA -O.



Слика 7.4. Визуализација арагонитне модификације у просторној групи *Pnma* (по. 62). Зелене, сиве и црвене сфере представљају атоме калцијума, угљеника и кисеоника.

Табела 7.3. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије, позиције атома и Викофови (Wycoff) положаји за CaCO_3 модификације нађене у условима високог притиска методом рударења података (DM) и потом локално оптимизоване на *ab initio* нивоу помоћу GGA-PBE функционала.

Модификација и просторна група	Параметри ћелије (Å)	Позиције атома			Викофови положаји	
калцит I (CaCO_3 I) <i>R-3c</i> (no. 167)	a=5.08 c=17.002	Ca	0.00000	0.00000	0.00000	6b
		C	0.00000	0.00000	0.25000	6a
		O	-0.33333	0.07678	0.58333	18c
калцит III _a <i>P-1</i> (no. 2)	a=6.42 b=7.78 c=12.76 $\alpha=94.00$ $\beta=98.46$ $\gamma=106.90$	Ca	0.83462	0.64293	0.55924	2i
		Ca	0.27128	0.87970	0.38168	2i
		Ca	0.51488	0.47742	0.78791	2i
		Ca	0.41574	0.93374	0.82704	2i
		Ca	0.01694	0.74906	0.02117	2i
		C	0.99275	0.51712	0.79004	2i
		C	0.37539	0.68572	0.59994	2i
		C	0.55816	0.73875	0.00473	2i
		C	0.04951	0.03662	0.20200	2i
		C	0.71839	0.84037	0.38697	2i
		O	0.40827	0.81383	0.02410	2i
		O	0.92103	0.50234	0.88222	2i
		O	0.19745	0.59060	0.78622	2i
		O	0.64116	0.87984	0.47193	2i
		O	0.84181	0.45775	0.70391	2i
		O	0.20124	0.66297	0.52665	2i
		O	0.46198	0.55223	0.60636	2i
		O	0.62683	0.75132	0.91286	2i
		O	0.16557	0.92323	0.19489	2i
		O	0.05542	0.12624	0.29132	2i
O	0.91926	0.04956	0.11465	2i		
O	0.90052	0.80032	0.39877	2i		
O	0.65061	0.66033	0.07542	2i		
O	0.46275	0.83329	0.66278	2i		
O	0.59692	0.82731	0.29282	2i		
калцит III _b <i>P-1</i> (no. 2)	a=6.42 b=6.63 c=6.47 $\alpha=97.85$ $\beta=103.89$ $\gamma=104.80$	Ca	0.51812	0.77288	0.67988	2i
		Ca	0.01562	0.27830	0.78316	2i
		C	0.98359	0.23170	0.27066	2i
		C	0.53432	0.73685	0.22034	2i
		O	0.99382	0.62867	0.85160	2i
		O	0.59827	0.16370	0.71566	2i
		O	0.60747	0.60947	0.33919	2i
		O	0.09011	0.08982	0.26329	2i
		O	0.85879	0.23751	0.40146	2i
		O	0.39323	0.23050	0.94549	2i
калцит III _c <i>P321</i> (no. 150)	a=5.06 c=8.63	Ca	0.00000	0.00000	0.00000	1a
		Ca	0.66667	0.33333	0.33496	2d
		C	0.00000	0.00000	0.50000	1b
		C	0.33333	0.66667	0.17030	2d
		O	0.25761	0.25761	0.50000	3f
		O	0.33133	0.92334	0.16998	6g
калцит VI <i>P-1</i> (no. 2)	a=3.87 b=5.16 c=6.66 $\alpha=93.57$ $\beta=106.60$ $\gamma=90.65$	Ca	0.92367	0.67890	0.74171	2i
		C	0.50368	0.80485	0.24598	2i
		O	0.70086	0.63736	0.36650	2i
		O	0.58346	0.05181	0.27417	2i
		O	0.21578	0.71498	0.10313	2i
Арагонит <i>Pnma</i> (no. 62)	a=5.77 b=5.06 c=8.10	Ca	0.73787	0.75000	0.58612	4c
		C	0.42084	0.25000	0.76246	4c
		O	0.41324	0.25000	0.92198	4c
		O	0.41753	0.02722	0.68106	8d

Табела 7.4. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије, позиције атома и Викофови (Wyskoff) положаји за CaCO_3 модификације нађене у условима високог притиска методом рударења података (DM) и потом локално оптимизоване на *ab initio* нивоу помоћу LDA-PZ функционала.

Модификација и просторна група	Параметри ћелије (Å)	Позиције атома			Викофови положаји	
калцит I (CaCO_3 I) <i>P2₁/c</i> (no. 14)	a=6.20 b=5.01 c=7.59	Ca	0.772833	0.731877	0.799713	4e
		C	0.736916	0.231357	0.502186	4e
		O	0.591051	0.156585	0.355579	4e
		O	0.857813	0.051375	0.607553	4e
		O	0.776762	0.478526	0.540697	4e
калцит III _a <i>P-1</i> (no. 2)	a=6.25 b=7.42 c=12.47 α =93.50 β =98.23 γ =107.57	Ca	0.837346	0.647146	0.557769	2i
		Ca	0.275184	0.876337	0.381541	2i
		Ca	0.529872	0.485310	0.787344	2i
		Ca	0.421047	0.936057	0.828305	2i
		Ca	0.015944	0.751248	0.021638	2i
		C	0.015944	0.751248	0.021638	2i
		C	0.379755	0.683401	0.599811	2i
		C	0.559929	0.736192	0.005328	2i
		C	0.046205	0.033427	0.200655	2i
		C	0.719981	0.840631	0.385795	2i
		O	0.404399	0.811102	0.022146	2i
		O	0.925709	0.505356	0.880910	2i
		O	0.211503	0.596710	0.784851	2i
		O	0.642992	0.878267	0.472997	2i
		O	0.849913	0.455454	0.700863	2i
		O	0.202935	0.666027	0.527053	2i
		O	0.460624	0.541296	0.603826	2i
		O	0.641025	0.757306	0.914822	2i
		O	0.167466	0.919110	0.196512	2i
		O	0.050954	0.132827	0.288289	2i
O	0.911723	0.038820	0.111264	2i		
O	0.906500	0.802799	0.396188	2i		
O	0.647092	0.650834	0.076855	2i		
O	0.476681	0.834257	0.664441	2i		
O	0.594374	0.827555	0.291412	2i		
калцит III _b <i>P-1</i> (no. 2)	a=6.09 b=6.35 c=6.35 α =93.50 β =108.05 γ =108.97	Ca	0.550391	0.781955	0.688774	2i
		Ca	0.055260	0.345348	0.772898	2i
		C	0.981583	0.212890	0.258728	2i
		C	0.502476	0.727647	0.222612	2i
		O	0.915064	0.641133	0.850124	2i
		O	0.619129	0.168352	0.705637	2i
		O	0.618099	0.624603	0.362760	2i
		O	0.018837	0.027355	0.260448	2i
		O	0.858904	0.271354	0.370092	2i
		O	0.485477	0.274427	0.973475	2i
калцит III _c <i>P321</i> (no. 150)	a=4.97 c=8.24	Ca	0.000000	0.000000	0.000000	1a
		Ca	0.666667	0.333333	0.335256	2d
		C	0.000000	0.000000	0.500000	1b
		C	0.333333	0.666667	0.171279	2d
		O	0.259633	0.259633	0.500000	3f
		O	0.330289	0.924888	0.170827	6g
калцит VI <i>P-1</i> (no. 2)	a=3.68 b=5.07 c=6.36 α =95.48 β =104.29 γ =90.76	Ca	0.895445	0.678873	0.741712	2i
		C	0.511588	0.802489	0.246696	2i
		O	0.690918	0.623218	0.361165	2i

		O	0.616880	0.047915	0.285234	2i
		O	0.212191	0.724151	0.099521	
Арагонит	a=5.48 b=4.92	Ca	0.737910	0.750000	0.585407	4c
<i>Pnma</i> (по. 62)	c=7.91	C	0.413052	0.250000	0.762643	4c
		O	0.402489	0.250000	0.924447	4c
		O	0.410829	0.023709	0.680124	8d

Стога, користећи методу засновану на рударењу података (data-mining) у комбинацији са *ab initio* приступом испитане су различите CaCO_3 модификације при стандардним и екстремним условима притиска и температуре. У овом хемијском систему фаза калцит I је идентификована као фаза са најнижом израчунатом енергијом, без обзира на коришћени рачунски приступ. Насупрот томе, арагонитна модификација се показала као фаза са највишом енергијом у систему, што је у сагласности са очекивањима за фазу која се појављује при високом притиску. Ово има велики значај за откривање полиморфног понашања калцијум карбоната (CaCO_3) при високим притисцима, што је недавно потврђено. Додатно, ова студија показује нову предвиђену структуру калцита III_c у просторној групи високе симетрије *P321* (по. 150), која треба да издржи услове изузетно високог притиска.

8. Закључак

У овој докторској дисертацији представљени су резултати истраживања нових напредних и био-инспирисаних материјала применом различитих теоријских и експерименталних метода. Применом компјутерских прорачуна базираних на теорији функционала густине (DFT) у програмском пакету CRYSTAL17, испитивани су нови напредни материјали базирани на Cr-Si-N и Si-B систему, као и различите модификације калцијум-карбоната (CaCO_3) у условима повишеног притиска и температуре. Поред тога, експерименталним путем испитивана је могућност добијања алтернативних горива као што је биодизел користећи различите катализаторе биогеног порекла. На основу приказаних и продискутованих резултата у оквиру ове докторске дисертације, могу се извести следећи закључци:

- Истраживање енергетског пејзажа Cr_2SiN_4 једињења и предвиђање структуре у овом систему урађено је комбиновањем три методе: глобалне оптимизације (GO), методе рударења података (DM) и методе атомске замене у примитивној ћелији (PCAE).
- Глобална оптимизација (GO) је резултирала великим бројем кандидата који су детаљном анализом редуковани на 11 најзначајнијих кандидата. Претрага заснована на рударењу података (DM) редуковала је велики број кристалних структура из ICSD базе на 4 енергетски повољне структуре и 5 структурних кандидата који се сматрају могућим у екстремним условима. Методом замене атома у примитивној ћелији (PCAE) генерисано је 3 алтернативна кандидата у овом систему, а почетне модификације преузете су из сродног хемијског система Si_3N_4 .
- Сви пронађени структурни кандидати су анализирани са кристалографског аспекта, а они најперспективнији су потом локално оптимизовани на *ab initio* нивоу. Локална оптимизација урађена је на DFT нивоу прорачуна користећи LDA-PZ и GGA-PBE функционале ради поређења, обзиром да нема доступних података из експеримената са којима би се могли упоредити.
- Резултати добијени помоћу два коришћена функционала су у доброј сагласности у погледу израчунате укупне енергије, симетријске просторне групе и осталих структурних података, што указује да пронађени структурни кандидати одговарају стварним (мета)стабилним модификацијама у Cr_2SiN_4 систему.

- Истраживање енергетског пејзажа Cr_2SiN_4 једињења је стога резултирало великим бројем структурних кандидата, који су подељени на енергетски повољне и неповољне модификације, при чему се за последње сматра да су доступне у екстремним термодинамичким условима.
- На енергетском пејзажу Cr_2SiN_4 једињења 11 структурних кандидата је издвојено као енергетски најповољнијих, а међу њима се као глобални минимум издваја Al_2MgO_4 -спинелски тип структуре, који испољава симетрију просторне групе $Fd-3m$.
- При високим притисцима ~ 33 GPa запажена је фазна трансформација између спинелског и Na_2MnCl_4 -типа структуре.
- Предложен је велики број могућих модификација у до сада неистраженом Cr_2SiN_4 систему, који би могли бити погодни за многе технолошке примене.
- Истраживање енергетског пејзажа CrSi_2N_4 једињења такође је извршено комбиновањем методе глобалне оптимизације (GO), методе рударења података (DM) и методе атомске замене у примитивној ћелији (PCAE) што је резултирало великим бројем кандидата, међу којима је идентификовано 10 структурних кандидата који се истичу као најперспективнији.
- Метод рударења података (DM) довео је до глобалног минимума који је означен као TiMn_2O_4 -структурни тип са најнижом енергијом израчунатом на GGA-PBE и LDA-PZ нивоу прорачуна.
- Седам од преосталих девет енергетски најповољнијих модификација добијено је применом глобалне оптимизације (GO), а по једна додатна структура пронађена је методом рударења података (DM) и методом замене атома у примитивној ћелији (PCAE).
- Широки спектар израчунатих механичких својстава у CrSi_2N_4 систему под различитим условима притиска и у зависности од модификације, представља снажан показатељ флексибилности система у контексту примена где механичка компресија игра важну улогу.
- Анализа разлагања CrSi_2N_4 једињења на CrN , Si_3N_4 и N_2 , указује на то да би фаза TiMn_2O_4 -тип, која представља глобални минимум, требала бити стабилна, барем на ниским температурама.
- Добра усаглашеност између два нивоа прорачуна указује на високу вероватноћу да структурни кандидати одговарају стварним (мета)стабилним модификацијама

кристалног CrSi_2N_4 , што пружа обећавајуће циљеве за експерименталну синтезу ових материјала.

- Понашање CrSi_2N_4 једињења под високим притисцима испитивано је применом квантно-механичких прорачуна. Термодинамичке функције за одабране модификације израчунате су користећи GGA-PBE функционал, при чему је примећено постепено смањење параметара јединичне ћелије и одговарајућих запремина под притиском код свих испитиваних фаза.
- У свим испитиваним фазама запажена је мала промена укупне енергије и постепено повећање Гибсове слободне енергије са порастом притиска, као и тренд раста модула стишљивости.
- Највиша почетна вредност модула стишљивости примећена је код еквилибријумске спинелске модификације која расте са повећањем притиска и достиже вредност од ~ 408 GPa при притиску од 10 GPa, што указује да ова фаза има највећи капацитет отпорности на промену запремине под притиском.
- Најмања вредност модула стишљивости нађена је код једне од фаза која се појављује у најекстремнијим условима, Mg_2SiO_4 -тип модификације.
- Могућност постојања CrSi_2N_4 фаза у екстремним условима истражена је коришћењем три методе: глобалне оптимизације (GO), методе рударења података (DM) и методе замене атома у примитивној ћелији (PСАЕ), што је резултирало проналаском 10 структурних кандидата за које се очекује да ће бити релевантни у екстремним условима.
- Међу свим фазама, PСАЕ-*ext1* тип је једина фаза добијена PСАЕ методом и има најнижу израчунату енергију, али и најнижу симетрију обзиром да се појављује у просторној групи $P1$ (по. 1).
- Фазе које испољавају вишу симетрију пронађене су методом рударења података (DM), која је произвела два структурна кандидата, док је преосталих седам фаза генерисано глобалном претрагом (GO) и појављују се у просторним групама ниже симетрије.
- У претходно испитиваном Cr_2SiN_4 систему, Al_2MgO_4 фаза се појавила као глобални минимум са далеко најнижом израчунатом енергијом на оба нивоа прорачуна, GGA-PBE и LDA-PZ. Међутим, када је ова фаза оптимизирана у CrSi_2N_4 систему, показала се као фаза релевантна у екстремним условима због значајно веће израчунате енергије.

- Резултати испитивања CrSi_2N_4 једињења указују на то да постоји велики број хипотетичких структура које би могле бити релевантне за екстремне услове, а евентуална синтеза ових фаза имала би велики значај у различитим технолошким областима због њихове широке могућности примене.
- Применом методе рударења података (DM) у комбинацији са методом замене атома у примитивној ћелији (PCAE) на *ab initio* нивоу, користећи DFT приступ (GGA и LDA), изведено је испитивање SiB_6 једињења које је резултирало са 4 финалне SiB_6 структуре.
- Предвиђене су две нове структуре, означене као $\alpha\text{-SiB}_6$ тип и $\delta\text{-SiB}_6$, за које не постоје претходни експериментални или теоријски подаци.
- DFT прорачуни за експериментално потврђену кубичну $\gamma\text{-SiB}_6$ фазу и недавно предложену орторомбичну $\beta\text{-SiB}_6$ фазу су у веома доброј сагласност са претходним истраживањима.
- Израчунате еластичне константе су у веома доброј сагласности са доступним теоријским подацима и показују $\alpha\text{-SiB}_6$ и $\beta\text{-SiB}_6$ фазе као механички стабилне.
- За различите модификације SiB_6 израчунати су модул стишљивости (*bulk modulus*), модул смицања (*shear modulus*), Јунгов модул еластичности (*Young's modulus*), Поасонов коефицијент (*Poisson's ratio*) и Пугов критеријум (*Pugh's criterion*) користећи GGA и LDA апроксимације и резултати ових прорачуна се поклапају са другим теоријским истраживањима о Si-B повезаним једињењима.
- Користећи GGA и LDA методе прорачуна, добијени резултати указују да ће $\beta\text{-SiB}_6$ фаза бити кртог карактера, за разлику од $\alpha\text{-SiB}_6$ и $\gamma\text{-SiB}_6$ фаза које су показале дуктилно понашање.
- Биогена једињења калцијума испитивана су као потенцијални катализатори за метанолизу сунцокретовог уља у производњи биодизела, са циљем да се утврди њихова ефикасност и стабилност како би се пронашли еколошки прихватљиви и економски одрживи материјали који би могли заменити традиционалне, синтетичке катализаторе.
- У реакцијама трансестерификације тестирано је шест различитих материјала који укључују љуштуре две врсте морских шкољки *Arca noae* L., *Mytilus edulis* L., једну врсту морског пужа *Trochus radiatus* Gmelin, једну врсту речне шкољке *Anodonta cygnea* L., као и љуске кокошијег *Gallus gallus* L. и ћурећег *Meleagris gallopavo* L. јајета.

- У циљу добијања СаО-катализатора из прекурсора, узорци су подвргнути термичком третману у две серије калцинисања: прва серија калцинисања на температурама одређеним ДТА анализом и друга на нешто вишим температурама од 900°C.
- Рендгенска дифракциона анализа силових прахова добијених из љуштура врста *Arca noae*, *Anodonta cygnea* и *Trochus radiatus*, показала је рефлексије које одговарају структури арагонита. Прахови добијени из љуски јаја *Gallus gallus* и *Meleagris gallopavo* показали су рефлексије које одговарају структури калцита, док је само прах добијен из љуштуре морске дагње *Mytilus edulis* испољио рефлексије које указују на присуство оба кристална облика калцијум-карбоната, калцита и арагонита.
- Вибрациони спектри добијени FTIR анализом такође су указали на присуство калцита у праховима добијеним из љуски јаја, док је у шкољкама калцијум-карбонат детектован у форми арагонита.
- На основу адсорпционих изотерми и примене BET једначине, утврђено је да је специфична површина (S_{BET}) свих анализираних узорака, како силових тако и калцинисаних, испод лимита детекције анализатора ($<5\text{m}^2/\text{g}$).
- FE-SEM микрографски снимци силових узорака такође указују на присуство оба природна облика кристалне структуре калцијум-карбоната, калцита и арагонита.
- Након прве серије калцинисања прахова на нижим температурама одређеним ДТА анализом, рендгенска дифракциона анализа указала је на присуство мање количине заосталог, неразложеног CaCO_3 , док је након калцинације прахова на температури од 900°C XRD анализа потврдила да је дошло до његове потпуне декомпозиције и трансформације у СаО.
- FE-SEM микрографски снимци калцинисаних материјала указују на формирање агрегата и постојање кластера уређених и порозних зрна, што потврђује процес термичке разградње.
- DSC-TGA анализа калцинисаних прахова је код свих узорака указала на мале губитке у маси што такође указује на то да се велике количине садржаја CaCO_3 разлажу и прелазе у СаО на температурама на којима су прахови калцинисани.
- Каталитичка активност припремљених материјала тестирана је у реакцијама трансестерификације сунцокретовог уља при оптималним процесним параметрима, а то је у овом случају реакционо време од 6h, брзина мешања од

400 o/min, масени удео катализатора од 3%, моларни однос метанола према сунцокретовом уљу 12:1 и температура реакције од 60°C.

- Добијени производи реакција анализирани су гасном хроматографијом са масеном детекцијом (GC-MS) и урађена квалитативна анализа указује на висок степен чистоће добијеног биодизела.
- Поред квалитативне, урађена је и квантитативна анализа, односно утврђен је укупан принос метил естара масних киселина (МЕМК) у одабраним узорцима добијеног биодизела.
- У реакцији у којој је коришћен катализатор добијен из љуске ћурећег јајета *Meleagris gallopavo* укупан принос МЕМК износио је 85,22%, док је применом катализатора добијеног из љуштуре морског пужа *Trochus radiatus*, остварен значајно нижи принос МЕМК од 72,47%, што указује на боље перформансе катализатора добијеног из љуске ћурећег јајета у реакцији трансестерификације.
- Сви материјали обухваћени овим истраживањем показали су потенцијал као катализатори за процес трансестерификације, пре свега са аспекта чистоће добијеног биодизела.
- Испитивање каталитичке активности ових биогених једињења потврдило је њихову способност да ефикасно замене традиционалне катализаторе, отварајући нове перспективе за развој одрживих и еколошки прихватљивих технологија у производњи биогорива. Такође, оваква напредна решења допринела би и смањењу зависности од фосилних горива и унапређењу енергетске ефикасности.
- Понашање модификација CaCO_3 у стандардним и екстремним условима притиска и температуре испитано је помоћу методе рударења података (DM) заједно са *ab initio* приступом. Локална оптимизација извршена је применом DFT приступа са GGA, LDA и хибридним B3LYP функционалом.
- Између 6 испитиваних модификација, Калцит I (CaCO_3 I) показује најнижу израчунату енергију независно од коришћеног рачунског приступа, док модификација арагонита има највишу израчунату енергију, што се очекује код фазе која се јавља на повишеном притиску.
- Изузетно је значајно и откриће политипског понашања калцијум-карбоната при високим притисцима, што је недавно и потврђено.

- Предвиђена је нова фаза - Калцит III_c, која се појављује у просторној групи високе симетрије *P321* (по. 150) и за коју се сматра да остаје стабилна у условима изузетно високог притиска.
- Откриће ових нових модификација са могућом употребом у екстремним условима и њихова евентуална синтеза, могу имати веома широку индустријску и технолошку примену.
- Савремена истраживања све више наглашавају значај интеракције између теоријских и експерименталних приступа. Обе методологије имају своја ограничења и предности, али се њиховом интеграцијом могу открити и најдубље фундаменталне карактеристике неког материјала.

9. Литература

- [1] L.-Q. Chen, L.-D. Chen, S.V. Kalinin, G. Klimeck, S.K. Kumar, J. Neugebauer, I. Terasaki, Design and discovery of materials guided by theory and computation, *NPJ Computational Materials*, 1 (2015) 1-2.
- [2] G. Kim, B. Kim, S. Lee, High-speed wear behaviors of CrSiN coatings for the industrial applications of water hydraulics, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005) 1814-1818.
- [3] H.-H. Lin, C.-C. Chou, J.-W. Lee, Tribological properties of Cr–Si–N nanocomposite film adherent silicon under various environments, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 7509-7514.
- [4] H.N. Shah, R. Jayaganthan, D. Kaur, Influence of silicon content on the microstructure and hardness of CrN coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Materials Chemistry and Physics*, 121 (2010) 567-571.
- [5] S. Lu, Y. Wang, P. Gaoand, D. Meng, Effect of Si Content on structure and friction and wear properties of CrSiN coatings, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, 2020, pp. 022028.
- [6] A. Thobor-Keck, F. Lapostolle, A. Dehlinger, D. Pilloud, J. Pierson, C. Coddet, Influence of silicon addition on the oxidation resistance of CrN coatings, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005) 264-268.
- [7] M. Benkahoul, P. Robin, L. Martinu, J. Klemberg-Sapieha, Tribological properties of duplex Cr–Si–N coatings on SS410 steel, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009) 934-940.
- [8] G. Zhang, L. Wang, S. Wang, P. Yan, Q. Xue, Structure and mechanical properties of reactive sputtering CrSiN films, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4425-4429.
- [9] S. Lei, Y.-r. Zhang, Y.-x. Wang, J.-l. Li, X. Jiang, J.-m. Chen, Corrosion and wear behaviors of PVD CrN and CrSiN coatings in seawater, *Transactions of nonferrous metals society of China*, 26 (2016) 175-184.
- [10] M. Azzi, M. Benkahoul, J. Szpunar, J. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Tribological properties of CrSiN-coated 301 stainless steel under wet and dry conditions, *Wear*, 267 (2009) 882-889.
- [11] C.F. Cline, An investigation of the compound silicon boride (SiB₆), *Journal of The Electrochemical Society*, 106 (1959) 322.
- [12] N. Takashima, Y. Azuma, J.-I. Matsushita, High-temperature thermoelectric properties of silicon boride ceramics as a smart material, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 604 (1999).

- [13] S. Tanaka, N. Fukushima, J.-i. Matsushita, T. Akatsu, K. Niihara, E. Yasuda, Mechanical properties of SiB₆ addition of carbon sintered body, *Smart Materials*, SPIE, 2001, pp. 346-354.
- [14] M.A. Imam, R.G. Reddy, A Review of Boron-Rich Silicon Borides Based on Thermodynamic Stability and Transport Properties of High-Temperature Thermoelectric Materials, *High Temperature Materials and Processes*, 38 (2019) 411-424.
- [15] W. Liu, P. Feng, X. Ren, L. Zhu, Preparation of silicon boride SiB_x (x= 3, 4, 5, 6) powders by chemical oven self-propagating combustion synthesis, *International Journal of Materials Research*, 111 (2020) 792-798.
- [16] S. Shuang, F. Yang, Z. Li, J. Li, X. Meng, Synthesis and Infrared Performance of SiB₆ Powder through “Chemical Oven” Self-Propagating Combustion, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021 (2021) 1-6.
- [17] D. Lee, J. Won, K. Kim, J. Matsushita, K. Shim, Microstructural evolution of La-doped SiB₆ high-temperature thermoelectric material during a Spark Plasma Sintering, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 691 (2001) G8. 13.
- [18] M. Mukaida, T. Tsunoda, Y. Imai, Preparation of B-Si films by chemical vapor deposition, *Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99 (Cat. No. 99TH8407)*, IEEE, 1999, pp. 667-670.
- [19] T.K. Kim, J. Moon, B. VanSaders, D. Chun, C.J. Gardner, J.-Y. Jung, G. Wang, R. Chen, Z. Liu, Y. Qiao, Si boride-coated Si nanoparticles with improved thermal oxidation resistance, *Nano Energy*, 9 (2014) 32-40.
- [20] T.S. Singh, T.N. Verma, An assessment study of using Turel Kongreng (river mussels) as a source of heterogeneous catalyst for biofuel production, *Biocatalysis and agricultural biotechnology*, 20 (2019) 101185.
- [21] A. Buasri, N. Chaiyut, V. Loryuenyong, P. Worawanitchaphong, S. Trongyong, Calcium oxide derived from waste shells of mussel, cockle, and scallop as the heterogeneous catalyst for biodiesel production, *The Scientific World Journal*, 2013 (2013).
- [22] N. Girish, S.P. Niju, K.M.M.S. Begum, N. Anantharaman, Utilization of a cost effective solid catalyst derived from natural white bivalve clam shell for transesterification of waste frying oil, *Fuel*, 111 (2013) 653-658.
- [23] S. Kaewdaeng, P. Sintuya, R. Nirunsin, Biodiesel production using calcium oxide from river snail shell ash as catalyst, *Energy procedia*, 138 (2017) 937-942.

- [24] W. Roschat, T. Siritanon, T. Kaewpuang, B. Yoosuk, V. Promarak, Economical and green biodiesel production process using river snail shells-derived heterogeneous catalyst and co-solvent method, *Bioresource technology*, 209 (2016) 343-350.
- [25] X.H. Liu, H.X. Bai, D.J. Zhu, G. Cao, Green catalyzing transesterification of soybean oil with methanol for biodiesel based on the reuse of waste river-snail shell, *Advanced Materials Research*, 148 (2011) 794-798.
- [26] N.S. El-Gendy, S. Deriase, A. Hamdy, The optimization of biodiesel production from waste frying corn oil using snails shells as a catalyst, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 36 (2014) 623-637.
- [27] S. Boonyuen, S.M. Smith, M. Malaithong, A. Prokaew, B. Cherdhirunkorn, A. Luengnaruemitchai, Biodiesel production by a renewable catalyst from calcined Turbo jourdani (Gastropoda: Turbinidae) shells, *Journal of cleaner production*, 177 (2018) 925-929.
- [28] S. Niju, C. Anushya, M. Balajii, Process optimization for biodiesel production from *Moringa oleifera* oil using conch shells as heterogeneous catalyst, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38 (2019) e13015.
- [29] N.P. Asri, B. Podjojono, R. Fujiani, Utilization of eggshell waste as low-cost solid base catalyst for biodiesel production from used cooking oil, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, 2017, pp. 012021.
- [30] S. Niju, K. Meera, S. Begum, N. Anantharaman, Modification of egg shell and its application in biodiesel production, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18 (2014) 702-706.
- [31] A. Piker, B. Tabah, N. Perkas, A. Gedanken, A green and low-cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst, *Fuel*, 182 (2016) 34-41.
- [32] Y.H. Tan, M.O. Abdullah, C. Nolasco-Hipolito, Y.H. Taufiq-Yap, Waste ostrich-and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance, *Applied Energy*, 160 (2015) 58-70.
- [33] N. Viriya-empikul, P. Krasae, B. Puttasawat, B. Yoosuk, N. Chollacoop, K. Faungnawakij, Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts, *Bioresource technology*, 101 (2010) 3765-3767.
- [34] Z. Wei, C. Xu, B. Li, Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, *Bioresource technology*, 100 (2009) 2883-2885.

- [35] Y.H. Tan, M.O. Abdullah, J. Kansedo, N.M. Mubarak, Y. San Chan, C. Nolasco-Hipolito, Biodiesel production from used cooking oil using green solid catalyst derived from calcined fusion waste chicken and fish bones, *Renewable energy*, 139 (2019) 696-706.
- [36] C. Chinglenthoba, A. Das, S. Vandana, Enhanced biodiesel production from waste cooking palm oil, with NaOH-loaded Calcined fish bones as the catalyst, *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (2020) 15925-15930.
- [37] N. Widiarti, W. Wijianto, N. Wijayati, H. Harjito, S.B.W. Kusuma, D. Prasetyoko, S. Suprpto, Catalytic activity of calcium oxide from fishbone waste in waste cooking oil transesterification process, *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*, 6 (2017) 97-106.
- [38] S. Sulaiman, N. Khairudin, P. Jamal, M. Alam, Z. Zainudin, S. Azmi, Characterization of fish bone catalyst for biodiesel production, *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 8 (2014) 476-478.
- [39] A. Lesbani, S.O.C. Sitompul, R. Mohadi, N. Hidayati, Characterization and utilization of calcium oxide (CaO) thermally decomposed from fish bones as a catalyst in the production of biodiesel from waste cooking oil, *Makara Journal of Technology*, 20 (2016) 3.
- [40] J. Jortner, C. Rao, Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions, *Pure and applied chemistry*, 74 (2002) 1491-1506.
- [41] H. Wang, Y. Ye, Y. Wang, Structure, corrosion, and tribological properties of CrSiN coatings with various Si contents in 3.5% NaCl solution, *Surface and Interface Analysis*, 50 (2018) 471-479.
- [42] D. Yang, H. Chen, Y. Ye, C. Wang, H. Zhao, D. Gong, Doping silicon to enhance the anti-corrosion and anti-wear abilities of chromium nitride coating in seawater, *Surface Topography: Metrology and Properties*, 6 (2018) 044001.
- [43] Y. Iwasaki, Y. Mizuno, T. Nakayama, T. Suzuki, Preparation of Cr–Si–N–O thin films epitaxially grown on MgO substrates by pulsed laser deposition, *Vacuum*, 179 (2020) 109498.
- [44] D. Mercs, N. Bonasso, S. Naamane, J.-M. Bordes, C. Coddet, Mechanical and tribological properties of Cr–N and Cr–Si–N coatings reactively sputter deposited, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005) 403-407.
- [45] J.W. Kim, K.H. Kim, D. Lee, J. Moore, Study on high-temperature oxidation behaviors of Cr–Si–N films, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 6702-6705.
- [46] J.-W. Lee, Y.-C. Kuo, C.-J. Wang, L.-C. Chang, K.-T. Liu, Effects of substrate bias frequencies on the characteristics of chromium nitride coatings deposited by pulsed DC reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2008) 721-725.

- [47] M. Dinu, E.S.M. Mouele, A.C. Parau, A. Vladescu, L.F. Petrik, M. Braic, Enhancement of the corrosion resistance of 304 stainless steel by Cr–N and Cr (N, O) coatings, *Coatings*, 8 (2018) 132.
- [48] C. Meng, L. Yang, Y. Wu, J. Tan, W. Dang, X. He, X. Ma, Study of the oxidation behavior of CrN coating on Zr alloy in air, *Journal of Nuclear Materials*, 515 (2019) 354-369.
- [49] H.N. Shah, R. Jayaganthan, D. Kaur, Influence of reactive gas and temperature on structural properties of magnetron sputtered CrSiN coatings, *Applied surface science*, 257 (2011) 5535-5543.
- [50] P. Wo, P. Munroe, Z. Li, Z.-T. Jiang, Z. Xie, Z. Zhou, K. Li, Factors governing the mechanical behaviour of CrSiN coatings: Combined nanoindentation testing and transmission electron microscopy, *Materials Science and Engineering: A*, 534 (2012) 297-308.
- [51] K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, S. Bolz, R. Cremer, T. Leyendecker, Mechanical properties and oxidation behaviour of (Al, Cr) N and (Al, Cr, Si) N coatings for cutting tools deposited by HPPMS, *Thin Solid Films*, 517 (2008) 1251-1256.
- [52] S. Vepřek, New development in superhard coatings: the superhard nanocrystalline-amorphous composites, *Thin Solid Films*, 317 (1998) 449-454.
- [53] J. Morgiel, J. Grzonka, R. Mania, S. Zimowski, J.L. Labar, Z. Fogarassy, Relation between microstructure and hardness of nano-composite CrN/Si₃N₄ coatings obtained using CrSi single target magnetron system, *Vacuum*, 90 (2013) 170-175.
- [54] E. Martinez, R. Sanjines, A. Karimi, J. Esteve, F. Lévy, Mechanical properties of nanocomposite and multilayered Cr–Si–N sputtered thin films, *Surface and Coatings Technology*, 180 (2004) 570-574.
- [55] J.H. Park, W.S. Chung, Y.-R. Cho, K.H. Kim, Synthesis and mechanical properties of Cr–Si–N coatings deposited by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques, *Surface and Coatings Technology*, 188 (2004) 425-430.
- [56] J.-W. Lee, Y.-C. Chang, A study on the microstructures and mechanical properties of pulsed DC reactive magnetron sputtered Cr–Si–N nanocomposite coatings, *Surface and coatings technology*, 202 (2007) 831-836.
- [57] H. Lee, W. Jung, J. Han, S. Seo, J. Kim, Y. Bae, The synthesis of CrSiN film deposited using magnetron sputtering system, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005) 1026-1030.
- [58] Z. Geng, H. Wang, C. Wang, L. Wang, G. Zhang, Effect of Si content on the tribological properties of CrSiN films in air and water environments, *Tribology International*, 79 (2014) 140-150.

- [59] T. Shao, F. Ge, C. Pei, F. Huang, D. Sun, S. Zhang, Effects of Si content on Tribo-corrosion behavior of Cr_{1-x}Si_xN coatings prepared via magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 356 (2018) 11-18.
- [60] I.-W. Park, D.S. Kang, J.J. Moore, S.C. Kwon, J.J. Rha, K.H. Kim, Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviors of Cr–Al–N, Cr–Si–N, and Cr–Al–Si–N coatings by a hybrid coating system, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 5223-5227.
- [61] K. Suzuki, T. Suzuki, T. Endo, T. Nakayama, H. Suematsu, K. Niihara, Epitaxial growth of chromium nitride thin films with addition of silicon, *physica status solidi (c)*, 12 (2015) 545-548.
- [62] Chromium Nitride. <https://www.zeninternational.net/offer-for-chromium-nitride/>.
- [63] Silicon nitride. [https://zrsnc.en.made-in-china.com/product/eGvpbcSHXRkU/China-High-Purity-Silicon-Nitride-Nano-Si₃n₄-Price-CAS-No-12033-89-5-Silicon-Nitride-Powder.html](https://zrsnc.en.made-in-china.com/product/eGvpbcSHXRkU/China-High-Purity-Silicon-Nitride-Nano-Si3n4-Price-CAS-No-12033-89-5-Silicon-Nitride-Powder.html).
- [64] W. Diyatmika, C.-Y. Cheng, J.-W. Lee, Fabrication of Cr-Si-N coatings using a hybrid high-power impulse and radio-frequency magnetron co-sputtering: The role of Si incorporation and duty cycle, *Surface and Coatings Technology*, 403 (2020) 126378.
- [65] A. Heinrich, C. Gladun, H. Schreiber, J. Schumann, H. Vinzelberg, Electrical properties of heterogeneous CrSi (O, N) thin films, *Vacuum*, 41 (1990) 1408-1410.
- [66] E. Martinez, R. Sanjinés, O. Banakh, F. Lévy, Electrical, optical and mechanical properties of sputtered CrN_y and Cr_{1-x}Si_xN_{1.02} thin films, *Thin Solid Films*, 447 (2004) 332-336.
- [67] B. Ma, B. Luo, Z. Wang, C. Meng, X. He, Friction and wear properties of CrAl-based coatings for nuclear fuel cladding, *Frontiers in Energy Research*, 9 (2021) 622708.
- [68] E. Bousser, M. Benkahoul, L. Martinu, J. Klemberg-Sapieha, Effect of microstructure on the erosion resistance of Cr–Si–N coatings, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2008) 776-780.
- [69] S. Shin, M. Kim, M. Kang, K. Kim, D. Kwon, J. Kim, Cutting performance of CrN and Cr-Si-N coated end-mill deposited by hybrid coating system for ultra-high speed micro machining, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 5613-5616.
- [70] C. Kim, M. Kang, J. Kim, K. Kim, B. Shin, T. Je, Mechanical properties and cutting performance of nanocomposite Cr–Si–N coated tool for green machining, *Current Applied Physics*, 9 (2009) S145-S148.
- [71] C. Cui, C. Yang, Mechanical Properties and Wear Resistance of CrSiN Coating Fabricated by Magnetron Sputtering on W18Cr4V Steel, *Coatings*, 13 (2023) 889.

- [72] Q. Wang, Z. Wu, F. Zhou, J. Yan, Comparison of crack resistance between ternary CrSiC and quaternary CrSiCN coatings via nanoindentation, *Materials Science and Engineering: A*, 642 (2015) 391-397.
- [73] A. Zaitsev, A. Kodentsov, Thermodynamic properties and phase equilibria in the Si-B system, *Journal of phase equilibria*, 22 (2001) 126-135.
- [74] R. Olesinski, G. Abbaschian, The B– Si (boron-silicon) system, *Bulletin of alloy phase diagrams*, 5 (1984) 478-484.
- [75] M.A. Imam, J.S. Young, R.G. Reddy, Determination of Thermodynamic Properties of Si-B Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 50 (2019) 981-990.
- [76] A.Ö. Karacaoğlan, M. Durandurdu, A first principles study of amorphous and crystalline silicon tetraboride, *Materials Chemistry and Physics*, 258 (2021) 123928.
- [77] H. Moissan, A. Stock, Preparation and properties of two silicon borides: SiB₃ and SiB₆, *CR Acad. Sci*, 131 (1900) 139-143.
- [78] N. Zhuravlev, X-ray determination of the structure of SiB, *Kristallografiya*, 1 (1956) 666-668.
- [79] B. Zhang, L. Wu, Z. Li, Predicted structural evolution and detailed insight into configuration correlation, mechanical properties of silicon–boron binary compounds, *Rsc Advances*, 7 (2017) 16109-16118.
- [80] M. Vlasse, G. Slack, M. Garbaskas, J. Kasper, J. Viala, The crystal structure of SiB₆, *Journal of solid state chemistry*, 63 (1986) 31-45.
- [81] Z. Yuan, M. Xiong, D. Yu, A novel metallic silicon hexaboride, Cmca-B₆Si, *Physics Letters A*, 384 (2020) 126075.
- [82] Silicon. <https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon>.
- [83] Boron. <https://www.matltech.com/boron-product/>.
- [84] Silicon hexaboride. <http://bs.zhaoerchem.com/99-5-silicon-hexaboride-silicon-boride-with-sib6-powder-and-cas-12008-29-6-product/>.
- [85] M. Durandurdu, Amorphous silicon hexaboride: a first-principles study, *Philosophical Magazine*, 98 (2018) 2723-2733.
- [86] M. Mirzayev, S. Jabarov, E. Asgerov, R. Mehdiyeva, T.T. Thabethe, S. Biira, N. Tjep, Crystal structure changes and weight kinetics of silicon-hexaboride under gamma irradiation dose, *Results in Physics*, 10 (2018) 541-545.
- [87] M. Mirzayev, S. Jabarov, E. Asgerov, R. Mehdiyeva, T.T. Thabethe, S. Biira, N. Tjep, X-ray diffraction and thermodynamics kinetics of SiB₆ under gamma irradiation dose, *Silicon*, 11 (2019) 2499-2504.

- [88] M. Mirzayev, K.F. Mammadov, V. Skuratov, E. Demir, S. Jabarov, N. Ismayilova, S. Biira, B. Abdurakhimov, E. Popov, Oxidation kinetics and thermophysical properties of gamma irradiated silicon hexaboride, *Journal of Alloys and Compounds*, 801 (2019) 151-157.
- [89] M. Durandurdu, Amorphous silicon hexaboride at high pressure, *Philosophical Magazine*, 100 (2020) 1818-1833.
- [90] P. Hu, P.-P. Zhao, Y. Jin, Thermophysical properties of pentaerythritol/nano-SiB₆ composites for thermal storage, 14th IEEE International Conference on Nanotechnology, IEEE, 2014, pp. 732-735.
- [91] L. Wang, W. Wang, Q. Fu, The improvement of the self-healing ability of MoSi₂ coatings at 900–1200° C by introducing SiB₆, *Journal of the European Ceramic Society*, 40 (2020) 2896-2906.
- [92] I. Choedkiatsakul, K. Ngaosuwan, S. Assabumrungrat, Application of heterogeneous catalysts for transesterification of refined palm oil in ultrasound-assisted reactor, *Fuel processing technology*, 111 (2013) 22-28.
- [93] G. Antolín, F. Tinaut, Y. Briceno, V. Castano, C. Perez, A. Ramirez, Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification, *Bioresource technology*, 83 (2002) 111-114.
- [94] F. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel production: a review, *Bioresource technology*, 70 (1999) 1-15.
- [95] A.S. Elgharbawy, W. Sadik, O.M. Sadek, M.A. Kasaby, A review on biodiesel feedstocks and production technologies, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 66 (2021) 5098-5109.
- [96] G. Baskar, R. Aiswarya, Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks, *Renewable and sustainable energy reviews*, 57 (2016) 496-504.
- [97] M. Mofijur, H. Masjuki, M. Kalam, A. Atabani, M. Shahabuddin, S. Palash, M. Hazrat, Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28 (2013) 441-455.
- [98] P.-q. Tan, Z.-y. Hu, D.-m. Lou, Z.-j. Li, Exhaust emissions from a light-duty diesel engine with *Jatropha* biodiesel fuel, *Energy*, 39 (2012) 356-362.
- [99] J. Cvengroš, Z. Cvengrošová, Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids, *Biomass and Bioenergy*, 27 (2004) 173-181.
- [100] S. Singh, D. Singh, Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 14 (2010) 200-216.

- [101] M. Zabeti, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review, *Fuel processing technology*, 90 (2009) 770-777.
- [102] M. Tariq, S. Ali, N. Khalid, Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 6303-6316.
- [103] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka, Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*, 87 (2008) 2798-2806.
- [104] A.M. Dehkoda, A.H. West, N. Ellis, Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production, *Applied Catalysis A: General*, 382 (2010) 197-204.
- [105] J. Marchetti, V. Miguel, A. Errazu, Possible methods for biodiesel production, *Renewable and sustainable energy reviews*, 11 (2007) 1300-1311.
- [106] A. Demirbas, Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy conversion and management*, 50 (2009) 14-34.
- [107] D. Zagorac, Energy landscape investigations of chemical matter and structure prediction of binary inorganic solids, 2012.
- [108] J.B. Zagorac, Strukturna karakterizacija CaMnO_3 nanoprahova dopiranih itrijumom i teorijsko modelovanje stabilnosti perovskitske strukture, Универзитет у Нишу, (2014).
- [109] M. Jansen, The energy landscape concept and its implications for synthesis planning, *Pure and Applied Chemistry*, 86 (2014) 883-898.
- [110] D. Diaz-Anichtchenko, J. Ibáñez, P. Botella, R. Oliva, A. Kuzmin, L. Wang, Y. Li, A. Muñoz, F. Alabarse, D. Errandonea, Identification of the high-pressure phases of $\alpha\text{-SnWO}_4$ combining x-ray diffraction and crystal structure prediction, *Physica B: Condensed Matter*, (2024) 416666.
- [111] M.K. Dudek, P. Paluch, E. Pindelska, Crystal structures of two furazidin polymorphs revealed by a joint effort of crystal structure prediction and NMR crystallography, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 76 (2020) 322-335.
- [112] J.C. Schön, On the way to a theory of solid state synthesis: Issues and open questions, *Proceedings of the 240 Conference: Science's Great Challenges*, Wiley Online Library, 2014, pp. 123-134.
- [113] N.L. Allan, S. Conejeros, J.N. Hart, C.E. Mohn, Energy landscapes of perfect and defective solids: from structure prediction to ion conduction, *Theoretical Chemistry Accounts*, 140 (2021) 1-16.

- [114] A.R. Oganov, *Modern methods of crystal structure prediction*, John Wiley & Sons 2011.
- [115] Z. Falls, P. Avery, X. Wang, K.P. Hilleke, E. Zurek, The XtalOpt evolutionary algorithm for crystal structure prediction, *The Journal of Physical Chemistry C*, 125 (2020) 1601-1620.
- [116] V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, D.M. Proserpio, Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro, *Crystal Growth & Design*, 14 (2014) 3576-3586.
- [117] J.-L. Li, Y.-F. Li, Recent advances in the interface structure prediction for heteromaterial systems, *J Mater Inf*, 3 (2023) 22.
- [118] J. Graser, S.K. Kauwe, T.D. Sparks, Machine learning and energy minimization approaches for crystal structure predictions: a review and new horizons, *Chemistry of Materials*, 30 (2018) 3601-3612.
- [119] A.R. Oganov, Crystal structure prediction: reflections on present status and challenges, *Faraday discussions*, 211 (2018) 643-660.
- [120] A.R. Oganov, C.J. Pickard, Q. Zhu, R.J. Needs, Structure prediction drives materials discovery, *Nature Reviews Materials*, 4 (2019) 331-348.
- [121] K. Ryan, J. Lengyel, M. Shatruk, Crystal structure prediction via deep learning, *Journal of the American Chemical Society*, 140 (2018) 10158-10168.
- [122] L. Wei, N. Fu, E.M. Siriwardane, W. Yang, S.S. Omeel, R. Dong, R. Xin, J. Hu, TCSP: a template-based crystal structure prediction algorithm for materials discovery, *Inorganic Chemistry*, 61 (2022) 8431-8439.
- [123] E. Zamaraeva, C.M. Collins, D. Antypov, V.V. Gusev, R. Savani, M.S. Dyer, G.R. Darling, I. Potapov, M.J. Rosseinsky, P.G. Spirakis, Reinforcement learning in crystal structure prediction, *Digital Discovery*, 2 (2023) 1831-1840.
- [124] Y. Zhao, Y. Cui, Z. Xiong, J. Jin, Z. Liu, R. Dong, J. Hu, Machine learning-based prediction of crystal systems and space groups from inorganic materials compositions, *ACS omega*, 5 (2020) 3596-3606.
- [125] M. Dai, M.F. Demirel, Y. Liang, J.-M. Hu, Graph neural networks for an accurate and interpretable prediction of the properties of polycrystalline materials, *npj Computational Materials*, 7 (2021) 103.
- [126] R.E. Goodall, A.A. Lee, Predicting materials properties without crystal structure: deep representation learning from stoichiometry, *Nature communications*, 11 (2020) 6280.
- [127] J. Schön, Energy landscapes—past, present, and future: a perspective, *The Journal of Chemical Physics*, 161 (2024).

- [128] J.C. Schön, Nanomaterials-What energy landscapes can tell us, *Processing and Application of Ceramics*, 9 (2015) 157-168.
- [129] S. Curtarolo, D. Morgan, G. Ceder, Accuracy of ab initio methods in predicting the crystal structures of metals: A review of 80 binary alloys, *Calphad*, 29 (2005) 163-211.
- [130] K. Doll, J. Schön, M. Jansen, Global exploration of the energy landscape of solids on the ab initio level, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 6128-6133.
- [131] J.C. Schön, K. Doll, 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)*, 247 (2010) 23-39.
- [132] K.H. Hoffmann, J.C. Schön, Controlled dynamics on energy landscapes, *The European Physical Journal B*, 86 (2013) 1-10.
- [133] K.H. Hoffmann, J. Christian Schön, Combining pressure and temperature control in dynamics on energy landscapes, *The European Physical Journal B*, 90 (2017) 1-12.
- [134] J. Schön, M. Jansen, Prediction, determination and validation of phase diagrams via the global study of energy landscapes, *International Journal of Materials Research*, 100 (2009) 135-152.
- [135] K. Doll, J. Schön, M. Jansen, Structure prediction based on ab initio simulated annealing, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2008, pp. 012014.
- [136] K. Doll, J. Schön, M. Jansen, Structure prediction based on ab initio simulated annealing for boron nitride, *Physical Review B*, 78 (2008) 144110.
- [137] S. Neelamraju, C. Oligschleger, J.C. Schön, The threshold algorithm: Description of the methodology and new developments, *The Journal of chemical physics*, 147 (2017).
- [138] J. De Yoreo, D. Mandrus, L. Soderholm, T. Forbes, M. Kanatzidis, J. Erlebacher, J. Laskin, U. Wiesner, T. Xu, S. Billinge, Basic research needs workshop on synthesis science for energy relevant technology, USDOE Office of Science (SC)(United States), 2016.
- [139] P.G. Karamertzanis, C.C. Pantelides, Ab initio crystal structure prediction—I. Rigid molecules, *Journal of computational chemistry*, 26 (2005) 304-324.
- [140] P. Karamertzanis, C. Pantelides, Ab initio crystal structure prediction. II. Flexible molecules, *Molecular Physics*, 105 (2007) 273-291.
- [141] S. Honrao, B.E. Anthonio, R. Ramanathan, J.J. Gabriel, R.G. Hennig, Machine learning of ab-initio energy landscapes for crystal structure predictions, *Computational Materials Science*, 158 (2019) 414-419.
- [142] D.J. Wales, Energy landscapes: some new horizons, *Current opinion in structural biology*, 20 (2010) 3-10.

- [143] N.F. Francia, L.S. Price, J. Nyman, S.L. Price, M. Salvalaglio, Systematic finite-temperature reduction of crystal energy landscapes, *Crystal Growth & Design*, 20 (2020) 6847-6862.
- [144] G.M. Day, C.H. Gorbitz, Introduction to the special issue on crystal structure prediction, *Acta Crystallographica Section B*, 72 (2016) 435-436.
- [145] J.A. Joseph, K. Röder, D. Chakraborty, R.G. Mantell, D.J. Wales, Exploring biomolecular energy landscapes, *Chemical Communications*, 53 (2017) 6974-6988.
- [146] S.L. Price, Predicting crystal structures of organic compounds, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 2098-2111.
- [147] C.C. Pantelides, C.S. Adjiman, A.V. Kazantsev, General computational algorithms for ab initio crystal structure prediction for organic molecules, *Prediction and Calculation of Crystal Structures: Methods and Applications*, (2014) 25-58.
- [148] S.L. Price, S.M. Reutzel-Edens, The potential of computed crystal energy landscapes to aid solid-form development, *Drug Discovery Today*, 21 (2016) 912-923.
- [149] J.C. Schön, Structure prediction in low dimensions: concepts, issues and examples, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 381 (2023) 20220246.
- [150] P.F. McMillan, Chemistry of materials under extreme high pressure-high-temperature conditions, *Chemical communications*, (2003) 919-923.
- [151] D. Zagorac, J. Zagorac, M. Djukic, D. Jordanov, M. Rosic, M. Cebela, J. Lukovic, V. Maksimovic, B. Matović, Theoretical investigation of structural, mechanical, elastic and vibrational properties of advanced materials under extreme conditions, *Procedia Structural Integrity*, 13 (2018) 2005-2010.
- [152] J.B. Zagorac, D. Zagorac, D. Jovanović, M. Pejić, T. Škundrić, B. Matović, Ab Initio Investigations and Behaviour of the α -Ce₂ON₂ Phase in the Extreme Pressure Conditions, *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions*, 2 (2021) 36-43.
- [153] T. Škundrić, D. Zagorac, M. Pejić, J.B. Zagorac, B. Matović, DFT study of the Cr₂SiN₄ under extreme pressure conditions, *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions*, 3 (2022) 9-18.
- [154] D. Zagorac, M. Fonović, J. Zagorac, M. Pejić, J.C. Schön, Theoretical modifications of scandium oxychloride in extreme conditions as an example of rare earth compounds, *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions*, 3 (2022) 19-29.
- [155] D. Zagorac, J.B. Zagorac, K. Doll, M. Čebela, B. Matović, Extreme pressure conditions of bas based materials: Detailed study of structural changes, band gap engineering, elastic

constants and mechanical properties, *Processing and Application of Ceramics*, 13 (2019) 401-410.

[156] D. Zagorac, D.L. Prasad, T. Škundrić, K. Yadav, S. Singh, S. Laketić, J. Zagorac, M. Momčilović, I. Cvijović-Alagić, Mechanical properties and behavior of the Ti-45Nb alloy subjected to extreme conditions, *CrystEngComm*, 26 (2024) 2989-3004.

[157] T. Škundrić, B. Matović, A. Zarubica, D. Chudoba, D. Zagorac, Data-Mining Ab Initio Study of Gypsum and CaCO₃ Modifications at Standard and Extreme Conditions, *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions*, 4 (2023) 38-51.

[158] D. Jovanović, D. Zagorac, A. Zarubica, M. Fonović, J.B. Zagorac, DFT Study of Crystalline TiO₂ Phase Transitions Applicable in Extreme Environments, *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions*, 4 (2023) 30-37.

[159] E. Zurek, W. Grochala, Predicting crystal structures and properties of matter under extreme conditions via quantum mechanics: the pressure is on, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 2917-2934.

[160] R.A. Andrievski, A.V. Khatchoyan, *Nanomaterials in extreme environments, Fundamentals and Applications. Series: Springer Series in Materials Science*, Switzerland: Springer Int. Publ, 230 (2016).

[161] S.S. Batsanov, A.S. Batsanov, S.S. Batsanov, A.S. Batsanov, *Extreme Conditions, Introduction to Structural Chemistry*, (2012) 413-471.

[162] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30 (1944) 244-247.

[163] F. Birch, Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 83 (1978) 1257-1268.

[164] P. Vinet, J. Ferrante, J.H. Rose, J.R. Smith, Compressibility of solids, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 92 (1987) 9319-9325.

[165] W.B. Holzapfel, Equations of state for solids under strong compression, *International Journal of High Pressure Research*, 16 (1998) 81-126.

[166] W. Holzapfel, Equations of state for solids under strong compression, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 216 (2001) 473-488.

[167] F. Gygi, G. Galli, Ab initio simulation in extreme conditions, *Materials Today*, 8 (2005) 26-32.

[168] N. Garg, High pressure: one of the many tools to study material properties at extreme conditions, *Current Science*, (2017) 1430-1443.

- [169] C. Pecoraro, S. Cuesta-López, Theoretical study of the performance of refractory materials for extreme conditions applications, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 432 (2018) 24-28.
- [170] S.T. John, First-principles methods in the investigation of the chemical and transport properties of materials under extreme conditions, Engineering, 5 (2019) 421-433.
- [171] J.C. Schön, Energy landscape concepts for chemical systems under extreme conditions, Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions, 2 (2021) 5-57.
- [172] S. Eswarappa Prameela, T.M. Pollock, D. Raabe, M.A. Meyers, A. Aitkaliyeva, K.-L. Chintersingh, Z.C. Cordero, L. Graham-Brady, Materials for extreme environments, Nature Reviews Materials, 8 (2023) 81-88.
- [173] J.C. Schön, 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, 35 (1996) 1286-1304.
- [174] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, College edn, Thomson Learning Inc, (1976).
- [175] R.A. Evarestov, Quantum chemistry of solids: the LCAO first principles treatment of crystals, Springer Science & Business Media 2007.
- [176] K. Capelle, A bird's-eye view of density-functional theory, Brazilian journal of physics, 36 (2006) 1318-1343.
- [177] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, Physical review, 28 (1926) 1049.
- [178] U. Müller, Anorganische Strukturchemie, Springer 2006.
- [179] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V.R. Saunders, C.M. Zicovich-Wilson, CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 220 (2005) 571-573.
- [180] M. Born, Oppenheimer JR Zur quantentheorie der molekeln, Annalen der physik, 84 (1927) 457-484.
- [181] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical review, 136 (1964) B864.
- [182] M. Petković, Primenjena kvantna hemija, Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizicku hemiju, Beograd, (2013).
- [183] R. Dovesi, B. Civalleri, C. Roetti, V.R. Saunders, R. Orlando, Ab initio quantum simulation in solid state chemistry, Reviews in computational chemistry, 21 (2005) 1-125.
- [184] Z. Cancarevic, Prediction of not-yet-synthesized solids at extreme pressures, and the development of algorithms for local optimization on ab-initio level, (2006).

- [185] R. Dovesi, Total energy and related properties, Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials, (1996) 179-207.
- [186] D. Becke, A.(1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys, 98 5648.
- [187] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Physical review B, 37 (1988) 785.
- [188] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, The Journal of physical chemistry, 98 (1994) 11623-11627.
- [189] C. Pisani, Quantum-mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials, Springer Science & Business Media 2012.
- [190] R.M. Martin, Electronic structure: basic theory and practical methods, Cambridge university press 2020.
- [191] J.A. Pople, R.K. Nesbet, Self-consistent orbitals for radicals, The Journal of Chemical Physics, 22 (1954) 571-572.
- [192] M. Towler, An introductory guide to Gaussian basis sets in solid-state electronic structure calculations, European Summer School "Ab initio modelling in solid-state chemistry", Turin, (2000).
- [193] V. Fock, M. Veselov, M. Petrashen, Incomplete separation of variables for divalence atoms, Zh. Eksp. Teor. Fiz, 10 (1940) 723-739.
- [194] M. Shannon, J. Casci, P. Cox, S. Andrews, Structure of the two-dimensional medium-pore high-silica zeolite NU-87, Nature, 353 (1991) 417-420.
- [195] J. Han, M. Kamber, D. Mining, Concepts and techniques, Morgan kaufmann, 340 (2006) 94104-93205.
- [196] M.M. Gaber, Scientific data mining and knowledge discovery, Springer 2009.
- [197] C.C. Fischer, K.J. Tibbetts, D. Morgan, G. Ceder, Predicting crystal structure by merging data mining with quantum mechanics, Nature materials, 5 (2006) 641-646.
- [198] G. Ceder, D. Morgan, C. Fischer, K. Tibbetts, S. Curtarolo, Data-mining-driven quantum mechanics for the prediction of structure, Mrs Bulletin, 31 (2006) 981-985.
- [199] J. Schön, M. Jansen, Predicting structures of compounds in the solid state by the global optimisation approach, Theoretical and Computational Chemistry, Elsevier 1999, pp. 103-127.
- [200] J. Schön, M. Jansen, Determination, prediction, and understanding of structures, using the energy landscapes of chemical systems-Part I, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 216 (2001) 307-325.

- [201] R. Horst, P.M. Pardalos, N. Van Thoai, Introduction to global optimization, Springer Science & Business Media 2000.
- [202] D.A. Pierre, Optimization theory with applications, Courier Corporation 1986.
- [203] J. Schön, M. Jansen, Determination of candidate structures for Lennard-Jones-crystals through cell optimisation, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 98 (1994) 1541-1544.
- [204] D. Henderson, S.H. Jacobson, A.W. Johnson, The theory and practice of simulated annealing, Handbook of metaheuristics, (2003) 287-319.
- [205] S.M. Woodley, R. Catlow, Crystal structure prediction from first principles, Nature materials, 7 (2008) 937-946.
- [206] M. Jansen, K. Doll, J.C. Schön, Addressing chemical diversity by employing the energy landscape concept, Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 66 (2010) 518-534.
- [207] P. Salamon, P. Sibani, R. Frost, Facts, Conjectures and Improvements for Simulated Annealing, SIAM, (2002).
- [208] F.H. Allen, High-throughput crystallography: the challenge of publishing, storing and using the results, Crystallography Reviews, 10 (2004) 3-15.
- [209] C.R.A. Catlow, Crystallography, materials and computation, International Union of Crystallography, 2014, pp. 200-201.
- [210] A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle, How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works and Why, Accounts of chemical research, 44 (2011) 227-237.
- [211] S. Curtarolo, D. Morgan, K. Persson, J. Rodgers, G. Ceder, Predicting crystal structures with data mining of quantum calculations, Physical review letters, 91 (2003) 135503.
- [212] G. Hautier, Data mining approaches to high-throughput crystal structure and compound prediction, Prediction and Calculation of Crystal Structures: Methods and Applications, (2014) 139-179.
- [213] L. Zhang, Z. Chen, J. Su, J. Li, Data mining new energy materials from structure databases, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 107 (2019) 554-567.
- [214] S.R. Hall, F.H. Allen, I.D. Brown, The crystallographic information file (CIF): a new standard archive file for crystallography, Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 47 (1991) 655-685.
- [215] S.R. Hall, N. Spadaccini, The STAR file: Detailed specifications, Journal of Chemical Information and Computer Sciences, 34 (1994) 505-508.

- [216] D. Zagorac, H. Müller, S. Ruehl, J. Zagorac, S. Rehme, Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features, *Journal of applied crystallography*, 52 (2019) 918-925.
- [217] G. Bergerhoff, I. Brown, *Crystallographic Databases*; Allen, FH, Bergerhoff, G., Sievers, R., Eds, International Union of Crystallography: Chester, UK, (1987).
- [218] M. Sultania, J. Schön, D. Fischer, M. Jansen, Investigation of structural relations among the compounds in the ICSD using geometry based comparison techniques, *Structural Chemistry*, 23 (2012) 1121-1129.
- [219] D. Zagorac, J.C. Schön, 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*, 7 (2013) 37-41.
- [220] U. Fayyad, G. Piatetsky-Shapiro, and P. Smyth.(1996), From data mining to knowledge discovery in databases.[Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Gregory_Piatetsky-Shapiro.
- [221] M. Kantardzic, *Data Mining-Concepts, Models, Methods, and Algorithms*, New John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, (2003).
- [222] J. Zagorac, D. Zagorac, M. Rosić, J.C. Schön, B. Matović, Structure prediction of aluminum nitride combining data mining and quantum mechanics, *CrystEngComm*, 19 (2017) 5259-5268.
- [223] J. Zagorac, J.C. Schön, B. Matović, T. Škundrić, D. Zagorac, Predicting Feasible Modifications of Ce₂ON₂ Using a Combination of Global Optimization and Data Mining, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 41 (2020) 538-549.
- [224] J. Zagorac, D. Zagorac, A. Zarubica, J.C. Schön, K. Djuris, B. Matovic, Prediction of possible CaMnO₃ modifications using an ab initio minimization data-mining approach, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 70 (2014) 809-819.
- [225] I. Cvijović-Alagić, M. Rakin, S. Laketić, D. Zagorac, Microstructural study of Ti₄5Nb alloy before and after HPT processing using experimental and ab initio data mining approach, *Materials Characterization*, 169 (2020) 110635.
- [226] T. Škundrić, B. Matović, A. Zarubica, J. Zagorac, P. Tatarko, D. Zagorac, Structure prediction and mechanical properties of silicon hexaboride on ab initio level, *Materials*, 14 (2021) 7887.

- [227] T. Škundrić, D. Zagorac, J.C. Schön, M. Pejić, B. Matović, Crystal structure prediction of the novel Cr₂SiN₄ compound via global optimization, data mining, and the PCAE method, *Crystals*, 11 (2021) 891.
- [228] R. Dovesi, V. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. Harrison, I. Bush, University of Torino, Torino (Italy), (2009).
- [229] R. Hundt, A. Kplot, Program for Plotting and Analyzing Crystal Structures, Technicum Scientific Publishing, Stuttgart, 2016.
- [230] T. Hahn, CAJ, International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group Symmetry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [231] D. Zagorac, J. Zagorac, J.C. Schoen, N. Stojanović, B. Matović, ZnO/ZnS (hetero) structures: Ab initio investigations of polytypic behavior of mixed ZnO and ZnS compounds, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 74 (2018) 628-642.
- [232] R. Hundt, J.C. Schön, A. Hannemann, M. Jansen, Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures, *Journal of applied crystallography*, 32 (1999) 413-416.
- [233] A. Hannemann, R. Hundt, J. Schön, M. Jansen, A new algorithm for space-group determination, *Journal of applied crystallography*, 31 (1998) 922-928.
- [234] R. Hundt, J. Schön, M. Jansen, CMPZ—an algorithm for the efficient comparison of periodic structures, *Journal of applied crystallography*, 39 (2006) 6-16.
- [235] T. Albahri, M. Riazi, A. Alqattan, Analysis of quality of the petroleum fuels, *Energy & fuels*, 17 (2003) 689-693.
- [236] I. Atadashi, M.K. Aroua, A.A. Aziz, High quality biodiesel and its diesel engine application: a review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 14 (2010) 1999-2008.
- [237] M. Balat, H. Balat, Progress in biodiesel processing, *Applied energy*, 87 (2010) 1815-1835.
- [238] M.M. Gui, K.T. Lee, S. Bhatia, Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock, *Energy*, 33 (2008) 1646-1653.
- [239] N. Pragya, K.K. Pandey, P. Sahoo, A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae, *Renewable and sustainable energy reviews*, 24 (2013) 159-171.
- [240] M. Bhuiya, M. Rasul, M. Khan, N. Ashwath, A. Azad, M. Hazrat, Second generation biodiesel: potential alternative to-edible oil-derived biodiesel, *Energy Procedia*, 61 (2014) 1969-1972.

- [241] J. Nisar, R. Razaq, M. Farooq, M. Iqbal, R.A. Khan, M. Sayed, A. Shah, I. ur Rahman, Enhanced biodiesel production from Jatropha oil using calcined waste animal bones as catalyst, *Renewable Energy*, 101 (2017) 111-119.
- [242] D.A. Torres-Rodríguez, I.C. Romero-Ibarra, I.A. Ibarra, H. Pfeiffer, Biodiesel production from soybean and Jatropha oils using cesium impregnated sodium zirconate as a heterogeneous base catalyst, *Renewable Energy*, 93 (2016) 323-331.
- [243] M. Naik, L. Meher, S. Naik, L. Das, Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil, *Biomass and bioenergy*, 32 (2008) 354-357.
- [244] V.K. Aniya, R.K. Muktham, K. Alka, B. Satyavathi, Modeling and simulation of batch kinetics of non-edible karanja oil for biodiesel production: a mass transfer study, *Fuel*, 161 (2015) 137-145.
- [245] W. Roschat, T. Siritanon, B. Yoosuk, T. Sudyoasuk, V. Promarak, Rubber seed oil as potential non-edible feedstock for biodiesel production using heterogeneous catalyst in Thailand, *Renewable Energy*, 101 (2017) 937-944.
- [246] S. Karnjanakom, S. Kongparakul, C. Chaiya, P. Reubroycharoen, G. Guan, C. Samart, Biodiesel production from Hevea brasiliensis oil using SO₃H-MCM-41 catalyst, *Journal of environmental chemical engineering*, 4 (2016) 47-55.
- [247] G. Baskar, A. Gurugulladevi, T. Nishanthini, R. Aiswarya, K. Tamilarasan, Optimization and kinetics of biodiesel production from Mahua oil using manganese doped zinc oxide nanocatalyst, *Renewable energy*, 103 (2017) 641-646.
- [248] S.V. Ghadge, H. Raheman, Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids, *Biomass and bioenergy*, 28 (2005) 601-605.
- [249] N. García-Martínez, P. Andreo-Martínez, J. Quesada-Medina, A.P. de los Ríos, A. Chica, R. Beneito-Ruiz, J. Carratalá-Abril, Optimization of non-catalytic transesterification of tobacco (*Nicotiana tabacum*) seed oil using supercritical methanol to biodiesel production, *Energy Conversion and Management*, 131 (2017) 99-108.
- [250] V. Veljković, S. Lakićević, O. Stamenković, Z. Todorović, M. Lazić, Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids, *Fuel*, 85 (2006) 2671-2675.
- [251] V. Akubude, K. Nwaigwe, E. Dintwa, Production of biodiesel from microalgae via nanocatalyzed transesterification process: A review, *Materials Science for Energy Technologies*, 2 (2019) 216-225.

- [252] S. Khan, R. Siddique, W. Sajjad, G. Nabi, K.M. Hayat, P. Duan, L. Yao, Biodiesel production from algae to overcome the energy crisis, *HAYATI Journal of Biosciences*, 24 (2017) 163-167.
- [253] J.J. Milledge, S. Heaven, A review of the harvesting of micro-algae for biofuel production, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12 (2013) 165-178.
- [254] A.B. Chhetri, K.C. Watts, M.R. Islam, Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production, *Energies*, 1 (2008) 3-18.
- [255] A. Takagaki, M. Toda, M. Okamura, J.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid, *Catalysis Today*, 116 (2006) 157-161.
- [256] Y.M. Sani, W.M.A.W. Daud, A.A. Aziz, Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: a critical review, *Applied Catalysis A: General*, 470 (2014) 140-161.
- [257] T.F. Dossin, M.-F. Reyniers, R.J. Berger, G.B. Marin, Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (2006) 136-148.
- [258] I. Istadi, D.D. Anggoro, L. Buchori, D.A. Rahmawati, D. Intaningrum, Active acid catalyst of sulphated zinc oxide for transesterification of soybean oil with methanol to biodiesel, *Procedia Environmental Sciences*, 23 (2015) 385-393.
- [259] A.C. Alba-Rubio, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, D. Martín-Alonso, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts, *Catalysis Today*, 149 (2010) 281-287.
- [260] H. Hatefi, M. Mohsennia, H. Niknafs, Transesterification of corn oil using MgO and ZnO as catalysts, *International Conference on Chemistry, Biomedical and Environment Engineering*, 2014, pp. 37-41.
- [261] A. Brito, M. Borges, N. Otero, Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 3280-3283.
- [262] X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao, Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, *Fuel*, 87 (2008) 216-221.
- [263] A.S. Chouhan, A.K. Sarma, Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 4378-4399.
- [264] P.-L. Boey, G.P. Maniam, S. Abd Hamid, Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review, *Chemical engineering journal*, 168 (2011) 15-22.

- [265] H.H. Mardhiah, H.C. Ong, H. Masjuki, S. Lim, H. Lee, A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils, *Renewable and sustainable energy reviews*, 67 (2017) 1225-1236.
- [266] C. Suryanarayana, M.G. Norton, C. Suryanarayana, M.G. Norton, *X-rays and Diffraction*, Springer 1998.
- [267] P.D. File, PDF-2 Database, announcement of new data-base release 2012, International Centre for Diffraction Data (ICDD), (2012).
- [268] K. Sing, *Adsorption, surface area, and porosity*, Academic press 1967.
- [269] M. Catti, G. Sandrone, G. Valerio, R. Dovesi, Electronic, magnetic and crystal structure of Cr₂O₃ by theoretical methods, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57 (1996) 1735-1741.
- [270] E. Ruiz, M. Lluell, P. Alemany, Calculation of exchange coupling constants in solid state transition metal compounds using localized atomic orbital basis sets, *Journal of Solid State Chemistry*, 176 (2003) 400-411.
- [271] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, R. Orlando, C. Roetti, P. Ugliengo, R. Dovesi, Vibration frequencies of Mg₃Al₂Si₃O₁₂ pyrope. An ab initio study with the CRYSTAL code, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 6146-6152.
- [272] Y. Noel, M. Catti, P. D'Arco, R. Dovesi, The vibrational frequencies of forsterite Mg₂SiO₄: An all-electron ab initio study with the CRYSTAL code, *Physics and Chemistry of Minerals*, 33 (2006) 383-393.
- [273] D. Zagorac, J. Zagorac, M. Djukic, D. Jordanov, B. Matović, Theoretical study of AlN mechanical behaviour under high pressure regime, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 103 (2019) 102289.
- [274] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8 (2018) e1360.
- [275] R. Dovesi, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I. Bush, P. D'arco, Y. Noël, M. Rérat, P. Carbonnière, The CRYSTAL code, 1976–2020 and beyond, a long story, *The Journal of chemical physics*, 152 (2020) 204111.
- [276] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, 23 (1981) 5048.
- [277] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.

- [278] S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt Jr, M.P. Vecchi, Optimization by simulated annealing, science, 220 (1983) 671-680.
- [279] J. Zagorac, D. Jovanović, T. Volkov-Husović, B. Matović, D. Zagorac, Structure prediction, high pressure effect and properties investigation of superhard B₆O, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 28 (2020) 035004.
- [280] T. Yamanaka, Y. Takéuchi, Order-disorder transition in MgAl₂O₄ spinel at high temperatures up to 1700 C, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 165 (1983) 65-78.
- [281] P. Kroll, Pathways to metastable nitride structures, Journal of Solid State Chemistry, 176 (2003) 530-537.
- [282] J. Goodyear, S. Ali, G. Steigmann, The crystal structure of Na₂MnCl₄, Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 27 (1971) 1672-1674.
- [283] E. Bertaut, H. Vincent, Etude par diffraction neutronique de la forme ordonnee de l'orthotitanate de manganese-structure cristalline et structure magnetique, Solid State Communications, 6 (1968) 269-275.
- [284] J.R. Smyth, R.M. Hazen, The crystal structures of forsterite and hortonolite at several temperatures up to 900 C, American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 58 (1973) 588-593.
- [285] O. Friedt, M. Braden, G. André, P. Adelman, S. Nakatsuji, Y. Maeno, Structural and magnetic aspects of the metal-insulator transition in Ca_{2-x}Sr_xRuO₄, Physical Review B, 63 (2001) 174432.
- [286] A.N. Christensen, P. Norby, J. Hanson, A crystal structure determination of HgC₂O₄ from synchrotron X-ray and neutron powder diffraction data, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 209 (1994) 874-877.
- [287] S.F. Matar, J. Etourneau, (CaO)_nIrO₂ (n= 1, 2, 4) family: Chemical scissors effects of CaO on structural characteristics correlated to physical properties. Ab initio study, Journal of Solid State Chemistry, 255 (2017) 82-88.
- [288] D. Shashkin, M. Simonov, N.V.e. Belov, Crystalline structure of calciborite–CaB₂O₄=Ca₂BO₃BO₂, Doklady Akademii Nauk, Russian Academy of Sciences, 1970, pp. 345-348.
- [289] M. Partik, T. Stingl, H. Lutz, H. Sabrowsky, P. Vogt, Strukturverfeinerung und magnetische Messungen an Mn₂SnS₄, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 621 (1995) 1600-1604.

- [290] L. Cui, M. Hu, Q. Wang, B. Xu, D. Yu, Z. Liu, J. He, Prediction of novel hard phases of Si₃N₄: First-principles calculations, *Journal of Solid State Chemistry*, 228 (2015) 20-26.
- [291] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, Zur Struktur des β -Cu₂HgJ₄ und des β -Ag₂HgJ₄, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 279 (1955) 271-280.
- [292] J. Schneider, F. Frey, N. Johnson, K. Laschke, Structure refinements of β -Si₃N₄ at temperatures up to 1360° C by X-ray powder investigation, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 209 (1994) 328-333.
- [293] P. Yang, H.-K. Fun, I.A. Rahman, M.I. Saleh, Two phase refinements of the structures of α -Si₃N₄ and β -Si₃N₄ made from rice husk by Rietveld analysis, *Ceramics international*, 21 (1995) 137-142.
- [294] P. Kroll, M. Milko, Theoretical investigation of the solid state reaction of silicon nitride and silicon dioxide forming silicon oxynitride (Si₂N₂O) under pressure, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 629 (2003) 1737-1750.
- [295] H. Wang, Y. Chen, Y. Kaneta, S. Iwata, First-principles investigation of the structural, electronic and optical properties of olivine-Si₃N₄ and olivine-Ge₃N₄, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (2006) 10663.
- [296] D. Zagorac, J. Schön, J. Zagorac, M. Jansen, Prediction of structure candidates for zinc oxide as a function of pressure and investigation of their electronic properties, *Physical Review B*, 89 (2014) 075201.
- [297] J. Schön, M. Jansen, Determination of candidate structures for simple ionic compounds through cell optimisation, *Computational materials science*, 4 (1995) 43-58.
- [298] C. Tusche, H. Meyerheim, J. Kirschner, Observation of depolarized ZnO (0001) monolayers: formation of unreconstructed planar sheets, *Physical review letters*, 99 (2007) 026102.
- [299] D. Zagorac, J. Schön, J. Zagorac, M. Jansen, Theoretical investigations of novel zinc oxide polytypes and in-depth study of their electronic properties, *RSC Advances*, 5 (2015) 25929-25935.
- [300] D. Zagorac, J. Zagorac, M. Pejić, B. Matović, J.C. Schön, Band Gap Engineering of Newly Discovered ZnO/ZnS Polytypic Nanomaterials, *Nanomaterials*, 12 (2022) 1595.
- [301] Z. An, L. Lv, Y. Sū, Y. Jiang, Z. Guan, Calculation of Carrier Doping-Induced Half-Metallicity, and Transformation of Easy Axis in Two-Dimensional MSi₂N₄ (M= Cr, Mn, Fe, and Co) Monolayers, *arXiv preprint arXiv:2304.10809*, (2023).

- [302] Y. Zhang, J. Chen, C. Dou, Y. Jiang, X. Zhu, X. Li, D. Han, E. Chen, X. Qu, S. Yang, Hard-breakable Ohmic contact in 2D CrSi₂N₄-metal heterostructures: A DFT study, *AIP Advances*, 13 (2023).
- [303] S.-D. Guo, Y.-T. Zhu, W.-Q. Mu, W.-C. Ren, Intrinsic piezoelectricity in monolayer MSi₂N₄ (M= Mo, W, Cr, Ti, Zr and Hf), *Europhysics Letters*, 132 (2020) 57002.
- [304] Y. Li, J. Li, L. Wan, J. Li, H. Qu, C. Ding, M. Li, D. Yu, K. Fan, H. Yao, The First-Principle Study on Tuning Optical Properties of MA₂Z₄ by Cr Replacement of Mo Atoms in MoSi₂N₄, *Nanomaterials*, 12 (2022) 2822.
- [305] Y. Shu, Y. Liu, Z. Cui, R. Xiong, Y. Zhang, C. Xu, J. Zheng, C. Wen, B. Wu, B. Sa, Efficient Ohmic Contact in Monolayer CrX₂N₄ (X= C, Si) Based Field-Effect Transistors, *Advanced Electronic Materials*, (2023) 2201056.
- [306] D. Zagorac, J.C. Schön, V.I. Pentin, M. Jansen, Structure prediction and energy landscape exploration in the zinc oxide system, *Processing and Application of Ceramics*, 5 (2011) 73-78.
- [307] R. Dovesi, M. Causa', R. Orlando, C. Roetti, V. Saunders, A binitio approach to molecular crystals: A periodic Hartree–Fock study of crystalline urea, *The Journal of Chemical Physics*, 92 (1990) 7402-7411.
- [308] T. Skundric, J. Schön, A. Zarubica, M. Fonovic, D. Zagorac, Exploring the energy landscape and crystal structures of CrSi₂N₄, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, e202300130.
- [309] J.B. Zagorac, B. Matović, M. Pejić, K. Milutinović, D. Zagorac, Crystal structure and properties of theoretically predicted AlB₁₂, *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions*, 1 (2020) 28-36.
- [310] W. Perger, J. Criswell, B. Civalleri, R. Dovesi, Ab-initio calculation of elastic constants of crystalline systems with the CRYSTAL code, *Computer Physics Communications*, 180 (2009) 1753-1759.
- [311] A. Erba, A. Mahmoud, R. Orlando, R. Dovesi, Elastic properties of six silicate garnet end members from accurate ab initio simulations, *Physics and Chemistry of Minerals*, 41 (2014) 151-160.
- [312] R. Gaillac, P. Pullumbi, F.-X. Coudert, ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28 (2016) 275201.
- [313] B. Magnusson, C. Brosset, The Crystal Structure of B 2.8 Si, *Acta Chem. Scand*, 16 (1962) 449-455.

- [314] V. Matkovich, Interstitial compounds of boron, *Journal of the American Chemical Society*, 83 (1961) 1804-1806.
- [315] D. Zagorac, K. Doll, J. Schön, M. Jansen, Ab initio structure prediction for lead sulfide at standard and elevated pressures, *Physical Review B*, 84 (2011) 045206.
- [316] E.D. Jemmis, D.L. Prasad, Icosahedral B₁₂, macropolyhedral boranes, β -rhombohedral boron and boron-rich solids, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 2768-2774.
- [317] J. Dai, Z. Tian, Large thermal conductivity of boron suboxides despite complex structures, *Applied Physics Letters*, 118 (2021).
- [318] R.-B. Luo, W. Zeng, B. Tang, M. Zhong, Q.-J. Liu, Electronic structures, effective masses and optical properties of B₆Ch (Ch= O, S, Se, Te) based on DFT study, *Solid State Communications*, 336 (2021) 114423.
- [319] H. Han, Density-functional theory study of the effect of pressure on the elastic properties of CaB₆, *Chinese Physics B*, 22 (2013) 077101.
- [320] A. Moradkhani, H. Baharvandi, Determining the fracture resistance of B₄C-NanoSiB₆ nanocomposite by Vickers indentation method and exploring its mechanical properties, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 68 (2017) 159-165.
- [321] T. Murakami, H. Inui, Friction and wear properties of spark-plasma-sintered α -AlB₁₂ and SiB₆ powder compacts in water, *Tribology International*, 92 (2015) 446-453.
- [322] T. Murakami, A. Korenaga, T. Ohana, H. Inui, Tribological properties of aluminum and silicon borides at high temperatures, *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 2019, pp. 1984-1989.
- [323] N. Novikov, M. Voronkin, N. Zaika, Deposition of cBN films by ion sputtering of SiB₆ and AlB₁₂ boron-base materials, *Diamond and related materials*, 7 (1998) 1693-1697.
- [324] F. Mouhat, F.-X. Coudert, Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, *Physical review B*, 90 (2014) 224104.
- [325] J. Zagorac, D. Zagorac, D. Jovanović, J. Luković, B. 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.
- [326] M.F. Ashby, H. Shercliff, D. Cebon, *Materials: engineering, science, processing and design*, Butterworth-Heinemann 2018.
- [327] S. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45 (1954) 823-843.

- [328] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, R.S. Kumar, A. Cornelius, M. Nicol, A. Svane, A. Delin, B. Johansson, High-pressure structural, elastic, and electronic properties of the scintillator host material $KMgF_3$, *Physical Review B*, 76 (2007) 014107.
- [329] M.D. Lane, P.R. Christensen, Thermal infrared emission spectroscopy of salt minerals predicted for Mars, *Icarus*, 135 (1998) 528-536.
- [330] K.J. Stanienda-Pilecki, The importance of Fourier-Transform Infrared Spectroscopy in the identification of carbonate phases differentiated in magnesium content, *Spectroscopy*, 34 (2019) 32–42-32–42.
- [331] K.S. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and applied chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [332] G. Ulian, D. Moro, G. Valdrè, Elastic properties of heterodesmic composite structures: The case of calcite $CaCO_3$ (space group $R\bar{3}c$), *Composites Part C: Open Access*, 6 (2021) 100184.
- [333] B. Pokroy, A.N. Fitch, F. Marin, M. Kapon, N. Adir, E. Zolotoyabko, Anisotropic lattice distortions in biogenic calcite induced by intra-crystalline organic molecules, *Journal of structural biology*, 155 (2006) 96-103.
- [334] Y. Dauphin, The nanostructural unity of mollusc shells, *Mineralogical Magazine*, 72 (2008) 243-246.
- [335] M. Catti, A. Pavese, V. Saunders, Elastic constants and electronic structure of fluorite (CaF_2): an ab initio Hartree-Fock study, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3 (1991) 4151.
- [336] M. Catti, A. Pavese, R. Dovesi, V. Saunders, Static lattice and electron properties of $MgCO_3$ (magnesite) calculated by ab initio periodic Hartree-Fock methods, *Physical Review B*, 47 (1993) 9189.
- [337] D. Jovanović, J.B. Zagorac, B. Matović, A.R. Zarubica, D. Zagorac, Structural, electronic and mechanical properties of superhard B_4C from first principles, *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions*, 1 (2020) 19-27.
- [338] M. Towler, N. Allan, N.M. Harrison, V. Saunders, W. Mackrodt, E. Apra, Ab initio study of MnO and NiO , *Physical Review B*, 50 (1994) 5041.
- [339] M. Merlini, M. Hanfland, W. Crichton, $CaCO_3$ -III and $CaCO_3$ -VI, high-pressure polymorphs of calcite: Possible host structures for carbon in the Earth's mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, 333 (2012) 265-271.

- [340] K. Suito, J. Namba, T. Horikawa, Y. Taniguchi, N. Sakurai, M. Kobayashi, A. Onodera, O. Shimomura, T. Kikegawa, Phase relations of CaCO₃ at high pressure and high temperature, *American Mineralogist*, 86 (2001) 997-1002.
- [341] D. Huang, H. Liu, M.-Q. Hou, M.-Y. Xie, Y.-F. Lu, L. Liu, L. Yi, Y.-J. Cui, Y. Li, L.-W. Deng, Elastic properties of CaCO₃ high pressure phases from first principles, *Chinese Physics B*, 26 (2017) 089101.
- [342] X. Li, Z. Zhang, J.F. Lin, H. Ni, V.B. Prakapenka, Z. Mao, New high-pressure phase of CaCO₃ at the topmost lower mantle: Implication for the deep-mantle carbon transportation, *Geophysical Research Letters*, 45 (2018) 1355-1360.
- [343] S.S. Santos, M.L. Marcondes, J.F. Justo, L.V. Assali, Calcium carbonate at high pressures and high temperatures: a first-principles investigation, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 299 (2020) 106327.
- [344] P.N. Gavryushkin, N. Sagatov, A.B. Belonoshko, M.V. Banaev, K.D. Litasov, Disordered aragonite: The new high-pressure, high-temperature phase of CaCO₃, *The Journal of Physical Chemistry C*, 124 (2020) 26467-26473.
- [345] A.R. Oganov, C.W. Glass, S. Ono, High-pressure phases of CaCO₃: crystal structure prediction and experiment, *Earth and Planetary Science Letters*, 241 (2006) 95-103.
- [346] D. Bevan, E. Rossmanith, D.K. Mylrea, S.E. Ness, M.R. Taylor, C. Cuff, On the structure of aragonite—Lawrence Bragg revisited, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 58 (2002) 448-456.
- [347] S.M. Antao, I. Hassan, W.H. Mulder, P.L. Lee, B.H. Toby, In situ study of the orientational disorder in calcite, *Physics and Chemistry of Minerals*, 36 (2009) 159-169.
- [348] V. Borodin, V. Lyutin, V. Ilyukhin, N. Belov, The isomorphous series calcite-otavite, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 245 (1979) 1099-1101.
- [349] H. Chessin, W.C. Hamilton, B. Post, Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite, *Acta Crystallographica*, 18 (1965) 689-693.
- [350] S.M. Antao, I. Hassan, Temperature dependence of the structural parameters in the transformation of aragonite to calcite, as determined from in situ synchrotron powder X-ray-diffraction data, *The Canadian Mineralogist*, 48 (2010) 1225-1236.
- [351] P.N. Gavryushkin, A.B. Belonoshko, N. Sagatov, D. Sagatova, E. Zhitova, M.G. Krzhizhanovskaya, A. Recnik, E.V. Alexandrov, I.V. Medrish, Z.I. Popov, Metastable structures of CaCO₃ and their role in transformation of calcite to aragonite and postaragonite, *Crystal Growth & Design*, 21 (2020) 65-74.

[352] J.R. Smyth, T.J. Ahrens, The crystal structure of calcite III, Geophysical Research Letters, 24 (1997) 1595-1598.

[353] T. Pilati, F. Demartin, C. Gramaccioli, Lattice-dynamical estimation of atomic displacement parameters in carbonates: calcite and aragonite CaCO_3 , dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ and magnesite MgCO_3 , Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 54 (1998) 515-523.

Ово истраживање обухвата теоријски и експериментални приступ у испитивању стабилности и могућности синтезе нових напредних и биоматеријала. Посебна пажња посвећена је развоју материјала на бази нитрида са хромом (Cr) и силицијумом (Si), силицијум-борида и био-инспирисаних материјала у области алтернативних горива. Испитивање материјала на бази нитрида са хромом (Cr) и силицијумом (Si) усмерено је на предвиђање могућих кристалних структура у Cr-Si-N систему који је до сада познат само у облику превлака и танких филмова. Применом три различите методе (GO, DM, PCAE) испитана су два једињења у овом систему, Cr₂SiN₄ и CrSi₂N₄, у циљу проналажења потенцијалних структурних кандидата и могућих путева синтезе. Као резултат, предложен је велики број могућих модификација у до сада неистраженим системима Cr₂SiN₄ и CrSi₂N₄, који би могли бити погодни за многе технолошке примене. У наставку истраживања, оба једињења су додатно испитивана у условима високих температура и/или притисака, ради откривања додатних структурних кандидата постојаних у екстремним условима средине.

Друга група материјала, силицијум-бориди, су истраживани како би се идентификовале нове могуће структуре и испитала њихова својства. Упркос изузетним карактеристикама, попут тврдоће и електричне проводљивости, нека једињења, попут SiB₆, и даље представљају научну енигму. Користећи метод рударења података (DM) и метод атомске замене у примитивној ћелији (PCAE), предвиђени су нови структурни кандидати, а за познате и новооткривене структуре прорачуната су механичка и еластична својства.

Испитивање биоматеријала укључило је различите обновљиве изворе биогених једињења калцијума са циљем да се развије алтернативно гориво као нов, обновљив извор енергије. У том процесу тестирано је шест различитих материјала укључујући љуштуре морских шкољки *Arca noae* L., *Mytilus edulis* [L.], речне шкољке *Anodonta cygnea* L., морског пужа *Trochus radiatus* Gmelin, као и љуске кокошијих *Gallus gallus* L. и ћурећих јаја *Meleagris gallopavo* L. Циљ истраживања је био синтеза оксида из ових материјала (CaO), њихова карактеризација и активација за примену као хетерогених катализатора у реакцијама добијања биогорива. Резултати су показали високу каталитичку ефикасност и чистоћу добијеног биодизела, чиме је доказан потенцијал ових материјала као одрживих и еколошки прихватљивих алтернатива синтетичким катализаторима.

Ова истраживања указују на значај интеракције теоријских и експерименталних метода у развоју нових материјала. Иако оба приступа имају своја ограничења и предности, њиховом интеграцијом могу се открити и најдубље фундаменталне карактеристике неког материјала.

11. Summary

This study employs both theoretical and experimental approaches to explore the stability and possibility of synthesis of new advanced and biomaterials. The focus is particularly on developing materials based on chromium (Cr) and silicon (Si) nitrides, silicon-boride, and bio-inspired materials for applications in alternative fuels. For nitride-based materials, the investigation centers on predicting potential crystal structures in the Cr-Si-N system, which has thus far been reported only in the form of coatings and thin films. Using three different methods (GO, DM, and PCAE) two compounds, Cr_2SiN_4 and CrSi_2N_4 , were analyzed to identify potential structural candidates and feasible synthesis routes. This research proposed numerous possible modifications within the previously unexplored Cr_2SiN_4 and CrSi_2N_4 systems, suggesting their suitability for various technological applications. Additionally, both compounds were further examined under high temperature/high pressure conditions, in order to discover additional structural candidates that might be stable in extreme environments.

Silicon borides represent another class of materials studied to uncover potential new structures and assess their properties. Despite their remarkable features, such as hardness and electrical conductivity, some compounds, like SiB_6 , remain a scientific puzzle. Through the use of data mining (DM) and the primitive cell for atom exchange method (PCAE), new structural candidates were predicted, and the mechanical and elastic properties of both known and newly identified structures were calculated.

The study of biomaterials involved various renewable sources of biogenic calcium compounds with the aim of developing alternative fuel as a new, renewable energy resource. Six different materials were tested in this process, including the shells of marine mollusks *Arca noae* L., *Mytilus edulis* [L.], freshwater mussels *Anodonta cygnea* L., marine snail *Trochus radiatus* Gmelin, as well as eggshells from chickens *Gallus gallus* L. and turkeys *Meleagris gallopavo* L. The primary objective was to synthesize calcium oxide (CaO) from these materials, perform its characterization, and activate it as a heterogeneous catalyst for biodiesel production reactions. The findings revealed high catalytic efficiency and excellent purity of the resulting biodiesel, highlighting the potential of these materials as sustainable and eco-friendly alternatives to synthetic catalysts.

This research highlights the importance of the interaction between theoretical and experimental methods in the development of new materials. While both approaches have their limitations and advantages, their integration enables the discovery of even the most fundamental properties of a material.

12. Биографија

Тамара Шкундрић је рођена 21.12.1988. године у Београду. Основну школу и Гимназију завршила је у Ковину, након чега је 2007. године уписала Пољопривредни факултет у Новом Саду, где је и дипломирала 2012. године са просечном оценом 9,22 и оценом дипломског рада 10. Мастер студије уписала је 2016. године на Биолошком факултету у Београду, на катедри за морфологију и систематику биљака, а дипломирала 2017. године са просечном оценом 9,86 и оценом 10 мастер рада под називом „Компаративна анатомска анализа врста рода *Xeranthemum* L. (Asteraceae) из Србије – таксономски аспект“. У октобру 2018. године уписала је докторске студије на природно-математичком факултету у Нишу, на катедри за примењену хемију и хемију животне средине, под менторством проф. др Александре Зарубице. У звање истраживач-приправник изабрана је 27.12.2018. године, а звање истраживач сарадник стекла је 27.10.2022. године.

Од 01.01.2019. године запослена је у Лабораторији за истраживање материјала Института за нуклеарне науке „Винча“ у Београду. Од тада је анагажована на следећим темама: ИИИ45012 - "Синтеза, процесирање и карактеризација наноструктурних материјала за примену у области енергије, механичког инжењерства, заштите животне средине и биомедицине", под руководством др Бранка Матовића, теме 1702001, 1702101 и 1702201 под називом „Нови структурни и функционални материјали за примену у екстремним условима“, под руководством др Јелене Малеташкић и тема 1702313 под називом „Теоријско истраживање напредних материјала у стандардним и екстремним условима“ којом руководи др Дејан Загорац.

Сарадник је на међународном пројекту билатералне научне сарадње Србије и Немачке чији је руководиоца др Бранко Матовић. Од 2019. године постаје члан научног тима Центра изузетних вредности (CEXTREME LAB), Универзитета у Београду. Члан је српског друштва за иновативне материјале у екстремним условима и друштва за керамичке материјале Србије.

У току досадашњег научно-истраживачког рада објавила је 3 рада у врхунском међународном часопису (M21), 2 рада у истакнутом међународном часопису (M22), 3 рада у међународном часопису (M23), 1 рад у националном часопису међународног значаја (M24), 5 радова у новопокренутом часопису (M54) и 20 саопштења на међународним научним скуповима у изводу категорије M34.

13. Библиографија

Радови објављени у научним часописима међународног значаја (M20):**M21 – Истакнути међународни часопис**

1. Zagorac, D., Prasad, D.L.V.K., Škundrić, T., Yadav, K., Singh, S, Laketić, S., Zagorac, J., Momčilović, M., Cvijović – Alagić, I. Mechanical properties and behavior of the Ti-45Nb alloy subjected to extreme conditions, *CrystEngComm* **2024**, 26, 2989-3004. (IF: 2.6; ISSN: 1466-8033)
2. Zagorac, D., Buyer, C., Zagorac, J., Škundrić, T., Schon, J.C., Schleid, T. Band-Gap engineering and unusual behavior of electronic properties during anion substitution of sulfur in LaFSe, *Crystal Growth & Design* **2024**, 24 (4), 1648-1657. (IF: 3.2; ISSN: 1528-7483)
3. Škundrić, T., Matović, B., Zarubica, A., Zagorac, J., Tatarko, P. and Zagorac, D., Structure Prediction and Mechanical Properties of Silicon Hexaboride on Ab Initio Level, *Materials*, **2021**, 14(24), p.7887. (IF: 3.748; ISSN: 1996-1944)

M22 – Истакнути међународни часопис

1. Škundrić, T., Zagorac, D., Schön, J.C., Pejić, M. and Matović, B., Crystal Structure Prediction of the Novel Cr₂SiN₄ Compound via Global Optimization, Data Mining, and the PCAE Method, *Crystals*, **2021**, 11(8), p.891. (IF: 2.670; ISSN: 2073-4352)
2. Zagorac, J., Schön, J.C., Matović, B., Škundrić, T., Zagorac, D., Predicting Feasible Modifications of Ce₂ON₂ Using a Combination of Global Optimization and Data Mining, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **2020**, 41(4), pp.538-549. (IF: 1.468; ISSN: 1547-7037)

M23 – Међународни часопис

1. Zagorac, D., Zagorac, J., Škundrić, T., Škundrić, T., Pejić, M., Jovanović, D., Schon, J.C. Structure prediction and mechanical properties of Tantalum Carbide (TaC) on ab initio level, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2024**, e202400088.
2. Škundrić, T., Schon, J.C., Zarubica, A, Fonović, M., Zagorac, D. Exploring the energy landscape and crystal structures of CrSi₂N₄. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2023**, 649 (22), p.e202300130. (IF: 1.1; ISSN: 1521-3749)
3. Gavrilović, M., Rančić, D., Škundrić, T., Dajić-Stevanović, Z., Marin, P.D., Garcia-Jacas, N., Susanna, A., Janačković, P., Anatomical characteristics of Xeranthemum

L.(Compositae) species: taxonomical insights and evolution of life form, *Pakistan Journal of Botany*, **2019**, 51(3), pp.1007-1019. (IF: 0.800; ISSN: 0556-3321)

M24 – Национални часопис међународног значаја

1. **Škundrić, T.**, Zagorac, D., Zarubica, A. and Matović, B., Theoretical investigation of mollusk shells: Energy landscape exploration of CaCO₃ polymorphs and element substitution: A short review. *Advanced Technologies*, **2021**, 10(1), pp.73-80. (IF₅: 0.774; ISSN: 2406-2979)

Зборници са међународних научних скупова (M30):

M34 – Саопштење са међународног скупа штампано у изводу

1. **Škundrić, T.**, Schon, J.C., Zarubica, A., Fonović, M., Pejić, M., Zagorac, J., Zagorac, D. Energy landscape exploration of the novel CrSi₂N₄ compound, *2nd International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions*, 20-22 March 2024, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, p. 56.
2. Zagorac, D., Zagorac, J., Fonović, M., **Škundrić, T.**, Pejić, M., Jovanović, D., Đukić, M., Matović, B. Structure/property relationship of AlN/BN mixed compounds on DFT level, *2nd International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions*, 20-22 March 2024, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, p. 70.
3. Zagorac, J., Jovanović, D., Zagorac, D., **Škundrić, T.**, Pejić, M., Šrot, V., Matović, B. Multidisciplinary approach in investigating ZnO/ZnS core/shell nanostructures, *2nd International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions*, 20-22 March 2024, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, p. 72.
4. Pejić, M., Zagorac, D., Zagorac, J., **Škundrić, T.**, Jovanović, D., Matović, B. Energy Landscape Exploration of Novel Rare Earth Chalcogenides LaXY (X=O,S; Y=I,F), *2nd International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions*, 20-22 March 2024, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, p. 76.
5. Zagorac, D., Buyer, C., Zagorac, J., Grossholz, H., Wolf, S., **Škundrić, T.**, Pejić, M., Jovanović, D., Schon, J.C., Schleid, T. Study of lanthanum fluoride selenides using a combination of crystal structure prediction and DFT calculations with experimental synthesis and characterization, *2nd International Conference on Innovative Materials in*

- Extreme Conditions*, 20-22 March 2024, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, p. 47.
6. **Škundrić, T.**, Zagorac, D., Pejić, M., Jovanović, D., Zagorac, J., Matović, B. Ab initio investigation of the novel Cr_2SiN_4 compound under extreme pressure conditions, *7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 14-16 June 2023, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p.91.
 7. Zagorac, D., Zagorac, J., Fonović, M., Škundrić, T., Pejić, M., Jovanović, D., Đukić, M., Matović, B. Theoretical study of AlN/BN mixed chemical systems and their mechanical properties, *7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 14-16 June 2023, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p.92.
 8. **Škundrić, T.**, Zagorac, D., Pejić, M., Jovanović, D., Zagorac, J., Matović, B. Energy landscape exploration and crystal structure prediction of two novel compounds in the Cr-Si-N system, *7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 14-16 June 2023, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p.93.
 9. Pejić, M., Zgorac, D., Schon, J.C., Zagorac, J., Škundrić, T., Matović, B. Energy landscape and crystal structure investigations of lanthanum fluoro sulfide LaFS, *7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 14-16 June 2023, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p.95.
 10. Zagorac, J., Schön, J.C., Jovanović, D., Zagorac, D., **Škundrić, T.**, Pejić, M., Prekajski, M., Matović, B. Computational discovery of new feasible crystal structures in $\text{Ce}_3\text{O}_3\text{N}$, *7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 14-16 June 2023, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p.70.
 11. Pejić, M., Zagorac, D., Zagorac, J., **Škundrić, T.**, Matović, B. Structural properties of multicomponent solid solutions with pyrochlore structure on DFT level, *7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 14-16 June 2023, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p.72.
 12. **Škundrić, T.**, Zagorac, D., Schon, J.C., Zagorac, J., Pejić, M., Jovanović, D., Matović, B., Crystal structure prediction of novel Cr_2SiN_4 compound under extreme conditions, *1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions*, 22-23 March 2022, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, p. 59.
 13. **Škundrić, T.**, Zagorac, D., Zarubica, A., Zagorac, J., Pejić, M., Jovanović, D., Tatarko, P., Matović, B., Mechanical and elastic properties of SiB_6 : Theoretical investigations through ab initio calculations, *1st International Conference on Innovative Materials in*

- Extreme Conditions*, 22-23 March 2022, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, p. 60.
14. **Škundrić, T.**, Zagorac, D., Zagorac, J., Schön, J.C., Pejić, M., Jovanović, D., Matović, B. Energy landscape of the novel Cr₂SiN₄ compound derived using combination of theoretical methods, *6th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 28-29 June 2022, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p.78.
 15. **Škundrić, T.**, Zagorac, D., Zarubica, A., Zagorac, J., Pejić, M., Jovanović, D., Tatarko, P., Matović, B., Prediction of structure candidates for SiB₆ compound using a combination of data mining and the PCAE method, *6th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 28-29 June 2022, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p.81.
 16. **Škundrić, T.**, Zagorac, D., Zarubica, A., Zagorac, J., Pejić, M., Jovanović, D., Tatarko, P., Matović, B. Crystal structure prediction and investigation of mechanical properties of the SiB₆ compound through ab initio calculations, *23rd Annual Conference YUCOMAT 2022*, 29 Avg – 02 Sep 2022, Herceg Novi, Montenegro, p. 74.
 17. Zagorac, J., Jovanović, D., Zagorac, D., **Škundrić, T.**, Pejić, M., Matović, B. Effect of aluminum addition on the structure and electronic properties of boron nitride, *6th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 28-29 June 2022, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p. 28.
 18. Zagorac, D., Zagorac, J., Doll, K., **Škundrić, T.**, Pejić, M., Jovanović, D., Matović, B., Barium sulfide under pressure: structural changes, band gap engineering and mechanical properties, *6th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 28-29 June 2022, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p. 30.
 19. Jovanović, D., Schon, J.C., Zagorac, D., Matović, B., Pejić, M., **Škundrić, T.**, Zarubica, A., Zagorac, J., Energy landscape of a relaxed amino acid, Glutamine (L), on TiO₂ surfaces, *6th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 28-29 June 2022, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p.41.
 20. Pejić, M., Zagorac, D., Zagorac, J., **Škundrić, T.**, Jovanović, D., Matović, B., First-principles investigation and structure prediction in Holmium (III) fluoro-selenide system, *6th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 28-29 June 2022, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p. 42.
 21. Zagorac, D., Cvijović-Alagić, I., Zagorac, J., Butulija, S., Erčić, J., Hanzel, O., Sedlak, 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, *6th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 28-29 June 2022, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p.80.
22. Jovanović, D., Zagorac, D., Matović, B., Pejić, M., **Škundrić, T.**, Zarubica, A., Zagorac, J., Theoretical study on anion substitution of $\text{TiO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) compounds and the influence of sulfur on crystal structures, phase transitions and electronic properties, *6th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 28-29 June 2022, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p. 83.
23. Zagorac, J., Schon, J.C., Jovanović, D., Zagorac, D., **Škundrić, T.**, Pejić, M., Matović, B., Predicting stable modifications of Ce_2ON_2 using a combination of global optimization and data mining, *1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions*, 22-23 March 2022, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, p. 34.
24. Zagorac, D., Cvijović Alagić, I., Zagorac, J., Butulija, S., Erčić, J., Hanzel, O., Sedlak, 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), *1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions*, 22-23 March 2022, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, p. 43.
25. Jovanović, D., Zagorac, D., Matović, B., Pejić, M., **Škundrić, T.**, Zagorac, J., Anion substitution and the structure-property influence of sulfur on mixed $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$ compounds, *1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions*, 22-23 March 2022, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, p. 45.
26. Zagorac, J., Jovanović, D., Zagorac, D., **Škundrić, T.**, Pejić, M., Matović, B., Crystal structure and properties of theoretically predicted $c\text{-AlB}_{12}$, *1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions*, 22-23 March 2022, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, p. 48.
27. Pejić, M., Zagorac, D., Zagorac, J., **Škundrić, T.**, Jovanović, D., Matović, B., Energy landscape and crystal structure investigations of holmium (III) fluoroselenide HoFS_e , *1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions*, 22-23 March 2022, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, p. 53.
28. Pejić, M., Zagorac, D., Zagorac, J., **Škundrić, T.**, Jovanović, D., Matović, B., Theoretical study of ground state properties of Na^+ , Cs^+ , Mg^{2+} and Ba^{2+} doped

- mayenite and its electrider forms under extreme conditions, *1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions*, 22-23 March 2022, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, p. 54.
29. Škundrić, T., Zagorac, D., Zagorac, J., Schon, J.C., Matović, B., Structure prediction and energy landscape exploration in the CrSiN system, *5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 11-13 June 2019, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p. 105.
30. Škundrić, T., Zagorac, D., Zarubica, A., Zagorac, J., Matović, B., Silicon hexaboride investigations using ab initio data mining approach, *5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 11-13 June 2019, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p. 106.
31. Zagorac, D., Zagorac, J., Škundrić, T., Jovanović, D., Čebela, M., Jordanov, D., Rosić, M., Matović, B., First-principles investigations of ZnO/ZnS mixed compounds, polytypism and (hetero)structures, *5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials*, 11-13 June 2019, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p. 59.

M50 – Часописи националног значаја (M50):**M54 - Домаћи новопокрени научни часопис**

1. Škundrić, T., Zagorac, D., Pejić, M., Jovanović, D., Zagorac, J., Fonović, M., Matović, B. Theoretical modifications of CrSi₂N₄ at extreme conditions, *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions*, **2024**, vol. 5 (2), pp. 92-105 (ISSN: 2738-0882)
2. Škundrić, T., Matović, B., Zarubica, A., Chudoba, D., 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**, vol. 4 (1), pp. 38-51 (ISSN: 2738-0882)
3. Škundrić, T., Zagorac, D., Pejić, M., Zagorac, J., Matović, B. DFT study of the Cr₂SiN₄ under extreme pressure conditions, *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions*, **2022**, vol. 3 (1), pp. 9-18 (ISSN: 2738-0882)
4. Pejić, M., Zagorac, D., Zagorac, J., Škundrić, T., Matović, B. Theoretical study of ground state properties of Na⁺, Cs⁺, Mg²⁺ and Ba²⁺ doped mayenite and its electrider

- forms under extreme conditions, *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions*, **2022**, vol. 3 (1), pp. 30-42 (ISSN: 2738-0882)
5. Zagorac, J., Zagorac, D., Jovanović, D., Pejić, M., **Škundrić, T.**, Matović, B. Ab initio investigations and behavior of the α -Ce₂ON₂ phase in the extreme pressure conditions, *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions*, **2021**, vol. 2, pp. 36-43 (ISSN: 2738-0882)

14. Изјаве аутора

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

Енергетски пејзажи и предвиђање структура напредних и био-инспирираних материјала, испитивање материјала на бази биогених једињења калцијума

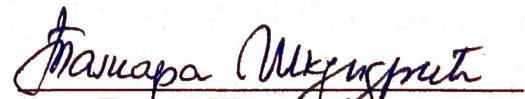
која је одбрањена на Природно-математичком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао/ла на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла 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, 04.12.2024.

Потпис аутора дисертације:


Тамара Шкундрић

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације:

**Енергетски пејзажи и предвиђање структура напредних и био-
инспирисаних материјала, испитивање материјала на бази биогених
једињења калцијума**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао/ла
за уношење у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, истоветан штампаном
облику.

У Нишу, 04.12.2024.

Потпис аутора дисертације:


Тамара Шкундрић

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

Енергетски пејзажи и предвиђање структура напредних и био-инспирисаних материјала, испитивање материјала на бази биогених једињења калцијума

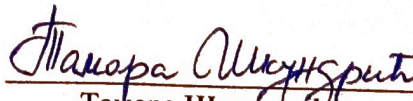
Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

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, 04. 12. 2024.

Потпис аутора дисертације:


Тамара Шкундрић